

TRATAMIENTOS CON OZONO



PLAGUICIDAS
Para el agricultor de hoy

Índice

1. INTRODUCCIÓN.	2
2. QUÉ ES EL OZONO. EQUIPOS INDUSTRIALES	3
Ficha descriptiva.....	3
Caracterización.....	4
Mecanismo de acción.....	5
Desinfección	7
Espectro de acción.....	8
El ozono como biocida seguro	9
3. VENTAJAS Y UTILIDADES	11
4. EL OZONO EN LA ELIMINACIÓN DE PLAGUICIDAS	14
5. DATOS TOXICOLÓGICOS	22

1. Introducción

Numerosas son las razones que aconsejan la implantación de un sistema de bioseguridad en centrales hortofrutícolas a fin de evitar la propagación de **microorganismos** en los productos. Las graves pérdidas originadas en caso contrario, aconsejan la **adopción de medidas preventivas** y de mantenimiento, así como una adecuada prescripción del biocida idóneo: no cualquier desinfectante desinfecta en cualquier condición y contra todo.

En el caso de la fruta la cuestión no es solamente la desinfección, sino también el asegurar la eliminación de residuos plaguicidas. Adoptando medidas preventivas y de mantenimiento, evitaremos tanto la presencia de microorganismos como de plaguicidas. Una adecuada **desinfección del agua** así como de los **sistemas de almacenamiento y distribución**, evita riesgos fitosanitarios por la presencia de patógenos presentes en el agua de uso general de la planta.

La tecnología del **ozono**, poderoso desinfectante apto para uso alimentario, **resuelve** eficazmente los problemas de contaminación microbiológica y química en los puntos problemáticos. El equipo de **Cosemar Ozono** lleva años dedicado al diseño, ejecución y supervisión de soluciones industriales, con el fin de obtener un producto final de calidad óptima



Riesgos

1. Contaminación biológica

Recepción de materia prima contaminada: incorporación al suelo, cinta y maquinaria de Enterobacterias, Coliformes, Shigellas, Flora esporulada, etc.

2. Contaminación química

Debida a plaguicidas procedentes de la materia prima, así como moléculas aromáticas que pueden interferir con los caracteres organolépticos del producto final.



Consecuencias

1. Acortamiento de la vida media del producto

Debido a la presencia de microorganismos responsables de la putrefacción que, desde la superficie del producto, descomponen los alimentos.

2. Toxiinfecciones alimentarias

Entre las consecuencias más graves de la contaminación química o biológica de los alimentos, se encuentran las toxiinfecciones alimentarias.

3. Devaluación de imagen de la marca

Además de los evidentes problemas humanos que acarrearán las toxiinfecciones alimentarias, una vez determinado el foco de la intoxicación, las consecuencias económicas y de imagen son irreparables.

2. Qué es el Ozono. Equipos industriales

El ozono es un potente desinfectante utilizado desde hace décadas en muy diversos campos, tanto en agua como en aire.

Los productos vegetales, por su bajo pH (3-5) y elevado contenido en azúcares, son especialmente sensibles al ataque fúngico.

La **eficacia del ozono** como biocida está de sobra probada, eliminando o impidiendo la multiplicación de los microorganismos responsables de la putrefacción que, habitualmente, descomponen los alimentos, por lo que su uso en la conservación de alimentos se viene recomendando, y está regulado, hace ya tiempo en Estados Unidos y Europa, tanto a temperatura ambiente como en cámaras frigoríficas.

Ficha descriptiva del ozono

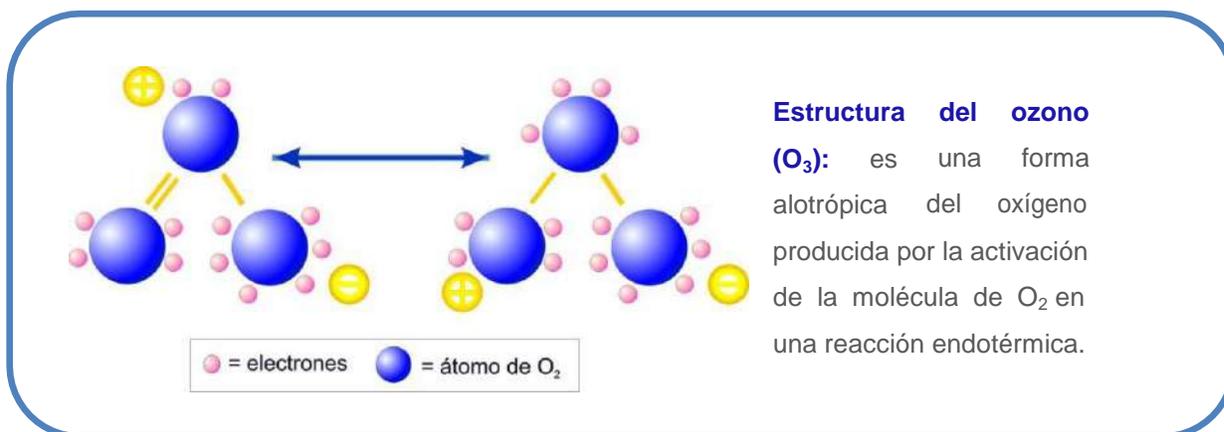
Identificación	
Nombre químico	ozono
Masa molecular relativa	48 g/L
Volumen molar	22,4 m ³ PTN/Kmol
Fórmula empírica	O ₃
Número de registro CAS	10028-15-6
Referencia EINECS	233-069-2
Densidad (gas)	2,144 g/L a 0°C
Densidad (líquido)	1,574 g/cm ³ a -183°C
Temperatura de condensación a 100kPa	-112°C
Temperatura de fusión	-196°C
Punto de ebullición	-110,5°C
Punto de fusión	-251,4°C
Temperatura crítica	-12°C
Presión crítica	54 atms.
Densidad relativa frente al aire	1,3 veces más pesado que el aire
Inestable y susceptible de explosionar fácilmente	Líquido -112°C Sólido -192°C
Equivalencia	1 ppm = 2 mg/m ³

Caracterización

El ozono es un compuesto formado por tres átomos de oxígeno, cuya función más conocida es la de protección frente a la peligrosa radiación ultravioleta del sol; pero también es un potente oxidante y desinfectante con gran variedad de utilidades. La más destacada es la desinfección de aguas.

