

# Tratamiento de desinfección del agua potable

FRANCISCO RAMÍREZ QUIRÓS

Canal   
de Isabel II



# Tratamiento de desinfección del agua potable

Francisco Ramírez Quirós



Canal  
de Isabel II







# Tratamiento de desinfección del agua potable

---

Empleo de cloro, hipoclorito, dióxido de cloro, cloraminas, ozono, permanganato potásico, subproductos de la desinfección, radiación ultravioleta y procesos avanzados de oxidación.

**Francisco Ramírez Quirós**

**Copyright de la edición:**

Canal de Isabel II

**Coordinación de diseño y maquetación:**

Área de Imagen y Publicaciones

**Imágenes:**

Miguel Ángel Gómez

**Diseño y maquetación:**

Gaete.es

**Impresión:**

Estilo Estugraf Impresores, S.L.

**Depósito legal:**

M-18765-2017

---

En esta publicación, el autor utiliza una nomenclatura química anterior a la fijada por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry -Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) en el año 2005 y recomendada por la Real Sociedad Española de Química para su uso didáctico. En próximas ediciones dicha nomenclatura será revisada.

<b>Introducción</b>	<b>9</b>
<b>1. Selección del desinfectante</b>	<b>15</b>
1.1. Consideraciones en la selección del desinfectante	16
1.2. Evaluación y selección del desinfectante primario o principal	16
1.3. Selección del desinfectante residual o secundario	17
<b>2. Cloración</b>	<b>21</b>
2.1. Cloro, propiedades y características en su aplicación como desinfectante	22
2.2. Factores que influyen en la cloración	25
2.3. Reacciones del cloro en el agua	26
2.4. Demanda de cloro y <i>breakpoint</i>	28
2.5. Cloro residual en la red de distribución	30
2.6. Equipos e instalaciones de cloración	34
2.7. Efectos y primeros auxilios en las intoxicaciones con cloro	39
2.8. Absorción y neutralización del cloro en caso de fugas	41
2.9. Ficha de seguridad del cloro	46
<b>3. Hipoclorito sódico</b>	<b>49</b>
3.1. Características, concentraciones y riqueza	50
3.2. Equipos dosificadores	52
3.3. Generación de hipoclorito sódico <i>in situ</i>	54
3.4. Ficha de seguridad del hipoclorito sódico	59
<b>4. Dióxido de cloro</b>	<b>61</b>
4.1. Características y aplicación al agua potable	62
4.2. Generación de $\text{ClO}_2$ «vía cloro»	64
4.3. Generación de $\text{ClO}_2$ «vía ácido clorhídrico»	69
4.4. Ficha de seguridad del clorito de sodio y del dióxido de cloro	70
<b>5. Cloraminas</b>	<b>75</b>
5.1. Características y formación	76
5.2. Evolución de las cloraminas en el tiempo y con el pH	81
5.3. Poder oxidante y desinfectante de las cloraminas	83
5.4. Las cloraminas y la formación de trihalometanos en la red	85
5.5. Ventajas y desventajas del uso de las cloraminas	87
5.6. Información toxicológica	87
5.7. Conclusión	88
5.8. Ficha de seguridad del amoníaco	89



<b>6. Ozono</b>	<b>91</b>
6.1. Características y aplicación a la desinfección del agua potable	92
6.2. Ozonizadores	95
6.3. Ventajas y desventajas de la ozonización	98
6.4. Ficha de seguridad del ozono	100
<b>7. Permanganato potásico</b>	<b>103</b>
7.1. Características y aplicación en el tratamiento del agua potable	104
7.2. Oxidación y eliminación del hierro y manganeso	106
7.3. Eliminación de olores y sabores por algas	107
7.4. Reducción de trihalometanos y otros compuestos orgánicos	107
7.5. Demanda de permanganato de un agua	108
7.6. Ficha de seguridad del permanganato potásico	109
<b>8. Subproductos de la desinfección</b>	<b>111</b>
8.1. Introducción	112
8.2. Valores guía	114
8.3. Formación de subproductos	115
8.4. Factores que inciden en la formación de subproductos	119
8.5. Métodos para la reducción de subproductos	120
<b>9. La radiación ultravioleta en la desinfección del agua potable</b>	<b>125</b>
9.1. Introducción	126
9.2. Mecanismos de desinfección	129
9.3. Ventajas y desventajas del empleo de las radiaciones UV	130
<b>10. Procesos de oxidación avanzada</b>	<b>131</b>
10.1. Introducción	132
10.2. Mecanismos de desinfección	133
10.3. Ventajas de los procesos avanzados de oxidación sobre los métodos convencionales	135
10.4. Tecnologías avanzadas de oxidación no fotoquímicas	136
10.5. Tecnologías avanzadas de oxidación fotoquímicas	139
<b>11. Determinación del cloro, dióxido de cloro, clorito y cloraminas en el agua potable</b>	<b>149</b>
11.1. Método del DPD: Principio del método	150
11.2. Método del DPD: Reactivos utilizados	150
11.3. Determinación del cloro libre y combinado cuando no hay presencia de dióxido de cloro ni clorito	152
11.4. Determinación del cloro libre, cloraminas, dióxido de cloro y clorito	152
11.5. Observaciones	153



# Introducción

## Introducción

La desinfección es un proceso clave en cualquier sistema de abastecimiento de agua.

Es ampliamente reconocido que el agua es uno de los principales medios por el que se transmiten microorganismos causantes de enfermedades y que la desinfección del agua, y más concretamente la cloración, ha sido uno de los logros más importantes en la protección de la salud pública. La filtración y la desinfección del agua potable con cloro han sido en gran medida responsables del 50% de aumento de la expectativa de vida que han experimentado los países desarrollados durante el siglo xx. A este respecto, la revista *Life* ha citado la filtración y cloración del agua potable como «probablemente el progreso de salud pública más significativo del milenio». La desinfección del agua se ha venido practicando desde hace siglos. Existen referencias históricas de que quinientos años antes de nuestra era, ya se recomendaba hervir el agua.

El proceso de tratamiento convencional de potabilización comprende varias fases, tal como se indica en el esquema siguiente, siendo la fase de desinfección una de las más trascendentales en la consecución de un agua de calidad sanitaria apta para el consumo humano. El proceso de tratamiento tiene lugar en las potabilizadoras conocidas como estaciones de tratamiento de agua potable (ETAP).

La eficacia del tratamiento del agua en la reducción de las enfermedades que esta transmite depende de la calidad del agua en origen y del proceso seguido en el sistema de tratamiento, en especial la fase de desinfección.

Los agentes patógenos transmitidos por el agua, que pueden causar enfermedades, provienen generalmente

de sistemas hídricos con un inadecuado tratamiento, especialmente en cuanto a desinfección y filtración.

Debe tenerse presente la relación existente entre la calidad del agua y ciertas enfermedades, hoy día erradicadas en los países desarrollados, pero aún presentes en algunas zonas menos avanzadas de nuestro planeta y que es la desinfección del agua la barrera que limita o detiene el riesgo de enfermedades.

En la actualidad se conocen bastante bien los procesos y fenómenos implicados en la desinfección del agua, que, en definitiva, se dirigen a la destrucción de organismos perjudiciales; es decir, los procesos de desinfección se han empleado con el fin de destruir o inactivar los organismos productores de enfermedades. La desinfección no implica necesariamente la destrucción completa de todos los organismos vivos; esto es, los procesos de desinfección del agua no siempre acaban en el punto de esterilización (la esterilización se centra casi exclusivamente en la práctica médica).

En relación con la desinfección del agua, entre los organismos productores de enfermedades se incluyen las bacterias, una gran variedad de virus, protozoos intestinales y algunos otros microorganismos. Otros organismos que podemos considerar más bien molestos, desde el punto de vista estético, que causantes de enfermedades se ven también afectados en los procesos de desinfección.

En lo que respecta a la desinfección, algunos de los organismos mencionados incrementan su resistencia al desinfectante al encontrarse rodeados por materiales en suspensión, algas, etc., o incrustados en ellos y ser más inaccesibles a los desinfectantes químicos. Si en el agua

## ESQUEMA DEL PROCESO DE TRATAMIENTO

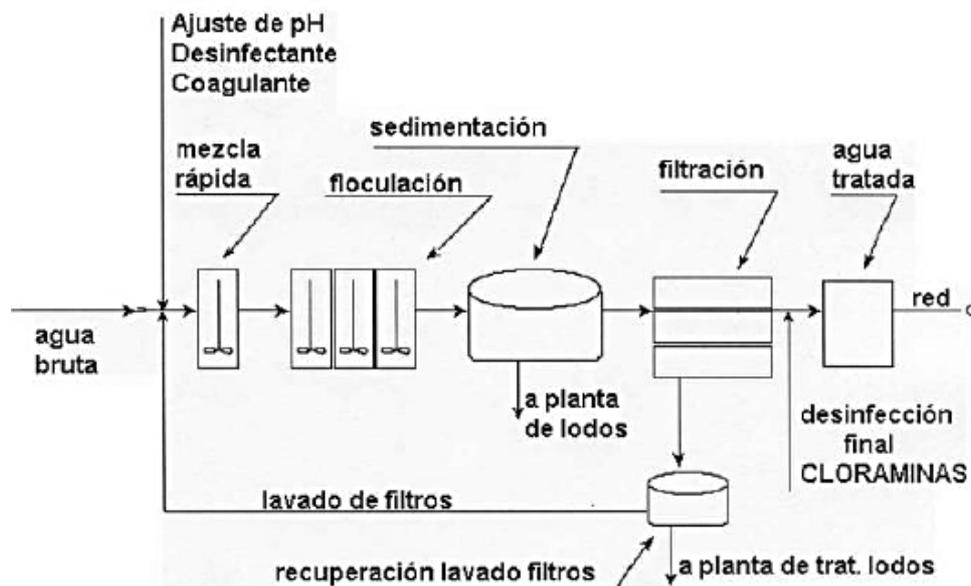


Gráfico 1. Esquema del proceso de tratamiento.

existe presencia de materia orgánica y otras sustancias oxidables, quedará disminuida la cantidad de desinfectante disponible para realizar la desinfección.

