

1 INTRODUCCIÓN

El transporte de peces vivos en la salmonicultura chilena es un servicio el cual está en proceso de regulación y modificación de estándares de fiscalización, debido a los problemas relacionados con el Virus ISA y la transmisión de enfermedades (Intesal,2010). Es por esto que se necesita efectividad y eficiencia en las operaciones relacionadas con el transporte de peces vivos mediante wellboat, para así provocar un menor impacto al medio ambiente, además de ofrecer un buen servicio.

Una de las preocupaciones en el transporte mediante wellboat, es el tratamiento de las aguas, ya que se está exigiendo maquinarias a bordo que permitan recircular el agua o bien devolver al mar el agua tratada, mediante la desinfección por UV o por ozono. La desinfección tiene por objetivo reducir la concentración de los microorganismos como bacterias, virus, hongos y parásitos a una concentración deseada (Lekang, 2007).

El motivo por el cual se desarrolla este trabajo se debe a la alta variabilidad en la obtención de la dosis de ozono residual, resultante del proceso de desinfección de las bodegas de un wellboat. Una de las causas que genera esta variabilidad es la inexistencia de una metodología de cálculo que justifique que la dosis de ozono entregada a las bodegas cumpla con la dosis mínima legal, la cual corresponde a 0,2 mg/l en la desinfección previa a la carga de peces (Anexo 13. Intesal, 2010). Por ello, en este trabajo se pretende disminuir la variabilidad de las dosis de ozono residual, para así asegurar la dosis mínima requerida. Para lograr este cometido, es necesario determinar, la dosis de ozono gaseoso que produciría la planta generadora de ozono mediante descarga de corona, para lo cual es preciso llevar a cabo un método sistemático que sirva de herramienta para aquellas empresas que utilizan ozono como desinfectante para las bodegas.

La forma de calcular el ozono residual en este trabajo, está pensado en las tecnologías que existen hoy en día en los wellboat del rubro para la desinfección con ozono. Sin embargo, los principios para la desinfección son homologables para cualquier otro tipo de rubro que utilice esta alternativa (generación de ozono, inyección, solubilidad y agua a desinfectar).

Existe un desconocimiento general en el rubro respecto de la desinfección, ignorando el objetivo de esta, en razón a ello este trabajo está pensado en el futuro, cuando el marco regulatorio sea más específico y requiera mayores justificaciones respecto a ciertos aspectos legales como en este caso es la desinfección previa al transporte de peces vivos.

2 OBJETIVOS.

General

- Estimar la producción de ozono gaseoso para la obtención de una concentración de ozono residual deseada en el proceso de desinfección de bodegas de transporte a bordo de un wellboat.

Específicos.

- Determinar si existen diferencias significativas en la dosis de ozono residual entre bodegas.
- Estimar la vida media y el consumo de ozono para calcular la producción de ozono gaseoso y posteriormente obtener una dosis de ozono residual deseada.
- Identificar problemas operacionales que afectan la concentración de ozono residual en las bodegas y proponer medidas correctivas.
- Proponer y validar una alternativa metodológica para estimar la producción de una planta de ozono y obtener una dosis de ozono residual deseada.

3 ANTECEDENTES

3.1 Descripción general del sistema para el transporte de peces en un wellboat.

El uso de wellboats se ha visto en incremento en el cultivo de salmónidos en Chile, ya sea para el transporte de smolt hacia los centros de cultivo, o para el transporte de cosecha hacia los centros de acopio. Para lograr esto, los peces son bombeados hacia los estanques del barco, en donde se les entrega oxígeno mediante un sistema de oxigenación. Para lograr un buen transporte, se monitorea una variedad de parámetros de calidad del agua y además la mayoría de estos barcos se encuentran equipados con aparatos de monitoreo continuo de peces mediante cámaras (Branson, 2008).

Como definición, un wellboat es una embarcación que permite transportar peces vivos gracias a un sistema de circulación de agua, llegando en estado óptimo a las plantas. Para realizar esto, la embarcación cuenta con los siguientes componentes que permiten la carga, traslado y descarga de los peces:

- Estanques.
- Bombas de circulación de agua.
- Sistema de oxigenación.
- Sistema de desinfección in-situ (ozono).
- Sistema de carga y descarga.



Figura 1: Wellboat Bucalemu.

3.1.1 Sistema de generación de oxígeno y ozono en un wellboat.

El sistema de generación de oxígeno y ozono (Fig.2), consiste en capturar aire del medio y comprimir, mediante un compresor de aire (1) , para luego que este sea tratado por el secador de aire, el cual lo enfría y lo filtra (2). Posterior a esto, se necesita filtrar el oxígeno desde el aire ya tratado, y para esto primero se acumula en un estanque. A medida que se acumula el aire, comienza a aumentar la presión, permitiendo que al llegar a una presión determinada, pase a un segundo acumulador de aire (3). Al llegar a una determinada presión, el aire pasa por un generador de oxígeno(4), el cual separa del aire el oxígeno mediante una unidad de adsorción que es normalmente llenado con clinoptilolita, que consiste en una zeolita natural que es de mineral de arcilla. Todo este proceso es conocido como adsorción con presión variable (Pressure Swing Adsorption) (Lekang, 2007).

El oxígeno filtrado se acumula en otro estanque, el que puede servir para oxigenar y/o ozonizar (5). Para ozonizar, al obtener el oxígeno de alta pureza (95% comúnmente), este es transportado a un generador de ozono, el que se genera mediante el método de descarga de corona, que posee una producción determinada de ozono acorde a cada generador (6 y 7).

Para inyectar el ozono gaseoso en el mar, se utilizan unidades de inyección, que transfieren el ozono al agua de mar, la cual es bombeada desde una toma de agua hacia una de las bodegas, lo más utilizado para inyectar ozono y/o oxígeno en los wellboat es el inyector Venturi (8).Posterior a esto, el ozono es llevado hacia las bodegas mediante una bomba y una vez que el ozono llega a las bodegas (9), lo usual es que el agua se recircule por un tiempo determinado (10).

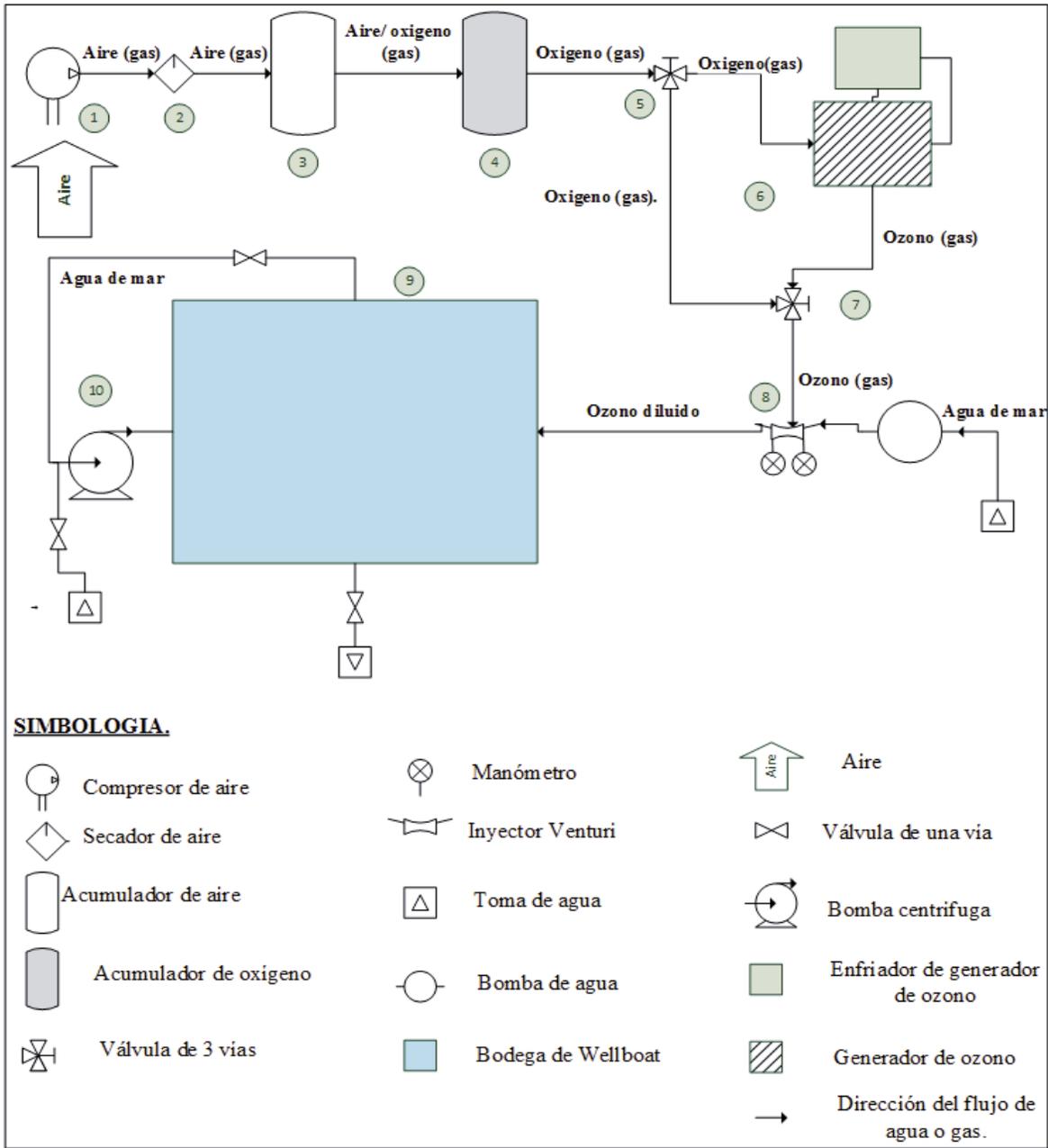


Figura 2: Esquema de generación de oxígeno y ozono común en un wellboat.

3.1.2 Generación de ozono mediante el método de descarga de corona.

El ozono se produce (Fig.3) cuando las moléculas de oxígeno (O_2) son disociadas por medio de una fuente de energía produciendo átomos de oxígenos que posteriormente chocan con una molécula de oxígeno para formar un gas inestable, el ozono (O_3), que se utiliza para la desinfección de aguas residuales (EPA, 1999; Stickney, 2000). La mayoría de las plantas de tratamiento de aguas generan ozono mediante la aplicación de una corriente alterna de alto voltaje (6 a 20 kilovoltios) a través de una brecha entre placas dieléctricas de descarga en donde se encuentra un gas de alimentación que contiene el oxígeno (EPA, 1999). El ozono es generado in situ debido a que el gas es inestable y se descompone en oxígeno en un corto periodo de tiempo (Degremont, 2007; EPA, 1999).

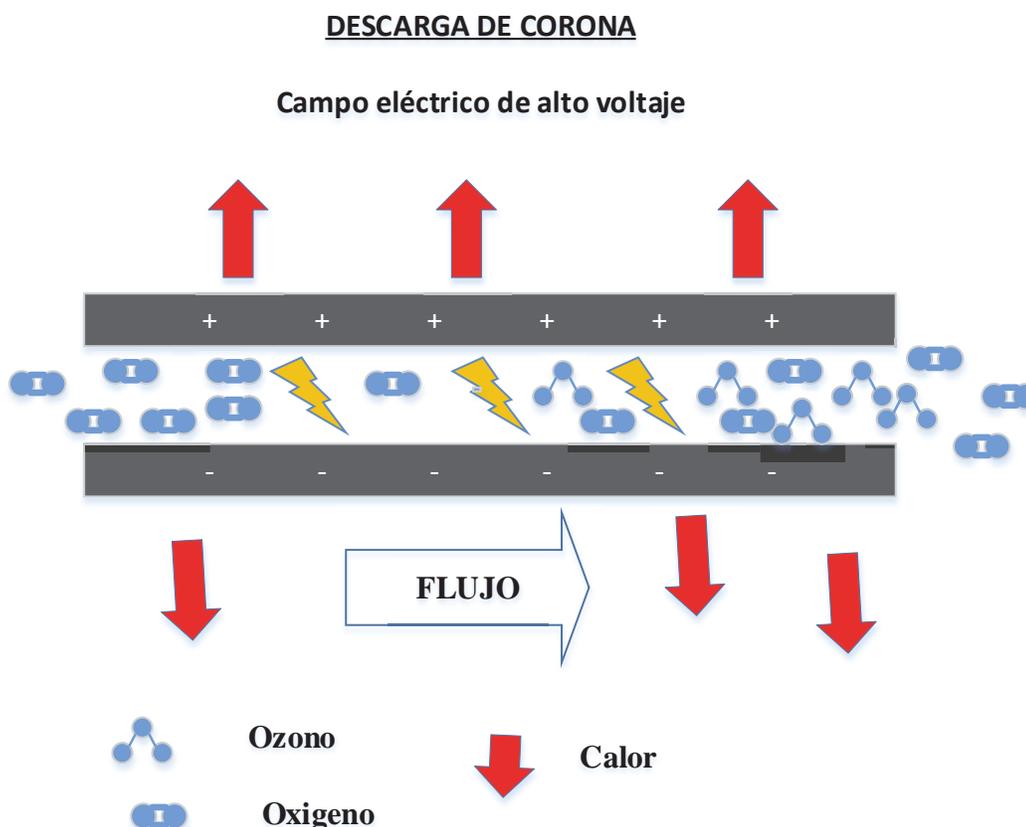


Figura 3: Representación de la generación de ozono a través del método de descarga de corona.

Fuente: Lekang, 2007; Goncalves, 2009.

Los componentes clave en los sistemas para la desinfección de ozono (Fig.4) son:

- 1) Suministro ya sea de aire o de oxígeno líquido.
- 2) Dos o más generadores de ozono.
- 3) Un sistema de contacto para el ozono residual.
- 4) Un sistema de destrucción de ozono residual.
- 5) Un sistema de destrucción de ozono residual para remover el ozono desde el proceso de las aguas.

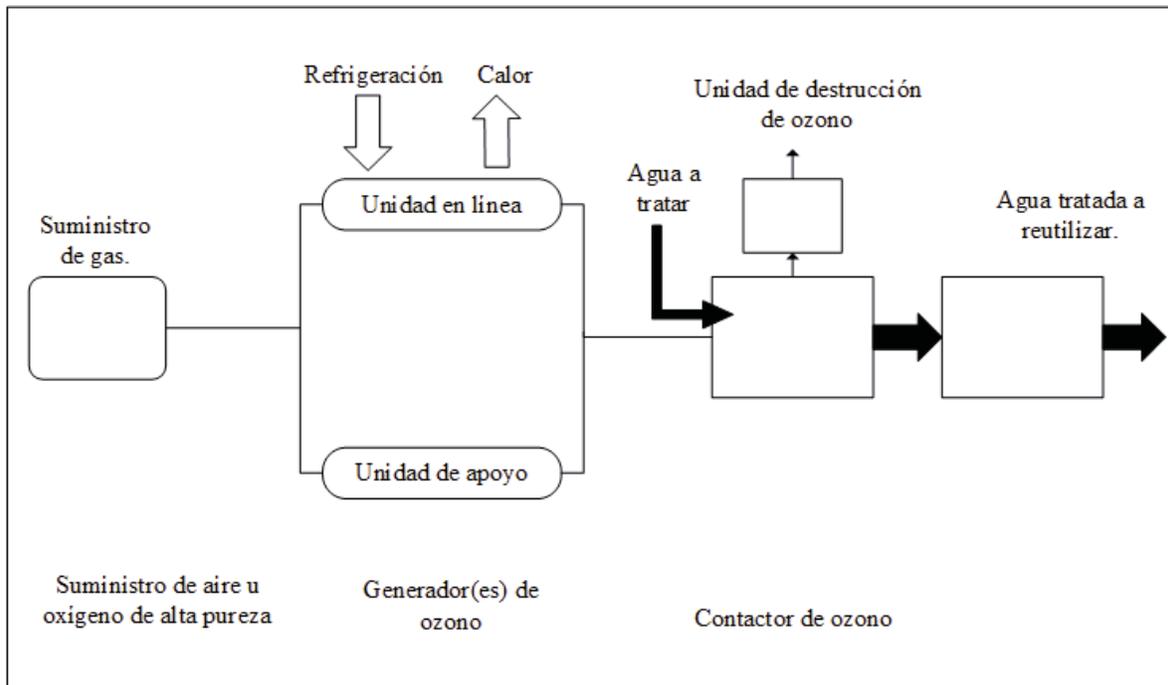


Figura 4: Diagrama básico de un sistema de generación de ozono.

Fuente: Stickney, 2000; EPA, 1999; Goncalves, 2009.

3.1.3 Especificaciones de diseño para la generación e inyección de ozono.

Cuando se añade el gas de ozono al agua, se necesita un sistema especial de inyección para asegurar una buena mezcla de agua. El método es similar para aquellos sistemas en que se mezcla el gas de oxígeno en el agua y es común la utilización de inyectores Venturi. Acorde a bibliografía, se ha logrado un 95% de la transferencia del ozono con un apropiado sistema de inyectores (Lekang, 2007).

En resumen, un sistema de desinfección de ozono consiste en un sistema de producción, un generador y un sistema de inyección (Lekang, 2007; Stickney, 2000; Timmons, 2007).

Debido a que existe una relación dosis-tiempo para la desinfección del ozono, este necesita tener un cierto tiempo de trabajo en el agua para su función y oxidar a los microorganismos. Es común que se utilice un tanque de retención de agua. El ozono es añadido al agua que luego entrara a este estanque de retención. El tiempo de residencia del ozono en el agua debe ser tan largo como para asegurar un suficiente tiempo de contacto para que el ozono asegure su desinfección. Alternativamente, el ozono puede ser añadido al comienzo de la tubería de entrada de agua de la planta de acuicultura. Debido a que el agua toma algún tiempo para alcanzar los estanques de cultivo, esto puede ser suficiente para alcanzar un contacto suficiente entre el ozono y los microorganismos para desinfectar el agua. (Lekang, 2007)

Cuando se diseña una planta de desinfección de ozono, es necesario incluir un sistema de inyección para que el gas de ozono ingrese al agua de manera que el sistema entregue un suficiente tiempo de retención entre el ozono y el agua. Es importante que la concentración residual de ozono este por encima del valor que se necesita para la desinfección y esto es, obviamente, menor a la concentración de entrada. (Degremont, 2007; Lekang, 2007; Timmons, 2007).

3.1.4 Desinfeccion en un wellboat.

Como se aprecia en la figura 5, el proceso de desinfección a bordo de un wellboat, consiste en un inicio, enlazar las bodegas y, paralelamente preparar la generación de oxígeno, como se mostraba anteriormente en la figura 2. Posterior al enlastre y la preparación de la generación, se debe comenzar a recircular el agua y preparar la generación de ozono respectivamente, para así comenzar a generar ozono y este pueda ser inyectado a las bodegas que ya están con agua y recirculando. Finalmente, y luego de un tiempo de inyección a las bodegas del ozono, se procede a tomar la medición de ozono residual, y así comenzar a circular el agua con motivo de liberar el agua ozonizada al ambiente y así comenzar a circular agua para preparar el proceso de carga en el wellboat.

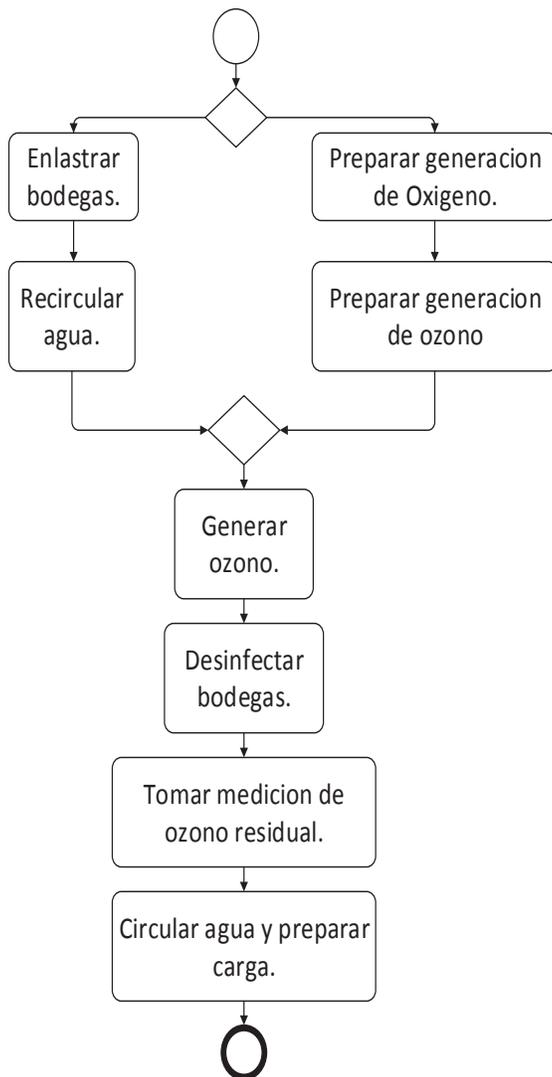


Figura 5: Proceso de desinfección mediante ozono en un wellboat.

3.2 Inyección del ozono para la desinfección del agua en un wellboat.

La inyección de un gas, corresponde al proceso mediante el cual se busca pasar un gas, que en este caso es el ozono, a un líquido, por ende es fundamental que este proceso se realice de forma eficaz y eficiente, de manera de evitar pérdidas de gas al ser inyectado al agua de mar.

