



Medida óptica de la concentración de oxígeno en el agua

La optimización de la transferencia de oxígeno es un elemento importante de las estrategias de control y regulación en las depuradoras de aguas residuales municipales e industriales.

En 2003, HACH LANGE se convirtió en el primer fabricante de instrumentos que introdujo en el mercado el método de medida →LDO (**L**uminescent **D**issolved **O**xygen) para la determinación de →oxígeno disuelto en el agua. La tecnología LDO se basa en la luz azul pulsada, que conlleva ventajas tales como gran precisión, larga vida útil y gastos de mantenimiento mínimos. Desde su lanzamiento, las ventajas de este método le han permitido desbancar a los métodos electroquímicos convencionales. Este informe describe los antecedentes técnicos y la experiencia práctica de miles de usuarios satisfechos en todo el mundo.

Autor: Dr. Michael Häck
Especialista en aplicaciones para
aguas residuales y tecnología de
medida de proceso
HACH LANGE, Düsseldorf



Principio operativo del sensor LDO

El oxígeno es un parámetro de control importante para las E.D.A.R.

Los sensores electroquímicos se tienen que calibrar, limpiar y someter a mantenimiento periódicamente para impedir que se produzcan derivas.

El método de medida óptico LDO elimina los problemas de los sensores electroquímicos.

El robusto sensor LDO requiere poco mantenimiento y es fiable.

El análisis de oxígeno en las depuradoras

Para el control y la regulación de la degradación del carbono, la nitrificación y la desnitrificación es indispensable conocer la concentración de oxígeno en el tanque de aireación. Para los operarios de una depuradora, por lo tanto, la cuestión no es si puede medirse de forma continua la concentración de oxígeno en el fango activado, sino cómo.

Un aspecto característico de los métodos electroquímicos de medida de oxígeno es la degradación inexorable del ánodo y el consumo del electrolito durante el uso. Ambos procesos producen inevitablemente la deriva de los valores medidos, con lo que se obtienen resultados bajos. Estos efectos sólo pueden mantenerse dentro de determinados límites mediante calibraciones y cambios de electrolito regulares.

En 2003 se desarrolló y lanzó al mercado un innovador sensor de oxígeno: el LDO de HACH LANGE. Está basado en la luminiscencia de un luminóforo y mide la concentración de oxígeno mediante una medida puramente física del tiempo. Como la medida de tiempo no tiene deriva, el usuario no necesita calibrar el sensor; de este modo se han

salvado las principales desventajas de las celdas de medida electroquímicas. La característica más importante del método de medida óptico es que pueden obtenerse valores medidos estables y precisos durante largos periodos de tiempo sin calibraciones. Y los requisitos de mantenimiento para asegurar unas medidas de oxígeno precisas también han sufrido una reducción importante.

Método de medida óptico

El método óptico para la medida de oxígeno disuelto elimina las desventajas relativas al método que presentan los métodos de medida electroquímicos tradicionales. El principio LDO está basado en el fenómeno físico de la luminiscencia, que se define como la propiedad de algunos materiales (luminóforos) de emitir luz cuando son excitados por un estímulo diferente del calor; en el caso del principio LDO, el estímulo es la luz. Si se escoge una combinación adecuada de luminóforo y longitud de onda de la luz de excitación, tanto la intensidad de la luminiscencia como el tiempo que ésta tarda en desvanecerse dependerán de la concentración de oxígeno que rodea el material.

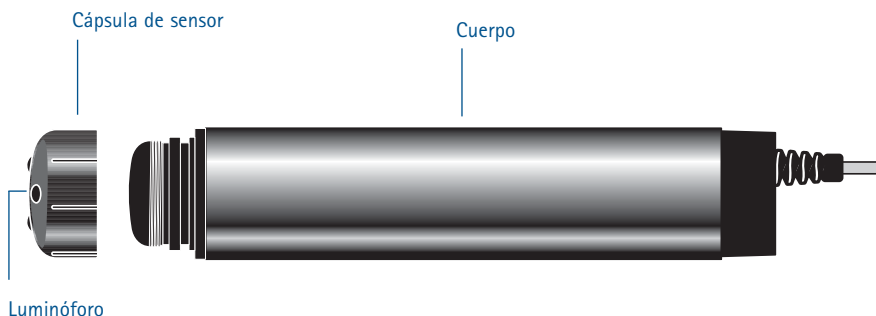


Fig. 1: Sonda LDO con cápsula de sensor

El sensor LDO de HACH LANGE consta de dos componentes (Fig. 1):

La cápsula, con el recubrimiento de luminóforo sobre un material portador transparente, y el cuerpo, con un LED azul que emite la luz que activa la luminiscencia, un LED rojo que sirve de elemento de referencia, un fotodiodo y una unidad de evaluación electrónica.

