

Este artículo describe la idoneidad del ozono para la protección de sistemas de agua purificada frente a la contaminación microbiológica. También se describe el proceso de generación electrolítica del ozono, así como algunas aplicaciones del ozono en la industria farmacéutica.

## Ozonización de sistemas de agua purificada

### El agua purificada requiere una buena protección

El uso de agua de consumo humano para la producción de agua purificada es obligatorio, de acuerdo con la FDA. Las etapas de pre-tratamiento y tratamiento para la obtención de agua purificada US son ampliamente conocidas y aceptadas. Para evitar la degradación de la calidad del agua purificada durante su almacenamiento y distribución pueden utilizarse diferentes métodos – ver Tabla A.

Los sistemas de desinfección pasivos requieren una intervención en el proceso de producción y, por consiguiente, interrumpen la fabricación de agua purificada. Posteriormente, los productos químicos tienen que ser eliminados del sistema antes de que la producción pueda reanudarse. Los efectos del proceso de desinfección también deben ser verificados mediante un mayor control así como ser observados cuidadosamente.

Los sistemas de desinfección activos se diseñan deliberadamente en el sistema de tratamiento del agua y pueden ser ejecutados como una acción de rutina. Su objetivo

es garantizar una reducción a largo plazo del crecimiento microbiano hasta bajos niveles aceptables.

Los sistemas de desinfección activos pueden contribuir considerablemente a evitar el temido biofilm en los circuitos de agua. El biofilm se define, en el sentido más general, como un cambio en la calidad de la superficie, es decir, la formación de una película biológica. Se originan por la acumulación (depósito y crecimiento) de bacterias, hongos y otros organismos. Este desarrollo no se limita al sistema de tratamiento del agua, sino que también puede ocurrir en el sistema de distribución, los depósitos de almacenamiento y los accesorios de conexión.

En los casos más graves, la desinfección con agentes químicos proporciona, por lo general, sólo un éxito parcial ya que los microorganismos en un biofilm son extremadamente resistentes a las concentraciones comúnmente utilizadas de sustancias químicas como el ácido peracético, hipoclorito, o peróxido de hidrógeno, principalmente porque éstos se aplican sólo durante un tiempo limitado. Por el contra-

rio, la experiencia ha demostrado que el uso regular del ozono produce resultados en la descomposición de las biocapas después de sólo unas pocas aplicaciones, y por consiguiente mejora sensiblemente la calidad microbiológica en un sistema de tratamiento de aguas. Por esta razón, el ozono es igualmente apto tanto para su utilización en nuevas instalaciones como para la sanitización de los sistemas de agua existentes y en uso.

### Los efectos del ozono

El ozono (O<sub>3</sub>) fue descubierto en 1840 por Christian Friedrich Schönbein como un subproducto del oxígeno (O<sub>2</sub>) que se generaba en el ánodo durante la electrólisis del ácido sulfúrico<sup>(1)</sup>. El ozono es una variedad alotrópica del oxígeno con tres átomos, y es, después de flúor, el segundo oxidante y desinfectante más potente que puede utilizarse técnicamente. Es un gas con un potencial de oxidación de 2,07 eV y es hasta 20 veces más eficaz que el cloro. Ha sido utilizado con éxito durante más de 100 años en el tratamiento del agua de consumo humano y de aguas industriales. El ozono es un gas que no perjudica al medio ambiente; puede ser generado en las cantidades necesarias cerca del punto de uso y se descompone rápidamente en oxígeno. En contraste con la mayoría de los otros oxidantes y desinfectantes, el ozono no genera subproductos tóxicos o no deseados.