La hipótesis más aceptada sobre cómo actúan y destruyen los desinfectantes a los microorganismos se centra en las alteraciones físicas, químicas y bioquímicas sobre las enzimas que están protegidas por la membrana o pared de las células y, por tanto, una vez traspasada esta barrera protectora por el desinfectante y destruida o inactivadas las enzimas, terminan las funciones vitales de la célula, lo que causa su muerte.

El proceso de desinfección del agua no ocurre de forma instantánea, sino a una determinada velocidad, en la que influyen los tres factores siguientes:

- La concentración del desinfectante.
- El tiempo de contacto.
- La temperatura del agua.

La destrucción de los microorganismos sometidos, en condiciones ideales, a un desinfectante suele seguir una tasa de destrucción que viene dada por la Ley de Chick: el número de microorganismos destruidos en una unidad de tiempo es proporcional al número de microorganismos que permanecen activos. En la práctica se dan desviaciones a esta ley en casos concretos de microorganismos, especialmente en los virus, pero la ley se puede tomar como índice de referencia en el estudio de un proceso de desinfección, es decir, en el conocimiento de la velocidad de reacción de la desinfección al conocer el número inicial de microorganismos y el número de estos al cabo de un tiempo de contacto con el desinfectante.

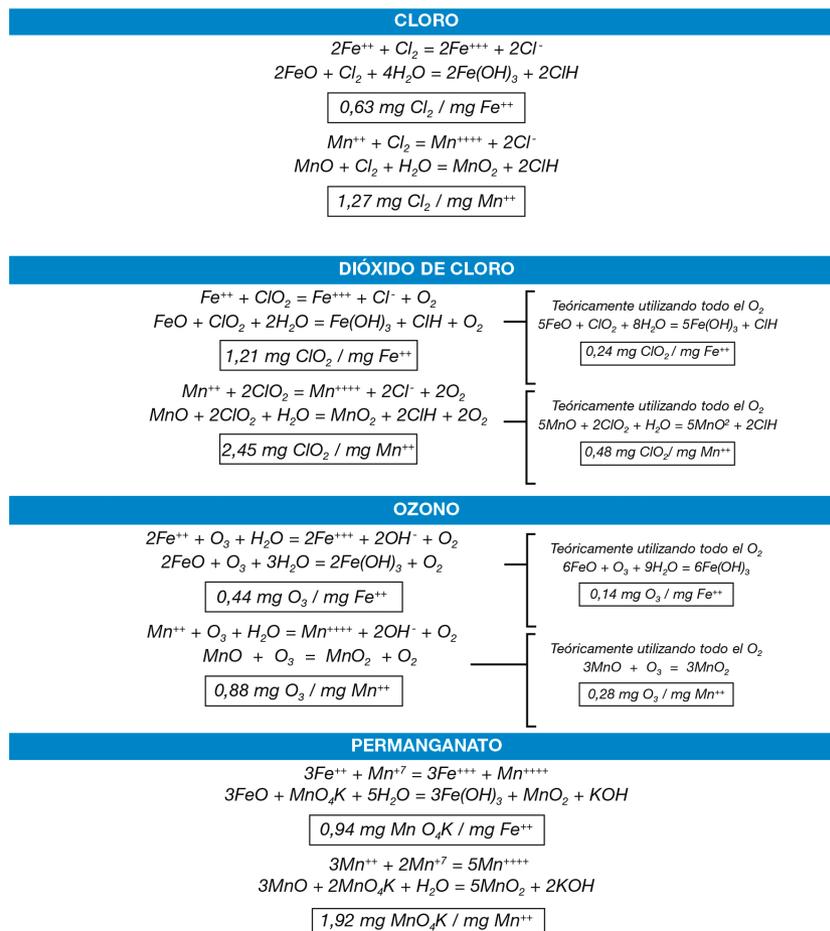
En el cuadro 1 se muestran, como ejemplo, las dosis necesarias de varios de los oxidantes/desinfectantes más empleados en el tratamiento del agua para oxidar el hierro y manganeso.

### DOSIS DE OXIDANTE, GENERALMENTE EMPLEADO EN EL TRATAMIENTO DE AGUA, REQUERIDA PARA OXIDAR EL HIERRO Y MANGANESO

Oxidantes	Hierro (mg/mg Fe <sup>++</sup> )	Manganeso (mg/mg Mn <sup>++</sup> )
<b>Cloro</b>	0,62	1,27
<b>Dióxido de cloro</b>	1,21	2,45
<b>Ozono</b>	0,43	0,88 (pH óptimo 8-8,5)
<b>Permanganato potásico</b>	0,94	1,92

Cuadro 1. Dosis de oxidante requerida para oxidar el hierro y manganeso.

A continuación se indican las principales reacciones de oxidación del hierro y manganeso con los oxidantes (desinfectantes) generalmente empleados en el tratamiento del agua.



Esquema 1. Principales reacciones de oxidación del hierro y manganeso con los oxidantes (desinfectantes) generalmente empleados en el tratamiento del agua.

Los procesos de desinfección del agua que pueden emplearse incluyen alguno de los siguientes tratamientos o una combinación de ellos:

- Tratamiento físico (por ejemplo, por almacenamiento, aplicación de calor u otros agentes físicos).
- Radiación (radiación ultravioleta).
- Iones metálicos (por ejemplo, cobre y plata).
- Álcalis y ácidos.
- Productos químicos tensoactivos (por ejemplo, los compuestos de amonio cuaternario).
- Oxidantes (por ejemplo, los halógenos como el cloro, el ozono, el permanganato, etc.).
- Fotocatálisis heterogénea con  $TiO_2$  como fotocatalizador (UV/ $TiO_2$ ).

Son diversos los criterios que se tienen que considerar para valorar el desinfectante más adecuado, entre los que figuran:

- Aptitud del desinfectante para destruir las diversas clases de organismos, en función de la temperatura y naturaleza del agua.
- Capacidad del desinfectante para que, en las concentraciones empleadas para conseguir la desinfección, no comunique al agua características tóxicas o desagradables estéticamente.
- Facilidad y economía de la aplicación técnica.
- Capacidad del desinfectante para permanecer en concentraciones residuales tales que eviten cualquier recontaminación, como pudiera ocurrir en la red de distribución.

- Adaptabilidad de técnicas de valoración prácticas, rápidas y exactas que nos permitan conocer la concentración del desinfectante residual.

Casi todos los desinfectantes mencionados presentan alguna limitación que excluye su aceptación en las operaciones de tratamiento en sistemas y abastecimientos públicos. Por ahora, y en general, el cloro es el producto utilizado más ampliamente en el proceso de desinfección del agua, pero su empleo está se cuestiona cada vez más, como consecuencia de los subproductos que origina al reaccionar con determinadas sustancias orgánicas presentes en ella. Estas circunstancias han llevado a utilizar para la desinfección otros productos que, si bien no lo sustituyen completamente, sí lo complementan, entre los que destacan principalmente el dióxido de cloro, el ozono y las cloraminas.

La desinfección del agua depende de diversos factores, principalmente los siguientes:

- La naturaleza y concentración del propio desinfectante.
- Los microorganismos presentes en el agua.
- La naturaleza y calidad del agua.
- La temperatura y pH del agua.
- El tiempo de contacto entre el desinfectante y el agua.