Se trata de un gas azul pálido e inestable, que a temperatura ambiente se caracteriza por un olor picante, perceptible a menudo durante las tormentas eléctricas, así como en la proximidad de equipos eléctricos, según evidenció el filósofo holandés Van Marun en el año 1785. A una temperatura de -112°C condensa a un líquido azul intenso. En condiciones normales de presión y temperatura, el ozono es trece veces más soluble en agua que el oxígeno, pero debido a la mayor concentración de oxígeno en aire, éste se encuentra disuelto en el agua en mayor medida que el ozono.

La molécula presenta una estructura angular, con una longitud de enlace oxígeno-oxígeno de $1,28 \text{ \AA}$; se puede representar de la siguiente manera:



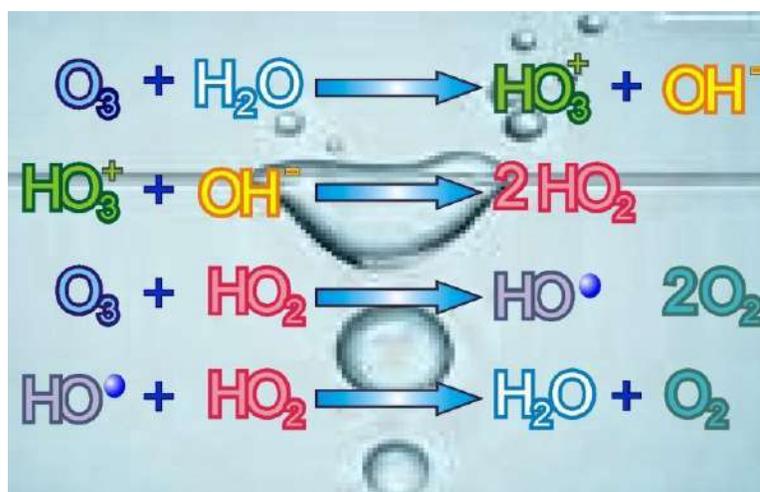
Debido a la inestabilidad del compuesto, en este tipo de aplicaciones, éste debe ser producido en el sitio de aplicación mediante unos generadores. El funcionamiento de estos aparatos es sencillo: pasan una corriente de oxígeno a través de dos electrodos. De esta manera, al aplicar un voltaje determinado, se provoca una corriente de electrones en el espacio delimitado por los electrodos, que es por el cual circula el gas. Estos electrones provocarán la disociación de las moléculas de oxígeno que posteriormente formarán el ozono.

Mecanismo de acción

Cuando este gas es inyectado en el **agua**, puede ejercer su poder oxidante mediante dos mecanismos de acción:

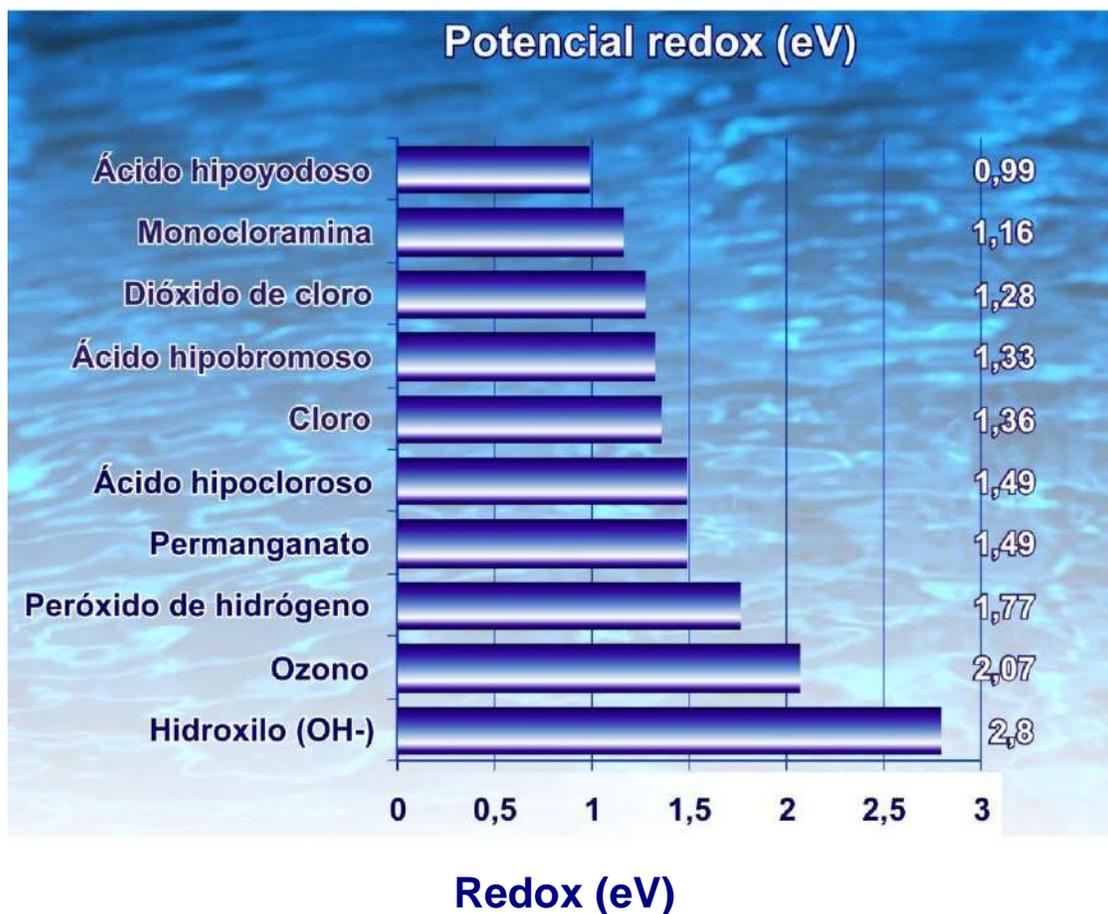
1. Oxidación directa de los compuestos mediante el ozono molecular.
2. Oxidación por radicales libres hidroxilo.