La efectividad del ozono es consecuencia de su potente efecto oxidante sobre los productos químicos y los microorganismos - que es causada por el radical OH· - en el agua. El tiempo de contacto necesario para la eliminación de los microorganismos depende de su tipo y de la concentración del ozono. El ozono ataca directamente las superficies de los microorganismos y destruye

Sistemas de desinfección pasivos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Esterilización con vapor</li> <li>• Sanitización con agua caliente</li> <li>• Desinfección con sustancias químicas como:                             <ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</li> <li>➢ Hipoclorito sódico (NaOCl)</li> <li>➢ Ozono (O<sub>3</sub>) <sup>(*)</sup></li> <li>➢ Ácido peracético</li> </ul> </li> </ul>
Sistemas de desinfección activos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adición continua de productos químicos (como el cloro)</li> <li>• Almacenamiento y distribución en caliente o en frío.</li> <li>• Radiación ultravioleta</li> <li>• Filtración estéril</li> <li>• Ozonización <sup>(*)</sup></li> </ul>
<p><sup>(*)</sup> El Ozono actúa tanto como sistema activo (durante la producción) como pasivo (suministro y espera).</p>	

Tabla A. Métodos para evitar la degradación de la calidad del agua purificada durante su almacenamiento y distribución

Métodos	Inconvenientes
Desinfecciones periódicas con productos químicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevado coste de mano de obra</li> <li>• La producción debe ser interrumpida</li> <li>• Descomposición y limpieza de los productos químicos remanentes</li> <li>• Variaciones en la calidad del agua</li> </ul>
Esterilización con vapor	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto coste de instalación</li> <li>• La producción debe ser interrumpida</li> <li>• Se precisa vapor estéril</li> <li>• Variaciones en la calidad del agua</li> </ul>
Filtración estéril	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sin protección en la red de distribución</li> <li>• Riesgo de rotura</li> <li>• Se necesitan esterilizaciones periódicas y pruebas de integridad.</li> <li>• Alto coste operacional</li> </ul>
Radiación UV	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Eficaz sólo localmente (en el punto de irradiación)</li> <li>• Sin protección en la red de distribución</li> <li>• Se precisa una filtración estéril</li> </ul>
Almacenamiento en caliente	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto coste de instalación</li> <li>• Alto coste operacional</li> <li>• Generalmente es necesario un enfriamiento del agua en el momento de su utilización.</li> </ul>

Tabla B. Diferentes métodos de desinfección y esterilización e inconvenientes para el tratamiento del agua purificada.

sus paredes celulares. Las células pierden de esta forma su citoplasma y ya no pueden reactivarse ni reproducirse.

Una concentración muy baja de ozono, inferior a 0,02 mg/L es suficiente para la desinfección del agua ultrapura. Esto se

aplica especialmente cuando se utilizan modernos dispositivos de membranas y equipos EDI en los cuales se ha comprobado en la práctica su eficacia<sup>(2)</sup>.

El ozono es metaestable y se descompone en agua con una vida media de unos 20 minutos. Ya que la reinfeción de los sistemas de distribución de agua ultrapura puede ocurrir en cualquier momento y lugar, el desinfectante utilizado para combatir este tipo de contaminación debe distribuirse a través de todo el sistema así como también proporcionar una protección en la red de distribución.

En la Tabla B se enumeran diversos métodos de desinfección y esterilización utilizados para el tratamiento del agua purificada, conjuntamente con sus inconvenientes. En comparación con los desinfectantes convencionales, el ozono tiene la ventaja de que no sólo elimina los microorganismos, sino que también proporciona una protección segura y continua de los depósitos de almacenamiento y de los sistemas de distribución. Para esta aplicación especial en

SMARTCARGO

Extending your Business

Transporte internacional de carga general  
Agencia de aduanas



STOCK PHARMA

Chemical & Pharmaceutical Logistics

Almacenaje, Logística y Distribución de  
Productos Farmacéuticos, Químicos,  
Veterinarios y Cosméticos

AIRFARM GROUP

INTERNATIONAL FREIGHT FORWARDERS

C/ Montserrat Roig, 58 | Polígono Industrial Pedrosa  
08908 L'Hospitalet de Ll., Barcelona

www.airfarm.com  
+34 93.264.19.19



BARCELONA · MADRID · VALENCIA · BASILEA · BUDAPEST · MONTEVIDEO · SAO PAULO · DUBAI

# TRATAMIENTO DE AGUAS

estas áreas, el ozono se genera mucho mejor con la ayuda de un proceso electrolítico, que se describe a continuación.