3.2.1 Principio de funcionamiento del inyector Venturi.

Consiste básicamente en una reducción gradual o brusca de la sección transversal de la tubería, ocasionando con esto un aumento de velocidad y una disminución de la presión en el fluido. Cuando un fluido circula a través de un conducto de sección transversal variable, su velocidad cambia de punto a punto a lo largo del conducto. Aquí se presentan 2 casos.

Conducto convergente: es cuando la sección transversal disminuye, por lo que la velocidad aumenta y la presión disminuye.

Conducto divergente: Ocurre cuando la sección transversal aumenta, con lo cual la velocidad disminuye y la presión aumenta.

3.2.2 Características del inyector Venturi.

Posee tres secciones.

- Entrada
- Garganta
- Salida

La sección de entrada posee un diámetro inicial igual al diámetro de la tubería y una sección cónica convergente que termina con un diámetro igual al de la garganta; la salida consiste en una sección cónica divergente que concluye con el diámetro de la tubería.

Es esencial que el flujo entrando al Venturi sea uniforme. Por lo tanto se busca un tramo continuo con tubería recta aguas arriba y aguas abajo para mejorar la precisión en la medición del flujo.

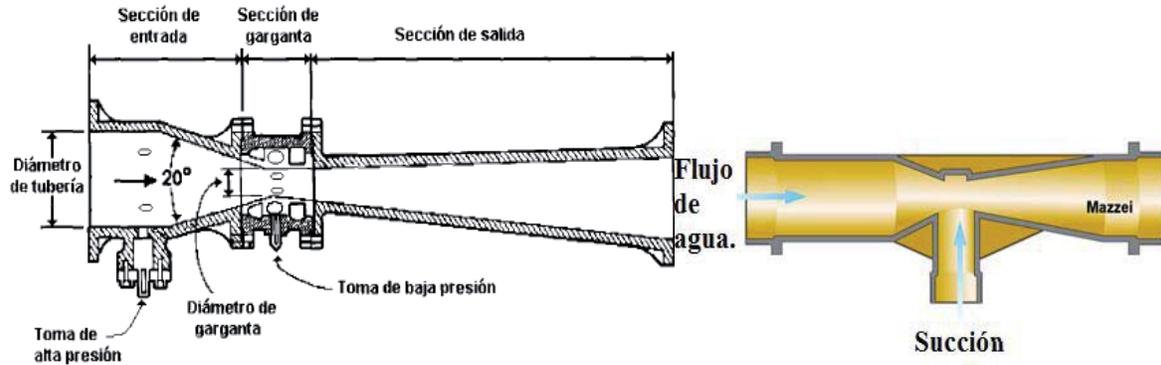


Figura 6: Sección transversal de un tubo Venturi, además de indicar las partes principales.
Fuente: Rivas, 2001.

Figura 7: Representación de un tubo Venturi, incluyendo la sección en donde se inyecta (Succión) el ozono.
Fuente: www.mazzei.net

3.3 Ozono.

3.3.1 Propiedades físicas del ozono

La molécula de ozono contiene 3 átomos de oxígeno, tiene un olor caustico distintivo. El gas de ozono es inestable y rápidamente se rompe y vuelve a una molécula de O₂; la vida media del O₃ es alrededor de 20 minutos a 20 ° C (Goncalves, 2009; Lekang, 2007), por lo que debe ser generado in-situ. El ozono reaccionara con una cantidad de moléculas orgánicas e inorgánicas y se descompondrá en la molécula de O₂ (Stickney, 2000; Tchnobanoglous, 2003; Black & Veatch, 2010; Degremont, 2007; Timmons, 2007; Gottschalk, 2000). A continuación se presenta una tabla con las principales propiedades físicas del ozono.

Tabla 1: Propiedades físicas del ozono.

Propiedad	Valor	Unidad	Fuente
Densidad	2,144	g/l	Goncalves, 2009
Coeficiente de difusión (20°C)	1,26 10 ⁻⁹	m ² /s(medido)	Gottschalk, 2000
	1,75 10 ⁻⁹	m ² /s(calculado)	
	1,82 10 ⁻⁹	m ² /s(calculado)	
Punto de ebullición(1 bar)	-112	°C	
Punto de fusión	-196	°C	
Peso molecular	48	g/mol	
Potencial redox,E ₀ H (en solución acuosa para pH=0 y gas O ₂ /O ₃)	2,07(25°C)	V	Gottschalk, 2000
Viscosidad	0,0042(-195°C)	Pas	Gottschalk, 2000
Solubilidad a 1 bar	0,64 (0°C)	Adimensional	Tchnobanoglous, 2003
	0,5(5°C)	Adimensional	
	0,39(10°C)	Adimensional	
Color del gas	Azul	-	Goncalves, 2009

3.3.2 Reacciones del ozono en el agua de mar.

Durante la ozonación del agua de mar, se llevan a cabo una serie de reacciones paralelas, haciendo las reacciones químicas mucho más complicadas. En el agua de mar, el ozono posee una muy corta vida media. Los oxidantes secundarios que se producen se denominan Oxidantes Producidos por el Ozono (OPO).

Con una concentración relativamente alta de iones de bromo (60-70 mg/l) y una tasa de reacción constante de ozono, existe una alta probabilidad de que se generen oxidantes brominados en el agua de mar ozonizada. Las oxidaciones de los iones de bromo por el ozono es conducida por la formación de hipobromito (OBr^-) y el ácido hipobromoso, como se muestra en la ecuación 1 y 2 (Schroder,2010).

Formación del hipobromito (Schroder, 2010)



Formación del ácido hipobromoso (Schroder, 2010)



A medida que el bromo está presente en el agua, ocurre una reacción equivalente del ozono con el cloruro y el ácido hipocloroso (OCl^-/HOCl), la cual es poco significativa y lenta, en comparación a la reacción con el bromo.

La suma del hipobromito y el ácido hipobromoso son denominados “bromo libre”. El bromo libre es un oxidante muy poderoso y actúa como un desinfectante secundario (Johnson & Overby, 1971).

El bromo libre rápidamente reacciona con el amoníaco presente en la mayoría de los centros de acuicultura para formar diferentes bromaminas (NH_2Br , NHBr_2 , NBr_3) (Wajon & Morris, 1979).

La reacción del ácido hipobromoso con el amoníaco resulta en la formación de las bromaminas como se presenta en las ecuaciones 3,4 y 5.

Formación de bromaminas (Schroder, 2010):



Las bromaminas son excelentes bactericidas y exhiben una actividad similar a la del ácido hipobromoso, por lo tanto, las bromaminas son tan efectivas como el bromo libre para la desinfección (Fisher et al, 1999):

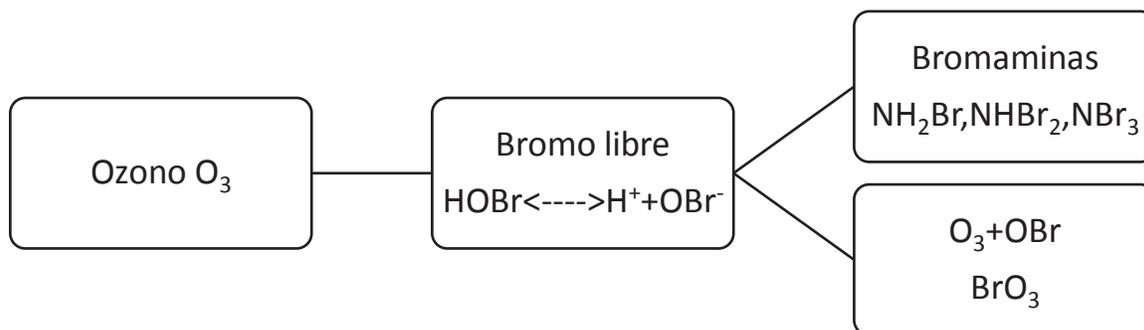


Figura 8: Formación de los principales oxidantes bromados durante la ozonación del agua de mar. Los recuadros muestran las direcciones de las principales vías de reacción y productos en el agua ozonizada en la acuicultura.

Fuente: Schroeder, 2010.

El ion de hipobromito también puede ser oxidado por el ozono para formar el ion bromato (BrO_3^-) (Ec.6) (Haag & Hoigne, 1983)



En cuanto a la toxicidad del bromo y los bromoformos, se ha reportado que estos no son tóxicos para los animales acuáticos (Liltved et al, 2006), sin embargo estos son considerados cancerígenos por algunas fuentes (USEPA, 2004), y se debe evitar la formación de estos compuestos.

Sin embargo en la mayoría de los sistemas de recirculación de agua en la acuicultura, el bromo y los compuestos brominados estas presentes solo en mínimas cantidades debido a que existen factores que facilitan esto, principalmente debido a la reacción del bromo libre con el amoniacó (Schroeder,2010)

3.3.3 Parámetros críticos en la desinfección con ozono.

La naturaleza de las reacciones que el ozono sufre en el agua a desinfectar, se puede establecer mediante la caracterización de la misma. La reactividad del ozono depende de la concentración de los contaminantes presentes en el agua. Sin embargo, en ambientes naturales, la concentración de los contaminantes es desconocida y debido a esto es que se utilizan parámetros sustitutos (Demanda química de oxígeno, demanda biológica de oxígeno, carbón orgánico total, etc.) para representar estas concentraciones de contaminantes. La magnitud de estos parámetros, en especial la demanda química de oxígeno, da una estimación del potencial de la reactividad de ozono

Además de la DQO y COT, se utilizan otros parámetros para medir el grado de contaminantes. Estos parámetros incluyen la demanda biológica de oxígeno (DBO) y la medición de la absorción en la región UV-C (rayos UV de onda corta), específicamente a 254 nm de longitud de onda (A254). Otro parámetro que puede ser utilizado es el denominado número de oxidantes de carbón (MOC), la cual combina los valores de DQO Y COT para producir datos más confiables en la concentración del contaminante (en especial durante los procesos oxidativos), evitando las dificultades de algunos compuestos resistentes a la presencia de DQO. A continuación se entrega una breve explicación de la importancia de estos parámetros y sus aplicaciones en el agua y/o agua contaminada.

3.3.3.1 La Demanda Química de Oxígeno (DQO).

La DQO es sin duda el parámetro más general para conocer la concentración de contaminantes en el agua dado un físico, químico o incluso biológico tratamiento de proceso. La DQO también entrega una medida cuantitativa de la intensidad de todas las oxidaciones ya sea químicas o biológicas en el tratamiento del agua. Por lo tanto, este parámetro ha sido continuamente aplicado en estudios de cinética de tratamiento de agua (como la ozonación) debido a que en comparación a otros parámetros como el COT, la DQO entrega información de la magnitud de los pasos oxidativos. La DQO representa la cantidad de oxígeno que se necesita para la completa mineralización de la materia presente en el agua a través de la oxidación química. Esto también es utilizado como un parámetro general para expresar los cambios en la concentración de un contaminante en procesos físico-químicos como la floculación-coagulación-sedimentación, filtración, etc. Así, la concentración del contaminante es medido en términos de mg de oxígeno por litro de agua (Beltrán, 2005)

Sin embargo, la DQO tiene algunas limitaciones derivadas de la presencia de compuestos total o parcialmente resistentes a la oxidación química con dicromato, que es el oxidante químico usado generalmente para el método analítico, o compuestos volátiles que durante el análisis de la DQO, se mantiene en la fase gaseosa (los análisis de DQO implican métodos de reflujo)(Beltrán, 2005).

3.3.3.2 Demanda Biológica de Oxígeno (DBO).

Como la DQO, la DBO mide la contaminación de un agua contaminada dada, pero da la cantidad de materia orgánica biodegradable (Stickney, 2000; Beltrán, 2005). Entrega la cantidad de oxígeno necesario para los microorganismos que están en el agua. Entonces este es un parámetro aplicado principalmente a los sistemas biológicos y también es medido después de haber tratado las aguas (por ejemplo la ozonación). La medición de la DBO es generalmente medido después de 5 días de digestión. Tiempos menores no garantizan un 100% de biodegradación y tiempos mayores pueden involucrar el desarrollo de otros fenómenos que también consumen oxígeno, como la nitrificación (Beltrán, 2005).

En cualquier caso la DBO no es una medida absoluta de la biodegradabilidad del agua, debido a que depende de la capacidad de microorganismos que hay en el agua (Beltrán, 2005).

Un parámetro conveniente para la biodegradabilidad, es la tasa DBO/DQO, debido a que toma en cuenta la cantidad total de contaminante medido en DQO. Lo anterior se utiliza en especial para ver el efecto de un determinado tratamiento (Beltrán, 2005).

3.3.3.3 Carbón Orgánico Total (COT)

Representa la cantidad de carbono que contienen los compuestos orgánicos. El método analítico implica la transformación (a través de radiación UV, oxidación química) del carbón orgánico en dióxido de carbono. (Stickney, 2000; Beltrán, 2005; Lekang, 2007). En muchos casos, el material particulado (retenido en un filtro de diámetro de 0.45 μm) es removido y la medida corresponde al carbón orgánico disuelto. (Beltrán, 2005).

3.3.3.4 Importancia del pH en la ozonación de agua.

En los sistemas de ozonación el pH usualmente genera un efecto positivo en la tasa de remoción de DQO. Este efecto es debido a dos factores:

Presencia de compuestos disociados que reaccionan rápido con el ozono (fenoles o compuestos amino aromáticos) y en la ausencia de altas concentraciones de estos compuestos, el aumento de la descomposición de ozono genera radicales hidroxilo. De las observaciones se deduce que cualquier incremento de la remoción de DQO durante la ozonación de agua debido a un incremento de pH puede deberse a las dos reacciones directa o indirecta del ozono. (Beltrán, 2005).

A continuación se presenta una tabla de resumen con los principales parámetros y como este afecta en la desinfección con ozono.

Tabla 2: Impacto de los compuestos en el agua por el uso del ozono como desinfectante.

Compuesto	Efecto
DBO,DQO,COT	Los compuestos orgánicos que comprenden la DBO y DQO pueden exigir una demanda de ozono. El grado de exigencia depende de los grupos funcionales y su estructura química.
Materiales húmicos	Afecta en la tasa de descomposición de ozono y la demanda de ozono
Aceites y grasa	Puede afectar en la demanda de ozono
Solidos suspendidos totales	Puede incrementar la demanda de ozono y proteger a bacterias incrustadas
Alcalinidad	Efecto nulo o menor
Dureza	Efecto nulo o menor
Amonio	Efecto nulo o menor, pero puede reaccionar a pH alto
Nitrito	Oxidado por el ozono
Nitrato	Puede reducir la efectividad del ozono
Hierro	Oxidado por el ozono
Manganeso	Oxidado por el ozono
p H	Afecta en la tasa de descomposición del ozono
Bromo	Favorece en un alto grado la desinfección.

Fuente: Tchnobanoglous, 2003; Beltrán, 2005.

3.3.4 Efecto del ozono sobre microorganismos en la acuicultura.

3.3.4.1 Efectos sobre bacterias.

La inactivación de bacterias con ozono es considerada como una reacción de oxidación. La membrana de la bacteria es el primer lugar de ataque del ozono, las vías de acceso pueden ser dos, por el camino de las glicoproteínas o glicolípidos, o a través de los aminoácidos. El ozono también rompe la actividad enzimática de la bacteria al actuar sobre los grupos de sulfhidrilos en ciertas enzimas. En este momento la bacteria pierde su capacidad de degradar azúcares y producir gases. El deshidrogenado de fosfato-6 de glucosa es afectado del mismo modo que el sistema enzimático. La muerte de la bacteria puede ser debido a los cambios en la permeabilidad celular, posiblemente seguido de una lisis celular (Langlais, 1991).

Se ha demostrado que las bacterias que afectan a los salmónidos son altamente sensibles al ozono residual en el agua (Tabla 3) (Timmons, 2007).

Tabla 3: Inactivación mediante el ozono de bacterias presentes en el agua, en aguas de cultivo de peces.

Bacteria	Remoción (%)	Tiempo (min)	Concentración (mg/l)	C*t (min*mg/l)	Temperatura (°C)	pH	Agua	Comentarios calidad del agua
A.salmonicida	99,9	1,0	0,3-0,4		7	7,8	Efluente de centro de cultivo	Sólidos Suspendidos Totales: 22 mg/l COT : 9,8 mg/l
A.salmonicida			Inicial				Agua de mar	
V.anguillarum	99,9	3,0	0,15-0,2		9,0-12,0	6,3-8,0	Lago	
V.salmonicida			resultante				Agua salobre	
Y.ruckeri			0,05-0,07					
Enterococcus seriolicida								
Pasteurella piscicida	99,9	0,9-1,2	0,089-0,177	0,084-0,186	25	7,95	Agua de mar	
V.anguillarum								

Fuente: Timmons, 2007.

3.3.4.2 Efecto sobre virus.

Los virus son microorganismos acelulares, compuestos solamente de ácido nucleico y una proteína que lo encierra llamada cápside. Los virus son organismos parásitos que solo pueden reproducirse dentro de una celular huésped. El primer objetivo del ataque del ozono sobre el virus es la ruptura del cápside. Si las concentraciones de ozono son altas, el cápside será destruido totalmente. De esta forma el ácido nucleico es liberado dejándolo desprotegido del ozono, quien lo acabara de eliminar (Beutelspacher, 2005).

Los virus relacionados al cultivo de salmónidos son altamente sensibles al ozono residual, sin embargo existen nuevos estudios indican que algunos virus como la necrosis pancreática infecciosa (IPNV), es más resistente al agua ozonizada de mar. (Liltved et al, 2006). Por otra parte, la anemia infecciosa del salmón (ISAV) fue fácilmente desactivada con bajas dosis de ozono (Tabla 4) (Timmons, 2007)

Tabla 4: Inactivación mediante el ozono de virus presentes en el agua de cultivos de peces.

Virus	Porcentaje de remoción	Tiempo (min)	Concentración (mg/l)	C*t (min*mg/l)	Temperatura (°C)	pH	Agua	Comentarios calidad del agua
IPNV	99,9	1,0	0,1-0,2	0,1-0,2	9,0-12,0	6,3-8,0	Lago, mar, salobre	Sin demanda de ozono
IPNV	98,4	31	2,5	77,5	5	7,9	agua de mar	Natural
ISAV	99	0,25	0,08	0,08	5	7,9	Agua de mar	Natural
AHNV	98	31,5	50,4	50,4	5	7,9	Agua de mar	Natural
SINNV	Perdida de infectividad	0,5-2,5	0,25	0,25			Agua de mar	
WSBV	Perdida de infectividad	10	5	5			Agua de mar	

Fuente: Timmons, 2007.

3.3.4.3 Efecto del ozono en biofilm.

El desarrollo de biofilm en los estanques de wellboat en la acuicultura representan una acumulación de bacterias patógenos oportunistas, y los procedimientos para el control de la formación y la composición bacteriana de los biofilms son importantes para la viabilidad de la industria acuícola. La actividad microbiana está asociada principalmente a las superficies, y la mayoría de las bacterias en el ambiente acuático están organizadas en biofilms (Wietz, 2009). La formación del biofilm ocurre en un proceso cíclico de 4 etapas características incluyendo:

- Transporte de materia orgánica
- Unión celular
- Reproducción
- Desunión

La estructura de los biofilms frecuentemente abarca agregaciones espaciales de células que están incrustadas en una matriz de sustancias extracelulares poliméricas, permitiendo a los microorganismos a colonizar y sobrevivir en ambientes no favorables (Wietz, 2009). Los estudios muestran que la ozonación demoró el establecimiento de poblaciones bacterianas filamentosas en el biofilm (Wietz, 2009), sin embargo no se detectó lo mismo para todas las poblaciones del biofilm. En general, las bacterias y los patógenos en los salmónidos son altamente sensibles al ozono residual en el agua (Summerfelt, 2003).

3.3.4.4 Ley de Henry y solubilidad del ozono en el agua.

La solubilidad se define como la máxima cantidad de un soluto que se puede disolver en una determinada cantidad de un disolvente a una temperatura específica. La temperatura afecta la solubilidad de la mayoría de las sustancias (Chang, 2002).

La ley de Henry (Ec.7) establece que la solubilidad de un gas en un líquido es proporcional a la presión del gas sobre la disolución (Chang, 2002; Degremont, 2007; Lekang, 2007).

$$c = KP \quad (\text{Ec.7})$$

Donde

c = concentración molar de un gas (mol/l).

P =presión del gas sobre la disolución (atm).

K = constante de Henry, varía con la temperatura. (Mol/l*atm).

La ley de Henry se entiende cualitativamente en términos de la teoría cinética molecular. La cantidad de un gas que se disolverá en un disolvente depende de la frecuencia de colisión de las moléculas del gas con la superficie del líquido y que queden atrapadas en la fase condensada (Chang, 2002; Degremont, 2007; Lekang, 2007). A medida que la presión parcial del gas aumenta, se disuelven más moléculas en el líquido debido a que hay más moléculas que chocan con la superficie del líquido (Fig.8) (Chang, 2002). Este proceso continúa hasta que la concentración de la disolución es tal que el número de moléculas que salen de la disolución por segundo, es igual al número de las que entran a ella (Chang, 2002).



Figura 9: Interpretación molecular de la ley de Henry.

Fuente: Chang, 2002.