Los radicales libres hidroxilo, (OH^\bullet), se generan en el agua como a continuación se expone:



Los radicales libres así generados, constituyen uno de los más potentes oxidantes en agua, con un potencial de 2,80 V. No obstante, presentan el inconveniente de que su vida media es del orden de microsegundos, aunque la oxidación que llevan a cabo es mucho más rápida que la oxidación directa por moléculas de ozono.

De los oxidantes más utilizados en el tratamiento de aguas, los radicales libres de hidroxilo y el ozono tienen el potencial más alto, como se puede observar en la siguiente tabla:



Así, dependiendo de las condiciones del medio, puede predominar una u otra vía de oxidación:

- En condiciones de bajo pH, predomina la oxidación molecular.
- Bajo condiciones que favorecen la producción de radicales hidroxilos, como es el caso de un elevado pH, exposición a radiación ultra-violeta, o por adición de peróxido de hidrógeno, empieza a dominar la oxidación mediante hidroxilos. (EPA Guidance Manual, 1999).

2.4. Desinfección

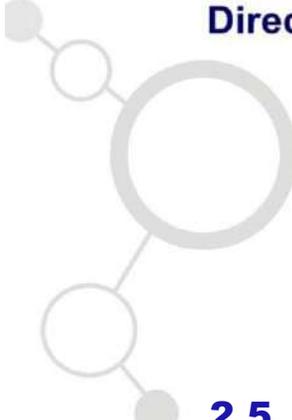
La desinfección tiene como objetivo la destrucción selectiva de bacterias y virus patógenos. De hecho, el producto desinfectante de más amplio uso es el cloro, que presenta graves desventajas no sólo en lo que al medio concierne, sino también en lo que respecta a cuestiones de salud pública. Así, si el agua a desinfectar con cloro o sus derivados contiene materias orgánicas o contaminantes químicos, se pueden originar compuestos tóxicos o que dan mal sabor:



Las cloraminas comunican al agua olores y están consideradas como posibles agentes cancerígenos; los clorofenoles confieren al agua olores y sabores medicamentosos; los trihalometanos (THM) empiezan a alcanzar niveles preocupantes en el agua de consumo y cada vez parece más plausible que posean efectos cancerígenos, al igual que los PCBs, de probado carácter cancerígeno.

Lo más seguro para la consecución de una desinfección óptima sin subproductos tóxicos, es el tratamiento con ozono, reconocido como desinfectante incluso en la potabilización de agua en los países más avanzados y comprometidos con el medio, entre ellos el nuestro, estando recogido su uso por el Ministerio de Sanidad y Consumo.

La base de la acción bactericida de cualquier agente suele ser la oxidación de componentes fundamentales para la supervivencia de los microorganismos. La capacidad de oxidar con mayor o menor facilidad dichas estructuras marca la diferencia, en cuanto a eficacia, de los distintos compuestos utilizados normalmente en la desinfección. Como hemos visto, el ozono es, dentro de los compuestos normalmente utilizados en desinfección, el que presenta una mayor capacidad oxidante, lo que quiere decir mayor eficiencia biocida.



2.5. Espectro de acción

Se puede decir que el ozono no tiene límites en el número y especies de microorganismos que puede eliminar, dado que actúa sobre estos a varios niveles.

La **oxidación directa de la pared celular** constituye su principal modo de acción. Esta oxidación provoca la rotura de dicha pared, propiciando así que los constituyentes celulares salgan al exterior de la célula. Asimismo, la producción de radicales hidroxilo como consecuencia de la desintegración del ozono en el agua, provoca un efecto similar al expuesto.

Los daños producidos sobre los microorganismos no se limitan a la oxidación de su pared: el ozono también causa daños a los constituyentes de los ácidos nucleicos (ADN y ARN), provocando la ruptura de enlaces carbono-nitrógeno, lo que da lugar a una **despolimerización**. Los microorganismos, por tanto, no son capaces de desarrollar inmunidad al ozono como hacen frente a otros compuestos.

El ozono es eficaz, pues, en la **eliminación de bacterias, virus, protozoos, nemátodos, hongos, agregados celulares, esporas y quistes** (Rice, 1984; Owens, 2000; Lezcano, 1999).

Por otra parte, **actúa a menor concentración y con menor tiempo de contacto** que otros desinfectantes como el cloro, dióxido de cloro y monocloramias.

Además el ozono, como indicábamos previamente, **oxida sustancias citoplasmáticas**, mientras que el cloro únicamente produce una destrucción de centros vitales de la célula, que en ocasiones no llega a ser efectiva por lo que los microorganismos logran recuperarse (Bitton, 1994).