En funcionamiento, la cápsula se enrosca sobre el cuerpo del sensor y se sumerge en el agua. Las moléculas de oxígeno de la muestra de análisis están por lo tanto en contacto directo con el luminóforo.

Para llevar a cabo una medición, el LED de excitación transmite luz azul pulsada. La luz azul de alta energía permite realizar medidas de gran precisión. El pulso luminoso (50 mseg.) incide, a través del material portador transparente, en el luminóforo, al que transfiere parte de su energía radiante. Esto hace que algunos de los electrones del luminóforo salten de su nivel energético básico a un nivel superior. En un intervalo de microsegundos esos electrones retroceden a su nivel original pasando por varios niveles intermedios, y la diferencia de energía se emite en forma de luz roja (Fig. 2).

Cuando las moléculas de oxígeno

están en contacto con el luminóforo, se producen dos efectos:

Por una parte, las moléculas de oxígeno son capaces de absorber la energía de los electrones del nivel superior y facilitar su regreso al nivel energético básico sin emitir luz. Cuanto mayor sea la concentración de oxígeno, mayor será la reducción de la intensidad de la luz roja emitida.

Por otro lado, las moléculas de oxígeno también provocan “choques” en el luminóforo, lo que hace que los electrones abandonen el nivel energético superior con mayor rapidez, reduciéndose por lo tanto la duración de la luz roja emitida.

A ambos fenómenos se les denomina “quenching” (o extinción). La Figura 4 muestra sus efectos: el pulso de luz transmitido por el LED azul en el momento $t=0$ choca contra el luminóforo, el cual reacciona inmediatamente emitiendo luz roja. La intensidad máxima (I_{max}) y el tiempo de desvanecimiento de la luz roja dependen de la concentración de oxígeno circundante (el tiempo de desvanecimiento t se define aquí como el tiempo transcurrido entre la excitación y el retorno de la intensidad de la luz roja a $1/e$ de la intensidad máxima).