## Generación electrolítica de Ozono en bucles de agua purificada

El ozono puede ser generado en ánodos con un elevado sobrepotencial electroquímico. Esto se puede conseguir con la ayuda de temperaturas muy bajas (valores de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  se mencionan en la literatura)<sup>(3)</sup> y/o mediante el uso de ánodos contruidos con materiales que no catalizan la formación de  $\text{O}_2$ . El dióxido de plomo ( $\text{PbO}_2$ ) es uno de los pocos materiales adecuados para electrodos, con un alto sobrepotencial de oxígeno, que puede ser empleado como ánodo para generar ozono a temperatura ambiente en presencia de unos electrolitos apropiados (tales como el ácido sulfúrico o soluciones tampón de fosfatos)<sup>(4)</sup>. Sin embargo, en estas soluciones electrolíticas la resistencia a la corrosión del  $\text{PbO}_2$  es insuficiente para su uso práctico. El tiempo de vida de los ánodos es demasiado corto y la fuga de plomo hacia el electrolito puede tener efectos desfavorables (contaminación, depósitos de plomo en el cátodo). En el pasado, las aplicaciones técnicas de generadores electroquímicos de ozono fracasaron principalmente debido a la poca estabilidad de los ánodos<sup>(5)</sup>. Además, la eficacia de estas células para la generación de ozono es considerablemente inferior a la de los generadores de ozono que operan basados en el principio de la descarga eléctrica silenciosa en aire o en oxígeno.

En 1985, Stucki y sus colaboradores demostraron que los ánodos de dióxido de plomo utilizados para la generación de ozono podían tener una alta resistencia a la corrosión y también podían conducir intensidades elevadas si se integraban en las células utilizando membranas conductoras de protones como electrolito trabajando con agua purificada. Este tipo de pila electroquímica actualmente se conoce como célula de membrana de intercambio de protones (PEM). Un rasgo característico de la célula PEM es la muy pequeña distancia (de 100 a 200  $\mu\text{m}$ ) que existe entre el ánodo y el cátodo. De esta forma es posible construir células con una baja resistencia eléctrica a través de las cuales puedan transmitirse intensidades elevadas. La muy reducida corrosión electroquímica de los electrodos en las células de este tipo ya se ha mencionado y este concepto fue un criterio importante para el éxito en la introducción de esta tecnología. A pesar de que están muy

cerca, los electrodos se hallan separados por una membrana de polímero estanco a los gases, lo que permite reacciones electroquímicas que generen o consuman gases. Las PEM fueron descritas por primera vez por General Electric al final de la década de 1950 y se patentaron como parte del desarrollo de un nuevo tipo de célula de combustible. La idea de esta patente fue la utilización de una membrana de plástico capaz de dejar pasar los iones como un electrolito sólido en una célula electroquímica. La tecnología PEM fue desarrollada originalmente para células de combustible de los generadores en los viajes espaciales y se utilizó en la nave espacial Gemini. Las células fueron equipadas con membranas catiónicas, pero la pobre estabilidad química de estas membranas dio lugar a una limitada vida útil de las células de combustible.

El desarrollo, en los Estados Unidos a comienzos de la década de los 70, de las membranas PEM perfluoradas resistentes a los productos químicos permitió el uso de estas membranas en diversas aplicaciones electroquímicas técnicamente importantes. El material de la membrana es un polímero con una estructura similar a la del politetrafluoroetileno (PTFE) y es tan resistente como el PTFE a los productos químicos. El polímero contiene grupos de ácido sulfónico, unidos mediante enlace covalente, los cuales, en presencia de agua, hacen que el polímero se hinche y permiten la libre circulación de los iones hidrogeno. Debido a esta propiedad, el polímero puede ser utilizado como un electrolito sólido. Estas membranas poliméricas actualmente se utilizan industrialmente en la electrólisis de cloruros alcalinos. Posteriormente, la tecnología PEM se ha desarrollado más ampliamente para diversas aplicaciones electrolíticas en células de combustible, especialmente para usos móviles.

## Tecnología de ozono con Membrana de Intercambio de Protones (PEM)

Las células PEM ofrecen varias ventajas para la generación de ozono electrolítico. En primer lugar, el material del ánodo utilizado actualmente es totalmente resistente a la corrosión si no existen aniones libres en el medio - en otras palabras, cuando se usa en agua purificada. Las células de ozono PEM han operado sin degradarse durante muchos años en sistemas de agua purificada tratando caudales de agua de uno a varios cientos de metros cúbicos por hora. En segundo lugar, las células PEM pueden funcionar con densidades de corriente muy

elevadas, lo que permite la construcción de unidades compactas con alto rendimiento.