2.6. El Ozono como biocida seguro

Por sus singulares características, el ozono cumpliría con gran parte de los ideales de un biocida como:

- Ser efectivo frente a un amplio rango de microorganismos.
- Tener un alto poder desinfectante, por lo que destruye los microorganismos de agua y aire
- Descomponerse fácilmente sin dejar sustancias peligrosas que puedan perjudicar la salud y el medio.
- No penetrar a través de los tejidos, por lo que no contamina el fruto.
- Actuar rápidamente y ser efectivo a bajas concentraciones en un amplio rango de pH.
- No causar deterioro de materiales.
- Tener un bajo coste, ser seguro y fácil de transportar, manejar y aplicar.
- Eliminación en lavado de vegetales de contaminación química por plaguicidas.
- Único sistema de desinfección en continuo.
- Alarga la vida útil de los productos al eliminar los microorganismos responsables de la putrefacción.
- Único biocida cuyo empleo no está prohibido en presencia de personas y alimentos.

Este sistema puede, además, utilizarse tanto como **tratamiento de choque** como en pequeñas concentraciones de **manera continua**. Un tratamiento continuo asegura no sólo la ausencia de microorganismos patógenos: también elimina aquellos microorganismos que forman parte de la película biológica que se forma en los conductos de aire y agua, y que se presenta como un reservorio de patógenos a eliminar si se quiere prevenir una constante re-contaminación de las instalaciones

3. Ventajas y utilidades

A la hora de asesorar sobre un tratamiento de desinfección de alimentos, se deben considerar los siguientes aspectos sobre el biocida a utilizar: amplia eficacia, cambios en la microflora, potencial para la introducción de otros elementos peligrosos, potencial de peligrosidad para los trabajadores, impacto sobre el medio ambiente, efectos sobre las propiedades y calidad de los productos y percepción por parte del consumidor del biocida.

Además de las ventajas que a lo largo del presente informe se han expuesto, y que responden a algunos de esos aspectos a considerar, queremos remarcar las que les pueden resultar a ustedes especialmente interesantes:

- **El O₃ es el biocida ideal para ser utilizado dentro de un programa APPCC**

Tanto en la descontaminación de alimentos como de utensilios y maquinarias. Con un adecuado diseño del tratamiento se puede evitar el deterioro y contaminación del alimento por parte de microorganismos, así como proteger contra cualquier foco de infección todos los productos que se manipulen, almacenen, envasen y transporten en las instalaciones tratadas, lo que redundaría en una mayor seguridad de los mismos. De esta manera se llegaría asimismo a la reducción de los costes ocasionados por la pérdida de productos contaminados.

- **Su uso está autorizado en presencia de personas y alimentos**

Así como en aire de cámaras frigoríficas (Norma española UNE 400-201-94, *recomendaciones de seguridad en generadores de ozono para tratamiento de aire*; Real Decreto 168/1985, de 6 de febrero, *por el que se aprueba la reglamentación técnico-sanitaria sobre condiciones generales de almacenamiento frigorífico de alimentos y productos alimentarios*; Real Decreto 140/2003, de 7 de Febrero, *por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano*; FDA -Administración Americana de Alimentos y Medicamentos-). Asimismo el ozono está incluido en la Directiva 98/8/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de febrero de 1998, *relativa a la comercialización de biocidas*.



Ofrece, de esta manera, con un lavado, la posibilidad de desinfectar en superficie el producto, alargando su vida útil y sin mermas de peso.

Además, con la instalación de un sistema eficaz de desinfección y desodorización de aire como el que Cosemar Ozono ofrece, se garantiza la existencia de un ambiente libre de microorganismos entre los que puede haber agentes patógenos de diversa naturaleza capaces de recontaminar el producto una vez lavado.

- **Prolonga la vida media de los productos en cámaras y almacenes**

La aplicación del ozono en el aire de cámaras, además de ayudar a garantizar la seguridad de los productos, constituye una importante **ventaja económica** al conseguir prolongar la vida media de estos: el ozono actúa en su superficie eliminando o impidiendo la multiplicación de los microorganismos responsables de la putrefacción que, habitualmente, descomponen los alimentos y cuya presencia se hace patente por la aparición de mohos que acaban fermentando el producto y cuyo crecimiento se ve, asimismo, inhibido por la presencia de ozono. Así por ejemplo, el ozono controla el crecimiento del Mildew azul, presente normalmente en los almacenamientos en frío al crecer a 0°C, y que comunica un sabor y olor característico a la fruta.

- **Evita las mermas de peso**

Otra ventaja añadida la constituye el hecho de que la **humedad relativa** óptima para la aplicación del ozono está entre el 90 y 95%, por lo que se pueden **controlar** efectivamente los **microorganismos** de superficie, evitando su crecimiento, **sin** que el producto **pierda peso**. También a este respecto, las mermas de peso son debidas a la pérdida de agua, consecuencia de la descomposición microbiana de los tejidos, tanto animales como vegetales. Al paralizar el desarrollo de los microbios, las **pérdidas** de peso pueden verse **disminuidas** hasta en un **75%**

- **Desodorización absoluta**

Además de los problemas más importantes, en el aspecto sanitario, de contaminación y conservación apropiada de los alimentos, otro de los grandes inconvenientes que se plantea en el mercado de la alimentación es el de los olores.

En almacenes de gran extensión, esta cuestión genera una dificultad añadida: la falta o desaprovechamiento de espacio debido a la mezcla de olores. Pues bien, el ozono actúa

sobre los agentes productores de olores, moléculas químicas con dobles enlaces, rompiendo su estructura por oxidación, con lo que se evita la indeseable mezcla de olores y sabores de productos diferentes.