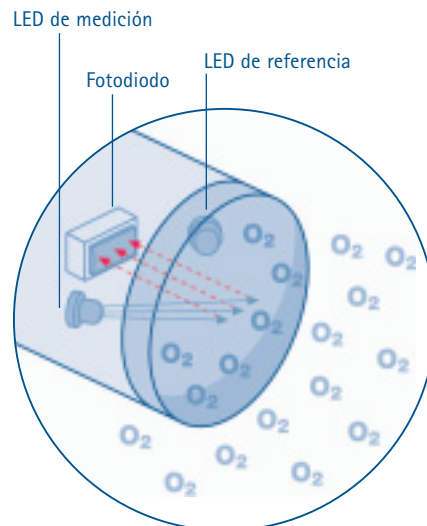


Fig. 2: Principio operativo del LDO de HACH LANGE

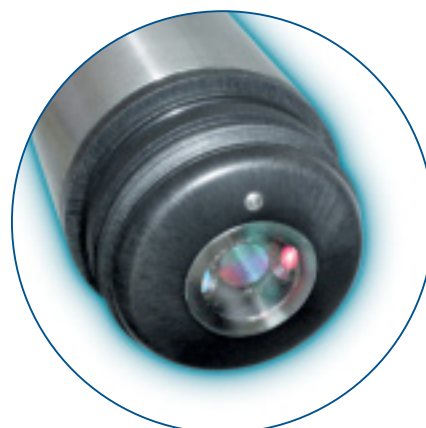


Fig. 3: LED azul y rojo en el sensor

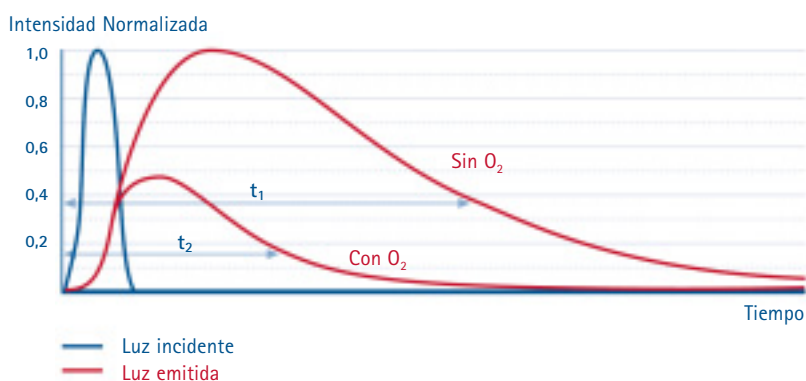


Fig. 4: Transcurso de la intensidad de la luz de excitación azul y de la luz emitida roja.

La luz azul de alta energía produce señales de medida de gran resolución. Por consiguiente, la luz azul representa una gran precisión, que no puede alcanzarse con luz de baja energía, p. ej. luz verde.

Ventajas del sensor LDO

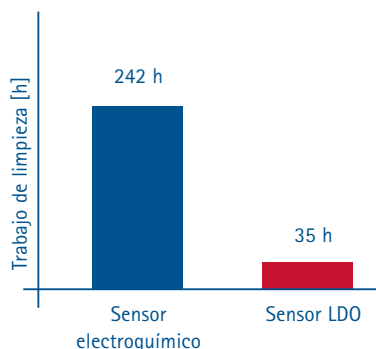


Fig. 5: Trabajo de limpieza anual típico en una E.D.A.R. con 12 sondas de oxígeno

El sistema de medida LDO se ajusta antes de cada medición.



Fig. 6: La superficie de la sonda es fácil de limpiar.

Para determinar la concentración de oxígeno se evalúa la duración t de la luz roja. La medida de oxígeno se basa así en una medida puramente física del tiempo.

La elección de la luz de excitación azul pulsada da como resultado la emisión de una luminiscencia roja intensa, fácilmente medible, y garantiza un rango de medida amplio y un bajo límite de detección.

El sensor es ajustado continuamente mediante el LED de referencia rojo de la sonda, el cual, antes de cada medición, transmite un rayo de luz de características de radiación conocidas que se refleja en el luminóforo y recorre el sistema óptico entero de la misma manera que la luz luminiscente.

Ventajas de la tecnología LDO

Los métodos electroquímicos conocidos de medida de oxígeno disuelto requieren que el usuario lleve a cabo un mantenimiento periódico. Operaciones como la limpieza, la calibración, el cambio de membrana y electrolito, el pulido del ánodo, así como la documentación de las mismas, se consideran necesarias e ineludibles, ya que sólo de esta manera se puede mantener dentro de ciertos límites la tendencia de los sensores a dar resultados bajos. En vista de la falta de métodos alternativos y de la importancia del parámetro oxígeno en las depuradoras biológicas, los usuarios estaban en gran parte resignados a aceptar este trabajo adicional.

El nuevo método de medida óptico constituye una alternativa. En comparación con los métodos electroquímicos, los métodos ópticos ofrecen al usuario considerables ventajas en lo que se refiere a la calidad de los valores medidos y la cantidad de trabajo de mantenimiento necesario (Fig. 5).

Sin calibración

El método LDO óptico mide la concentración de oxígeno en base a una medida de tiempo sin deriva. Todo desgaste o decoloración del luminóforo sobre la cápsula del sensor influye en la intensidad, que no a la duración, de la luz roja emitida, la cual depende exclusivamente de la concentración de oxígeno de la muestra. Antes de cada medición, los componentes ópticos son ajustados con referencia a un pulso de luz del LED rojo, que es transmitido exactamente por el mismo camino que la luminiscencia emitida. Quedan excluidas las calibraciones defectuosas por parte del usuario.

Sin cambio de membrana o electrolito

En el método LDO, el electrolito, los electrodos y la membrana son sustituidos por el revestimiento sensible al oxígeno existente sobre la cápsula del sensor. Lo único que el usuario tiene que hacer es cambiar esta cápsula cada dos años.

Gran precisión de medida

La luz de excitación azul de alta energía asegura la precisión de medida alta y constante del sensor LDO.