Todos los productos empleados en el tratamiento del agua, como oxidantes/desinfectantes, presentan ventajas y desventajas en su empleo, que de forma resumida se exponen en el cuadro 2:

VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS DISTINTOS PRODUCTOS EMPLEADOS EN LA OXIDACIÓN/DESINFECCIÓN		
PRODUCTO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Cloro	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Es el método más utilizado y conocido.</li> <li>- Oxida fácilmente el hierro, sulfuros y resulta algo más limitado con el manganeso.</li> <li>- Mejora generalmente la reducción del color, olor y sabor.</li> <li>- Es muy efectivo como biocida.</li> <li>- Proporciona un residual en el sistema de abastecimiento.</li> <li>- Mejora los procesos de coagulación y filtración.</li> <li>- Elimina el amonio, previa transformación en cloramina.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Forma subproductos halogenados, tanto con precursores procedentes del agua bruta como en la propia red.</li> <li>- En algunos casos, puede provocar problemas de olor y sabor, dependiendo fundamentalmente de la calidad del agua.</li> <li>- Requiere instalaciones para neutralizar las fugas de gas.</li> <li>- El cloro gas es peligroso y corrosivo.</li> <li>- En el caso de emplear uno de sus principales derivados como es el hipoclorito sódico, este se degrada con el tiempo y al estar sometido a la luz.</li> <li>- Es menos efectivo con un pH alto.</li> </ul>

VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS DISTINTOS PRODUCTOS EMPLEADOS EN LA OXIDACIÓN/DESINFECCIÓN		
PRODUCTO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Dióxido de cloro	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Oxida con facilidad el hierro, manganeso y sulfuros.</li> <li>- No genera subproductos halogenados (si está bien generado).</li> <li>- Es más efectivo que el cloro y las cloraminas para la inactivación de virus <i>Cryptosporidium</i> y <i>Giardia</i>.</li> <li>- Mejora los procesos de coagulación y filtración.</li> <li>- Elimina bien muchos de los olores y sabores procedentes de algas y compuestos fenólicos.</li> <li>- Su efectividad está poco influenciada por el pH.</li> <li>- Proporciona un residual en el sistema de abastecimiento.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Forma subproductos como cloritos y cloratos.</li> <li>- El gas es explosivo en una concentración del 10% en el aire.</li> <li>- La generación no apropiada, como el exceso de cloro, puede formar subproductos halogenados.</li> <li>- No reacciona con el amoníaco, no eliminándolo por tanto del agua bruta.</li> <li>- Tiene que generarse <i>in situ</i>.</li> </ul>
Cloraminas	<ul style="list-style-type: none"> <li>- No forman, como hace el cloro, subproductos clorados.</li> <li>- Son más estables como residual, especialmente la monocloramina, y de mayor duración en el tiempo que el cloro y el dióxido de cloro.</li> <li>- No reaccionan con la mayor parte de compuestos orgánicos que suelen causar olores y sabores.</li> <li>- Protegen la red en abastecimientos extensos contra recrecimientos bacterianos.</li> <li>- Son fáciles de preparar.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- No oxidan el hierro, manganeso y sulfuros.</li> <li>- Tienen menor poder de desinfección que el cloro, dióxido de cloro u ozono.</li> <li>- El exceso de amoníaco puede originar en la red problemas de nitrificación.</li> <li>- La monocloramina es menos efectiva como desinfectante con un pH alto.</li> <li>- Generalmente, tienen que generarse <i>in situ</i>.</li> <li>- Pueden originar algunos subproductos como ácido dicloroacético y cloruro de cianógeno.</li> </ul>
Ozono	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Oxida el hierro, manganeso y sulfuros.</li> <li>- Es más efectivo que el dióxido de cloro y las cloraminas en la inactivación de virus <i>Cryptosporidium</i> y <i>Giardia</i>.</li> <li>- Elimina y controla los problemas de olor, sabor y color.</li> <li>- No forma subproductos halogenados, a no ser que haya presencia de bromuros.</li> <li>- Requiere una concentración y tiempo de contacto menores para su labor de desinfección.</li> <li>- Su efectividad no está influida por el pH.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Puede producir subproductos, como bromatos, aldehídos y ácidos.</li> <li>- Requiere gran cantidad de energía en su generación, así como equipos más costosos.</li> <li>- Es muy corrosivo y tóxico. Puede formar óxido nítrico y ácido nítrico, que causarán corrosión en los equipos.</li> <li>- No proporciona residual en la red.</li> <li>- Desaparece con rapidez del agua, especialmente con un pH y temperatura altos.</li> <li>- Tiene que generarse <i>in situ</i>.</li> </ul>
Permanganato potásico	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Oxida y elimina materias orgánicas precursoras de subproductos.</li> <li>- Oxida sustancias que causan problemas de sabor y olor.</li> <li>- Es fácil de aplicar en cuanto a las instalaciones requeridas.</li> <li>- No forma los subproductos de los demás oxidantes.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Puede teñir el agua de un ligero color rosado si se dosifica en exceso.</li> <li>- Requiere largo tiempo de contacto.</li> <li>- Es tóxico e irritante para la piel.</li> <li>- No es un gran desinfectante.</li> </ul>

Cuadro 2. Ventajas y desventajas de los distintos productos empleados en la oxidación/desinfección.

Vamos solo a considerar los agentes o productos oxidantes que más se emplean en la desinfección del agua y finalmente se tratará, algo más resumidamente, el empleo de la radiación ultravioleta y las técnicas o procesos avanzados

de oxidación (TAO) o (PAO), en los dos últimos casos, generalmente más utilizados en las aguas residuales e industriales y escasamente en las aguas potables.

# 1

## Selección del desinfectante

- 1.1. Consideraciones en la selección del desinfectante
- 1.2. Evaluación y selección del desinfectante primario o principal
- 1.3. Selección del desinfectante residual o secundario

# 1. Selección del desinfectante

## 1.1. Consideraciones en la selección del desinfectante

La selección de un desinfectante y los pasos a seguir antes de su elección dependen de una serie de condiciones propias de cada sistema de abastecimiento, pero siempre habrá que buscar o tender hacia tres finalidades:

- Proporcionar agua libre de patógenos.
- Evitar la producción de subproductos de la desinfección.
- Mantener una calidad bacteriológica en la red de abastecimiento, evitando los recrecimientos bacterianos.

Cuando un desinfectante se emplea en la desinfección, debe ser capaz de eliminar o inactivar microorganismos, de forma que su eficacia se mide por la reducción de coliformes y recuento en placa de organismos heterótrofos. De forma general, un tratamiento de desinfección debe al menos eliminar o inactivar el 99,9% (3-logs) de cistos de *Giardia lamblia* y el 99,99% (4-logs) de virus entéricos, para lo cual habrá de darse una concentración y tiempo de contacto apropiados para conseguir la meta requerida.

Los pasos a seguir en la selección de un desinfectante deben considerar tanto la evaluación y selección del desinfectante primario o principal como la del desinfectante secundario.

## 1.2. Evaluación y selección del desinfectante primario o principal

Desinfectante primario o principal es el primer desinfectante que se emplea en un sistema de tratamiento con el objetivo primordial de conseguir el necesario C.t (concentración y tiempo) que permita la desinfección microbiológica.

El proceso de decisión empleado para determinar si el desinfectante consigue la inactivación microbiológica y no sobrepasa los límites establecidos de subproductos se representa en el diagrama 1, donde se reflejan los límites microbiológicos y de subproductos que conseguir o hasta mejorar. También se indican las posibles modificaciones que introducir en el proceso (cambio del punto de aplicación, aumento de la dosis o tiempo de contacto, cambio del pH, mejoras en la coagulación y filtración, etc.) e incluso la necesidad de aplicar un nuevo desinfectante si no se consiguen las metas deseadas, tanto microbiológicas como de formación de subproductos.

En la selección del desinfectante es fundamental conocer la concentración del carbono orgánico total (COT), ya que una alta concentración de COT inducirá a un alto potencial en la formación de subproductos; en este caso, habrá que seleccionar un desinfectante que no origine subproductos o que al menos lo haga en baja cantidad. Por otra parte, es importante conocer también la concentración de bromuros para descartar, en el caso de altas concentraciones de estos, el empleo de fuertes oxidantes, como el ozono, que originarían bromatos como subproducto. A continuación se muestra el diagrama de flujo:

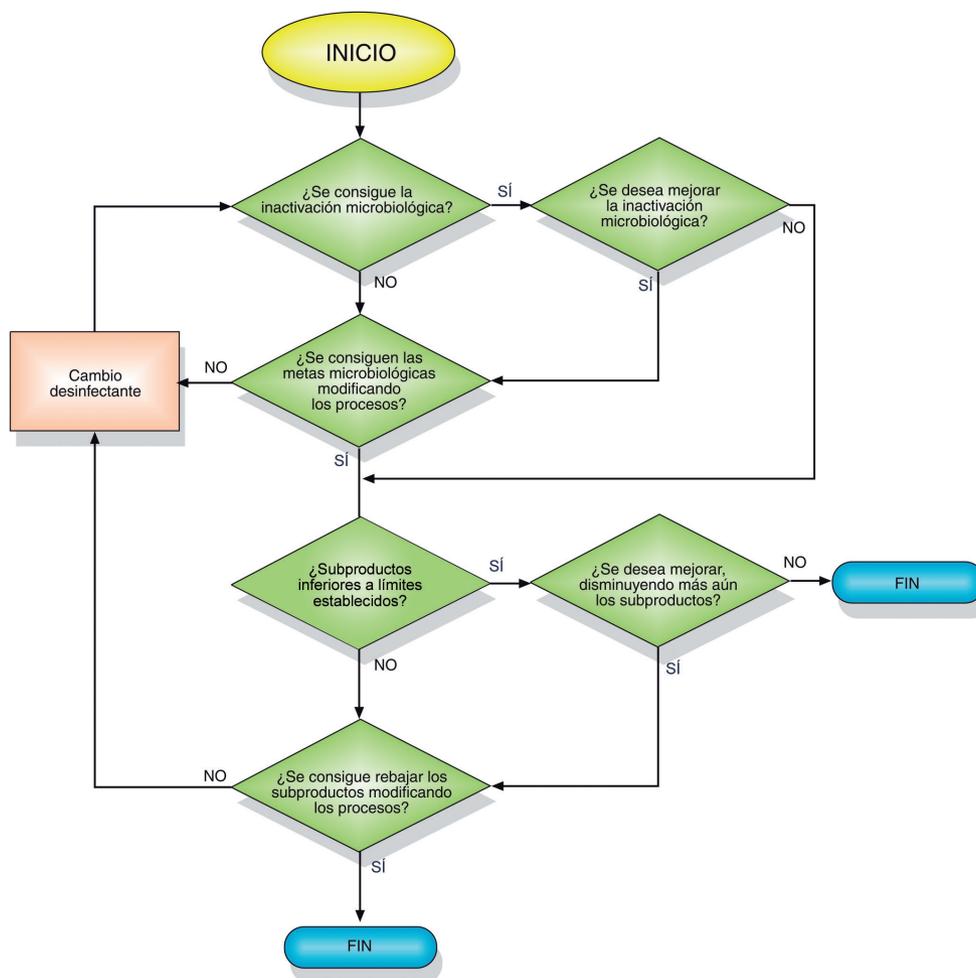


Diagrama 1. Diagrama de flujo en el proceso de decisión del empleo del desinfectante primario en la consecución de las metas microbiológicas y formación de subproductos.

### 1.3. Selección del desinfectante residual o secundario

Desinfectante secundario es el que se emplea en algunos sistemas de tratamiento y abastecimiento con el objetivo principal de mantener un desinfectante residual a lo largo del sistema de distribución. El empleo de un desinfectante secundario u otro depende del desinfectante primario utilizado y de las características de cada sistema de abastecimiento. El seguimiento o monitorización continua del desinfectante residual en varios puntos de la red de abas-

tecimiento nos indica si su concentración se altera, lo cual a su vez es señal, por ejemplo, de que han podido entrar sustancias oxidables externas o que ha podido tener lugar una deficiencia en el proceso de tratamiento. Los niveles mínimos de desinfectante residual suelen estar regulados por las autoridades responsables para mantener siempre un agua microbiológicamente segura.

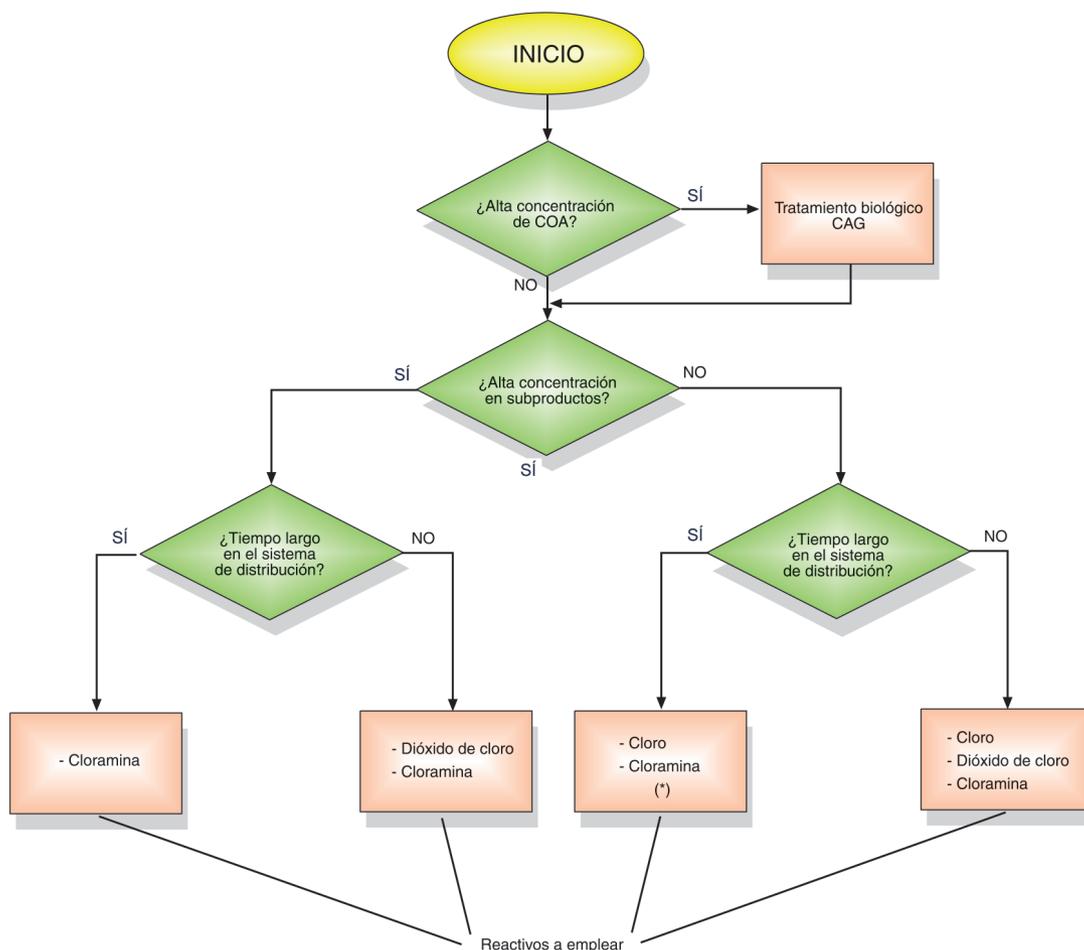
En la selección del desinfectante secundario hay que considerar tres parámetros, que pueden estar real o potencialmente presentes en el agua que sale de la planta:

- **Concentración de carbono orgánico asimilable (COA):** Generalmente se produce cuando el contenido de carbono orgánico total del agua es elevado y esta ha sido tratada con un fuerte oxidante empleado como desinfectante principal, como puede ser el caso del ozono. En estos casos, es aconsejable la filtración biológica del agua o su filtración con carbono activo en grano antes de salir de la planta de tratamiento.
- **Formación potencial de subproductos de la desinfección:** Son los subproductos que se pueden formar

en la red de distribución si se emplea cloro.

- **Tiempo de retención en el sistema de distribución:** En los sistemas de distribución extensos pueden ser necesarias estaciones suplementarias de desinfección para mantener una concentración deseada del desinfectante residual, a menos que se utilicen desinfectantes suficientemente estables, como las cloraminas.

El diagrama de flujo correspondiente se muestra abajo (diagrama 2).



(\*) Si el tiempo de retención es muy largo, el empleo de dióxido de cloro no es aconsejable por requerir una dosis demasiado elevada, posiblemente superior a su límite de empleo.

Diagrama 2. Diagrama de flujo en el proceso de elección del desinfectante secundario, considerando la concentración de carbono orgánico asimilable, la concentración de subproductos y el tiempo de retención.

Aceptando el mantenimiento de un desinfectante residual, se debe minimizar este residual y los subproductos formados, para lo cual es necesario y fundamental:

- Tratar el agua para reducir la materia orgánica natural (MON), que sirve como precursor de los subproductos de la desinfección.
- Tratar el agua para mejorar la estabilidad del desinfectante residual, ya que a mayor estabilidad del residual, menos desinfectante se necesitará.
- Hacer una cuidadosa elección del oxidante/desinfectante, siguiendo los criterios de máxima estabilidad, máximo control del biofilm, mínima toxicidad directa y mínima formación de subproductos.

En el cuadro 3 se comparan las tres principales alternativas para el mantenimiento de un residual desde las perspectivas o criterios antes señalados:

- Estabilidad del residual
- Toxicidad del residual (según límites de la USEPA)
- Control del biofilm
- Formación de subproductos

De las tres sustancias indicadas, el cloro libre es el más utilizado, pero su mal comportamiento en cuanto a la formación de subproductos limitará su empleo en el futuro a aguas con muy pocos precursores.

Las cloraminas —y, concretamente, la monocloramina— son una importante alternativa, siendo su principal ventaja el hecho de estar sujetas a una nitrificación en el sistema de distribución por diferentes factores, como

alta temperatura, puntos muertos o retenciones excesivas donde el residual desaparece y el biofilm se elimina con dificultad, y exceso de amoníaco. Hay que tener presente que las cloraminas no suelen emplearse en la desinfección primaria. Son más utilizadas en Estados Unidos que en Europa, donde se emplea más el dióxido de cloro; este, por su parte, presenta problemas debidos a su propia toxicidad y a la formación de clorito y clorato, que se producen como sustancias oxidadas.