La solubilidad del ozono es altamente dependiente de la temperatura, ya que al aumentar la temperatura, la solubilidad del ozono disminuye (Fig.9).

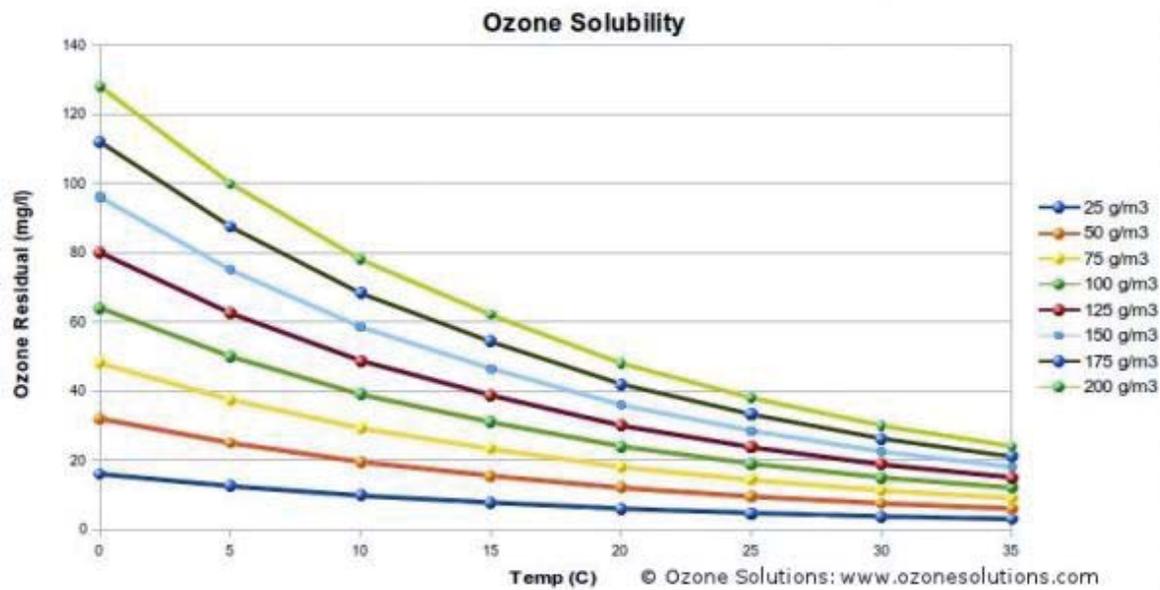


Figura 10: Solubilidad del ozono en el agua y su dependencia con la temperatura.

Fuente: <http://www.ozonesolutions.com/info/ozone-solubility>

3.4 Métodos comunes para la medición de ozono en una muestra de agua en la acuicultura.

3.4.1 Método colorimétrico del N,N-DIETIL-p-fenilendiamina (DPD)

Este método espectrofotométrico es para determinar la concentración de ozono a muy bajas concentraciones líquidas de ozono (0.02-2.5 mg/l O₃). La oxidación directa del DPD por el ozono es muy baja. Por lo tanto la concentración de ozono es medida de forma indirecta con la oxidación del yoduro con el ozono (Ec.8) (Gottschalk, 2000; Buchan et al, 2005).



El producto yoduro forma un catión radical con el DPD, que es de tinción roja. El catión radical DPD⁰ es estabilizado por resonancia y forma un color estable con una absorción máxima a 510 nm y otro a 551 nm. La concentración de ozono es proporcional a la intensidad de la tinción y se puede calcular acorde a un disco de tinción de muestra. (Gottschalk, 2000).

Ventajas de este método: Precio muy bajo (Gottschalk, 2000).

Desventajas: El yoduro es oxidado por sustancias con un potencial electroquímico E₀ Mayor a 0,54 eV. Esto significa que no tiene selectividad (Cl₂, Br⁻, H₂O₂, Mn⁺ componentes, peróxidos orgánicos) (Gottschalk, 2000; Buchan et al, 2005)

La medición se consume con el tiempo.



Figura 11: Kit de medición ozono marca Hanna instruments, tipo de producto HI 38054.

Este es el método más utilizado en los wellboats en Chile.

3.4.2 Potencial de oxidación/reduccion (ORP).

El ORP es una medida que sirve para monitorear y controlar reacciones químicas. Algunas características del potencial redox consisten en que no es una medición específica de la actividad total y las reacciones químicas se pueden controlar mediante mV (mili Volts), que corresponde a la unidad de medida.

Para medir el ORP, se utiliza un electrodo de redox, que funciona similar a uno de pH, solo que este utiliza un metal noble en vez de vidrio como elemento de medición. Se utiliza este tipo de material, ya que estos no intervienen en la reacción química que se está llevando a cabo. El material más común utilizado es el platino, aunque también se utiliza la plata u oro.

Estos electrodos pueden medir entre +/- 2000 mV.

No se necesita compensar con temperatura la medición de potencial redox.

Tabla 5: Rangos de ORP y usos según el rubro

Nivel de ORP (mV)	Aplicación
0-150	No posee uso practico
150-250	Acuicultura
250-350	Torres de enfriamiento
400-375	Piscinas
450-600	Bañeras
600	Desinfección de un determinado patógeno en el agua.
800	Esterilización del agua

Fuente: <http://www.ozoneapplications.com/info/orp.htm>

Cuando el ozono es disuelto en el agua, se incrementa la capacidad de oxidación del agua, este incremento se mide mediante el ORP. El ORP es una medida indirecta de la concentración de ozono en el agua, o la actividad del ozono en la solución.

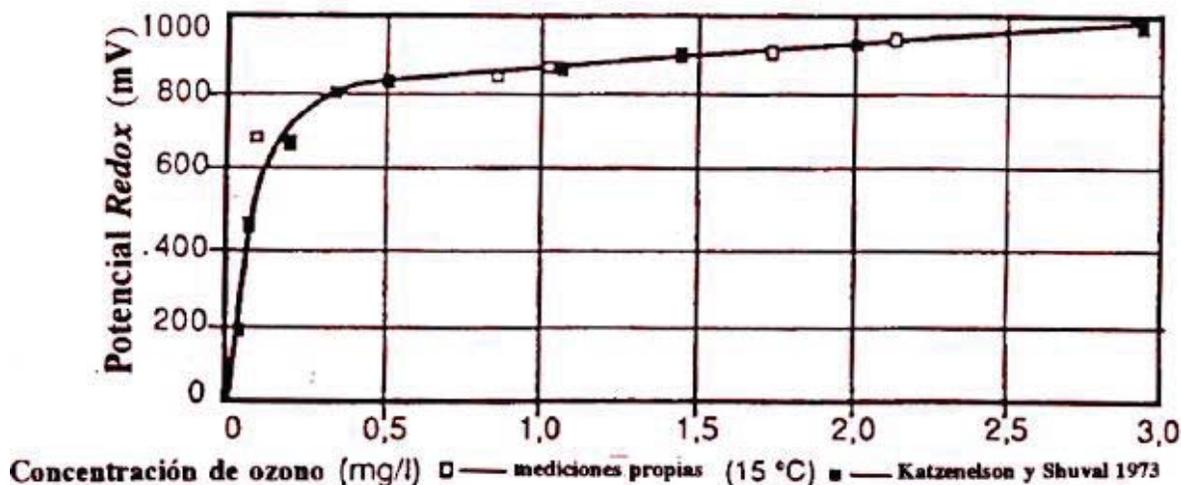


Figura 12: Curva de ejemplo que relaciona el ORP y la concentración de ozono.

Fuente: <http://fp.reverso.net/infozono/6162/en/item/38-medidas-de-ozono-y-potencial-redox.html>.

Cuando el agua de mar es ozonizada, el ozono reacciona con una variedad de especies químicas naturales. La reacción más importante es la oxidación de los iones de Bromo (Br^-), formando iones de hipobromito (OBr^-) el cual puede ser reducido volviendo a Br^- u oxidado a formar iones de bromato (BrO_3^-).

El oxidante residual (OBr^-) interfiere con los reactantes utilizados para la medición del ozono, reaccionando este como si fuera ozono. Debido a esto, es importante tener cuidado en las unidades utilizadas para registrar las concentraciones de ozono en el agua de mar. Los valores obtenidos por la medición del ozono no incluirán única y exclusivamente la cantidad de ozono presente, sino que también incluirá otros oxidantes en la muestra. (Buchan et al, 2005).

3.4.3 Desinfección en la acuicultura: ventajas y desventajas de la desinfección con ozono.

La desinfección puede ser descrita como la reducción de los microorganismos como las bacterias, virus, hongos y parásitos a una concentración deseada (Lekang, 2007; Stickney, 2000; Gross, 2004). Esto no es lo mismo que la esterilización, donde todos los microorganismos son eliminados. El objetivo de la desinfección del agua en el cultivo de peces es reducir a un nivel aceptable la transferencia de enfermedades infecciosas desde el agua hacia el pez. Cuando se desinfecta el agua para el cultivo de los peces, se requiere una inactivación selectiva de los microorganismos patógenos, además de la reducción del número total de microorganismos. Los microorganismos patógenos infectan al pez y le

causan enfermedades. Las transmisiones o enfermedades infecciosas se pueden lograr de dos formas, la transmisión horizontal y transmisión vertical. La primera incluye el contacto directo o indirecto entre individuos o poblaciones. El contacto directo ocurre entre individuos por orina o por heces, mientras que el contacto indirecto ocurre a través del contacto con agua, equipamiento y personal con patógenos. La transmisión vertical incluye la transmisión desde una generación a otra a través de, por ejemplo, ovas o fluidos.

La desinfección se puede lograr en diferentes situaciones en la acuicultura. El agua, equipamiento, edificaciones y efluentes pueden ser todos desinfectados. El equipamiento incluye estanques, redes, tuberías y zapatos. La desinfección de instalaciones incluye, por ejemplo, la desinfección del hatchery después de la etapa en la que se usó. El efluente puede incluir el sedimento y sus productos. La desinfección del agua ocurre en variados lugares en la planta de acuicultura. (Lekang, 2007; Stickney, 2000; Gottschalk, 2000.).

Usualmente el agua de entrada se desinfecta, ya sea agua dulce o salada. En las etapas larvales es particularmente importante reducir el número de microorganismos debido a que las larvas son más vulnerables a las infecciones. En una planta de reúso de agua, el agua puede también ser desinfectada antes de ser usada nuevamente para evitar la carga de microorganismos. El agua de salida también debe ser desinfectada para evitar la transferencia de microorganismos a las especies de peces que alojan en el cuerpo. (Lekang, 2007)

Existen variados métodos para desinfectar el agua. Los desinfectantes pueden ser separados en agentes químicos y agentes no-químicos. Alternativamente, existe una clasificación de 4 grupos. (Lekang, 2007).

Tabla 6: Tipos de agentes desinfectantes en la acuicultura.

Tipos de agentes desinfectantes en la acuicultura.			
Químicos	Físicos	Mecánicos	Radiación
Cloro	Temperatura	Separación de partículas	Electromagnética
Bromo	UV		Acústica
Yodo			Partículas
Ozono			
Fenol			
Compuestos fenólicos			
Alcoholes			
Metales pesados			
Jabones			
Detergentes sintéticos			
Compuestos cuaternarios de amonio			
Peróxido de Hidrogeno			
Variados álcalis y ácidos			

Fuente: Lekang, 2007.

Muchos de los agentes químicos emplean la oxidación de los materiales orgánicos, incluyendo a los microorganismos. El potencial de oxidación indica cuan efectivo un desinfectante es: por ejemplo el ozono tiene el potencial más alto, mientras que el bromo y yodo tienen los potenciales más bajos.

Sea cual sea el método escogido para la desinfección, la calidad del agua a ser desinfectada es lo que más importa. Agua de entrada pura resulta mucho más fácil desinfectarla en comparación a agua de salida, debido a que la última contiene muchas más partículas. El agua turbia y el agua con un alto contenido de sustancias orgánicas, como por ejemplo el agua de reúso, también son más difíciles de desinfectar y por lo tanto no es tan fácil desinfectarlas. Antes de desinfectar el agua contaminada, es esencial llevar algún tipo de pre-tratamiento, normalmente remoción de partículas. (Lekang, 2007)

Para la desinfección de suministros de agua en las instalaciones de acuicultura, la luz UV y el ozono son los usados comúnmente (Lekang, 2007).

A continuación se presentan las ventajas y desventajas de desinfectar con ozono el agua.

Ventajas:

- El ozono es un desinfectante muy eficaz en comparación a otros (cloro) para la desinfección de virus y bacterias (Gross, 2004; EPA, 1999).
- El proceso de ozonización utiliza un periodo corto de contacto (entre 10 a 30 minutos) (Gross, 2004; EPA, 1999).
- Después del proceso de ozonización, los microorganismos no crecen nuevamente, a excepción de los que están protegidos por las partículas en la corriente de agua residual (Gross, 2004; EPA, 1999).
- El ozono al ser generado in-situ, existen pocos problemas de seguridad industrial asociados con el envío y el transporte. (EPA, 1999).
- El método de inyección de ozono es altamente eficiente. (EPA, 1999).
- La ozonación eleva el oxígeno disuelto del efluente. Este incremento reduce la necesidad de re-airear y también eleva el nivel del oxígeno disuelto en la corriente entrante. (Gross, 2004).

Desventajas:

- La baja dosificación puede no desactivar efectivamente algunos virus, bacterias o esporas. (Gross,2004; EPA, 1999)
- El proceso de ozonización es una tecnología más compleja que la luz UV o cloración, por lo cual se requieren equipos complejos y sistemas de contacto eficientes (Gross,2004; EPA, 1999)
- El ozono es muy reactivo y corrosivo, requiriendo así de materiales resistentes a la corrosión como el acero inoxidable (Gross,2004; EPA, 1999)
- El proceso de ozonización no es económico para las aguas residuales con altas concentraciones de sólidos suspendidos, demanda biológica de oxígeno y demanda química de oxígeno o carbón orgánico total (Gross,2004; EPA, 1999)
- El ozono es extremadamente irritante y posiblemente toxico, por ende los gases producidos por el contactor deben ser destruidos para prevenir la exposición de los trabajadores (Gross,2004)
- El costo del tratamiento puede ser relativamente alto en capital y consumo energético. (Gross,2004)
- El método de descarga de corona es un proceso eléctrico ineficiente, debido a que más del 75% del poder eléctrico es convertido en calor y luz, por ende el mayor costo de la producción de ozono es la energía eléctrica. (Ozone solutions, 2007).

3.5 Parámetros que afectan la dosis residual de ozono para la desinfección del agua.

- Planta de ozono (fase gaseosa).
- Inyección de ozono.
- Interfase (medio gaseoso a medio acuoso).
- Agua a desinfectar.

Lo presentado anteriormente en la figura 12, se relaciona en que se generara una determinada cantidad de ozono gaseoso, el cual será generado a partir de la planta de ozono presente en el wellboat, el que posee un gas de alimentación (Oxígeno normalmente), la cantidad de gas que se producirá, será el que se generara en esta etapa. Posterior a la producción de gas, este se debe inyectar al medio acuoso, en donde un inyector Venturi se encargara de efectuar este trabajo, y una vez ocurrido esto, el gas de ozono pasara a un líquido, en donde se debe efectuar el cálculo de la solubilidad de un gas en el agua.

Una vez que el ozono gaseoso está presente en el agua, comenzará a reaccionar con una serie de compuestos orgánicos e inorgánicos, los cuales se ven reflejados mediante la DQO Y DBO principalmente, y el ozono resultante posterior a todas estas resultantes, determinara la cantidad de ozono residual. El cual se necesita en una determinada concentración para la desinfección de la bodega, provocando ya sea la inactivación o destrucción de microorganismos y la materia orgánica.

Lo mencionado antes, se refleja de forma esquemática en la figura 12:

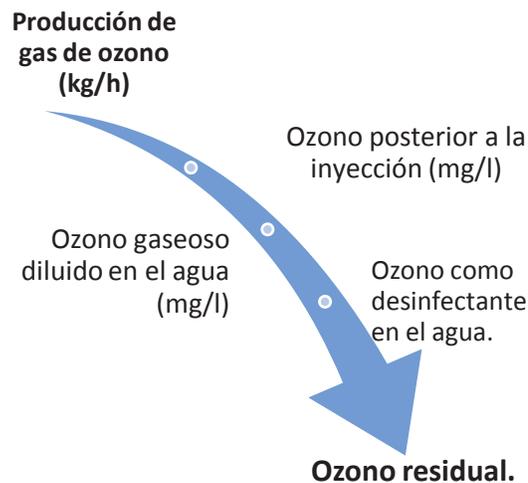


Figura 13: Representación gráfica de las operaciones involucradas desde la generación de ozono hasta la desinfección del agua

3.5.1 Planta de ozono.

Para la determinación del ozono residual en el agua, lo primero y esencial es conocer cuando ozono gaseoso saldrá desde la planta de ozono mediante el método de descarga de corona. Para lograr lo anterior se necesitan los siguientes datos:

- La potencia real eléctrica del generador (kW)
- Flujo de gas (Nm^3/h)

Con estos dos datos, se va a la curvas de ajuste que varían para cada generador de ozono para un determinado gas de alimentación (para wellboat normalmente oxígeno puro).

Primero es necesario conocer el flujo de gas, para esto es requiere conocer el porcentaje de flujo en el cual se está operando la planta (0-100%), en la figura 13 se presenta un ejemplo para una determinada planta de ozono:

Relacion entre flujo de gas y flujo porcentual de la planta.

Gas de alimentacion: 92.4wt% oxigeno, 2.6 wt% nitrogeno y 5 wt% argon con 20° C de temperatura de entrada y una presion media del gas de 1.5 bar (g)

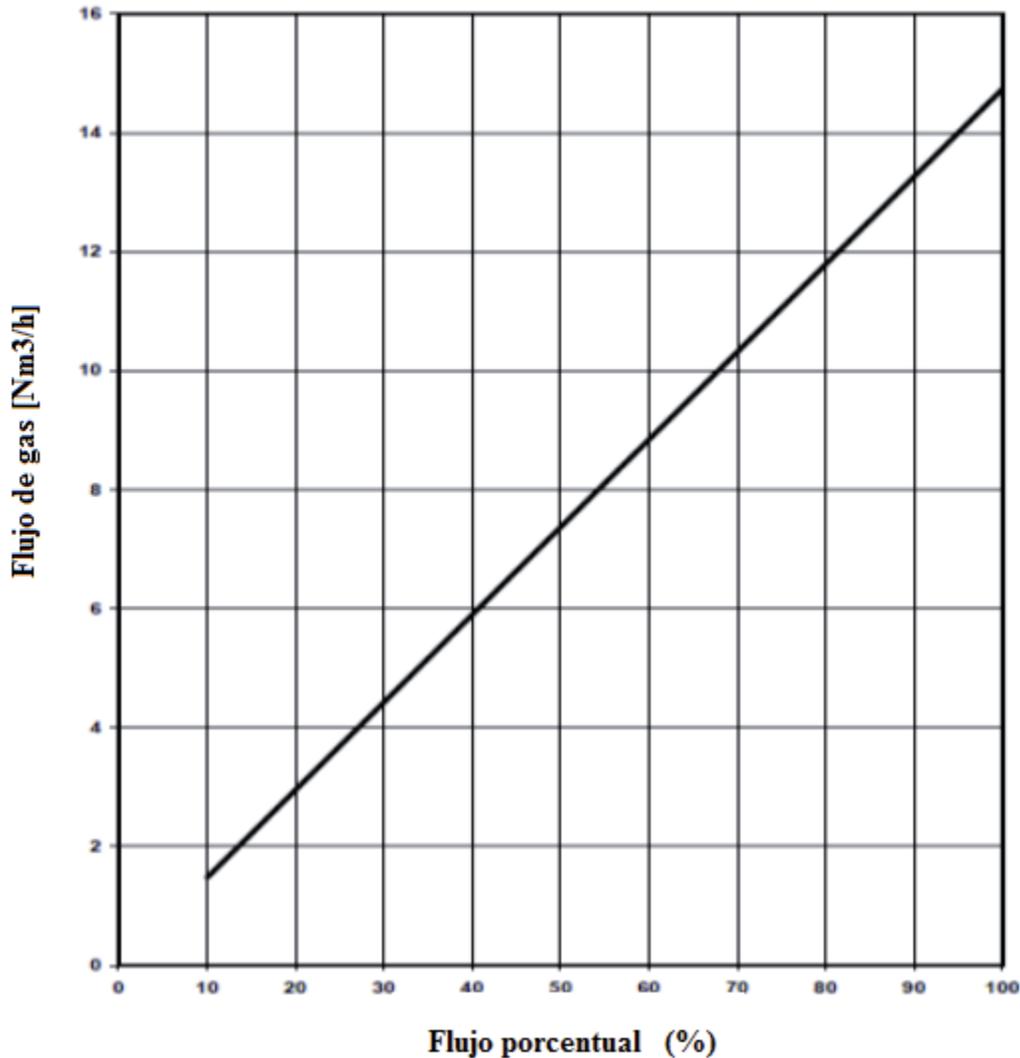


Figura 14: Grafico de Flujo de gas de ozono, para una alimentaci3n de ox3geno puro de 92,4% de concentraci3n en peso.

Fuente: Manual de operaci3n Ozonia modelo CFS-14 (Ozonia ,2006).