Sin necesidad de agitación de la muestra

Los métodos de medida electroquímicos determinan la corriente o la tensión resultantes de la reducción del oxígeno a iones hidróxido en el cátodo. Para compensar este "consumo de oxígeno", las moléculas de oxígeno deben difundirse continuamente en el electrolito.

El empobrecimiento de las moléculas de oxígeno muy cerca del sensor solamente puede impedirse agitando la muestra en la proximidad del sensor.

El método LDO no implica consumo de oxígeno. Las moléculas de oxígeno simplemente tienen que mantenerse en contacto con la capa sensible al oxígeno. No hay que mantener flujo de muestra alrededor del sensor.

In sensible a la contaminación

Si en una celda de medida electroquímica la conversión de oxígeno está limitada debido a que el ensuciamiento de la membrana impide la difusión, se obtendrán resultados de medida bajos. En el principio de medida LDO no se consume oxígeno. Por tanto, el ensuciamiento por materiales que no consumen oxígeno solamente aumenta el tiempo de respuesta, no produce resultados de medida bajos.

Sin contaminación del sensor por H₂S

El H₂S gaseoso hace que en el ánodo de las celdas de medida electroquímicas se forme una capa de sulfato de plata casi insoluble, que las deja inservibles. El luminóforo LDO es resistente al H₂S y a muchos otros productos químicos. El sensor puede por lo tanto utilizarse sin problema para aplicaciones difíciles.

Tiempos de respuesta rápidos

En el método de medida óptico sólo se requiere que las moléculas de oxígeno estén en contacto con el luminóforo; por lo tanto, los tiempos de respuesta del método se expresan en segundos. Si se desea un modelo de señal más lento, puede ajustarse el tiempo de integración para filtrar la señal.

Excelente sensibilidad a concentraciones de oxígeno bajas

La sensibilidad del efecto de la medición (cambio de la duración de la luminiscencia/cambio de la concentración de oxígeno ($\Delta\tau / \Delta C_{O_2}$)) aumenta a medida que la concentración de oxígeno disminuye; de ahí que el principio de medición dé una resolución sumamente buena en el rango de medida bajo.

Sensor robusto

La cápsula de sensor LDO es muy resistente a los esfuerzos mecánicos. Se eliminan las roturas de la membrana durante el funcionamiento o mientras el usuario está realizando trabajos de limpieza.

Larga duración útil del sensor

La luz de excitación azul pulsada garantiza una luminiscencia intensiva pero también una sumamente larga vida útil de la cápsula del sensor. ¡Dada su excelente y prolongada experiencia, HACH LANGE concede una garantía de 24 meses para la cápsula del sensor!



Fig. 7: El sensor LDO funciona normalmente hasta en los entornos más difíciles. Los requisitos de mantenimiento siguen siendo mínimos.

**¡GARANTÍA
DE 24 MESES!**

Para realizar una medición, el LED de excitación transmite un pulso de luz azul. Este pulso corto, de alta energía, ejerce un esfuerzo mínimo sobre el luminóforo y asegura la obtención de lecturas fiables durante más de dos años.