Además, las células generan solamente oxígeno y ozono; no hay subproductos que puedan acumularse en el agua. Ya que el ozono es producido directamente a partir de agua pura o ultrapura, no debe considerarse como una "sustancia añadida" bajo el punto de vista de la directrices de la FDA. Esto también se aplica al  $\text{O}_2$  que se produce en la destrucción del ozono mediante radiación ultravioleta. Esta tecnología es por consiguiente adecuada para la producción de ozono en sistemas de agua purificada. Una ventaja adicional es que el ozono se produce directamente en el agua purificada, y esto simplifica considerablemente los dispositivos que habitualmente se precisan para su inyección.

## Construcción y principio de funcionamiento de una Célula de Ozono PEM

La membrana electrolito conductora de protones se halla en contacto directo con electrodos porosos en ambos lados. La porosidad asegura que cualquier gas generado en los electrodos pueda ser separado y que el agua pueda llegar a los electrodos (Figura 1)

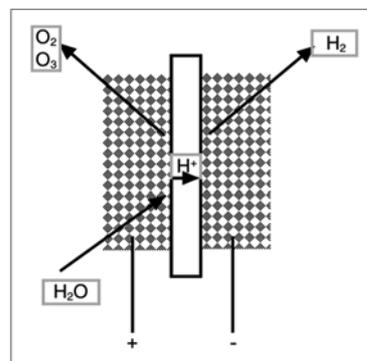
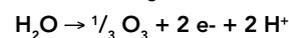
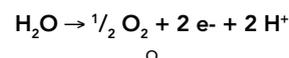
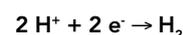


Figura 1. Los electrodos porosos aseguran que el agua puede llegar a la superficie activa y que los gases resultantes de la reacción se eliminen. La membrana electrolito conductora de protones y estanca a los gases, con un espesor alrededor de 100  $\mu\text{m}$ , separa el ánodo, donde el ozono se genera, del cátodo.

La tensión eléctrica aplicada a la célula hace que el agua se disocie en el ánodo:



Los electrones que se generan son eliminados a través de los electrodos. Los protones pasan a través de la membrana electrolito hacia el cátodo, donde se recombinan con los electrones suministrados a través del electrodo:



Las reacciones que forman ozono (con tres átomos) y oxígeno (con dos átomos) son reacciones competitivas. Su contribución relativa a la cantidad total de oxígeno liberado depende de diversos parámetros de funcionamiento así como de la estructura y composición de la frontera entre los electrodos y la membrana electrolito. A una temperatura de funcionamiento óptimo de alrededor de 30 °C, aproximadamente el 15 % del oxígeno total formado en el ánodo se suministra como ozono, y cerca del 85 % como oxígeno. Esto corresponde a una eficacia de la corriente del 15 %.

Para el funcionamiento de la célula con una densidad de corriente óptima, la tensión eléctrica en la célula debe ser alrededor de 3 a 4 V. Con una eficacia de la corriente del 15 %, la necesidad específica de energía es de 67 a 90 kWh por kilogramo de ozono. Este valor es mucho más elevado que la energía que se precisa en un gene-

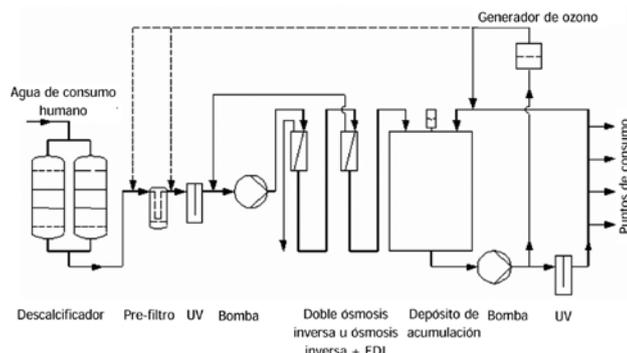


Figura 2. El diagrama de flujo muestra un sistema de tratamiento de agua, seguido de un depósito de almacenamiento y un sistema de distribución que están activamente sanitizados con la ayuda de un generador de ozono PEM.

rador de ozono que funcione basado en el principio de la descarga eléctrica silenciosa. Sin embargo, para las cantidades de ozono que habitualmente se necesitan en la tecnología del agua purificada, las cuales se hallan en el rango de 0,3 a 12 g/h, este mayor consumo de energía se compensa con creces por las ventajas comprobadas de la tecnología de células PEM.