Una vez que se obtiene este flujo, se consulta otro grafico de rendimiento (Fig.14), el cual presenta la concentraci3n de ozono (concentraci3n porcentual en peso (%wt), intersectando la potencia el3ctrica (mostrada por el generador), con la curva de flujo correspondiente. A continuaci3n se presentara la curva descrita:

Concentracion de ozono resultante

Gas de alimentacion: 92.4wt% oxigeno, 2.6 wt% nitrogeno y 5 wt% argon con 20° C de temperatura de entrada y una presion media del gas de 1.5 bar (g)

Agua de enfriamiento de entrada/ salida : 12/17 °C

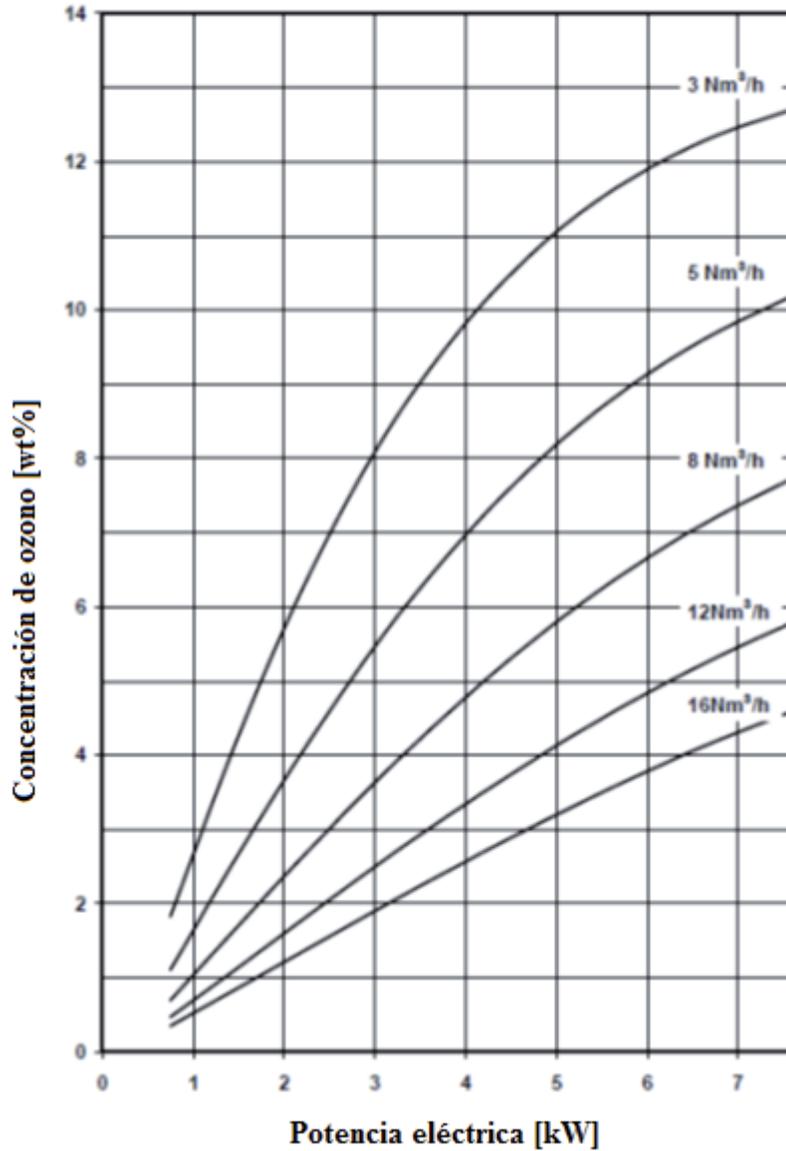


Figura 15: Curva de concentración de ozono, acorde a un flujo y el poder eléctrico de la planta.

Fuente: Manual de operación Ozonia, modelo CFS-14 (Ozonia, 2006).

Con los valores de la concentración de ozono (concentración porcentual en peso) y el flujo de gas (Nm³/h), es posible calcular la cantidad de ozono que se producirá en una hora (Ec.9).

Cantidad de ozono saliente del generador de ozono (Ozonía, 2006; Ozonía ,2000):

$$M_{O_3} = \frac{\rho * V_n * c}{100} \quad (\text{Ec.9})$$

Donde:

M_{O_3} =concentración de ozono resultante (kg/h).

ρ =Densidad del gas de alimentación (1,429 kg/Nm³ para el oxígeno, 1,293 kg/Nm³ para el aire, bajo condiciones de $t_n=0^\circ\text{C}$, $p_{atm}=1 \text{ atm.}$)

V_n = Flujo del gas (Nm³/h).

c =concentración de ozono (concentración porcentual en peso (%wt), teniendo como valor máximo 12%).

Resumen de datos en planta de ozono

Datos de entrada.

- Potencia real eléctrica del generador(kW)
- Flujo del gas (Nm³/h)

Datos de salida disponibles para la siguiente etapa.

- Flujo del gas(Nm³/h)
- Concentración porcentual en peso de ozono (%wt).
- Producción de ozono (kg/h)

3.5.2 Inyección de ozono.

Una vez que se conoce la cantidad de ozono entregada por la planta de descarga de corona, es necesario conocer la cantidad de ozono que se inyectara a partir del inyector Venturi, para saber esto es necesario conocer los siguientes datos:

- Presión de entrada del inyector: Esta presión corresponde a la entregada desde la bomba (bar).
- Presión de salida del inyector: corresponde a la presión ejercida en la salida del inyector (bar).
- Flujo motriz: establece la tasa de flujo de agua que pasa a través del inyector (l/min).
- Succión de aire: establece la cantidad de aire (en este caso ozono), que puede ser succionado y depositado en la corriente de agua (l/min).

A medida que la presión de salida aumenta, la succión del gas disminuye.

Al conocer estos datos, se puede conocer el tipo de modelo de inyector que se necesita, además de la succión que este tendrá a este flujo. La tabla que se presenta a continuación es un ejemplo para un tipo de inyector Venturi:

Tabla 7: Tabla de rendimiento de un inyector Venturi.

Modelo del inyector :1583			
Presión de operación kg/cm ²		Succión de aire	
Entrada del inyector	Salida del inyector	Flujo motriz l/min	Succión de aire l/min
4,22	0	133	101,1
	0,35		70,9
	0,7		35,7
	1,05		24,8
	1,41		18,7
	2,11		9,8
	2,46		8
	2,81		5,6
	3,16		4,9
	4,92		0
0,35		89,2	
0,7		47,4	
1,05		31,7	
1,41		22,5	
2,11		13	
2,81		8,5	
3,16		5,9	
3,52		5,7	
3,87		5,2	

Fuente: www.mazzei.net.

Un ejemplo de utilización es que una bomba que entrega 143,7 l/min (8,62 m³/h) a una presión de entrada de 4,92 kg/cm² (4,82 bar aproximadamente), pueden inyectar un máximo de 5,2 l/min (0,312 m³/h) de ozono si existe una presión de salida de 3,87 kg/cm² (3,8 bar aproximadamente).

Si se necesita una mayor succión, existen dos opciones:

- Incrementar el tamaño de la bomba
- Bajar la presión de salida del inyector incrementando el diámetro de la tubería, reduciendo el número de codos o disminuyendo la altura del agua a entregar.

A continuación se presentan correcciones acorde a los inyectores cuando succionan gas:

Puerto de succión mayor a la presión atmosférica:

Las capacidades de succión de gas de los inyectores se muestran en las tablas de rendimiento. Estas capacidades están basadas en que se inyecta el gas a una presión atmosférica (1,0342 bar). Cuando el puerto de succión es presurizado, la succión de gas se incrementa con el incremento de la presión del gas. Este incremento puede ser calculado en la ecuación mostrada abajo (Ec.10). La presión del gas se mostrara usualmente en la presión manométrica. 0 bar manómetro es equivalente a 1,0342 bar absoluto .0 bar es el equivalente a completar el vacío. La siguiente formula es usada para calcular la capacidad de succión de un inyector a otra presión de gas estándar (1,0342 bar).

Corrección de inyección por presión de un gas (www.mazzei.net):

$$\text{Capacidad de correccion} = \left(\frac{(\text{Presion del gas (bar)} + 1,0342)}{1,0342} \right)^2 \quad (\text{Ec.10})$$

Ejemplo:

Para una presión del gas de 1 bar (2.0342 bar)

$$\left(\frac{(1 + 1,0342)}{1,0342} \right)^2 = 3,87$$

El cálculo efectuado anteriormente significa que la succión mostrada por catálogo es 3,87 veces más. Por ende al succionar un gas, es mucho más beneficioso la inyección, caso contrario sería en un líquido, en donde afectan otro tipo de variables (gravedad específica, altura, elevación).

Transferencia del ozono del medio gaseoso a un medio acuoso.

La bibliografía relacionada (Black & Veatch, 2010; Lekang, 2007), menciona que la eficiencia de transferencia mediante un inyector Venturi es muy efectiva al ingresar al agua. Diversas experiencias demuestran que la eficiencia de transferencia de un 95 a 99%. Por lo tanto es necesario efectuar un descuento de un 5% (Ec.11) al calcular la cantidad de ozono que saldrá desde el inyector Venturi.

Descuento de transferencia por inyección (Black & Veatch, 2010):

$$\text{Ozono transferido} \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right) = \text{Ozono gaseoso calculado} \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right) * 0,95 \quad (\text{Ec.11})$$

Resumen de datos en inyección

Datos de entrada.

- Flujo del gas(Nm³/h)
- Concentración porcentual de peso de ozono (%wt)
- Producción de ozono (kg/h).

Datos de salida para la siguiente etapa.

- Flujo del gas descontando la eficiencia del inyector(Nm³/h)
- Producción de ozono descontando la eficiencia del inyector(kg/h)

Este cálculo es opcional, debido a que lo que se inyecta es un gas, tiene un efecto positivo más que negativo en el inyector. Caso contrario sería si se inyectara un líquido.

3.5.3 Interfase.

Para conocer la cantidad de ozono en forma gaseosa que se disolverá en el agua, es necesario calcular la transferencia de ozono en el agua, la cual puede ser calculada de forma teórica o de la forma experimental. En este trabajo se colocara énfasis en medidas experimentales, debido a que existe una gran variabilidad de datos en cuanto a la ley de Henry se refiere, sin embargo ninguno expresa con detalle una solubilidad que varíe en conjunto con la salinidad y temperatura, factores importantes en el cálculo de la solubilidad en el agua. Sin embargo, el conocimiento de estas variaciones en solubilidad es importante para la evaluación y dimensionamiento de una planta de ozono para la desinfección.

La transferencia de ozono, se puede obtener mediante la tasa que existe entre la concentración de ozono en el gas de alimentación (resultado de las fases planta de ozono e inyección de ozono) y la concentración de ozono disuelto en el agua.

Para conocer esta transferencia, es necesario efectuar esta medición a la salida del eyector Venturi y lo antes posible, para así conocer el agua con el mínimo efecto de los compuestos presentes en el agua. Esta transferencia de ozono desde el gas al agua, se calcula de la siguiente manera (Ec.12):

Tasa de transferencia de ozono (Degremont, 2007):

$$m = \frac{c_g \left(\frac{mg}{l}\right)}{c_0 \left(\frac{mg}{l}\right)} \quad (\text{Ec.12})$$

Donde

m= tasa de transferencia de ozono (adimensional)

C_g=Concentración gaseosa calculada de ozono en el agua a desinfectar (mg/l)

C₀=Concentración de ozono real inicial en el agua (mg/l)

En otras palabras, una vez que se ha alcanzado el equilibrio, la concentración de ozono en la solución será 1/m veces la concentración de ozono en la alimentación de gas.

Para conocer la concentración de ozono gaseosa calculada en el agua a desinfectar, es necesario conocer la cantidad de agua (litros) en la cual se disolverá el ozono. Para conocer esta concentración, es necesario efectuar el siguiente cálculo (Ec.13).

Concentración de ozono gaseoso post-inyección:

$$C_g = \frac{\text{Cantidad de ozono calculado en el tiempo } t(\text{mg})}{\text{Volumen a desinfectar } (l)} \quad (\text{Ec.13})$$

De la misma manera se puede calcular la cantidad de ozono real inicial en el agua (Ec.14):

Concentración de ozono real inicial en el agua:

$$C_0 = \frac{\text{Ozono en la muestra de agua}(\text{mg})}{\text{Volumen a desinfectar } (l)} \quad (\text{Ec.14})$$

La cantidad de ozono diluido en la cantidad de ozono real inicial, obviamente que será una concentración muy alta, ya que esta muestra se toma a la salida de la bomba a pocos centímetros del inyector Venturi, por lo que la cantidad de ozono en la muestra de agua, se debe sacar la cantidad de miligramos que están en el agua, y esto se calcula de la siguiente manera (Ec.15):

Cantidad de ozono (en mg) presente en la muestra de agua.

$$\text{Ozono en muestra de agua}(\text{mg}) = \text{volumen } (l) * \text{ozono diluido } \left(\frac{\text{mg}}{l}\right) \quad (\text{Ec.15})$$

De esta manera se conoce la producción real de ozono que se diluirá en el estanque del wellboat.

Resumen de datos en Interfase.

Datos de entrada.

- Flujo del gas descontando la eficiencia del inyector(Nm^3/h)
- Producción de ozono descontando la eficiencia del inyector(kg/h)

Datos de salida.

- Flujo del gas descontando la eficiencia del inyector(Nm^3/h)
- Concentración de ozono diluida (mg/l)
- Eficiencia de transferencia (%).

3.5.4 Agua a desinfectar.

Cuando la dosis de ozono excede la demanda del ozono, se mantendrá una concentración disuelta de ozono (la cual se denomina ozono residual). La concentración disuelta de ozono residual sigue la cinética de descomposición de primer orden. La ecuación utilizada para predecir el ozono residual sigue la siguiente ecuación (Ec.16):

Concentración de ozono diluido al tiempo t (Black & Veatch, 2010):

$$C_t = C_0 * e^{(kt)} \quad (\text{Ec.16})$$

Donde:

C_t =concentración al tiempo t (mg/l).

C_0 = Concentración inicial (mg/l)

k =constante de descomposición, tiempo⁻¹(normalmente min)

t =tiempo (normalmente min)

La tasa de descomposición de ozono puede ser determinada a través de la medición del ozono residual después de periodos conocidos. La descomposición del ozono disuelto se acelera bajo las siguientes condiciones:

- Temperaturas altas.
- Aumento de pH
- Concentraciones de COT.
- DBO
- DQO

La tasa de descomposición de ozono es también función de ozono residual inicial y la cantidad y tipo de materia orgánica presenta.

La tasa de descomposición a menudo se calcula en términos de la vida media del ozono en el agua (Ec.17), la cual puede ser calculada de la siguiente manera:

Vida media del ozono (Black & Veatch, 2010).

$$t_{1/2} = \frac{\ln(0,5)}{k} \quad (\text{Ec.17})$$

Donde:

$t_{1/2}$ =vida media del ozono (usualmente se expresa en minutos).

k =constante de descomposición, tiempo⁻¹(normalmente min).

4 METODOLOGIA

4.1 Esquema general de la metodología a emplear.

Para abordar la problemática de la desinfección, primero es necesario probar que realmente existe un problema, y para esto es necesario determinar si existen diferencias significativas entre bodegas. Si lo anterior fuese positivo, quiere decir que es necesario aplicar la metodología y, primeramente es necesario analizar posibles errores en la operación, registrar y realizar las modificaciones pertinentes, para posteriormente estimar los parámetros críticos, que en este caso corresponden a estimar el consumo de ozono y la vida media del ozono. Una vez estimados los parámetros mencionados anteriormente, es necesario calcular la producción de ozono de manera teórica, de manera de obtener una concentración de ozono residual deseada, que en este caso es de 0.2 mg/l. Al calcular y obtener estos resultados, es necesario aplicar los cambios en comparación al estado previo a la aplicación de la metodología y así realizar una cantidad de desinfecciones. Finalmente es necesario procesar los datos obtenidos anteriormente para así probar si la metodología trajo consigo resultados positivos, si esto no fuese así, es necesario volver a entrar al proceso mencionado para así obtener resultados positivos.

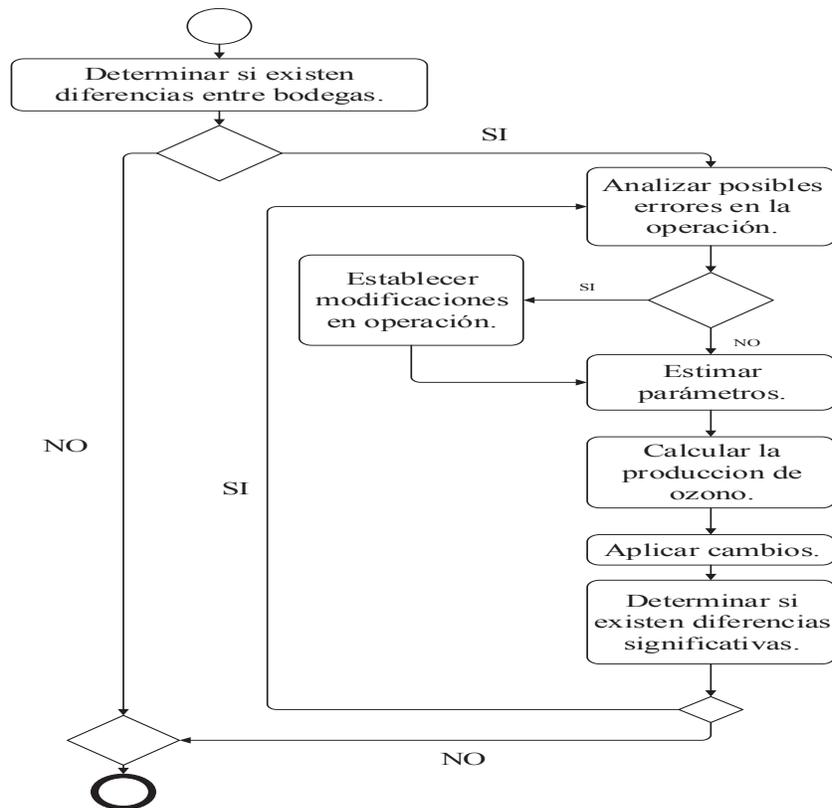


Figura 16: Esquema general de la metodología a emplear.

4.2 Determinación de diferencias significativas de la concentración de ozono residual entre bodegas.

Para probar si existen diferencias significativas entre las concentraciones de ozono residual, en las bodegas de 500 m³, se efectuó la siguiente metodología:

1. Se captó 166 m³ de agua de mar con bombas independientes por bodega con un caudal individual de 1800 m³/h, para así proceder a la desinfección de las bodegas mediante ozono.
2. Para la desinfección con ozono se recirculó siempre la misma agua captada al inicio y se recirculó a 500 RPM, lo que aproximadamente equivale a 900 m³/h por bodega.
3. Existe una única producción de ozono para las 3 bodegas, por lo tanto, la producción total de ozono se divide en 3.
4. Para cada desinfección, se estandarizó la producción de ozono y la recirculación de agua del wellboat, la cual se indica en la tabla 8.

Tabla 8: Parámetros del sistema de recirculación de agua y de la producción de ozono establecidos del wellboat, para determinar diferencias significativas.

Parámetro	Cantidad	Unidad
Producción de ozono	0,2	kg/h
Flujo	0,345	Nm ³ /h
RPM de recirculación	500	RPM
Metros cúbicos totales	500	m ³
Cantidad de bodegas	3	-
Metros cúbicos de agua por bodega	166,6	m ³
Temperatura	15±2	°C
Tiempo de desinfección	30 ±3	minutos.

5. Una vez desinfectadas las bodegas, se tomaron mediciones de ozono residual en cada una de ellas, con 29 repeticiones (total de observaciones =87). La medición se efectuó mediante el método colorimétrico de DPD. Para cada repetición, se calculó la producción total de ozono residual, mediante la siguiente ecuación :

$$\text{Producción total de } O_3 \text{ res.} = O_3 \text{res. babor} + O_3 \text{res. centro} + O_3 \text{res. estribor} \quad (\text{Ec.18})$$

Donde :

Produccion total de O_3 res.: Suma de la produccion de ozono residual en las tres bodegas.

O_3 res.babor: dosis de ozono residual en la bodega de babor.

O_3 res.centro: dosis de ozono residual en la bodega central.

O_3 res.estribor: dosis de ozono residual en la bodega de estribor.

- Los datos, se analizaron estadísticamente mediante un análisis de varianza para la media y se plantearon las siguientes hipotesis:

Hipótesis:

H_0 : $\mu_{Bb} = \mu_{Ct} = \mu_{Eb}$, las medias de ozono residual medido en las bodegas babor, centro y estribor son iguales.

H_1 : No todas las medias de ozono residual medido en las bodegas babor, centro y estribor son iguales.

Donde:

μ_{Bb} : Media de la concentración de ozono residual de la bodega de babor.

μ_{Ct} : Media de la concentración de ozono residual de la bodega central.

μ_{Eb} : Media de la concentración de ozono residual de la bodega de estribor.