Las normas aplicables en los Estados Unidos requieren el mantenimiento de algún desinfectante residual en todo el sistema. En Europa la desinfección empleada varía en los distintos países, en la Unión Europea las normas que se aplican para el agua potable (Directiva Europea 98/83) no requieren de forma explícita la desinfección (de los quince primeros Estados miembros de la Unión Europea, solo España y Portugal imponen un residual en la red de abastecimiento).

Aunque puede concluirse que no hay un desinfectante perfecto, el más adecuado y la cantidad que aplicar dependerá de las condiciones y circunstancias locales. El objetivo final es disponer de un agua con el olor y sabor a desinfectante más bajo posible, así como un mínimo de subproductos derivados de este, a la vez que se consigue la mayor efectividad de desinfección.

Se ha comprobado que la aplicación secuencial de dos sustancias desinfectantes, por ejemplo el ozono y el cloro, puede resultar una solución de desinfección muy eficiente en la inactivación de patógenos. Al exponer a estos patógenos primero a un oxidante fuerte como el ozono, se au-

#### COMPARATIVA DE LAS TRES PRINCIPALES ALTERNATIVAS PARA EL MANTENIMIENTO DE UN RESIDUAL

Oxidante	Estabilidad residual	Límite del residual mg/l (USEPA)	Control biofilm	Subproductos
<b>Cloro libre</b>	Muy buena	4	Buena	Mala
<b>Dióxido de cloro</b>	Buena	0,8	Buena	Buena
<b>Cloraminas</b>	Excelente	4	Muy buena	Muy buena

Cuadro 3. Comparativa de las tres principales alternativas para el mantenimiento de un residual.

menta la sensibilización a la acción subsiguiente del cloro, con lo que se puede incluso reducir su dosis; es decir, en estos casos el pretratamiento que se hace con el desinfectante más fuerte ( $O_3$ ) sinergiza la acción germicida del más débil ( $Cl_2$ ), lo que lo vuelve más eficaz.

Dado el menor poder oxidante y de desinfección del cloro residual combinado, se suele emplear este para una desinfección secundaria, después de utilizar la técnica de la cloración libre dentro del proceso de tratamiento hasta la etapa de filtración. A continuación, tras la filtración, se aplica amoníaco y más cloro, si es necesario, para lograr la concentración de cloro combinado (cloramina) deseada. Es decir, que después de destruir las cloraminas que pudieran

haberse formado con el amoníaco o las sustancias orgánicas nitrogenadas presentes en el agua bruta y satisfacer la demanda de cloro de esta agua, queda aún cloro libre residual (cloración con cloro sobrante), que se transformará en cloro combinado al incorporar amoníaco.

En el siguiente cuadro se recoge una relación comparativa de la eficacia biocida de los desinfectantes más comúnmente empleados en el tratamiento del agua potable.

En cuanto al efecto del pH en la eficacia biocida, ha de señalarse su menor influencia en los casos del ozono, dióxido de cloro y cloraminas, mientras que en el caso del cloro la eficacia disminuye considerablemente al aumentar el pH.

Desinfectante	EFICACIA BACTERICIDA		
	Quistes protozoos	Bacterias	Virus
<b>ClOH</b>	Media	Excelente	Excelente
<b>ClO-</b>	Sin datos	Buena	Media
<b>ClO<sub>2</sub></b>	Sin datos	Excelente	Excelente
<b>Cloraminas</b>	Baja	Media	Baja
<b>Ozono</b>	Excelente	Excelente	Excelente

Fuente: Handbook of Public Water System

Cuadro 4. Relación comparativa de la eficacia biocida de los desinfectantes más comúnmente empleados en el tratamiento del agua potable.

# 2

## Cloración

- 2.1. Cloro, propiedades y características en su aplicación como desinfectante
- 2.2. Factores que influyen en la cloración
- 2.3. Reacciones del cloro en el agua
- 2.4. Demanda de cloro y *breakpoint*
- 2.5. Cloro residual en la red de distribución
- 2.6. Equipos e instalaciones de cloración
- 2.7. Efectos y primeros auxilios en las intoxicaciones con cloro
- 2.8. Absorción y neutralización del cloro en caso de fugas
- 2.9. Ficha de seguridad del cloro

## 2. Cloración

### 2.1. Cloro, propiedades y características en su aplicación como desinfectante

La cloración del agua potable ha sido reconocida como uno de los avances más influyentes en la protección de la salud pública y junto con la filtración han eliminado prácticamente las enfermedades que el agua transmitía.

A la utilización del cloro en la desinfección del agua (según diversos autores) se le puede atribuir el aumento de vida promedio de cincuenta años que en Occidente ha tenido lugar en el siglo xx.

Es ampliamente conocido el hecho de que las grandes epidemias de la humanidad han venido por la vía de la contaminación del agua. Aunque en la actualidad estos problemas prácticamente están dominados, no quiere decir que hayan desaparecido los peligros que las diferentes contaminaciones del agua pueden originar. Es este el principal motivo que impulsa a aplicar continuamente los procesos técnicos más actuales y el empleo de nuevos productos para conseguir, mediante el tratamiento adecuado, un agua de calidad sanitaria óptima, teniendo en cuenta que este recurso, en sus diferentes fuentes de captación, está cada vez más deteriorado.

En el proceso de oxidación de las diferentes sustancias presentes en el agua y su desinfección, el producto más ampliamente utilizado es el cloro (en los pequeños abastecimientos se suelen emplear derivados del cloro). No obstante, en algunas aguas no llega a lograrse el objetivo deseado, dada la presencia de diversas sustancias con las que el cloro no es tan efectivo —o a las que precisamente el cloro conduce debido a su reacción con otras sustancias orgáni-

cas— o a la formación de compuestos orgánicos clorados muy cuestionados por su potencial perjuicio para la salud (por ejemplo, los trihalometanos). Estas circunstancias han llevado a la utilización de otros productos que, si bien no lo sustituyen completamente, sí lo complementan, entre los que destacan principalmente el dióxido de cloro y el ozono.

#### Cuadro 4. Propiedades del cloro

Número atómico

17

Cl  
Cloro  
35,453

[Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sup>5</sup>

Configuración electrónica

Color: Amarillo verdoso.

Olor: Sofocante.

Peso atómico: 35,457.

Peso molecular: 70,914.

Número atómico: 17.

Densidad del gas respecto del aire: 2,49.

Un litro de cloro gas (0 °C, 1 atm) pesa: 3,214 g.

Un kg de cloro gas (0 °C, 1 atm) ocupa: 311 l.

Un volumen de cloro líquido al vaporizarse origina: 457,6 volúmenes de gas.

Temperatura de ebullición (1 atm): - 34,1 °C.

Temperatura de congelación (1 atm): - 101,0 °C.

Viscosidad del gas a 20 °C: 0,013 centipoises.

Viscosidad del líquido a 20 °C: 0,34 centipoises.

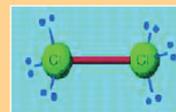
Calor específico:

Gas (a 1 atm, 0 °C -100 °C):

Cp: 0,124 kcal/kg °C.

Cv: 0,092 kcal/kg °C.

Líquido (0 °C -24 °C) 0,226 kcal/kg °C.



Símbolo atómico

Nombre del elemento

Peso atómico

El cloro es un excelente desinfectante, a la vez que reúne las principales características que se le exigen a un buen desinfectante como son: es fácil de aplicar, tiene un precio relativamente barato a las dosis generalmente empleadas, no afecta a las formas de vida superiores y deja un residual con cierta permanencia. Uno de sus principales inconvenientes es que requiere un cuidadoso manejo, dado su carácter tóxico e irritante a altas concentraciones.

Es importante y necesario conocer las características físico-químicas del cloro, para su eficaz y seguro manejo.

El «cloro seco» (entendiendo por tal el que contiene menos de 100 mg de agua por m<sup>3</sup>) es relativamente estable. A una temperatura inferior a 100 °C no ataca al cobre, hierro, plomo, níquel, platino, plata, acero ni tántalo. Tampoco reacciona con algunas aleaciones de cobre y hierro, como Hastelloy, Monel y numerosos tipos de aceros inoxidables.

El «cloro húmedo», por el contrario, es muy reactivo. Prácticamente ataca a todos los metales usuales. No así al oro, platino, plata ni titanio. A temperaturas inferiores a 149 °C, el tántalo es inerte al cloro, bien sea seco o húmedo. Lo resisten bien algunas aleaciones de ferrosilicio.

Normalmente, el cloro contiene agua disuelta (no libre) hasta un máximo de 100 ppm a temperaturas superiores a 6 °C. Por debajo de 5 °C, el contenido de agua disuelta pasa a agua libre (hidratación del cloro). A esta temperatura, por la reacción del cloro con el agua libre, comienza un proceso de corrosión interna del envase.

El cloro en los contenedores está licuado debido a la presión; por tanto, un indicador de presión (manómetro) no es un buen indicador del contenido de cloro de un recipiente. El contenido de cloro solo se puede determinar por pesada.