Además, la ozonización continua de los cuartos frigoríficos puede ser efectuada en combinación con el sistema de enfriamiento central del aire, mediante la aplicación conjunta de unidades de enfriamiento separadas para cada área de almacenamiento, y generadores de ozono independientes del sistema.

El ozono
no camufla
el olor, lo
destruye

La acción desodorizante del ozono no es debida a un simple efecto de camuflaje del olor, sino que se trata de una verdadera **destrucción química** de éste, al descomponerse las moléculas que lo provocan.

El ozono se revela también como oxidante de otros productos químicos muy tóxicos, como es el caso del monóxido de carbono (CO), que convierte en dióxido de carbono (CO₂) no perjudicial para la salud, o el de los plaguicidas utilizados para controlar la aparición de insectos o roedores.

El ozono, en suma, por su gran poder oxidante, destruye toda clase de olores desagradables, teniendo su mayor acción frente a los olores de procedencia orgánica.

□ Sin residuos y con plazos de seguridad cortos

El ozono se descompone sin dejar rastro en los alimentos o el agua de elementos que puedan ser perjudiciales para la salud o el medio, además de no ceder ningún sabor al alimento.

Por otra parte, al ser su vida media tan corta por su alta reactividad, los plazos de seguridad para su aplicación sólo son necesarios en el caso de tratamientos con altas concentraciones del gas (tratamientos de choque), siendo del orden de media hora.

• No afecta las características organolépticas de los alimentos

El ozono no altera las características organolépticas de los alimentos tratados con él, ya que actúa únicamente en superficie, y en distintos estudios llevados a cabo por Universidades españolas, se ha demostrado que su uso no afecta a las características organolépticas de los alimentos (pescado y tomates).

4. El O₃ en la eliminación de plaguicidas

Como ya hemos expuesto, el uso de ozono en la desinfección de fruta destinada a consumo humano constituye una óptima solución en bioseguridad, cumpliendo con creces los requisitos de eficacia y de respeto con el medio.

El acierto de la utilización de productos respetuosos con el medio como el ozono, se debe a su peculiaridad de no generar subproductos.

El uso de este compuesto es especialmente útil en la destrucción de residuos plaguicidas no biodegradables, y muy eficaz y de rápida actuación contra todo tipo de microorganismos, incluyendo bacterias, hongos, levaduras y virus.

A continuación incluimos una serie de extractos de diversos estudios internacionales que reflejan la eficacia del uso de ozono en la destrucción de residuos plaguicidas en diversos contextos:

- Beltrán, F. J.; González, M.; Rivas, J.; Tierno, M.. **"Elimination pathways during water ozonation of volatile organochlorine compounds"** Toxicological & Environmental Chemistry 63.1 (1997). 29 Dec. 2008

ABSTRACT: Ozonation of trichloroethylene, TCE and 1,1,1 trichloroethane, TCA in water has been studied. The effect of gas flow rate, pH, ozone partial pressure and water nature has been investigated. These variables exert positive effects on the elimination rates. Gas flow rate effect is specially important in the case of TCA which, at 20 Lh⁻¹, is mainly transferred from the water to the air rather than being decomposed through ozonation. On the contrary, TCE is mainly oxidised through hydroxyl radicals. The rate constant of the TCE-ozone direct reaction was found to be 17.1 M⁻¹s⁻¹ which confirms that direct ozonation represents a rather poor contribution (in most cases between 2 to 5%) of the total TCE elimination rate. Therefore, ozonation of these compounds is basically an advanced oxidation process due to the participation of hydroxyl radicals. At high gas flow rates (20 Lh⁻¹) ozonation rates of VOC elimination were similar in ultrapure laboratory and surface waters used, except for the case of TCE that at 2.5 Lh⁻¹ gas flow rate, decomposes in ultrapure water faster than in surface water.

- Ikehata, Keisuke; El-Din, Mohamed Gamal. "**Aqueous Pesticide Degradation by Ozonation and Ozone-Based Advanced Oxidation Processes: A Review (Part I)**" Ozone: Science & Engineering 27.2 (2005). 29 Dec. 2008

ABSTRACT: Pesticide pollution of surface water and groundwater has been recognized as a major problem in many countries because of their persistence in aquatic environment and potential adverse health effects. Among various water and wastewater treatment options, ozonation and ozone-based advanced oxidation processes, such as ozone/hydrogen peroxide, ozone/ultraviolet irradiation, and ozone/hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation, are likely key technologies for degrading and detoxifying these pollutants in water and wastewater. In this paper, ozone-based treatment of four major groups of pesticides, namely carbamates, chlorophenoxy compounds, organochlorines, and organophosphates, are reviewed. Degree of pesticide degradation, reaction kinetics, identity and characteristics of degradation by-products and intermediates, and possible degradation pathways are covered and discussed.

- Ikehata, Keisuke; El-Din, Mohamed Gamal. "**Aqueous Pesticide Degradation by Ozonation and Ozone-Based Advanced Oxidation Processes: A Review (Part II)**" Ozone: Science & Engineering 27.3 (2005). 29 Dec. 2008

ABSTRACT: Pesticides are known to be persistent in surface water and groundwater supplies and as a result, their existence in these water sources has been recognized as a major problem in many countries. The occurrence of these persistent pesticides in water bodies can also cause potential adverse public and environmental health effects. Among many water and wastewater treatment options, ozonation and ozone-based advanced oxidation processes, such as ozone/hydrogen peroxide, ozone/ultraviolet irradiation, and ozone/hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation, possess a high potential for degrading and detoxifying these pollutants in water and wastewater. In this paper, ozone based treatment of four major groups of pesticides, namely aniline-based compounds, pyridines and pyrimidines, triazines, and substituted ureas, as well as that of several miscellaneous pesticides are reviewed. Degree of pesticide degradation, reaction kinetics, identity and characteristics of degradation by-products, and possible degradation pathways are covered and discussed.