Resultados de medición reales

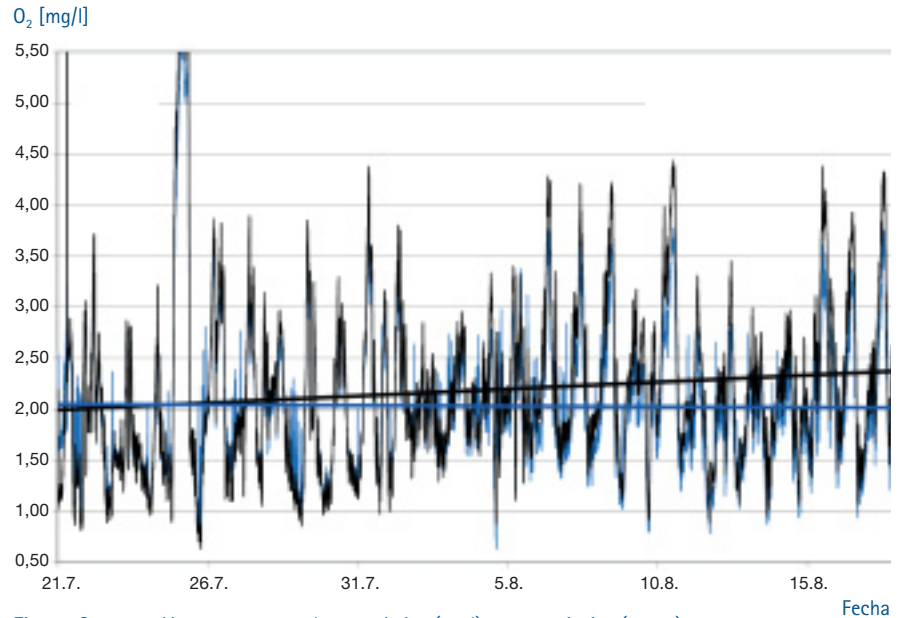


Fig. 8: Comparación entre sensor electroquímico (azul) y sensor óptico (negro)

El sensor LDO mide con mayor fiabilidad que los sensores convencionales y ahorra costes de energía.

Resultados de medida

La Figura 8 muestra resultados de medida del sensor de oxígeno óptico junto con las medidas de un sensor electroquímico convencional durante un período de cuatro semanas. El lugar de la medición fue el tanque de aireación de una depuradora municipal.

La regulación del oxígeno está basada en los valores medidos del sensor electroquímico. El controlador configura el dispositivo de aireación de forma tal que el valor medio suministrado por el sensor de oxígeno electroquímico se corresponde con el valor objetivo deseado. Si la lectura del sensor es inferior a la concentración real, se obtendrá una desfavorable alta concentración de oxígeno en el tanque de aireación que no puede reconocerse inmediatamente en el bucle de control cerrado.

En el ejemplo que aquí se muestra, la deriva de las lecturas del sensor hace que el valor medio de la concentración

de oxígeno en el tanque de aireación (representado por la línea recta negra) esté 0,4 mg/l por encima de la media deseada de 2 mg/l al cabo del periodo dado de cuatro semanas. Esta diferencia tiene desventajas técnicas para el proceso, como puede ser el arrastre de oxígeno a la zona de desnitrificación. La concentración real de oxígeno en el tanque de aireación es indicada por el nuevo sensor óptico.

Deberán evitarse las innecesarias altas concentraciones de oxígeno en el tanque de aireación, pues son perjudiciales para la economía del proceso. De acuerdo con la hoja de trabajo A 131 [1, 2] de ATV, la energía necesaria para airear el fango activado es:

$$N \sim C_s / (C_s - C_x)$$

donde

C_s : es la supuesta concentración de saturación de oxígeno y

C_x : es la concentración de oxígeno.

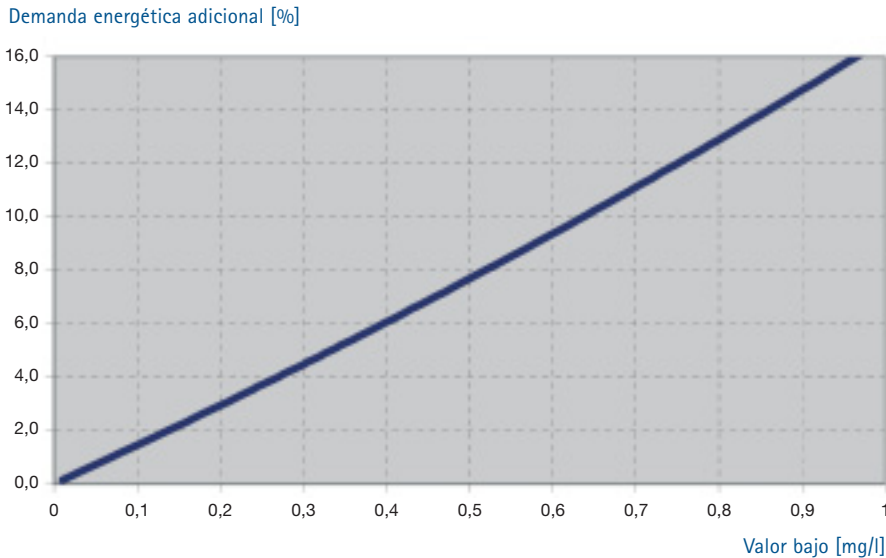


Fig. 9: Demanda energética adicional debida a un valor bajo en las medidas de oxígeno (partiendo de una concentración de oxígeno de 2 mg/l y una concentración de saturación de 9 mg/l)

En consecuencia, la demanda energética N y, por consiguiente, los costes de energía de la transferencia de oxígeno en el tanque de aireación aumentan a medida que aumenta la concentración de oxígeno C_x .