Como sustancia utilizada en la desinfección del agua, su primer empleo data de 1854, cuando se usó para desinfectar el sistema de abastecimiento en una zona de Londres tras un brote de cólera y posteriormente en 1897, después de un brote tifoideo, se desinfectaron las tuberías de distribución de agua potable en Maidstone (Inglaterra) con una

solución de lejía. Más adelante, a principios del siglo xx, se empezó a aplicar la cloración de forma continua en gran Bretaña. Poco después, en 1908, tras los buenos resultados obtenidos, la cloración se empezó a utilizar en Nueva Jersey (Estados Unidos).

La aplicación del cloro, directamente como tal, data de 1912 en Estados Unidos. En 1913, Wallace y Tiernan introducen unos equipos que permiten medir el cloro gas y formar una solución concentrada, que es la que se aplica al agua a tratar. Desde entonces, la técnica de la cloración se ha ido perfeccionando y se ha ampliado su adopción como práctica habitual en la desinfección del agua. La desinfección es una de las principales fases del proceso de tratamiento de este recurso. Cuando se emplea el cloro en este proceso se contemplan dos etapas: precloración, realizada antes de la fase de coagulación-floculación; y poscloración o desinfección final, que suele ser la última etapa del tratamiento.

Aún cuando el principal objetivo de la cloración comenzó —y sigue— siendo la destrucción de gérmenes, dado su gran poder bactericida, no debe olvidarse que su elevado poder oxidante origina otros efectos también muy importantes, como pueden ser la contribución a la eliminación del hierro y manganeso, eliminación de sulfhídrico, sulfuros y otras sustancias reductoras, reducción de sabores existentes antes de la cloración o bien producidos por los compuestos de adición formados por el cloro, impedir el crecimiento de algas y otros microorganismos que interfieren en el proceso de coagulación-floculación y filtración, mantener los lechos filtrantes libres de posibles crecimientos de bacterias anaerobias, reducción del color orgánico, etc.

La desinfección del agua, y más concretamente la cloración, está siendo objeto de polémica en los últimos años, como consecuencia, principalmente, de los subproductos de la desinfección, llegando a cuestionarse la necesidad de la propia desinfección en muchos casos. Las regulaciones de los países difieren bastante a este respecto; algunos ni siquiera requieren de forma expresa el empleo de desinfectantes en el tratamiento del agua, si bien es cierto que las calidades de las aguas en origen son muy distintas y más aún entre los diferentes países.

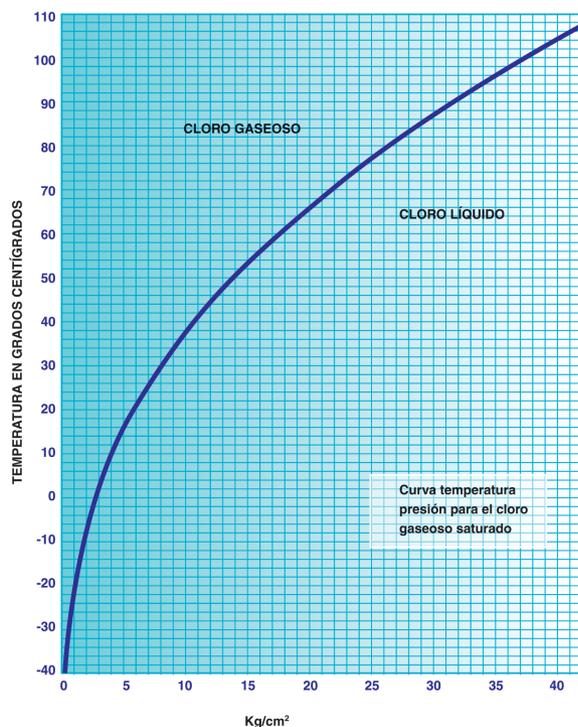


Grafico 2. Curva de temperatura-presión para el cloro gaseoso saturado.

La reciente Directiva europea relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano no requiere de una forma directa el empleo de desinfectante, ni el mantenimiento de este en la red de abastecimiento. La Directiva fija unas características microbiológicas mínimas que los distintos países miembros deberán mantener, siendo por tanto estos los que decidirán el empleo o no de desinfectante para cumplir con los valores paramétricos exigibles.

Debido a las características de sus aguas, generalmente superficiales, muchos países dentro y fuera de la Unión Europea recurren a la desinfección, principalmente con cloro, y mantienen una determinada concentración de residual en sus redes de distribución.

Esta desinfección puede traer consigo la generación de sustancias perjudiciales para la salud de los consumidores, conocidas como subproductos de la desinfección, con valores máximos fijados en la propia Directiva, y que a

veces han sido el motivo para no emplear desinfectante o al menos para replantearse su uso. En cualquier caso, como la misma Organización Mundial de la Salud indica, no se debe comprometer o dejar en segundo término una correcta desinfección, ante los efectos a largo plazo que originarían los subproductos de esta.

El abastecimiento de agua potable sin tratar o con un tratamiento de desinfección inadecuado es una de las mayores amenazas para la salud pública. Esto puede ocurrir con más frecuencia en los países en desarrollo, donde se consume agua a veces contaminada, lo que da lugar a enfermedades endémicas causantes de gran número de muertes, especialmente de niños.

En cuanto al abandono o reducción de la desinfección del agua por temor a los subproductos que genera, tenemos el caso no muy lejano ocurrido en Perú en 1991. En ese país, supuestamente una falta de desinfección atribuida en parte a la inquietud creada por determinados informes procedentes de Estados Unidos sobre los riesgos de los subproductos de la cloración produjo una persistente epidemia de cólera que se propagó por diecinueve países latinoamericanos. Se informó de aproximadamente un millón de casos y unos 10 000 muertos.

No hay que olvidar que la eficacia y la implicación de la desinfección en la reducción y eliminación de las enfermedades que el agua transmite dependen tanto de la calidad de la fuente u origen del agua como de las actuaciones seguidas en el sistema de abastecimiento y, en especial, en el proceso de tratamiento.

El cloro y sus derivados son los únicos desinfectantes importantes que producen una acción desinfectante residual y duradera, proporcionando así una protección tal que impide la reaparición microbiana y la contaminación del agua a lo largo de la red, en su recorrido desde la planta de tratamiento hasta el grifo del consumidor.

Como quiera que en las redes de los sistemas de distribución es necesario —y, a veces, obligatorio en algunos países— el mantenimiento de un desinfectante residual, se expondrá y analizará posteriormente el empleo de las

cloraminas como desinfectante secundario (posdesinfección), para mantener durante más tiempo una determinada concentración de cloro residual combinado en el sistema de abastecimiento y, dado que las cloraminas penetran más en el biofilm interno de la red, a la vez inactivar los microorganismos e inhibir su crecimiento.

Por otra parte, el empleo de las cloraminas genera menos subproductos de desinfección y estas presentan menos tendencia que el cloro a provocar olores y sabores en el agua tratada, sin olvidar algunos problemas ligados al empleo de las cloraminas, especialmente los fenómenos de nitrificación.

## 2.2. Factores que influyen en la cloración

Entre los principales factores que influyen en el proceso de desinfección y tratamiento del agua con cloro, figuran los siguientes:

- Naturaleza, concentración y distribución de los organismos que se van a destruir, y de los productos resultantes de su reacción con el agua, así como de las sustancias disueltas o en suspensión presentes en ella.
- Tipo y concentración del desinfectante empleado.
- Naturaleza y temperatura del agua objeto del tratamiento.
- Tiempo de contacto entre el cloro y el agua.
- pH del agua.
- Mezcla y dispersión a través de toda la masa de agua.

En relación con los anteriores factores, podemos decir, en lo que respecta a los organismos presentes en el agua, que estos pueden ser muy diversos y su eliminación puede exigir unos requerimientos de cloro muy diferentes.

Para que la cloración resulte eficaz es necesaria una distribución homogénea del cloro en el agua y que la dosis sea adecuada, con el fin de obtener un agua tratada inocua. A partir de 0,1-0,2 ppm de cloro libre residual en el agua, ya se percibe sabor, apreciándose antes cuanto mayor sea la dureza y temperatura del agua.

Puede procederse a la decloración, o eliminación del cloro, en el agua mediante el empleo de sustancias reductoras, tales como el anhídrido sulfuroso, el hiposulfito sódico, etc. Utilizando cantidades apropiadas de estos productos, se puede eliminar la cantidad de cloro deseada. Esto mismo también se puede lograr filtrando el agua a través de carbón activo.

Entre las múltiples sustancias que pueden contener las aguas naturales, algunas influyen en gran medida en la eficacia de la cloración. Por ejemplo, en presencia de sustancias orgánicas, la acción desinfectante del cloro es menor. El amoníaco y otros compuestos orgánicos nitrogenados consumen cloro. El hierro y el manganeso reaccionan con el cloro aumentando la demanda de este y, una vez oxidados, contribuyen a incrementar la turbiedad del agua.

Las bacterias y virus pueden quedar protegidos de la acción del cloro por los sólidos suspendidos en el agua; de aquí que la eficacia de la cloración se vea aumentada mediante la subsiguiente filtración y una posterior desinfección.