- Por ultimo, se calculó el porcentaje de cumplimiento exigido por ley de 0.2 mg/l, de ozono residual. Si una de las mediciones es menor a la concentracion establecida, se la contabiliza como incumplido todo el proceso de desinfección. El porcentaje de cumplimiento se determina se acuerdo a la siguiente ecuacion:

$$\% \text{ de cumplimiento} = \left(1 - \frac{\text{N}^\circ \text{ de incumplimientos}}{\text{Total de desinfecciones}} \right) \times 100\%$$

(Ec.19)

Donde:

% de cumplimiento: porcentaje en que las tres bodegas cumplieron con la dosis mínima establecida por ley.

Nº de incumplimientos: Número de veces en donde al menos una bodega no cumplió con la dosis mínima establecida por ley en los procesos de desinfección.

Total de desinfecciones: Cantidad de desinfecciones totales en el estudio.

4.3 Estimación de la vida media del ozono a través de la concentración de oxígeno disuelto en bodegas y determinación del consumo de ozono.

Para la estimación de la vida media del ozono se llevó a cabo la siguiente metodología:

1. Para proceder a la desinfección de las bodegas mediante ozono se captó agua de mar, en las coordenadas 42° 32' 844" L S y 72° 72' 303" W correspondiente al sector de Fiordo Largo. Se utilizaron bombas independientes por bodega con un caudal individual de 1800 m³/h, para una capacidad total de 500 m³ (166 m³ por bodega).
2. Para la desinfección de ozono se recirculó siempre la misma agua a 500 RPM, equivalente a 900 m³/h por bodega.
3. Existe una única producción de ozono para las 3 bodegas, por lo que la producción total de ozono se dividió en 3. Para cada desinfección, se estandarizó la producción de ozono (Tabla 8).
4. Durante la desinfección, se tomaron mediciones de la concentración de oxígeno en las bodegas cada 2 a 3 minutos, llegando a obtener entre 12 a 15 observaciones por proceso de desinfección con ozono, siendo 6 procesos de desinfección con ozono.
5. Una vez detenida la generación de ozono, se tomaron muestras de ozono residual en las 3 bodegas. La medición de ozono residual se efectuó mediante el método de colorimétrico de DPD, estas muestras se tomaron desde dos lugares, la medición 1 corresponde al lugar donde se produce la mezcla de agua de mar con el ozono gaseoso (Fig.15) y la medición 2 corresponde al ozono residual al interior de la bodega posterior al tiempo de desinfección.(Fig.16).
6. El consumo de ozono se calculó de la siguiente manera:

$$\text{Consumo de } O_3 = \text{Medición 1} \left(\frac{mg}{l} \right) - \text{Medición 2} \left(\frac{mg}{l} \right)$$

(Ec.20)

7. Se elaboraron graficos para analizar la variación de la concentración de oxígeno y su diferencial a través del tiempo, para así estimar la vida media del ozono a través del diferencial de oxígeno, el cual se determinaría en el tiempo donde el diferencial comienza a ser creciente, lo que correspondería al momento donde las moléculas de ozono comienzan a disociarse en oxígeno.
8. Una vez determinada la vida media de ozono para cada proceso de desinfección, se calculó el promedio obtenido entre las 6 mediciones, y se obtuvo su desviación estándar, de manera de comparar con bibliografía y además este dato sería de entrada para el posterior cálculo de la producción de ozono para obtener una concentración residual determinada.



Figuras 17 (izq.) y 18 (der): Lugares donde se tomaron las mediciones 1 (Fig.17) y la medición 2 (Fig.18).

4.4 Cálculo de la estimación de la producción de ozono necesaria para llegar a una concentración de ozono residual deseada.

Para determinar la producción de ozono necesaria que debe generar una planta de descarga de corona, es necesario conocer previamente los siguientes datos:

Datos de la planta de ozono.

- Modelo de planta de ozono y sus respectivas gráficas de rendimiento:
 - Curvas ajustadas de flujo de producción de ozono (peso porcentual wt%) y potencia eléctrica (kW)
 - Curvas ajustadas de producción de ozono (peso porcentual wt%) y funcionamiento de la planta de ozono (porcentual, de 0 a 100)
- Flujo del gas, expresando en Nm³/h

Otros datos

- Cantidad de metros cúbicos de la bodega a desinfectar (m³)
- Concentración de ozono residual deseada (mg/l)
- Consumo de ozono (mg/l)
- Eficiencia de la inyección de ozono (en este caso se utilizara 95%)
- Vida media del ozono (min)

A modo general, para estimar la producción de la planta de ozono, es necesario ir desde el último descuento que se realiza, hasta llegar a la planta de ozono, y esto se resume de la siguiente manera:

- El ozono diluido en el agua, genera consumo de ozono y oxígeno, principalmente en forma de DBO, DQO y TOC, el cual se representa mediante un consumo de ozono diluido al ingresar a las bodegas, y al finalizar el proceso de la desinfección. (Pasos 1 a 3)
- Previo a que el ozono ingrese al agua, existe una pérdida por inyección mediante Venturi, el cual por bibliografía se estableció en un 5%. Por ende para calcular el ozono requerido por la planta, se agrega este 5%. (paso 4)
- Debido a que la desinfección depende en gran parte de la vida media del ozono, para estimar la producción de ozono de la planta, se necesita llevar todo a una unidad común de tiempo, ya que las unidades comunes de tiempo se expresan en horas, y para este tipo de desinfección usualmente la vida media del ozono es una fracción de hora. Una vez estandarizadas las unidades de tiempo, se puede llegar a

determinar la cantidad de ozono gaseoso que se requiere producir para que, una vez diluido en el agua, se logre obtener una concentración de ozono diluido residual deseada (Pasos 5, 6 y 7).

Pasos a seguir para el cálculo de la producción estimada de ozono gaseoso para la obtención de una dosis de ozono residual determinada:

1. Decidir la concentración deseada de ozono residual (mg/l)
2. Agregar el descuento por consumo de ozono en el agua:

$$\text{ozono sin consumir} \left(\frac{mg}{l} \right) = \text{ozono residual deseado} \left(\frac{mg}{l} \right) + \text{consumo de ozono} \left(\frac{mg}{l} \right) \quad (\text{Ec.21})$$

3. A continuación se calcula la producción de ozono total que ingresa en la bodega:

$$\text{Produccion de ozono}(mg) = \text{ozono sin consumir} \left(\frac{mg}{l} \right) \times \text{volumen de bodega}(l) \quad (\text{Ec.22})$$

4. Ahora es necesario agregar un 5% por concepto de pérdida en inyección:

$$\text{ozono previo a inyeccion}(mg) = \frac{\text{produccion de ozono}(mg)}{(1-\text{tasa descuento})} \quad (\text{Ec.23})$$

5. El ozono previo a la inyección, es la cantidad de ozono que la planta necesita generar para producir 0.2 mg/l de ozono residual. El tiempo establecido es 25 minutos, basado en los datos establecidos de la vida media de ozono a través de la concentración de oxígeno. Como los cálculos de la planta están expresados en hora, se determinó el factor para multiplicar y lograr esa concentración (Ec.24):

$$\text{factor de tiempo} \left(\frac{1}{h} \right) = \frac{\text{unidad de tiempo de trabajo}}{\text{tiempo de la vida media de ozono}(hora)} \quad (\text{Ec.24})$$

6. La cantidad de ozono a producir por hora, corresponde a la cantidad a producir de ozono por unidad de tiempo (Ec.25), para este caso, las unidades de tiempo son horas.

$$\text{produccion de ozono por hora} \left(\frac{mg}{h}\right) = \text{ozono previo a inyeccion}(mg) * \text{factor tiempo} \left(\frac{1}{h}\right)$$

(Ec.25)

7. Una vez obtenidos los datos anteriores es posible determinar la concentración de ozono que la planta debe producir en kg/hora según la siguiente expresión: (Ec.26):

$$M_{O_3} = \frac{\rho * Vn * c}{100}$$

(Ec.26)

Donde:

M_{O_3} : Producción de ozono por hora (kg/h)

ρ : 1,429 kg/Nm³, tomando en cuenta que el gas de alimentación corresponde al oxígeno.

Vn : Corresponde al flujo de la planta de ozono (Nm³/h)

c : Corresponde al peso porcentual del ozono (%)

Para la elección del flujo de la planta de ozono (Vn) y el peso porcentual de ozono (c), es necesario consultar las curvas ajustadas de producción de ozono y de flujo de producción de ozono, lo cual será señalado en los resultados.

4.5 Determinación de diferencias significativas de la concentración de ozono residual entre bodegas, posterior a las medidas correctivas establecidas.

Para la determinación de las diferencias significativas de ozono residual entre las bodegas, se efectuaron mediciones para cada bodega en cada proceso de desinfección, al igual que para la determinación de diferencias significativas al comienzo de la metodología propuesta. En todas las mediciones se efectuó el mismo procedimiento de producción de ozono el cual se explicara a continuación:

1. La producción de ozono se realiza para desinfectar una y sola una bodega, una vez terminada la desinfección entonces se procede a la desinfección de la siguiente bodega.
2. Para cada desinfección, se estandarizó la producción de ozono, acorde a los resultados obtenidos en el cálculo de la producción de ozono a partir del ozono residual deseado, lo que se presenta en la tabla 9:

Tabla 9: Parámetros para determinar las diferencias significativas posteriores a las medidas correctivas establecidas.

Parámetro	Cantidad	Unidad
Producción de ozono (teórica)	0,226	kg/h
Flujo de la planta de ozono	2,8	Nm ³ /h
Porcentaje de potencia de la planta utilizada	80	%
Consumo eléctrico	2	kW
RPM de recirculación bomba principal	500	RPM
Metros cúbicos a desinfectar	166	m ³
Temperatura del agua	10 ±0,5	°C
Tiempo de desinfección	25±1	minutos.

3. Una vez realizada la desinfección , se tomaron muestras de ozono residual en las 3 bodegas con 10 repeticiones (total de observaciones =30), la medición se efectuó mediante el método de colorimétrico de DPD, estas muestras se tomaron al finalizar el tiempo de desinfección.
4. Para cada repeticion, se calculó la produccion total de ozono residual, la cual se calcula acorde a la ecuacion 18.
5. Posterior a la toma de datos, éstos se procesaron mediante un análisis de varianza, para contrastar las hipótesis y determinar si existen diferencias de ozono residual entre cada una de las bodegas:

Hipótesis:

$H_0: \mu_{Bb} = \mu_{Ct} = \mu_{Eb}$, las medias del ozono residual medido en las bodegas babor, centro y estribor son iguales.

H_1 : No todas las medias son iguales.

Donde:

μ_{Bb} : Media de la concentración de ozono residual de la bodega de babor.

μ_{Ct} : Media de la concentración de ozono residual de la bodega central.

μ_{Eb} : Media de la concentración de ozono residual de la bodega de estribor.

6. Además, se calculó el porcentaje en el cual se cumple con la ley obteniendo una concentración de ozono residual de 0,2 mg/l, si una bodega no cumple con esta concentración, se contabiliza que no se logro la medicion en la desinfeccion total.Lo explicado se calcula acorde a la ecuacion 19.
7. Por ultimo, se realizó un grafico de barra, comparando la produccion promedio de ozono residual por bodega, la produccion total y las desviaciones estandar, antes y despues de las mejoras planteadas.

5 RESULTADOS.

5.1 Determinación de diferencias significativas de la concentración de ozono residual entre bodegas.

Los resultados obtenidos de las 29 mediciones de ozono realizadas en las bodegas del wellboat (Tabla 10), indican que en la bodega de babor el ozono residual promedio fue $0,2552 \pm 0,0985$ mg/l, mientras que en la del centro y en la de estribor fue de $0,3448 \pm 0,1378$ mg/l y $0,2103 \pm 0,1047$ mg/l respectivamente. Al realizar el análisis estadístico de los resultados (Tabla 10 y Anexo I), se demuestra que sí existen diferencias significativas en la concentración de ozono residual entre las bodegas ($P < 0,05$). Por último, se obtiene un 65,5% de cumplimiento de la ley, obteniendo en 10 aplicaciones de ozono, una dosis de ozono residual inferior a 0,2 mg/l.

Tabla 10: Mediciones de ozono residual por bodega, valor p del análisis de varianza y porcentaje de cumplimiento de la ley, con celeste se destacan las dosis menores a 0.2 mg/l.

Observación	Medición de ozono residual (mg/l)			
	Bodega Babor	Bodega Central	Bodega Estribor	Producción Total de ozono residual.
1	0,2	0,5	0,1	0,8
2	0,2	0,6	0,2	1
3	0,3	0,3	0,2	0,8
4	0,2	0,2	0	0,4
5	0,1	0,3	0,3	0,7
6	0,2	0,2	0,3	0,7
7	0,2	0,3	0,1	0,6
8	0,3	0,5	0,2	1
9	0,4	0,2	0,3	0,9
10	0,2	0,4	0,3	0,9
11	0,2	0,6	0,1	0,9
12	0,3	0,3	0,3	0,9
13	0,2	0,3	0,2	0,7
14	0,2	0,5	0	0,7
15	0,2	0,3	0,5	1
16	0,3	0,3	0,3	0,9
17	0,3	0,1	0,2	0,6
18	0,4	0,4	0,3	1,1
19	0,3	0,5	0,2	1
20	0,1	0,2	0,1	0,4
21	0,2	0,3	0,3	0,8
22	0,3	0,3	0,2	0,8
23	0,3	0,5	0,1	0,9
24	0,2	0,1	0,3	0,6
25	0,5	0,4	0,2	1,1
26	0,2	0,5	0,2	0,9
27	0,2	0,3	0,2	0,7
28	0,5	0,2	0,2	0,9
29	0,2	0,4	0,2	0,8
Media y Desv.est.	0,2552±0,0985	0,3448±0,1378	0,2103±0,1047	0,8103±0,1800
Valor-P	0,00010			
% en que se cumple con la ley ($\geq 0,2$ mg/l)	$\left(1 - \frac{10 \text{ incumplimientos}}{29 \text{ mediciones}}\right) \times 100\% = 65,5\%$			

5.2 Estimación de la vida media del ozono a través de la concentración de oxígeno disuelto en bodegas, como dato de entrada para el cálculo de la producción de ozono necesaria para la concentración de ozono residual deseada.

En las 13 mediciones de oxígeno disuelto realizadas en la primera experiencia (Anexo II), que se realizó en 24 minutos, se originó un diferencial de oxígeno de 2,1 mg/l entre la última y la primera medición. Como la temperatura varió solo en 0,4 °C, no habría influencia de la temperatura en la solubilidad del ozono (Anexo II). En la Fig.17 se aprecia que a partir del minuto 15, aumenta abruptamente el oxígeno, generando un diferencial de oxígeno de 0,4 mg/l (Anexo II).

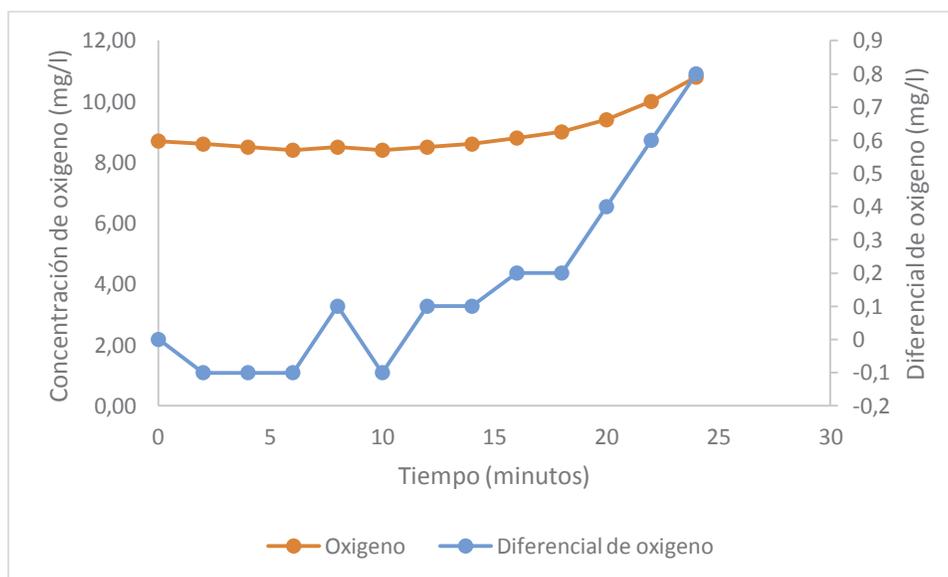


Figura 19: Concentración y diferencial de Oxígeno (mg/l), primera experiencia, mientras se efectúa la ozonación de las bodegas.

En la segunda experiencia (Anexo II), se realizaron 12 mediciones, con un diferencial de oxígeno correspondiente a 2 mg/l entre la última y la primera medición. La temperatura varió en 1,2 °C, por lo que al igual que en el caso anterior, no habría una mayor influencia de la temperatura en la solubilidad del ozono en el agua.

La curva de oxígeno disuelto (Fig.18) no muestra si en algún momento se genera un aumento explosivo de oxígeno disuelto. No obstante la curva de diferencial de oxígeno es más clara, ya que a partir del minuto 16 aproximadamente, sí se observa un notorio aumento del oxígeno disuelto.

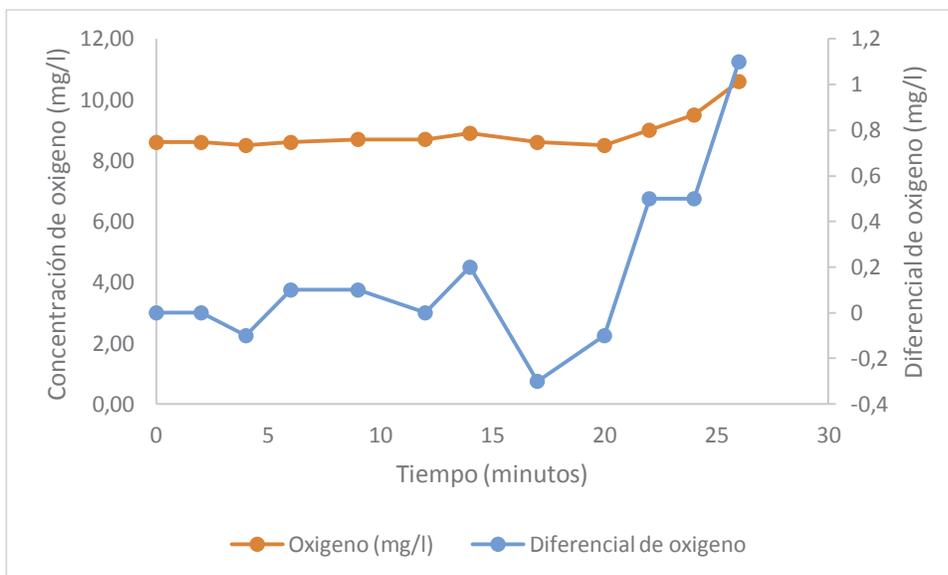


Figura 20: Concentración y diferencial de Oxígeno (mg/l), segunda experiencia, mientras se efectúa la ozonación de las bodegas.

En la tercera experiencia (Anexo II), se realizaron 14 mediciones, con un diferencial de oxígeno correspondiente a 1,5 mg/l entre la última y la primera medición. En esta oportunidad la temperatura varió en 0,6 °C, por lo que al igual que en las experiencias anteriores, no habría una mayor influencia de la temperatura en la solubilidad del ozono en el agua.

En la figura 19 se aprecia que la curva de oxígeno disuelto (línea naranja) presenta un aumento constante a través del tiempo. Sin embargo, en la curva de diferencial de oxígeno (línea celeste), entre el minuto 18 y 21 se observa un aumento explosivo y constante de oxígeno disuelto.

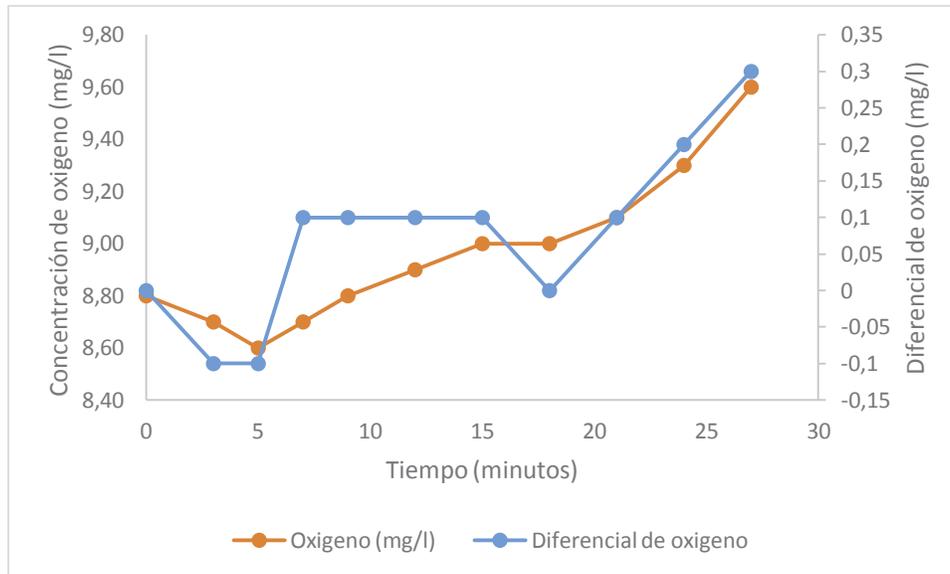


Figura 21: Concentración y diferencial de Oxígeno (mg/l), tercera experiencia, mientras se efectúa la ozonación de las bodegas.