- Ikehata, Keisuke; Naghashkar, Naeimeh Jodeiri; El-Din, Mohamed Gamal. **"Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review"** Ozone: Science & Engineering 28.6 (2006). 29 Dec. 2008

ABSTRACT: A vast number of pharmaceuticals have been detected in surface water and drinking water around the world, which indicates their ineffective removal from water and wastewater using conventional treatment technologies. Concerns have been raised over the potential adverse effects of pharmaceuticals on public health and aquatic environment. Among the different treatment options, ozonation and advanced oxidation processes are likely promising for efficient degradation of pharmaceuticals in water and wastewater. Recent progress of advanced oxidation of aqueous pharmaceuticals is reviewed in this paper. The pharmaceuticals and non-therapeutic medical agent of interest include antibiotics, anticonvulsants, antipyretics, beta-blockers, cytostatic drugs, H₂ antagonists, estrogenic hormone and contraceptives, blood lipid regulators, and X-ray contrast media.

- Mezzanotte, Valeria; Canziani, Roberto; Sardi, Elisabetta; Spada, Lorenzo. **"Removal of Pesticides by a Combined Ozonation/Attached Biomass Process Sequence"** Ozone: Science & Engineering 27.4 (2005). 29 Dec. 2008

ABSTRACT: Different combinations of ozonation and biological treatments were tested on an industrial effluent containing high pesticide concentrations. Ozonation was performed in 450 L columns at 1.5 h HRT each. Biological treatment was carried out in a submerged filter (BIOFOR). Ozone was effective in removing herbicides but dosages up to 1000 mg L⁻¹ were needed. The improved biodegradability of the organic compounds after pre-ozonation was demonstrated by Oxygen Uptake Rates (OUR) tests and by the efficiency of biological treatment towards COD, and pesticides. The Italian discharge limit of 50 ppb total pesticides was achieved by combining pre-ozonation, biological treatment, and post-ozonation.

- Jasim, Saad Y.; Irabelli, Antonette; Yang, Paul; Ahmed, Shamima; Schweitzer, L.. **"Presence of Pharmaceuticals and Pesticides in Detroit River Water and the Effect of Ozone on Removal"** Ozone: Science & Engineering 28.6 (2006). 29 Dec. 2008

ABSTRACT: Reports by different scientific groups indicate concern about traces of drugs that could make their way into tap water. Studies indicate that activated carbon and ozone are promising treatment methods to remove traces of pharmaceuticals and

pesticides. The Windsor Utilities Commission (WUC), Windsor, Ontario, Canada, evaluated the occurrence of pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals in its raw water supply, and the effectiveness of ozone in removing these compounds. The analysis indicated that trace levels of compounds such as carbamazepine, caffeine, cotinine, and atrazine were detected in raw water and that treatment with ozone resulted in a greater removal versus conventional treatment.

- Ikehata, Keisuke; El-Din, Mohamed Gamal; Snyder, Shane A.. **"Ozonation and Advanced Oxidation Treatment of Emerging Organic Pollutants in Water and Wastewater"** Ozone: Science & Engineering 30.1 (2008). 29 Dec. 2008

ABSTRACT: A vast number of persistent organic pollutants have been found in wastewater effluent, surface water, and drinking water around the world. This indicates their ineffective removal from water and wastewater using conventional treatment technologies. In addition to classical persistent organics such as organochlorine insecticides, solvents, and polychlorinated biphenyls, a growing number of emerging pollutants of both synthetic and natural origins have been identified as major environmental pollutants in recent years. A variety of advanced and conventional treatment options have been suggested for the removal and/or destruction of these persistent organics in water and wastewater, such as chemical oxidation, activated carbon adsorption, and membrane filtration. Of these options, chemical oxidation using ozone, alone or in combination with additional physical/chemical agents (i.e., advanced oxidation), has been proved a highly effective treatment process for a wide spectrum of emerging aqueous organic pollutants, including pesticides, pharmaceuticals, personal care products, surfactants, microbial toxins, and natural fatty acids. In this paper, we discuss the emerging organic pollutants of concern in the aquatic environment and focus on the issues associated with their removal using ozonation and advanced oxidation processes.

- Reynolds, G.; Graham, N.; Perry, R.; Rice, R. G.. **"Aqueous Ozonation of Pesticides: A Review"** Ozone: Science & Engineering 11.4 (1989). 29 Dec. 2008

ABSTRACT: The ozonation reactions of pesticides in aqueous solution have been reviewed. Degree of reaction and reaction product identity are included. Compounds are classified into five groups: chlorinated hydrocarbons, organophosphorus compounds, phenoxyalkyl acid derivatives, organonitrogen compounds, and phenolic compounds. Experimental conditions for each study are summarized. Much work has been carried

out under conditions atypical of those encountered at drinking water treatment plants. Thus, the findings of the papers reviewed cannot be applied directly to potable water treatment.

- Contreras, Sandra; Piatkowska, Justyna; Rodríguez, Miguel; Sans, Carme; Esplugas, Santiago. **"Biodegradability Improvement of Aqueous 2,4-Dichlorophenol And Nitrobenzene Solutions By Means of Single Ozonation"** Ozone: Science & Engineering 27.5 (2005). 29 Dec. 2008

ABSTRACT: The possibility of the integration of ozonation and biological processes as an economical way to treat biorecalcitrant organic compounds such as nitrobenzene and 2,4-dichlorophenol was investigated. In the pre-treatment step, stoichiometric coefficients and pseudo first-order kinetic constants were obtained. Biodegradability was monitored throughout the ozonation step, in order to evaluate the optimum ozone doses. The low TOC reduction after these ozone doses allowed much of the organic carbon to be removed in the biological stage. In the case of 2,4-dichlorophenol, the biodegradability improvement was checked in an aerobic bioreactor. By means of the combined ozonation-biological oxidation, up to 80% of the initial organic content was removed. Results presented in this study show the feasibility of using the combination of ozone and conventional biological treatments to treat wastewaters containing these pollutants.