Respecto a la temperatura, la eficacia de la cloración es mayor al aumentar la primera, naturalmente siempre que las demás condiciones permanezcan invariables. A pesar de esto, ocurre que, como en el agua a baja temperatura el cloro permanece más tiempo, puede llegar a compensarse la mayor lentitud de la desinfección con la mayor duración del cloro en el agua.

El tiempo de contacto es otro factor importante que tener en cuenta, ya que durante este tiempo tienen lugar las reacciones entre el cloro y el agua y las sustancias en ella presentes. El tiempo de contacto mínimo suficiente para una cloración eficaz es, a su vez, función de la temperatura, pH, concentración y naturaleza de los organismos y sustancias presentes en el agua, así como de la concentración y estado en que se halle el cloro. Como mínimo, el tiempo de contacto debe ser de diez a quince minutos.

Para que la acción de un desinfectante sea eficaz, hay que mantener una determinada concentración de este durante un periodo de tiempo; es decir, la expresión C.t, represen-

taría la concentración del desinfectante final en mg/l © durante el tiempo mínimo de exposición en minutos (t). La expresión que nos muestra el efecto de la concentración del desinfectante sobre la velocidad de destrucción de bacterias se expresa más correctamente como  $C^n \cdot t = \text{Constante}$ .

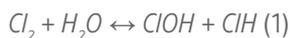
El exponente  $n$  para el cloro varía entre 0,5 y 1,5, dependiendo de la temperatura y del pH.

El pH juega un papel de suma importancia y nos detendremos en él cuando tratemos las reacciones del cloro en el agua.

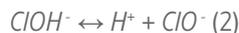
El tiempo de contacto para lograr un determinado grado de desinfección se reduce al aumentar la concentración y también al disminuir el pH.

### 2.3. Reacciones del cloro en el agua

Las reacciones que tienen lugar entre el cloro y el agua, aunque en principio parecen muy simples, no siempre lo son, ya que el agua objeto de la cloración no solo es  $H_2O$ , sino que en ella hay diversas sales y materias orgánicas en solución y suspensión. Considerando únicamente las reacciones de equilibrio que tienen lugar al combinar el cloro con el agua (hidrólisis), se originan ácidos hipocloroso y clorhídrico:



El ácido clorhídrico es neutralizado por la alcalinidad del agua y el ácido hipocloroso se ioniza, descomponiéndose en iones hidrógeno e iones hipoclorito:



La constante de ionización del anterior equilibrio es:

$$[H^+] \cdot [ClO^-] / [ClOH] = K_i \quad (3)$$

La constante de ionización  $K_i$  varía con la temperatura, como se indica en el cuadro 5.

La constante de hidrólisis de la reacción (1) es de tal orden que no existe en el agua una concentración apreciable de  $Cl_2$  a no ser que la concentración de  $H^+$  sea elevada, es decir, que el pH del agua sea bajo (menor de 3) y haya una concentración total de cloruros superior a 1000 mg/l.

A las temperaturas ordinarias del agua, la hidrólisis del cloro es prácticamente completa en algunos segundos y la ionización del ácido hipocloroso es una reacción reversible instantánea. Es fácil ver que el sentido de esta reacción se encuentra dirigido por la concentración de iones hidrógeno, es decir, por el pH. Por tanto, se puede decir que según sea el pH del agua, se obtendrán unos porcentajes diversos de  $ClOH$  y  $ClO^-$ , que pueden calcularse mediante la ecuación (3) y el cuadro 5, en el que figuran los valores de  $K_i$  partiendo de la siguiente relación:

$$\frac{[ClOH]}{[ClOH] + [ClO^-]} = \frac{1}{1 + \frac{[ClO^-]}{[ClOH]}} \quad (4)$$

PORCENTAJES DE ClOH Y ClO						
Temperatura °C	0	5	10	15	20	25
(Moles/l) $K_i$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$

Cuadro 5. Variación de la constante de ionización  $K_i$  con la temperatura.

Y deduciendo de la ecuación 3 que:

$$\frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{ClOH}]} = \frac{K_i}{[\text{H}^+]}$$

Sustituyendo en (4), resulta:

$$\frac{[\text{ClOH}]}{[\text{ClOH}] + [\text{ClO}^-]} = \frac{1}{1 + \frac{K_i}{[\text{H}^+]}} \quad (5)$$

Por ejemplo, a 20 °C y pH = 7, el porcentaje de ClOH será según (5):

$$\frac{1}{1 + \frac{2,5 \cdot 10^{-8}}{10^{-7}}}; \text{ de donde ClOH} = 80\%$$

En el gráfico 2 se muestran los porcentajes de distribución de ClOH y ClO<sup>-</sup>, o sus fracciones expresadas en cloro libre,

a varios pH, calculados como en el ejemplo anterior. En el rango de pH 6-9,5, hay equilibrio entre el ácido hipocloroso sin disociar y disociado. Para un pH mayor de 9,5, está prácticamente todo el ácido hipocloroso disociado en ion hipoclorito.

En forma de tabla se recoge a continuación:

DISTRIBUCIÓN DE ClO <sup>-</sup> Y HOCl EN FUNCIÓN DEL PH DEL AGUA		
pH	ClO <sup>-</sup> (%)	ClOH (%)
5,5	0,23	99,77
6	0,46	99,54
6,5	1,45	98,55
7	4,46	95,54
7,5	12,86	87,14
8	31,82	68,18
8,5	59,61	40,39
9	82,36	17,64
9,5	93,65	6,35

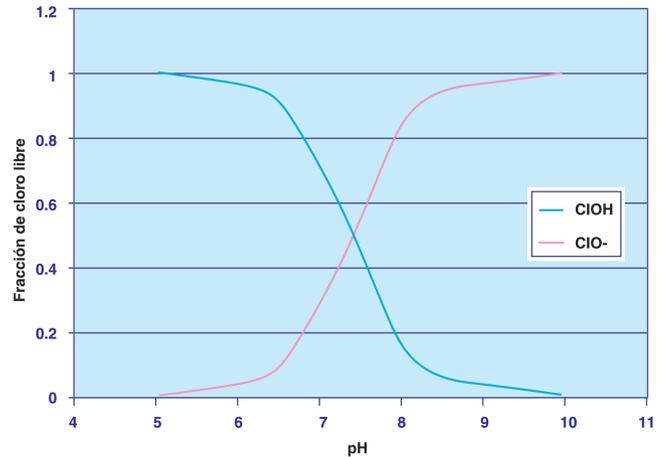
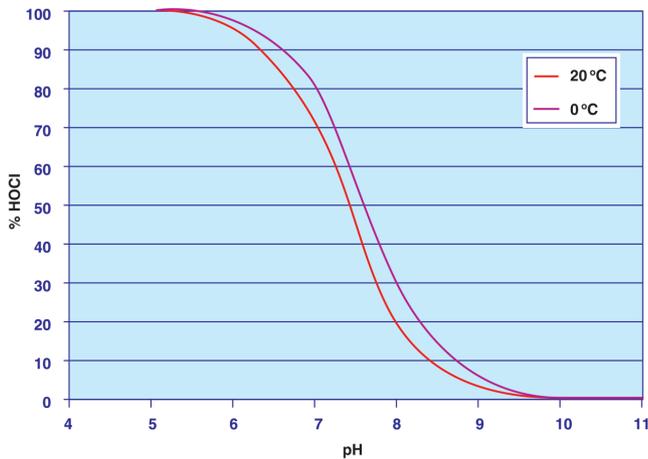


Gráfico 2. Distribución del ClOH y ClO<sup>-</sup> en función del pH.

El ácido hipocloroso tiene mayor poder oxidante y bactericida que el ion hipoclorito, razón esta que es muy importante tener en cuenta, ya que, como hemos visto, la proporción de ácido hipocloroso e ion hipoclorito es función del pH, debiendo operarse, a ser posible, al pH más idóneo para lograr una desinfección más eficiente.

La eliminación de bacterias y otros microorganismos disminuye, por tanto, al aumentar el pH. Así, por ejemplo, la velocidad de destrucción disminuye unas cinco veces al pasar de pH 7 a pH 8, por lo que para mantener el mismo ritmo de destrucción de bacterias, la concentración de cloro debe mantenerse cinco veces más alta. El hecho de que la concentración de ClOH se reduzca al aumentar el pH no supone que disminuya el contenido de cloro libre, sino que la velocidad de reacción es menor.

Puesto que la relación entre las concentraciones de ClOH (ácido hipocloroso) y ClO<sup>-</sup> (hipoclorito) permanece constante siempre que se mantenga el pH, si una porción de ácido hipocloroso se consume en la oxidación de la materia orgánica y en la destrucción de las bacterias, parte

del hipoclorito se combinará con los iones H<sup>+</sup> para formar ácido hipocloroso, manteniéndose la relación de concentraciones entre ambos. Lógicamente, se producirá una disminución del cloro libre.

Por otra parte, hay que tener presente que la eficacia relativa de los distintos desinfectantes que pueden emplearse en la desinfección del agua, a igualdad de factores tan importantes como el pH y la temperatura, es muy diferente. En el gráfico 3 se muestran estas diferencias.