### El ozono en aplicaciones industriales

La eficacia del proceso PEM en la reducción de la proliferación microbiana y en la protección de las contaminaciones externas, convierte al ozono en el desinfectante preferido para sistemas de agua purificada en aplicaciones farmacéuticas y biológicas. Otra ventaja es que no solamente destruye a los microorganismos, sino que también elimina los productos de endotoxinas del proceso de descomposición.

Puede ser utilizado igualmente tanto para la desinfección continua de las líneas de distribución como para procesos puntuales de desinfección, como los que son necesarios efectuar después de un mantenimiento o una reparación en el sistema. Mientras que las concentraciones de 15 a 20 partes por billón suelen ser suficientes para la desinfección continua, es necesaria una concentración de 50 a 60 ppb para una

**CHRIST AQUA Pharma & Biotech**  
Soluciones llaves en mano para la industria farmacéutica y biotech

CHRIST AQUA suministra soluciones completas para la generación y distribución de agua purificada, HPW, WFI y vapor puro en combinación con sistemas CIP/SIP y equipos para el tratamiento del agua de rechazo de proceso farmacéutico y bio-farmacéutico.

Solicite información en [info@christaqua.es](mailto:info@christaqua.es) o en 93 474 04 94

# TRATAMIENTO DE AGUAS

completa sanitización como ha sido comprobado por la experiencia general de los autores. Los generadores de ozono con una producción de 0,3 a 4 g/h están actualmente disponibles para satisfacer una amplia gama de capacidades de los sistemas. La célula PEM es un módulo compacto completamente automático, y se instala generalmente en un by-pass en el circuito de circulación del agua. El ozono generado por el proceso de electrólisis se disuelve directamente en el agua purificada que circula a través de este bypass (Figura 2).

## Diseño de un módulo de Ozono PEM

Además de su integración en el circuito de agua, el rendimiento de un módulo PEM depende también de su diseño, su regulación y su fuente de alimentación eléctrica. En todos los casos, el diseño de un generador de ozono electrolítico debe considerar los requisitos específicos de los productos farmacéuticos y biológicos. Entre otros conceptos, debe permitir el vaciado completo del agua, tiene que estar libre de oquedades y de zonas muertas, y las partes del alojamiento de la célula en contacto con el agua y las juntas de estanqueidad deben estar fabricadas con materiales adecuados. El alojamiento puede estar construido en acero inoxidable o fluoruro de polivinilideno (PVDF), los cuales son altamente resistentes a los efectos corrosivos de las altas concentraciones de ozono y cumplen con las regulaciones de la FDA. Ya que el ozono es un oxidante muy potente, la compatibilidad de los materiales utilizados en los sistemas de purificación de agua, en general debe ser analizada con detenimiento. Los citados materiales han demostrado su resistividad en más de 500 aplicaciones diseñadas y realizadas por los autores. Por otra parte, se utilizan en las plantas que se esterilizan con vapor o en depósitos de almacenamiento en caliente, en los cuales el medio es altamente corrosivo.

Un diseño compacto que permita un fácil acceso a todos los componentes y el cumplimiento de los requisitos de seguridad, tales como el aislamiento eléctrico de los terminales, simplifica la instalación y el mantenimiento.

La necesidad de eliminar el ozono antes del uso del agua purificada en la industria farmacéutica depende de la zona de aplicación. En las zonas sensibles, es en su mayoría destruido mediante radiación UV. En otros ámbitos, por ejemplo, cuando el



Figura 3. Los generadores de ozono, pueden instalarse fácilmente en sistemas existentes

agua se utiliza para procesos de lavado, la propia vida media del ozono se utiliza para su eliminación.