- Munter, R.; Trapido, M.; Veressinina, Y.; Goi, A.. **"Cost Effectiveness of Ozonation and AOPs for Aromatic Compound Removal from Water: A Preliminary Study"** Ozone: Science & Engineering 28.5 (2006). 29 Dec. 2008

ABSTRACT: The capital and operating costs for several aromatic compounds (phenanthrene, 2,4-dimethylphenol, 2,4,6-trichlorophenol, nitrobenzene) removal from polluted groundwater using ozonation and advanced oxidation have been estimated on the basis of the laboratory experiments in semibatch conditions. The pollutants initial concentration was in the range of 0.01–1.0 mM. In the calculations the polluted groundwater flow rate was taken 40 m³/h with the initial pH = 7.0. It is shown that polluted groundwater purification from the aromatic pollutants with the initial concentration in the range of 0.01–1.0 mM using ozonation and advanced oxidation is economically feasible.

- Kim, Kyoung Suk; Oh, Byung Soo; Kang, Joon Wun; Chung, Deuk Mo; Cho, Woo Hyeun; Choi, Yon Kyu. **"Effect of Ozone and GAC Process for the Treatment of Micropollutants and DBPs Control in Drinking Water: Pilot Scale Evaluation"** Ozone: Science & Engineering 27.1 (2005). 29 Dec. 2008

ABSTRACT: To improve the quality of water supplied to the City of Seoul in Korea, a pilot-scale evaluation of how the conventional treatment process could be upgraded was conducted. Three candidate processes were evaluated and compared: a conventional process (consisting of coagulation, sedimentation, and rapid sand filtration) plus GAC (Train A); a conventional process plus ozone and GAC (Train B); and a process consisting of coagulation, sedimentation, intermediate ozone, sand filtration, and GAC (Train C). Treatment efficiency of the unit process and overall treatment trains were evaluated using several parameters such as turbidity, dissolved organic carbon (DOC), UV absorbance at 254 nm (UV254), specific ultraviolet absorbance (SUVA), micropollutants (pesticides, benzenes, and phenols), disinfection by-products (trihalomethanes (THMs), haloacetic acids (HAAs) and aldehydes), and total organic halogen (TOX). Results showed that ozone and/or GAC was effective for removing micropollutants and controlling chlorinated by-products such as THMs and HAAs. However, any synergistic effect of ozonation (adsorption and biodegradation) on GAC was observed due to the low concentration of aldehydes in raw and process water.

- Snyder, Shane A.; Wert, Eric C.; Rexing, David J.; Zegers, Ronald E.; Drury, Douglas D.. **"Ozone Oxidation of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals in Surface Water and Wastewater"** Ozone: Science & Engineering 28.6 (2006). 29 Dec. 2008

ABSTRACT: The oxidative removal of a diverse group of trace organic contaminants from surface water and wastewater was evaluated using ozone (O₃) and O₃ combined with hydrogen peroxide (O₃/H₂O₂). Target compounds included estrogenic and androgenic steroids, pharmaceuticals, pesticides, and industrial chemicals. Bench- and pilot- scale experiments were conducted with surface water spiked with the target compounds and wastewater effluent containing ambient concentrations of target compounds. Full-scale water treatment plants were sampled before and after ozonation to determine if bench- and pilot-scale results accurately predict full-scale removal. In both drinking water and wastewater experiments, the majority of target compounds were removed by greater than 90% at O₃ exposures commonly used for disinfection. Atrazine, iopromide, meprobamate, and tris-chloroethylphosphate (TCEP) were the most

recalcitrant compounds to oxidize using O₃, with removals generally less than 50%. The addition of H₂O₂ for advanced oxidation was of little benefit for contaminant removal as compared to O₃ alone. O₃/H₂O₂ provided a marginal increase in the removal of dilantin, diazepam, DEET, iopromide, and meprobamate, while decreasing the removal efficacy of pentoxifylline, caffeine, testosterone, progesterone, and androstenedione. In wastewater experiments, O₃ and O₃/H₂O₂ were shown to remove in vitro estrogenicity. Collectively, these data provide evidence that O₃ is a highly effective oxidant for removing the majority of trace organic contaminants from water.

- Lambert, Steven D.; Graham, Nigel J. D.; Croll, Brian T.. **"Degradation Of Selected Herbicides In A Lowland Surface Water By Ozone And Ozone-Hydrogen Peroxide"** Ozone: Science & Engineering 18.3 (1996). 29 Dec. 2008

ABSTRACT: The efficiency of ozone, and ozone in combination with hydrogen peroxide, for the degradation of five herbicides: Atrazine, Benazolin, Bentazone, Imazapyr and Triclopyr, under controlled laboratory conditions was investigated. Experiments were conducted at pH 7.5 in a bubble contactor column with a raw lowland surface water spiked with initial active ingredient concentrations of 2 µg/L. Mean consumed ozone doses were approximately 1, 2 and 3 mg O₃/L. Hydrogen peroxide was added simultaneously to the application of ozone in a series of six mass ratios, between 0.0 and 1.0, with each of the consumed ozone doses. The results demonstrated a greater but varying removal of all herbicides achieved with increasing consumed ozone and applied hydrogen peroxide doses.