Para la cuarta experiencia (Anexo II), se realizaron 15 mediciones, con un diferencial de oxígeno correspondiente a 2,5 mg/l entre la última y la primera medición, la temperatura varió en 0,2 °C, por lo que no hay una mayor influencia de la temperatura en la solubilidad del ozono en el agua.

En la figura 20, la curva de concentración de oxígeno (línea naranja) muestra un aumento constante del oxígeno disuelto. Sin embargo, al graficar los diferenciales de oxígeno entre una medición y otra (línea celeste), se aprecia que pasado el minuto 25 comienza el aumento explosivo del oxígeno disuelto, lo que indica que la vida media del ozono sería de 25 minutos en esta experiencia, siendo en este caso, el máximo en comparación a las otras 5 experiencias, donde este varió entre los 18 y 20 minutos.

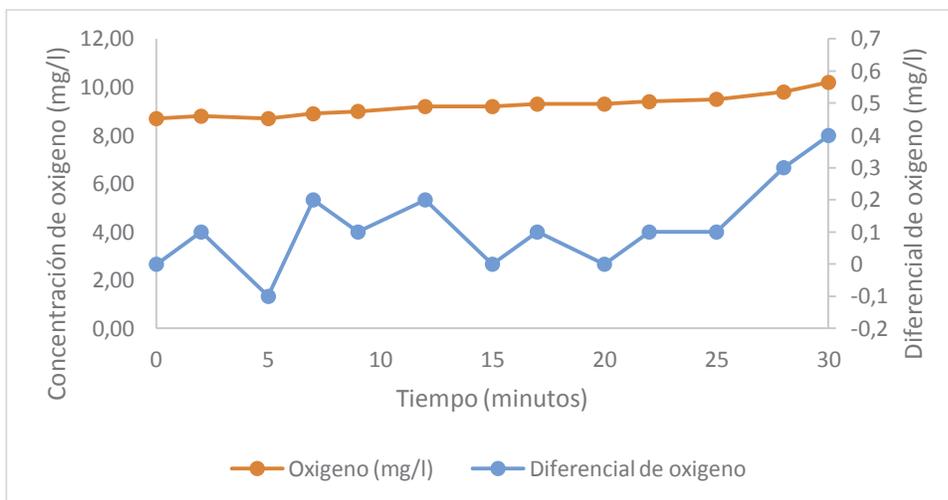


Figura 22: Concentración y diferencial de Oxígeno (mg/l), cuarta experiencia, mientras se efectúa la ozonación de las bodegas.

En la quinta experiencia (Anexo II), se realizaron 14 mediciones, con un diferencial de oxígeno correspondiente a 2,2 mg/l entre la última y la primera medición. Como ocurrió en los casos anteriores, la temperatura varió en 0,5 °C, en consecuencia no existiría efecto de la temperatura en la solubilidad del ozono en el agua. En la figura 21, la curva de concentración de oxígeno (línea naranja) muestra un aumento constante del oxígeno disuelto, al graficar los diferenciales entre una medición y otra (línea celeste), se aprecia que pasado el minuto 20 también comienza el aumento del oxígeno disuelto.

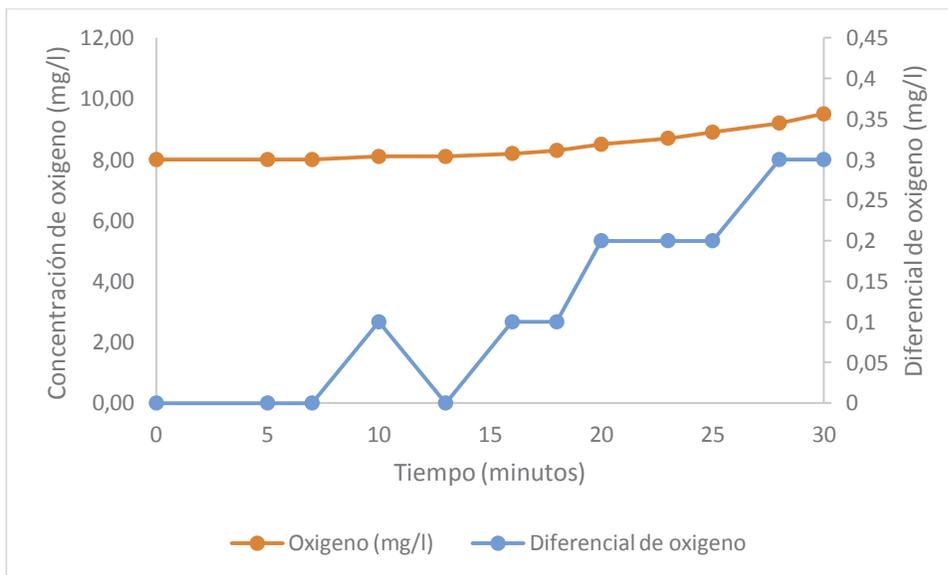


Figura 23: Concentración y diferencial de Oxígeno (mg/l), quinta experiencia, mientras se efectúa la ozonación de las bodegas.

Para la sexta experiencia (Anexo II), se realizaron 13 mediciones, con un diferencial de oxígeno correspondiente a 1,9 mg/l entre la última y la primera medición, la temperatura en esta experiencia varió en 0,2 °C, por lo que este parámetro no tendrá mayor influencia en la solubilidad del ozono en el agua. En la figura 22, la curva de concentración de oxígeno (línea naranja) muestra un aumento constante del oxígeno disuelto y al graficar los diferenciales entre una medición y otra (línea celeste), se aprecia que desde el minuto 20 se inicia el aumento del oxígeno disuelto, lo que correspondería a la vida media del ozono para este caso.

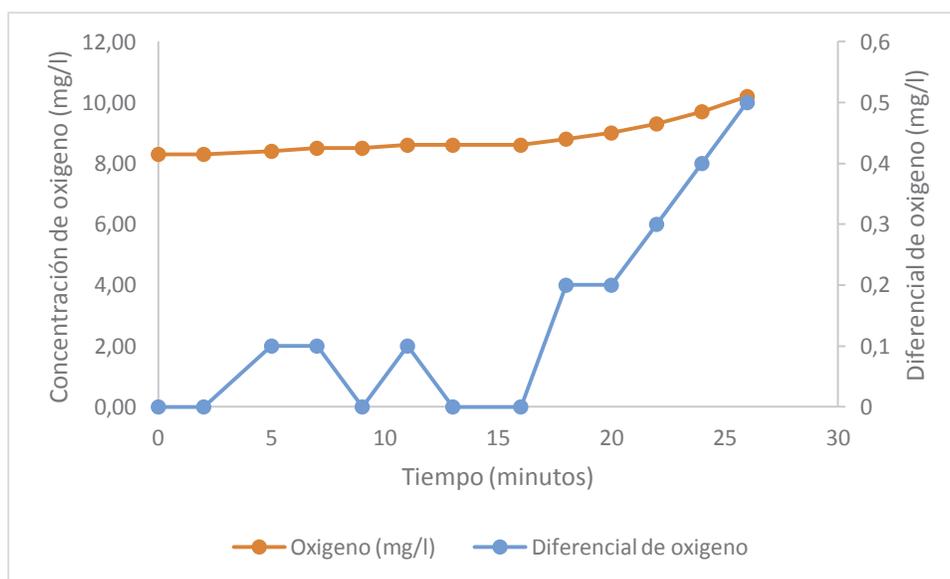


Figura 24: Concentración y diferencial de Oxígeno (mg/l), sexta experiencia, mientras se efectúa la ozonación de las bodegas.

Acorde a las 6 experiencias, se obtienen los datos respecto de la vida media del ozono, los cuales varían entre los 18 y 25 minutos, pero esto tendiendo a ser muy cercano a los 20 minutos, lo que se ve reflejado en el promedio de las 6 experiencias (Fig. 23), siendo este de 20,7 min ($\pm 2,34$).

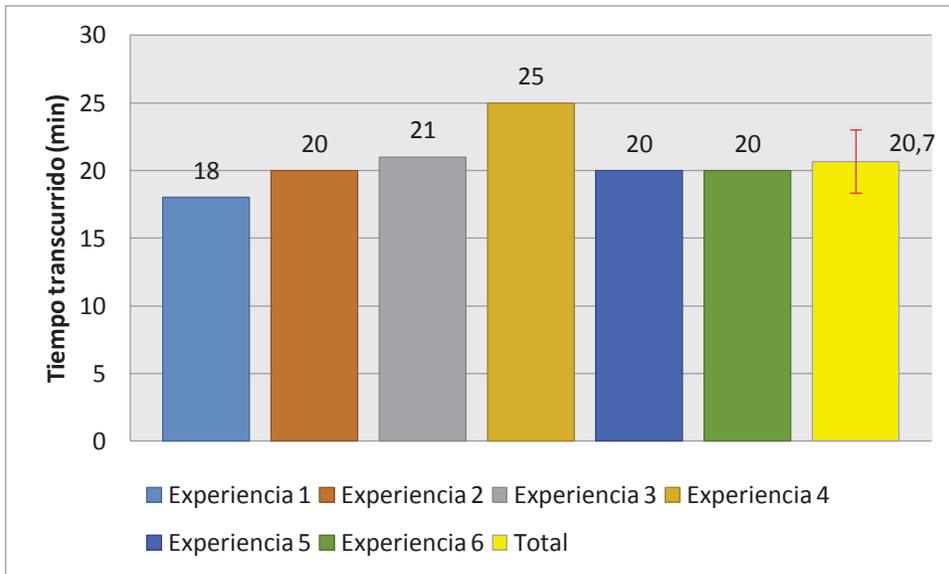


Figura 25: Tiempo de vida media de ozono (min), obtenidos en las 6 experiencias y su promedio 20,7 min ($\pm 2,34$).

5.3 Estimación del consumo de ozono.

El ozono diluido en el agua de mar (Medición 1) (Anexo III), en promedio fue de 0,58 mg/l ($\pm 0,21$), mientras que el ozono residual posterior a la desinfección en promedio fue de 0,24 mg/l ($\pm 0,07$). En consecuencia el resultado del consumo de ozono fue en promedio de 0,34 mg/l ($\pm 0,206$) (Anexo III y Fig. 24).

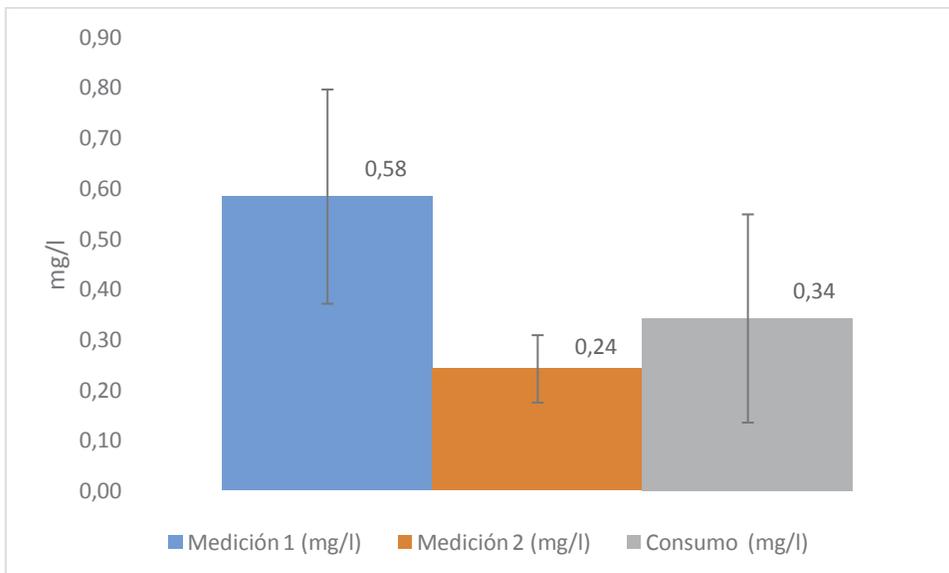


Figura 26: Mediciones de ozono residual al inicio (Medición 1) y al finalizar la desinfección (Medición 2) y su diferencial (Consumo), y sus respectivas desviaciones.

5.4 Cálculo de la producción de ozono necesaria para llegar a una concentración de ozono residual deseada.

Datos de la planta de ozono.

Marca de la planta: Ozonia

Modelo de planta de ozono: OZAT CFS-3A

Flujo del gas (variable): 0,32-3,52 Nm³/h

Producción variable de O₃: 0 a 100%

Concentración porcentual de peso O₃: 0 a 14% peso.

Datos del wellboat.

Cantidad de metros cúbicos de las bodegas: 166 m³.

Para el cálculo de la producción de ozono a partir de una concentración de ozono residual se debe:

- 1) Decidir la concentración deseada de ozono residual: para este caso será de 0,2 mg/l.
- 2) Agregar el descuento por consumo de ozono en el agua: Para este caso serán 0,34 mg/l, tomando en cuenta una desviación estándar de 0,2 mg/l (Fig. 24)

$$\text{ozono sin consumir} = 0,2 \left(\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right) + 0,34 \left(\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right)$$

Ozono sin consumir = 0,54 mg/l.

- 3) A continuación se calcula la producción de ozono total presente en la bodega.

$$\text{producción de ozono} = 0,54 \left(\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right) \times 166.000(\text{l})$$

Producción de ozono = 89.640 mg de O₃.

- 4) Ahora es necesario agregar un 5% por concepto de pérdida en inyección (Black & Veatch, 2010; Lekang, 2007),

$$\text{ozono previo a la inyección} = \frac{89.640(\text{mg})}{0,95}$$

Ozono previo a la inyección = 94.357,9 mg.

- 5) El ozono, previo a la inyección, es la cantidad de ozono que la planta necesita generar para producir 0.2 mg/l de ozono residual. El tiempo establecido es 23 minutos, basado en los datos establecidos de la vida media de ozono a través de la concentración de oxígeno (ver figura 23). Como los cálculos de la planta están expresados en hora, se necesita determinar el factor para multiplicar y lograr dicha concentración:

$$\text{factor de tiempo} = \frac{1}{0,38(h)}$$

Factor=2.6 (1/h)

- 6) Cantidad de ozono a producir por hora, corresponde a la cantidad a producir de ozono por unidad de tiempo, para este caso, las unidades de tiempo son horas.

$$\text{cantidad de ozono a producir por hora} = 94357,9(mg) \times 2,6 \left(\frac{1}{h}\right)$$

Cantidad de ozono a producir por hora = 245.330 mg/h

- 7) Con estos datos, se puede determinar el funcionamiento de la planta de ozono que genere esta concentración con la ecuación 9 :

$$M_{O_3} = \frac{\rho * Vn * c}{100}$$

Donde:

$$M_{O_3} = 0,245 \text{ kg/h}$$

$\rho = 1,429 \text{ kg/Nm}^3$, tomando en cuenta que el gas de alimentación corresponde al oxígeno.

Para el cálculo de la concentración porcentual en peso del ozono a producir, se sabe que este varía entre 0 y 14% para este modelo de generador, sin embargo se necesita combinar la concentración porcentual de ozono junto con el flujo del gas, de manera que la producción de ozono sea máxima, para este caso se tomara como referencia un 6% de concentración porcentual de ozono.

Con estos datos se puede calcular el flujo de gas en Nm^3/h (Vn) al cual debe funcionar la planta, de manera de obtener una concentración de ozono residual de 0,2 mg/l.

$$0,245 \left(\frac{kg}{h} \right) = \frac{1,429 \left(\frac{kg}{Nm^3} \right) * Vn * 6\%}{100}$$

Resolviendo:

$$Vn = 2,85 Nm^3/h.$$

CFS-3A, concentración de ozono resultante.

Gas de alimentación: 92.4wt% oxígeno, 2.6 wt% nitrógeno y 5 wt% argón con 20° C de temperatura de entrada y una presión media del gas de 2.2 bar (g)

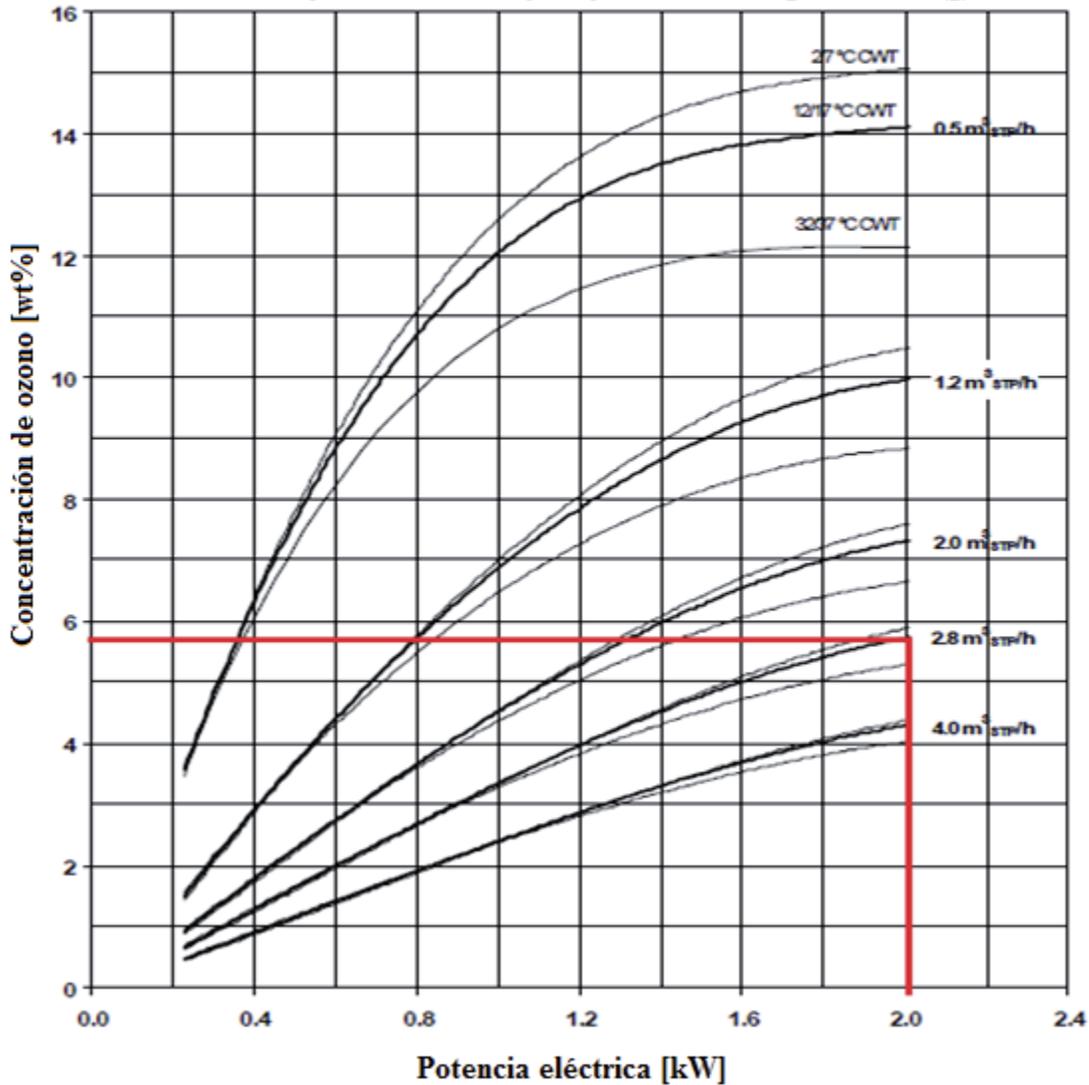


Figura 27: Curva de concentración de ozono, acorde a un flujo y el poder eléctrico, para el generador OZAT CFS-3A.