Un generador de ozono electrolítico tiene muchas ventajas de funcionamiento sobre los métodos convencionales como la descarga eléctrica silenciosa o la radiación ultravioleta con una longitud de onda ( $\lambda$ ) de 185 nanómetros ya que:

- no requiere suministro de alta tensión ya que opera a sólo 4 Vcc
- el ozono se produce directamente a partir del agua a tratar y no es necesario el suministro de un gas autorizado
- no se forman gases no deseados en el agua purificada
- la cantidad de ozono pueden controlarse fácilmente (de conformidad con ley de Faraday, la tasa de producción de ozono es directamente proporcional a la intensidad de la corriente que circula a través de la célula)
- se evita la contaminación externa
- puede ser operado sin medidas de seguridad adicionales (tales como el control del aire en la habitación)

Sin embargo, los detalles de diseño no sólo afectan a la conformidad FDA y al buen funcionamiento de los módulos; también son decisivos para la facilidad de mantenimiento, y por consiguiente son un importante factor en el cálculo de los costes. Los ánodos micro-esféricos con un recubrimiento especial en la superficie aseguran una larga vida útil de los módulos PEM. Las funciones de supervisión de parámetros tales como el caudal del agua, la temperatura, el voltaje e intensidad en la célula, el suministro eléctrico de emergencia para la célula y la protección contra cortocircuitos se hallan asimismo integradas. También hay una opción para el control externo con medición en continuo. De esta forma, las averías que se producen pueden ser detectadas y corregidas rápidamente, sin nece-

sidad de realizar búsquedas y pruebas que requieren un importante tiempo.

La fuente de alimentación de la célula PEM debe ser muy fiable, y al mismo tiempo, muy eficiente. Las unidades con fuentes conmutadas diseñadas para satisfacer los requisitos específicos que se necesitan son la mejor solución.

## Resumen

El ozono es una opción muy recomendable para la protección microbiana de sistemas de almacenamiento y distribución de agua purificada. Debido a sus efectos específicos, que se han descrito anteriormente, es innecesario el almacenamiento y la distribución en caliente del agua. Un sistema inteligente de control de procesos con bajas concentraciones de ozono garantiza una protección eficaz contra la contaminación microbiana; al mismo tiempo, los costes de explotación pueden reducirse considerablemente.

El ozono, por su facilidad de uso, también es cada vez más utilizado en sistemas de generación y distribución de agua para diálisis. En estos sistemas el ozono permite la realización de sanitizaciones diarias a muy bajo coste y de forma totalmente automática en periodos de inactividad de las salas de diálisis.

En instalaciones existentes, la utilización de ozono para la sanitización de anillos de distribución de agua ultrapura para sustituir los sistemas de sanitización por agua caliente es asimismo una interesante alternativa cuando la legalización (RD 2060/2008 de 12 de diciembre BOE n°31 5/2/2009) de tanques de agua purificada de esos sistemas no resulta posible por falta de documentación.

Los sistemas de sanitización por ozono pueden ser instalados en sistemas existentes sin grandes modificaciones por lo que resultan un "upgrade" ideal cuando se busca la reducción de costes y el aseguramiento de calidad microbiana (Figura 3). ◀

## Referencias:

1. C.F. Schönbein, Poggendorf Annalen 50, 616 (1840).
2. Dr. R. Werner, Lecture given at the symposium "Water Treatment for Pharmaceutical Purposes," 29./30. November 1983, Frankfurt a.M./Germany.
3. J.D. Seader, C.W. Tobias, Ind. Eng. Chem., 44, 9, 2207 (1952).
4. H.P. Fritz, J.C.G. Thanos, D.W. Wabner, Z. Naturforsch. 34b, 1617 (1979).
5. P.C. Foller, C.W. Tobias, J. Electrochem. Soc. 129, 3, 567 (1982).
6. S. Stucki, G. Theis, R. Kötz, H. Devantay, H.J. Christen, J. Electrochem. Soc. 132, 367 (1985).

# Experience the quintessence

El sistema Milli-Q® Integral pone en su mano agua purificada y ultrapura.

- El concepto POD (punto de suministro) dual ahorra espacio convenientemente.
- Reduce gastos de mantenimiento y de agua gracias a la exclusiva tecnología Elix®.

Más información [www.millipore.com/ultrapure](http://www.millipore.com/ultrapure)