- Xiong, Feng; Graham, Nigel J. D.. **"Rate Constants for Herbicide Degradation by Ozone"** Ozone: Science & Engineering 14.4 (1992). 29 Dec. 2008

ABSTRACT: Rate constants for the degradation of five herbicides (Mecoprop, MCPA, 2,4-D, Simazine and Atrazine) by ozone were determined in the laboratory under controlled conditions at both acidic and neutral pH using a competition kinetic method. The order of herbicide degradation rate was found to be as follows: Mecoprop > MCPA > 2,4-D > Simazine > Atrazine, both at pH 2 and pH 7.5. The half-life times for herbicide removal at pH 7.5 and in the presence of bicarbonate ions are, respectively, 25.9; 27.5; 39.5; 66.6 and 94.2 minutes for Mecoprop, MCPA, 2,4-D, Simazine and Atrazine at a dissolved ozone concentration of 10 µM. The kinetics of ozone consumption for the three phenoxyalkyl acid derivatives were investigated at pH 2. The study has demonstrated

that at neutral pH the initial concentration ratio of two herbicides in solution together did not affect their relative degradation rate.

- Ning, Bo; Graham, Nigel; Zhang, Yanping; Nakonechny, Maureen; El-Din, Mohamed Gamal. "**Degradation of Endocrine Disrupting Chemicals by Ozone/AOPs**" *Ozone: Science & Engineering* 29.3 (2007). 29 Dec. 2008

ABSTRACT: The presence of endocrine-disrupting compounds (EDCs) in the aqueous environment is of increasing concern due to their adverse impact on aquatic life, and potential risk to human health. Among the EDCs of concern are steroidal estrogenic hormones such as estrone (E1), 17 β -estradiol (E2), estriol (E3), and 17 α -ethinylestradiol (EE2), which have a high environmental prevalence and strong estrogenic activity. In addition, the extensive use of alkylphenol ethoxylates (AP_nEOs), bisphenol A (BPA) and phthalate compounds have resulted in an environmental presence at significant concentrations, although they appear to have a lower estrogenic activity than the steroidal hormones. As water and wastewaters are some of the primary routes of exposure to EDCs, it is important to determine at what levels EDCs are found in these media and how these levels may be reduced. Hence, it is necessary to understand the fate of EDCs in conventional water and wastewater treatment plants, as well as the efficacy of more specialized treatment methods, such as adsorption and oxidation. This paper is a summary of the latest information on the degradation of prominent EDCs by ozone and ozone-based advanced oxidation processes (AOPs). From this review, it is clear that ozone and AOPs are effective in degrading these EDCs, with the possible exception of phthalates, which are relatively stable to ozone oxidation. Knowledge of the formation of reaction products from the treatment by ozone and AOPs is relatively poor at present, and particularly for the non-steroid compounds.

5. Datos toxicológicos

En cuanto a su ficha toxicológica, el ozono está clasificado únicamente como AGENTE IRRITANTE X_i en aire, no estando clasificado como carcinogénico.

Esta clasificación como agente irritante se refiere **exclusivamente a sus concentraciones en aire**, es decir, a los problemas derivados de su inhalación, que dependen de la concentración a la cual las personas están expuestas, así como del tiempo de dicha exposición.

La normativa emitida por la OMS recomienda una concentración máxima de ozono en aire, para el público en general, de 0,05 ppm (0,1 mg/m³).

Datos de toxicidad por inhalación

-
- TLV: 0,1 ppm
 - Recomendaciones de seguridad de la norma UNE 400-201-94: <100 µg/m³
 - Los Valores Límite Ambientales (VLA) (año 2000), establecen para el ozono límites de exposición en función de la actividad realizada, siendo el valor más restrictivo 0,05 ppm (exposiciones de 8 horas) y 0,2 ppm para periodos inferiores a 2 horas. La EPA establece un estándar de 0,12 ppm para 1 hora de exposición y la OMS propone un valor de referencia de 120 µg/m³ ó 0,06 ppm para un periodo máximo de 8 horas
-

Por otra parte, salvo que se almacene líquido a altas presiones, el ozono es generado *in situ*, no pudiendo existir escapes superiores a la producción programada en los generadores, ya que estos únicamente producen el gas, no lo acumulan. Los valores para producir efectos agudos letales son muy altos, de 15 ppm, concentraciones prácticamente inalcanzables en tratamientos convencionales.

Disuelto **en agua, el ozono resulta completamente inocuo**, dado que su acción sobre la materia orgánica provoca su rápida descomposición. De hecho, **el ozono se encuentra autorizado como coadyuvante en el tratamiento de aguas potables** según la resolución de 23 de Abril de 1984 del Ministerio de Sanidad y Consumo (BOE Núm. 111 de 9 de Mayo del

mismo año), estando asimismo reconocido como desinfectante en la potabilización de aguas por la norma UNE-EN 1278:1999.

En palabras textuales de la norma española:

El ozono se auto-descompone en el agua. Por tanto, a las dosis habitualmente aplicadas, no se requiere generalmente ningún proceso de eliminación. [...]

Asimismo, el real decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, incluye el ozono como *sustancia para el tratamiento del agua*, ya que cumple con la norma UNE-EN correspondiente y en vigencia (incluida en el Anexo II del RD, *normas UNE-EN de sustancias utilizadas en el tratamiento del agua de consumo humano*: UNE-EN 1278:1999- Ozono).

En el *Codex Alimentarius*, el ozono viene definido por tener un uso funcional en alimentos como agente antimicrobiano y desinfectante, tanto del agua destinada a consumo directo, del hielo, o de sustancias de consumo indirecto, como es el caso del agua utilizada en el tratamiento o presentación del pescado, productos agrícolas y otros alimentos perecederos.

María del Mar Pérez Calvo
Dr. en CC. Biológicas
Director Técnico de Cosemar Ozono