Fuente: Manual de operación Ozonia, modelo CFS-3A (Ozonia ,2000)

Para el cálculo del flujo del gas (V_n), es necesario consultar con las curvas correspondientes a cada planta de ozono, la cual se presentan a continuación:

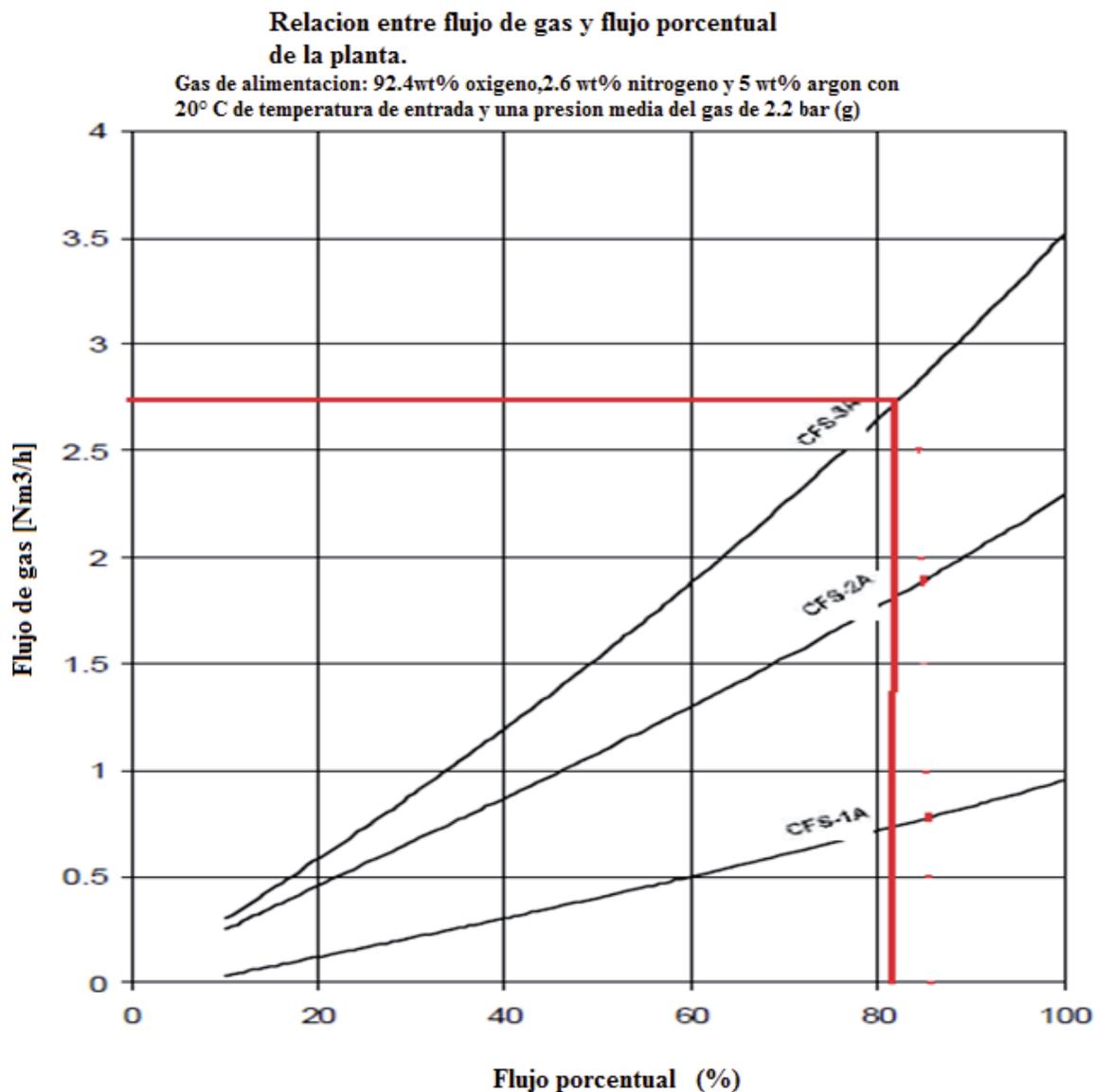


Figura 28: Grafico de Flujo de gas de ozono, para una alimentación de oxígeno puro de 92,4 % de concentración en peso, para el generador OZAT CFS-3A

Fuente:Manual de operación Ozonia, modelo CFS-3^a (Ozonia, 2000).

Acorde a la curva correspondiente al generador estudiado, el flujo del gas varía entre 0,32 y 3,5 Nm³/h, para este caso se ha escogido un 80% de operación de la planta, lo que corresponde a un flujo de gas de 2,85 Nm³/h.

V_n (flujo del gas) = 2,85 Nm³/h.

Por ende, para obtener así una concentración de 0,2 mg/l, se debe generar ozono por 23 minutos, con una utilización de la planta de un 80%, a un flujo de gas de 2,85 Nm³/h, lo que traera consigo un consumo eléctrico de 2 kW (Tabla 11)

Tabla 11: Tabla de parámetros para obtener una concentración de ozono residual de 0,2 mg/l.

Parámetro	Valor	Unidad
Flujo del gas	2,85	Nm ³ /h
Producción de ozono total	0,245	kg/h
Utilización de la planta de ozono (capacidad en %)	80	Por ciento
Consumo eléctrico	2	kW
Tiempo ozonizando	23	Minutos
Concentración de ozono residual deseada.	0,2	mg/l.

5.5 Determinación de diferencias significativas de la concentración de ozono residual entre bodegas, posterior a las medidas correctivas establecidas.

Los resultados obtenidos de las 10 mediciones de ozono realizadas en las bodegas del wellboat (Tabla 12) indican que en la bodega de babor el ozono residual fue $0,25 \pm 0,09$ mg/l, mientras que en la bodega central fue de $0,27 \pm 0,08$ mg/l y en la de estribor $0,31 \pm 0,10$ mg/l. Al realizar el análisis estadístico de los resultados (Tabla 22), se demuestra que no existen diferencias significativas en las concentraciones de ozono residual de las tres bodegas ($P > 0,05$). Además se obtiene un 90% de cumplimiento de la ley, y solo en una aplicación de dosis se logró una concentración menor a 0,2 mg/l (mayor detalle en Anexo IV)

Tabla 12: Mediciones de ozono residual por bodega, valor p del análisis de varianza y porcentaje de cumplimiento de la ley posterior a las medidas correctivas establecidas.

Observación	Bodega Babor (mg/l)	Bodega central (mg/l)	Bodega Estribor (mg/l)	Total(mg/l)
1	0,20	0,40	0,40	1,00
2	0,30	0,20	0,30	0,80
3	0,20	0,40	0,30	0,90
4	0,40	0,20	0,20	0,80
5	0,20	0,20	0,50	0,90
6	0,30	0,30	0,20	0,80
7	0,30	0,30	0,30	0,90
8	0,10	0,30	0,30	0,70
9	0,30	0,20	0,40	0,90
10	0,20	0,20	0,20	0,60
Media y Desviación estándar	$0,25 \pm 0,09$	$0,27 \pm 0,08$	$0,31 \pm 0,10$	$0,83 \pm 0,12$
Valor-P	0,325			
% en que se cumple con la ley ($\geq 0,2$ mg/l)	$\left(1 - \frac{1 \text{ incumplimiento}}{10 \text{ mediciones}}\right) \times 100\% = 90\%$			

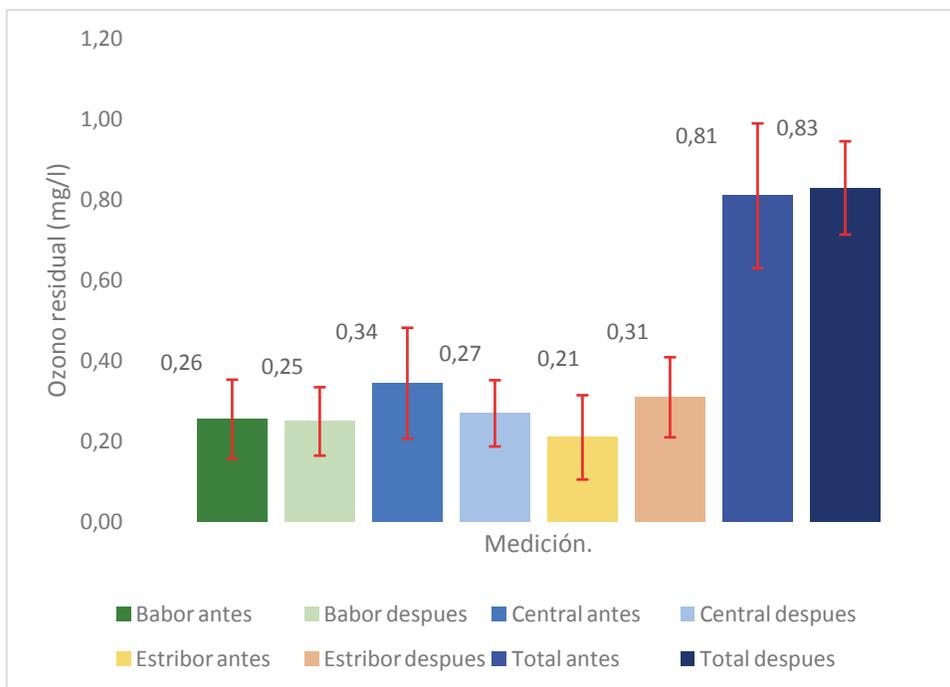


Figura 29: Media y desviación estándar comparando la condición previa y posterior a la aplicación de la metodología. Se aprecia una disminución en la desviación estándar en la condición posterior a la aplicación de la metodología.

5.6 Proposición de metodología para la determinación de la concentración de ozono residual deseada en bodegas de wellboats.

En razón a los resultados anteriores se propone la metodología, presentada en la figura 28. En ella se resumen los pasos que se deben realizar para efectuar la metodología desarrollada, además de los datos necesarios para estimar la producción de la planta de ozono y obtener una dosis residual deseada. Para lograr esto, es necesario estimar la vida media del ozono, además del consumo de ozono, los que se recomienda estimar, ya que ambos varían de acuerdo al tipo de agua (DQO, DBO, TOC). Previo al cálculo de la producción de ozono, para su aplicación, es necesario disponer de datos pertenecientes al wellboat, como el volumen de las bodegas a desinfectar, como también de los datos pertenecientes a la planta de ozono, los cuales afectan de forma directa en el cálculo de la producción de ozono para obtener una concentración deseada de ozono residual. Una vez obtenidos estos datos, además del consumo de ozono y vida media, se puede calcular la producción de ozono desde la planta para obtener una concentración residual deseada. Previo a la validación de la dosis real obtenida y su corroboración con la dosis calculada, se deben revisar y analizar si existe algún problema operacional que afecte la producción y dosis residual, si esto fuese así, es necesario corregir estos problemas previo a la validación.

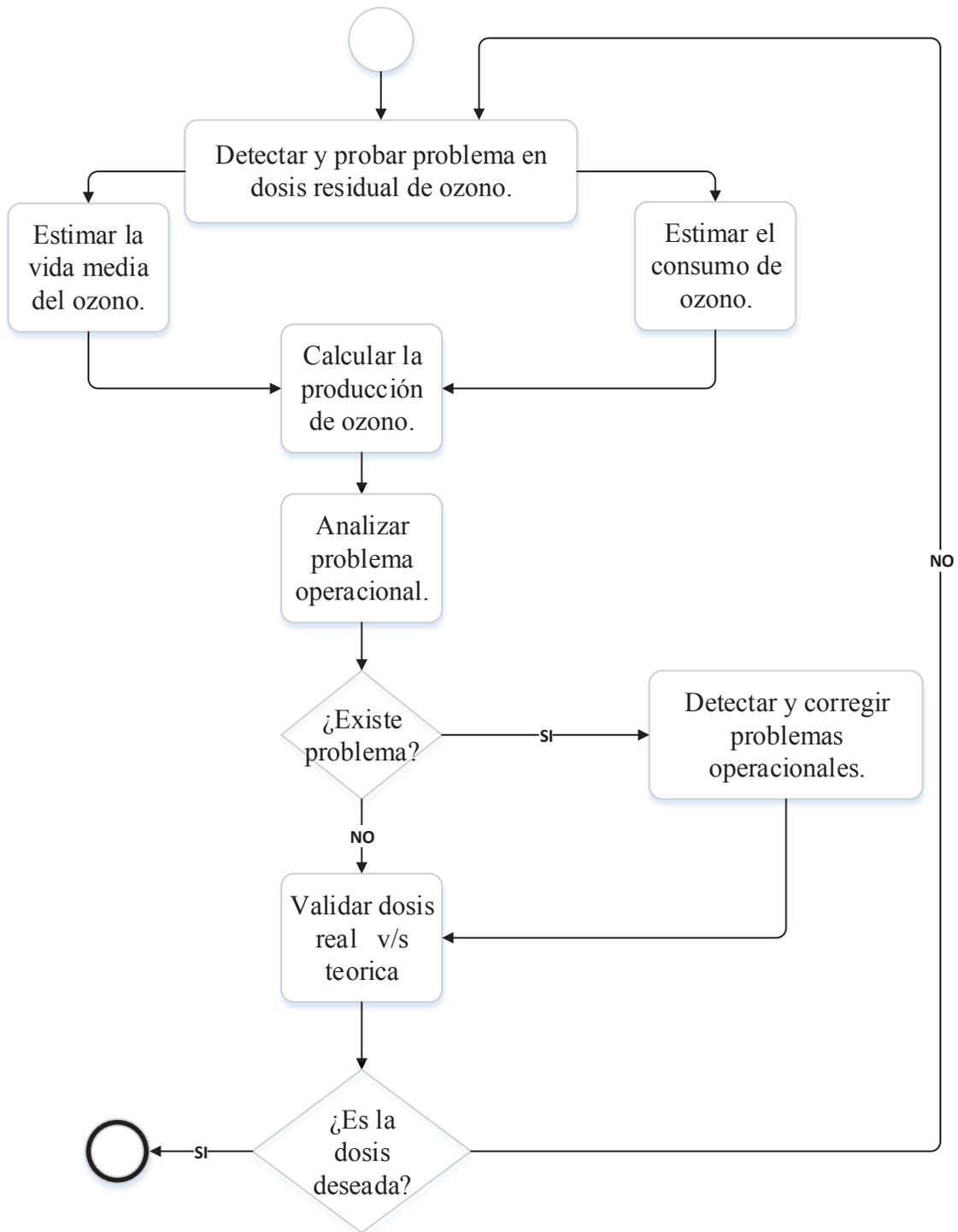


Figura 30: Diagrama de metodología desarrollada y propuesta mediante lenguaje BPMN (Notación de modelado de proceso de negocio).

6 DISCUSIÓN.

El análisis de la información logró probar que existen diferencias significativas en la dosis de ozono residual entregada entre las bodegas, originado principalmente por un aspecto operacional, puesto que para ahorrar tiempo de operación se entendía que la desinfección de ozono debe realizarse en las tres bodegas al mismo tiempo. No obstante, esto traía como consecuencia el incumplimiento de la dosis exigida de 0,2 mg/l (Intesal, 2010) en algunas bodegas, debido a la variabilidad de succión en cada bodega, que depende a su vez de la presión tanto de entrada como de salida del inyector Venturi (Rivas, 2001).

Con medidas correctivas como la ozonización de una bodega en vez de hacerlo de manera simultánea para las tres, es posible igualar estadísticamente la dosis de ozono residual en las bodegas, disminuir la desviación estándar de la producción total de ozono y estandarizar el tiempo de desinfección de las bodegas, que en este caso trajo como consecuencia la disminución de los tiempos de operación aproximadamente en 10 minutos por cada desinfección. Sin embargo, si bien la desviación estándar por bodegas disminuye existe aún una desviación cercana a ± 0.08 mg/l que aún no puede ser explicada. Uno de los factores que genera esta variabilidad podría deberse al método de medición del ozono residual (Gottschalk, 2000).

En relación a la metodología de cálculo para la producción de ozono en una planta de descarga de corona, se integraron y adaptaron diversas metodologías teóricas (Beutelspacher, 2005; Gottschalk, 2000; Black & Veatch, 2010; Degremont, 2007). Una vez aplicada la metodología de cálculo propuesta, si se produce una variabilidad en la producción de ozono desde la planta, esta se podría deber a que alguno de los componentes de la planta no estaría funcionando de forma correcta (compresor de aire, planta de oxígeno, enfriador de la planta de ozono), en consecuencia, la metodología propuesta para el cálculo de ozono se aplica bajo la premisa que el sistema de generación de ozono funciona en forma normal, debido a que los componentes mencionados pueden ser regulados y ajustados para su correcto funcionamiento. En la metodología propuesta se asume que la pureza del oxígeno generado es de un 95%, puesto que usualmente la pureza se ve afectada por diversos motivos (principalmente el compresor, enfriador de aire, filtro de zeolita del generador). Además, el oxígeno es una de las variables que siempre es necesario monitorear, debido a que es la materia prima para la generación de ozono.

Por otra parte, en la metodología que se propone, se considera como consumo de ozono la sumatoria de la Demanda Biológica de Oxígeno, la Demanda Química de Oxígeno y Carbono orgánico Total (DBO, DQO y COT), sin embargo estos tres parámetros están incluidas de manera implícita en las mediciones, ya que no se realizaron mediciones específicas de estos tres parámetros, en caso de querer averiguar cuál de estos compuestos es el que más incide en el consumo, se hace necesario entonces realizar mediciones de cada uno de estos parámetros por separado.

En cuanto a la inyección de ozono gaseoso, para desinfectar las aguas presentes en las bodegas del wellboat, se optó por realizar un cálculo teórico de la inyección, puesto que la eficiencia los inyectores es bastante alta, principalmente cuando de gases se trata, caso contrario sería si se inyectara un líquido, en donde afectan otras variables al respecto. De hecho, los proveedores de inyectores mencionan en sus boletines técnicos que la inyección de gases mediante inyectores Venturi genera un efecto positivo. (Rivas, 2001; Mazzei Inyectors, 2000), sin embargo, en bibliografía se menciona una eficiencia del 95% aproximado de transferencia, por lo que se toma en cuenta un 5% de descuento. (Gottschalk, 2000; Lekang, 2007; Tchnobanoglous, 2003; Black & Veatch, 2010; Degremont, 2007). Lo anterior no significa que el inyector Venturi funcionará siempre a un 95% de eficiencia, ya que pueden ocurrir problemas de instalación y ajuste para generar el vacío correspondiente para succionar el gas y las presiones correctas de entrada y salida, pero estos parámetros se manejan de forma simple con los manómetros de presión de entrada y salida, los cuales están determinados de forma clara y precisa por los diversos proveedores.

Respecto a la disolución del gas en el agua, es un tópico en el cual se encuentran en bibliografía numerosos datos respecto a diversas situaciones (Gottschalk, 2000; Lekang, 2007; Chang, 2002; Tchnobanoglous, 2003; Black & Veatch, 2010; Degremont, 2007; Sander, 1999; Goncalves, 2009; Summerfelt, 2003), por ello se precisa que para la aplicación de estos métodos, se generen datos propios, motivo por el cual se decidió estimar la vida media del ozono para así compararla con la diversidad de datos que existían respecto de este parámetro. Acorde a los resultados obtenidos, la vida media fluctúa entre los 20 y 25 minutos y además, la temperatura estuvo cercana a los 15° C, lo que explicaría una mayor vida media en comparación a bibliografía (20 minutos), producto de una mayor solubilidad explicada por una menor temperatura del agua, resultados que son acorde a lo citado en bibliografía (Gottschalk, 2000; Lekang, 2007; Stickney, R.2000). Debido a lo anterior, es necesario tener en cuenta que, al dimensionar una planta de ozono para la desinfección del agua, es necesario producir en poco tiempo una gran cantidad de ozono, ya que la vida media de éste como máximo será un poco más de 25 minutos. Posterior a este lapso de tiempo, ingresarían más moléculas de ozono y al mismo tiempo, se estaría disociando el ozono y volviendo a oxígeno, lo que traería como consecuencia el aumento de la concentración residual de ozono a tasas muy bajas, incluso llegando a la disminución progresiva de la dosis.

El utilizar la concentración de oxígeno en el mar para estimar la vida media del ozono mientras se desinfectaban las bodegas del wellboat resultó positivo, debido a que se logró estimar este parámetro de manera simple, con bajo costo. Por otra parte, se justifica tomar este parámetro de manera más precisa, ya que la vida media determinara el flujo de ozono gaseoso requerido para la desinfección de las bodegas.

El principal método utilizado para la medición del ozono residual es el método colorimétrico del N, N-DIETIL-p-fenilenodiamina (DPD) y el principal motivo de uso, es su bajo costo al efectuar esta medición. Sin embargo, es muy poco selectivo, debido a que es oxidado por un potencial electroquímico muy bajo y puede reaccionar con muchos otros

compuestos, por lo tanto, una concentración residual muy baja o muy alta, puede ser poco confiable si se mide mediante el método DPD. Si lo anterior se analizara a largo plazo, puede ser costoso en comparación a comprar un método barato de medición, debido a que se puede generar una mayor cantidad de ozono a la necesaria, que conlleva a un consumo alto de energía (debido a que las plantas de ozono consumen mucha electricidad), además de un desgaste innecesario de la planta (horas de producción a un % mayor de potencia eléctrica), lo que en un wellboat se traduce en un mayor uso de la potencia del generador, y por ende un mayor consumo de petróleo (recurso que varía constantemente en el mercado mundial).

Además, si se produce una cantidad de ozono menor a la requerida por ley, puede llevar a comprar una planta de ozono de mayor capacidad, lo que implica un costo mayor también en comparación a disminuir costos por un método de medición barato, pero poco efectivo. Al mismo tiempo, puede llevar a multas por incumplimiento de la ley, e incluso a la suspensión de un barco por un período determinado, sin mencionar el riesgo de transmitir enfermedades por el mar. En consecuencia, se recomienda evaluar otras formas en la cual se pueda medir la concentración de ozono. También, el método de DPD, además de ser poco selectivo, es subjetivo, ya que la evaluación de la intensidad del color es poco clara y puede caer en error, además que la escala varía de 0.1 mg/l, lo que puede generar errores significativos en la lectura, solo por haber evaluado mal la intensidad del color. Debido a lo anterior, se recomienda utilizar el método del potencial oxidación/reducción, ya que si bien también es poco selectivo como el DPD, las curvas que se ajustan son menos subjetivas.

El hecho de corregir la forma en entregar el ozono a las bodegas, de desinfectar las tres simultáneamente a una a la vez, ayudó en gran manera a disminuir la desviación estándar en la dosis de ozono residual por bodega y además, en aumentar el porcentaje de cumplimiento en el proceso de desinfección de un 65% a un 90%, significa que en un 90% en que se desinfectó las bodegas con este cambio, se logró cumplir con la dosis mínima requerida en el proceso de desinfección de las bodegas.