La Figura 8 muestra la demanda energética adicional atribuible a las medidas de oxígeno de sesgo bajo, partiendo de una concentración de saturación de oxígeno C_s de 9 mg/l y una concentración teórica de oxígeno de 2 mg/l. En el ejemplo, el hecho de que las mediciones indicaran que la concentración de oxígeno era 0,4 mg/l menor que lo que realmente era, se tradujo en un aumento del 6% en el consumo de energía.

Dado que el 60–70% de la energía que se consume en las E.D.A.R. se emplea para airear los fangos activados, está claro que tales resultados bajos deben evitarse a toda costa.

Resumen

Las singulares características del sensor de oxígeno LDO óptico de HACH LANGE son la excitación pulsada mediante luz azul de alta energía y el ajuste continuo del sistema de medida por medio de una luz de referencia roja. Con ello, LDO se ha convertido en el sensor de oxígeno ideal, con una precisión máxima hasta en concentraciones bajas, valores medidos sin deriva estables a largo plazo y un mantenimiento mínimo. Todo lo que el usuario tiene que hacer es cambiar la cápsula del sensor cada dos años y, ocasionalmente, limpiar el sensor.

Conclusión: LDO supera los puntos débiles de los sensores electroquímicos convencionales y es superior a otros sistemas ópticos.



Fig. 10: El sensor LDO también está disponible como modelo portátil para uso en el campo y en el laboratorio.

Bibliografía y especificaciones técnicas

Bibliografía

- [1] Merkblatt ATV-DVWK -A 131:
Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen, Mai 2000
- [2] ATV Handbuch Betriebstechnik,
Kosten und Rechtsgrundlagen der
Abwasserreinigung, Ernst & Sohn
Verlag, 4. Aufl. 1995, S. 208-225
- [3] EPA Letter Recommendation of LDO
Method 10360

Especificaciones técnicas

Referencia	LXV416.99.00001
Descripción	Sonda de oxígeno disuelto con cápsula de sensor
Método de medida	Luminiscencia, óptico
Excitación	Pulso de luz azul
Calibración	No necesaria
Rangos de medida	0,1 – 20 mg/l (ppm) O ₂ ; 1 – 200 % O ₂ saturación; 0,1 – 50 °C
Precisión	± 0,1 mg/l O ₂ < 1 mg/l; ± 0,2 mg/l O ₂ > 1 mg/l
Reproducibilidad	± 0,5% del valor final del rango de medida
Tiempo de respuesta	T90 < 40 seg. (20 °C), T95 < 60 seg. (20 °C)
Rango de temperatura	0 a 50 °C
Sensor de temperatura	NTC integrado, compensación automática de temperatura
Cable del sensor	Cable integral de 10 m con conector rápido al controlador
Flujo mínimo	No requerido
Material	NORYL, acero inoxidable 316
Dimensiones (Long. x Diám.)	292 x 60 mm (11,5 x 2,4 pulgadas)
Garantía	24 meses para la sonda y la cápsula de sensor
Kits de montaje	En tanque, instalación fija o montaje en cadena; montaje sobre raíl; en línea, bajo solicitud; en bypass

Información sujeta a cambios.

Servicios de HACH LANGE



Pedidos, información
y asesoramiento:
Tfno.: 902 13 14 41



Apoyo in situ mediante nuestro
servicio de asistencia técnica
y red comercial.



www.hach-lange.es
Actualizada y segura, con
información y tienda on-line.



Funcionamiento fiable de todos los
instrumentos mediante un servicio
de carácter flexible y contratos
de mantenimiento.



Envío periódico de información.

HACH LANGE S.L.U.
Edif. Arteaga Centrum
C/Larrauri, 1C- 2º Pl.
E-48160 Derio/Vizcaya
Tel. +34 94 657 33 88
Fax +34 94 657 33 97
www.hach-lange.es



LANGE