Cabe destacar que faltan muchos datos por refinar, como por ejemplo determinar de manera más exacta la vida media del ozono, ya que este parámetro determina el tiempo en el cual se debe llegar a la dosis exigida. Por otra parte, es importante obtener y generar más datos relacionados al DQO, COT y DBO, ya que estos parámetros ayudan a caracterizar el agua a desinfectar y determinar dentro del consumo de ozono, que fracción corresponde al DQO, al COT y a la DBO.

La metodología propuesta ayuda determinar correctamente la dosis residual de ozono que se exige por ley, no obstante esta metodología aún es perfectible, pues se requiere que los datos que se empleen sean más representativos y detallados. Por ejemplo, en este trabajo no se considera el efecto de la ozonación sobre los microorganismos que se desarrollan en el biofilm, este efecto es una variable importante que afecta la dosis residual, ya que esta variable podría disminuir la concentración residual de ozono en las bodegas, generando que no se cumpla el mínimo establecido por ley.

Además, es necesario establecer los motivos por el cual se define la concentración de ozono residual, debido a que en bibliografía se menciona que para la desinfección de ciertas bacterias y patógenos es necesario un tiempo de contacto superior al exigido por la ley (Summerfelt, 2003). Sin embargo, es necesario que los requerimientos sean más específicos y por sobre todo establecer objetivos más claros, para que así los diversos actores (gobierno e industria) estén bajo un mismo objetivo, el cual puede ser la inactivación de diversos patógenos, bacterias, virus, o solamente para la inactivación algunos en especial.

Por otra parte y acorde a las tablas 3 y 4, se puede decir que lo exigido de una dosis residual de 0.2 mg/l, evita la propagación de las principales bacterias y virus que afectan a la salmonicultura en Chile, por ende, es vital cumplir con esta dosis, ya que asegura la barrera sanitaria que se establece.

En cuanto a los resultados finales, que corrigen la variabilidad de la dosis de ozono residual, se puede decir que se mejoró la desviación estándar, además las medias en las tres bodegas se comportaron de una manera similar, lo que llevo a determinar que gracias a acciones correctivas de operación, sumado a un cálculo de la dosificación, ayudaron a igualar significativamente las medias entre las bodegas. Sin embargo, aún existen 0.08 mg/l que no son explicados, y en gran parte se debe al método en el cual se mide el ozono residual.

7 CONCLUSION

Las mediciones efectuadas comprobaron que si existian diferencias significativas en la dosis de ozono residual entre bodegas, sin embargo, si bien el promedio para las tres bodegas fue superior a 0.2 mg/l, esto se cumplió para un 65% del total de desinfecciones que se realizaron durante las mediciones en las bodegas. Producto de los resultados preliminares, se justifica la realizacion de este trabajo, para así aumentar el porcentaje de cumplimiento de las desinfecciones que se realizan en el wellboat. Para la desinfeccion de las bodegas, no es tan importante que en promedio la produccion de ozono sea superior a la dosis deseada, sino que es necesario que en todas las bodegas se cumpla con la dosis deseada.

Se logró estimar, mediante la concentracion de oxigeno en el agua, que la vida media del ozono fue de $20,7 \pm 2,34$ minutos, tiempo acorde con lo citado en bibliografía. Si bien la estimacion del consumo de ozono fue la acertada, de acuerdo a los resultados finales obtenidos, producto de la alta desviacion estandar obtenida, se hace necesario medir este parametro con mayor certeza para disminuir errores en la produccion de ozono gaseoso.

El principal problema operacional identificado en el proceso de desinfección fue la entrega de ozono a las bodegas. Se propouso entregar la produccion de ozono gaseoso a las tres bodegas al mismo tiempo, en vez de entregar la produccion de ozono gaseoso por cada bodega. Esta medida generó un impacto positivo en la desviacion estandar de las mediciones de las dosis de ozono residual, siendo por bodega menores a 0,1 mg/l y en la dosis total de ozono entregada de 0,12 mg/l.

La metodología propuesta para estimar la producción de ozono gaseoso, para la obtención de una concentración de ozono residual deseada, quedó validada gracias a los resultados obtenidos. Se logró, un 90% de cumplimiento, obteniendo sólo en una bodega una dosis residual de ozono menor a 0,2 mg/l, lo cual es positivo en comparacion a lo que se realizaba anteriormente. Sin embargo, es necesario afinar la medición de ozono residual y consumo de ozono, para ajustar la metodología propuesta y lograr así mejores resultados.

8 REFERENCIAS.

- Beltran, F. 2005.** Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems. Lewis Publishers.358 pp.
- Beutelspacher, S. 2005.** Diseño y construcción de un generador de ozono para aplicaciones de purificación de agua. Centro nacional de investigación y desarrollo tecnológico (México).120pp.
- Black & Veatch, 2010.** White's handbook of chlorination and alternative disinfectants. John Wiley & Sons. New Jersey (EEUU).1062 pp.
- Branson, J. 2008.** Fish Welfare. Blackwell Publishing Ltd., 300 pp.
- Buchan, K. 2005.** Measurement of dissolved ozone in sea water: A comparison of methods. Aquacultural Engineering 33 (2005). Disponible en science direct. (225–231)
- Chang, R. 2002.** Química. McGraw Hill.943pp.
- Degremont, 2007.** Water treatment Handbook.Lavoisier.1928 pp.
- EPA, 1999.** Folleto informativo de las aguas residuales “Desinfección con ozono”. United States Environmental Protection Agency (EEUU), 9pp.
- Fisher, D.J., Burton, D.T., Yonkos, L.T., Turley, S.D., Ziegler, G.P., 1999.** The relative acute toxicity of continuous and intermittent exposures of chlorine and bromine to aquatic organisms in the presence and absence of ammonia. Water Research 33, 760-768.
- Franson, M.A., 1989.** Iodometric method. In: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th ed. American Public Health Association, Washington, DC, pp. 4-48–4-51.
- Goncalves, A., 2009.** Ozone – an emerging technology for the seafood industry. Braz. Arch.Biol. Technol. vol.52 no.6 Curitiba. Disponible en scielo.br.
[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1516-89132009000600025&script=sci_arttext].
Revisado: 10 Octubre 2014.
- Gottschalk, C. 2000.** Ozonation of water and Waste Water. Wiley VCH, Weinheim (Federal Republic of Germany), 189 pp.
- Grguric, G., Trefry, J.H., Keaffaber, J.J., 1994.** Ozonation products of bromine and chlorine in seawater aquaria. Water Research. 28, 1087–1094.
- Gross.M, 2004.** Disinfection. Module text .University curriculum development for decentralized wastewater management.35 pp.

Haag, W.R., Hoigné, J., 1983. Ozonation of bromide-containing waters: Kinetics of formation of hypobromous acid and bromate. *Environmental Science and Technology* 17, 261-267.

Intesal, 2010. Medidas sanitarias de la industria del salmón de Chile, Agosto 2010. Intesal. [<http://www.intesal.cl/descargar2.asp?file=Medidas%20Sanitarias/Medidas%20Sanitarias%20y%20Anexos/MedidasSanitarias%20Agosto%202010.pdf&ruta=medidas>]. Revisado: 10 Octubre 2014.

Johnson, J.D, Overby, R., 1971. Bromine and bromamine disinfection chemistry. *Journal of the sanitary Engineering Division* 97,617-628.

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

Lekang, O.2007. Aquaculture Engineering, Blackwell Publishing, Oxford (UK), 340 pp.

Liltved, H., Vogelsang, C., Modahl, I., Dannevig, B.H., 2006. High resistance of fish pathogenic viruses to UV irradiation and ozonated seawater. *Aquacultural Engineering* 34, 72-82.

Mazzei Injectors. Technical bulletin N°1 "Suction capacity corrections for Mazzei injectors." [<http://www.ozonesolutions.com/files/product/Injectors/CorrectionFactorforPressureonInletBulletin.pdf>]. Revisado: 10 de diciembre de 2013.

Ozone solutions, 2007. Ozone application catalog: Food processing, the complete ozone product catalog, October 10, 15pp.

Ozone applications. Ozone effects on specific bacteria, viruses and molds. [www.ozoneapplications.com/info/ozone-bacteria-mold-virus.htm]. Revisado: 10 de Agosto 2014.

Ozonía, 2006. Operating instructions OZAT ozone generator Type CFS-14. 75 pp. [http://www.bayshoreworksmgp.com/pdfs/OU-1/100_RDR-Phase1A-Appendix%20F%20-%20GWT%20System%20Equipment%20Details/OZAT%20Ozone%20Generator%20CFS-14%20Manual%20Rev.0.pdf]. Revisado: 15 de septiembre 2014].

Ozonía, 2000. Operating instructions OZAT ozone generator Type CFS-1...3A. 83 pp. [<http://es.scribd.com/doc/122763113/ozoniacfs123#scribd>]. Revisado: 15 de Agosto 2014

Rivas, I. 2001. Tubos Venturi, dall y tobera. Comisión Nacional del agua (CNA, México). 27 pp.

Sander, R. 1999. Compilation of Henry's Law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry. Max-Planck Institute of chemistry (Germany). 107pp.

Schroder, J., 2010. Potential and limitations of ozone in marine recirculating aquaculture systems, Guidelines and thresholds for a safe application. Exposición para la obtención del título de doctor de la Universidad Christian Albrechts, Kiel, Alemania. 101pp.

Shechter, H., 1973. Spectrophotometric method for determination of ozone in aqueous solutions. *Water Research* 7, 729-739.

Stickney, R., 2000. Encyclopedia of aquaculture. A Wiley-Interscience Publication (EEUU), (1063 PP).

Summerfelt, S., 2003. Ozonation and UV Disinfection. 9th Annual Recirculating Aquaculture Systems Short Course. Presentación en power point. 62 diapositivas.

Tango, M.S., Gagnon, G.A., 2003. Impact of ozonation on water quality in marine recirculation systems. *Aquacult. Eng.* 29, 125–137.

Technobanoglous, 2003. Wastewater engineering: Treatment and reuse. Metcalf&Eddy Inc. McGraw Hill Companies (RPC). 1848pp.

Timmons, M., 2007. Recirculating Aquaculture. Cayuga Aqua Ventures (EEUU). 975pp.

Wajon, J.E., Morris, J.C., 1979. Bromination chemistry: Rates of formation of NH₂Br and some N-Bromamino acids. *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects* 3, pp.171-181. Ann arbor Science, Ann Arbor, MI.

Webster, A., 2000. Estadística aplicada a los negocios y a la economía. Tercera edición. Mc Graw Hill. 640 pp.

Wietz, R., 2009. Effect of seawater ozonation on biofilm development in aquaculture tanks, *systematic and applied microbiology* (32), 266-277.

9 ANEXOS

9.1 ANEXO I: Estadística descriptiva de las 87 observaciones para la determinación de diferencias significativas de la concentración de ozono residual entre bodegas.

Tabla 13: Estadística descriptiva de las mediciones de ozono residual por bodega.

Parámetro	Bodega Babor	Bodega Centro	Bodega Estribor	Producción Total de ozono residual
Media y Desv.est.	0,2552±0,0985	0,3448±0,1378	0,2103±0,1047	0,8103±0,1800
Error típico	0,0183	0,0256	0,0194	0,0334
Mediana	0,2	0,3	0,2	0,8
Moda	0,2	0,3	0,2	0,7
Varianza de la muestra	0,0097	0,0190	0,0110	0,0324
Curtosis	1,0658	-0,7213	1,1729	0,1553
Coefficiente de asimetría	1,0495	0,1595	0,1820	-0,6000
Mínimo	0,1	0,1	0	0,4
Máximo	0,5	0,6	0,5	1,1
Suma	7,4	10	6,1	23,5
Cuenta	29	29	29	29

Tabla 14: Análisis de varianza de las mediciones de ozono residual por bodega.

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
Bodega Babor	29	7,4	0,2552	0,0097
Bodega Central	29	10	0,3448	0,0190
Bodega Estribor	29	6,1	0,2103	0,0110

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad (P)	Valor crítico para F
Entre grupos	0,27195	2	0,13598	10,29	0,00010	3,11
Dentro de los grupos	1,11034	84	0,01322			
Total	1,38230	86				

9.2 ANEXO II: Detalle de los datos generados para la estimación de la vida media del ozono a través de la concentración de oxígeno disuelto en bodegas.

Tabla 15: Hora de medición, oxígeno disuelto (mg/l), Temperatura, Minutos transcurridos y diferencial de oxígeno correspondiente a la primera experiencia para la estimación de la vida media del ozono.

Observación	Hora medición	Oxígeno disuelto (mg/l)	Temperatura (°C)	Tiempo transcurrido (min)	Diferencial de oxígeno (mg/l)
1	17:35	8,7	15,8	0	0
2	17:37	8,6	15,8	2	-0,1
3	17:39	8,5	15,6	4	-0,1
4	17:41	8,4	15,4	6	-0,1
5	17:43	8,5	15,5	8	0,1
6	17:45	8,4	15,4	10	-0,1
7	17:47	8,5	15,4	12	0,1
8	17:49	8,6	15,6	14	0,1
9	17:51	8,8	15,6	16	0,2
10	17:53	9,0	15,6	18	0,2
11	17:55	9,4	15,6	20	0,4
12	17:57	10	15,7	22	0,6
13	17:59	10,8	15,7	24	0,8
	Diferencial	2,1		Total	2,1

Tabla 16: Hora de medición, oxígeno disuelto (mg/l), Temperatura, Minutos transcurridos y diferencial de oxígeno correspondiente a la segunda experiencia para la estimación de la vida media del ozono.

Observación	Hora medición	Oxígeno disuelto (mg/l)	Temperatura (°C)	Tiempo transcurrido (min)	Diferencial de oxígeno (mg/l)
1	17:38	8,6	15,7	0	0
2	17:40	8,6	15,4	2	0,0
3	17:42	8,5	15,4	4	-0,1
4	17:44	8,6	15	6	0,1
5	17:47	8,7	14,8	9	0,1
6	17:50	8,7	14,5	12	0,0
7	17:52	8,9	14,8	14	0,2
8	17:55	8,6	14,6	17	-0,3
9	17:58	8,5	15	20	-0,1
10	18:00	9	15,1	22	0,5
11	18:02	9,5	15,1	24	0,5
12	18:04	10,6	15,2	26	1,1
	Diferencial	2,0		Total	2,0

Tabla 17: Hora de medición, oxígeno disuelto (mg/l), Temperatura, tiempo transcurrido y diferencial de oxígeno correspondiente a la tercera experiencia para la estimación de la vida media del ozono.

Observación	Hora medición	Oxígeno disuelto (mg/l)	Temperatura (°C)	Tiempo transcurrido (min)	Diferencial de oxígeno (mg/l)
1	18:12	8,8	15,8	0	0
2	18:15	8,7	15,5	3	-0,1
3	18:17	8,6	15,7	5	-0,1
4	18:19	8,7	15,6	7	0,1
5	18:21	8,8	15,6	9	0,1
6	18:24	8,9	15,6	12	0,1
7	18:27	9	15,8	15	0,1
8	18:30	9	15,7	18	0,0
9	18:33	9,1	15,7	21	0,1
10	18:35	9,3	16,0	24	0,2
11	18:38	9,6	16,2	27	0,3
12	18:41	9,8	16,0	30	0,2
13	18:43	10	15,9	32	0,2
14	18:46	10,3	16,1	33	0,3
	Diferencial	1,5		Total	1,5

Tabla 18: Hora de medición, oxígeno disuelto (mg/l), Temperatura, Minutos transcurridos y diferencial de oxígeno correspondiente a la cuarta experiencia para la estimación de la vida media del ozono.

Observación	Hora medición	Oxígeno disuelto (mg/l)	Temperatura (°C)	Tiempo transcurrido (min)	Diferencial de oxígeno (mg/l)
1	18:15	8,70	15,90	0	0
2	18:17	8,8	15,9	2	0,10
3	18:20	8,7	16	5	-0,1
4	18:22	8,9	16,1	7	0,2
5	18:24	9	16	9	0,1
6	18:27	9,2	16,1	12	0,2
7	18:30	9,2	16	15	0,0
8	18:32	9,3	16,1	17	0,1
9	18:35	9,3	15,9	20	0,0
10	18:37	9,4	15,9	22	0,1
11	18:40	9,5	15,9	25	0,1
12	18:43	9,8	16	28	0,3
13	18:45	10,2	15,9	30	0,4
14	18:47	10,6	16	32	0,4
15	18:49	11,2	16,0	34	0,6
	Diferencial	2,5		Total	2,5

Tabla 19: Hora de medición, oxígeno disuelto (mg/l), Temperatura, Minutos transcurridos y diferencial de oxígeno correspondiente a la quinta experiencia para la estimación de la vida media del ozono.

Observación	Hora medición	Oxígeno disuelto (mg/l)	Temperatura (°C)	Tiempo transcurrido (min)	Diferencial de oxígeno (mg/l)
1	17:10	8,00	15,0	0	0
2	17:15	8	15	5	0,0
3	17:17	8	15,1	7	0,0
4	17:20	8,1	15,1	10	0,1
5	17:23	8,1	15,2	13	0,0
6	17:26	8,2	15,2	16	0,1
7	17:28	8,3	15,3	18	0,1
8	17:30	8,5	15,4	20	0,2
9	17:33	8,7	15,3	23	0,2
10	17:35	8,9	15,3	25	0,2
11	17:38	9,2	15,2	28	0,3
12	17:40	9,5	15,3	30	0,3
13	17:42	9,8	15,4	32	0,3
14	17:45	10,2	15,5	35	0,4
	Diferencial	2,2		Total	2,2

Tabla 20: Hora de medición, oxígeno disuelto (mg/l), Temperatura, Minutos transcurridos y diferencial de oxígeno correspondiente a la sexta experiencia para la estimación de la vida media del ozono.

Observación	Hora medición	Oxígeno disuelto (mg/l)	Temperatura (°C)	Tiempo transcurrido (min)	Diferencial de oxígeno (mg/l)
1	17:53	8,3	15,6	0	0
2	17:55	8,3	15,4	2	0,0
3	17:58	8,4	15,6	5	0,1
4	18:00	8,5	15,5	7	0,1
5	18:02	8,5	15,4	9	0,0
6	18:04	8,6	15,4	11	0,1
7	18:06	8,6	15,4	13	0,0
8	18:09	8,6	15,5	16	0,0
9	18:11	8,8	15,5	18	0,2
10	18:13	9,0	15,5	20	0,2
11	18:15	9,3	15,6	22	0,3
12	18:17	9,7	15,6	24	0,4
13	18:19	10,2	15,6	26	0,5
	Diferencial	1,9		Total	1,9

9.3 ANEXO III: Detalle de los datos generados para la estimación del consumo de ozono.

Tabla 21: Mediciones de ozono al inicio (Medición 1) y al finalizar la desinfección (Medición 2) y su diferencial (Consumo).

Observación	Medición 1 (mg/l)	Medición 2 (mg/l)	Consumo (mg/l)
1	0,5	0,2	0,3
2	0,4	0,2	0,2
3	0,7	0,1	0,6
4	0,7	0,3	0,4
5	0,3	0,3	0,0
6	0,9	0,3	0,6
7	0,6	0,2	0,4
8	0,5	0,3	0,2
9	0,4	0,2	0,2
10	0,4	0,2	0,2
11	0,6	0,3	0,3
12	1,0	0,3	0,7

Tabla 22: estadística descriptiva del consumo de ozono.

Parámetro	Medición 1	Medición 2	Consumo
Media	0,5833	0,2417	0,3417
Error típico	0,0613	0,0193	0,0596
Mediana	0,55	0,25	0,3
Moda	0,4	0,3	0,2
Desviación estándar	0,2125	0,0669	0,2065
Varianza de la muestra	0,0452	0,0045	0,0427
Curtosis	-0,1302	-0,1896	-0,5111
Coficiente de asimetría	0,7378	-0,7352	0,3652
Suma	7	2,9	4,1
Cuenta	12	12	12

9.4 ANEXO IV: Estadística descriptiva y análisis de varianza para la determinación de diferencias significativas de la concentración de ozono residual entre bodegas, posterior a las medidas correctivas.

Tabla 23: Estadística descriptiva correspondiente a las mediciones de ozono residual por bodega, posterior a las medidas correctivas establecidas.

Parámetro	<i>Bodega Babor</i>	Bodega Central	Bodega Estribor	Total
Media	0,25	0,27	0,31	0,83
Error típico	0,0269	0,0260	0,0314	0,0367
Mediana	0,25	0,25	0,3	0,85
Moda	0,2	0,2	0,3	0,9
Desviación estándar	0,0850	0,0823	0,0994	0,1160
Varianza de la muestra	0,0072	0,0068	0,0099	0,0134
Curtosis	0,1065	-1,0435	-0,1574	0,5120
Coficiente de asimetría	0,0000	0,6870	0,6101	-0,7270
Suma	2,5	2,7	3,1	8,3
Cuenta	10	10	10	10

Tabla 24: Análisis de varianza correspondiente a las mediciones de ozono residual por bodega, posterior a las medidas correctivas establecidas.

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
Bodega Babor	10	2,5	0,25	0,0072
Bodega Central	10	2,7	0,27	0,0068
Bodega Estribor	10	3,1	0,31	0,0099

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad (P)</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,0187	2,0000	0,0093	1,1721	0,3250	3,3541
Dentro de los grupos	0,2150	27,0000	0,0080			
Total	0,2337	29,0000				