## 2.4 Demanda de cloro y *breakpoint*

La cantidad de cloro que debe utilizarse para la desinfección del agua, se determina generalmente mediante el método de la demanda de cloro y el de *breakpoint*.

Al incorporar el cloro al agua, reacciona con las sustancias que esta contiene, por lo que queda menos cloro en disposición de actuar como desinfectante. Entre estas sus-

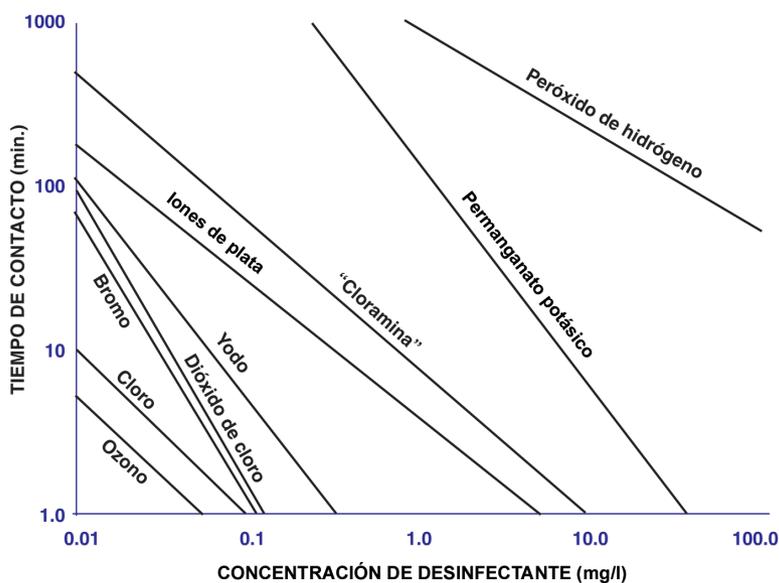


Gráfico 3. Eficacia relativa de los diferentes desinfectantes químicos ante *E. coli* a un pH de 7,5 y una temperatura de 5°C.

tancias destacan el manganeso, hierro, nitritos, sulfhídrico y diferentes materias orgánicas que, además de consumir cloro, producen compuestos orgánicos clorados que pueden ser la causa de olores y sabores desagradables. Otra sustancia presente a veces en el agua y que reacciona de una forma muy particular con el cloro es el amoníaco. En este caso, se forman compuestos denominados cloraminas, que también poseen poder desinfectante, aunque en menor grado que el cloro.

Si se continúa añadiendo cloro en exceso, de manera que reaccione con todas las sustancias presentes, llegará un momento en que el cloro sobrante aparecerá como cloro residual libre, que es el que realmente actúa ahora como agente desinfectante.

La demanda de cloro es la diferencia entre la dosis de cloro añadida y el contenido de cloro residual, al cabo de un tiempo de contacto suficiente para completar las reacciones antes expuestas.

El control perfecto de la desinfección se efectúa mediante los correspondientes exámenes bacteriológicos del agua, pero para un control más rápido del contenido en cloro libre y combinado de un agua tratada, se determina la concentración de cloro residual mediante el método del dietil-p-fenilen-diamina (DPD), o bien por yodometría y valoración con tiosulfato sódico; también, en instalaciones importantes suelen emplearse instrumentos automáticos de medida permanente, mediante determinaciones colorimétricas o amperométricas.

El cloro presente en el agua tratada, que se conoce como «cloro residual», puede presentarse como «cloro residual libre» o como «cloro residual combinado».

El cloro residual libre está constituido esencialmente por el ácido hipocloroso y el ion hipoclorito, y el cloro residual combinado lo forman generalmente las cloraminas.

Para que el cloro residual libre esté presente en un agua tratada con cloro, después del suficiente tiempo de contacto, es necesario que la cloración se lleve a cabo mediante una dosis de cloro lo suficientemente elevada,

hecho conocido como «dosificación con cloro sobrante», «cloración por el punto crítico» o «cloración al *breakpoint*». De este modo, el cloro oxidará todas las sustancias que estén en disposición de ser oxidadas, se combinará, destruirá y eliminará otras —como, por ejemplo, las cloraminas— y, después de todo esto, aún quedará un exceso de cloro libre residual. La dosis de cloro a la cual comienza a aparecer el cloro libre residual es la llamada «dosis de *breakpoint*». Indicaremos ahora, y después ampliaremos, que algunas de las sustancias orgánicas cloradas formadas con el cloro libre son causa de preocupación desde el punto de vista sanitario.

Teóricamente, en un agua totalmente pura, al ir adicionando cloro, la concentración residual medida de este sería igual al cloro incorporado. Pero esto no ocurre en aguas que no son completamente puras, que es el caso general. Entonces, al ir adicionando cloro y después de haberse oxidado las diversas sustancias indicadas anteriormente y formado las cloraminas en caso de haber presente amoníaco y otros compuestos clorados de adición, si medimos el cloro residual, se observará que este no corresponde al añadido, sino que es menor, llegando incluso a un punto en que, en lugar de ir aumentando la concentración de cloro residual, esta disminuye. La explicación de este descenso se justifica por el hecho de que, una vez formados los diversos derivados orgánicos del cloro y las cloraminas, llegan a destruirse mediante la adición de más cloro, creándose otros compuestos que no suministran cloro residual. Cuando se han destruido estos compuestos clorados, comienza a aparecer el cloro residual libre y, a medida que se añade cloro al agua, aumenta la concentración de cloro residual libre, pudiendo subsistir a la vez una pequeña concentración de cloro residual combinado, debido a compuestos que no se han destruido totalmente. Se considera que cuando el 85% o más del cloro residual del agua se encuentra en forma libre, la desinfección se ha realizado al *breakpoint*.

En el gráfico 4 se muestra de forma clara lo anteriormente expuesto. El *breakpoint* es la dosis correspondiente al mínimo de la curva. Este punto no lo presentan claramente las aguas con poca materia orgánica ni compuestos nitrogenados.

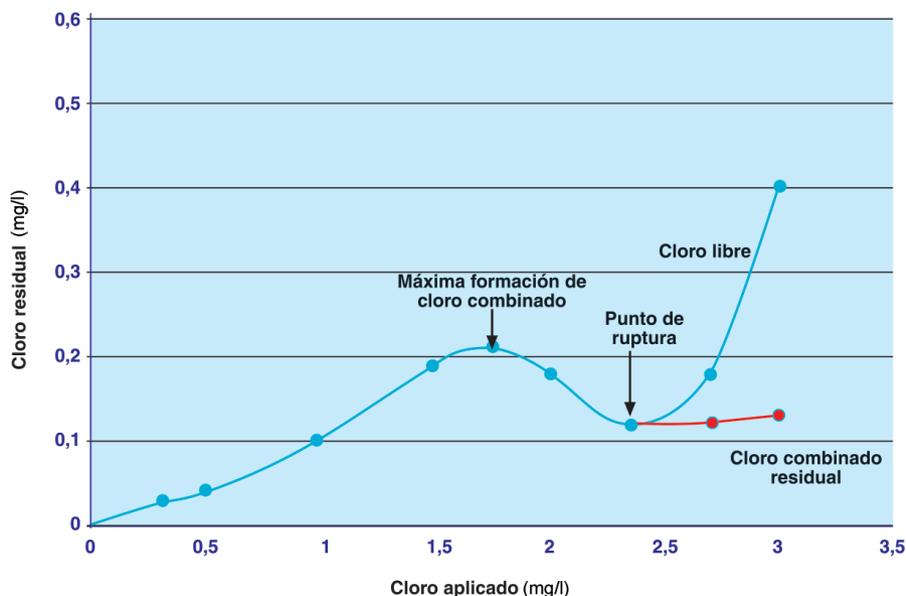


Gráfico 4. Evolución del cloro residual en la cloración de un agua natural.

Cuando se realiza una cloración al *breakpoint*, no solo es el ClOH que persiste al terminar las reacciones (cloro residual libre) el que se utiliza para la desinfección, sino que en parte también se está utilizando para la desinfección el ClOH que existe durante el desarrollo y consecución del *breakpoint*. Esta disponibilidad temporal de ClOH es función del pH, temperatura y concentración de cloro y amoníaco.

## 2.5. Cloro residual en la red de distribución

El consumo de cloro en el agua de una red de distribución se debe, por una parte, al consumo de cloro por la propia agua (sustancias presentes en ella y otras condiciones físicas) y, por otra, al consumo que se produce en la interfase con las paredes de las conducciones.

En el agua, el consumo depende principalmente de la temperatura y contenido de materias orgánicas disueltas (COT).

En la interfase con las paredes, el consumo de cloro se produce por la interacción con los productos de corrosión

y por los depósitos y biomasa fijados en las paredes. La disminución del cloro residual en una masa de agua viene expresada por la ecuación exponencial siguiente:

$$C(t) = C_0 \cdot e^{-kt}$$

$C(t)$  = Concentración de cloro (mg/l) en el tiempo  $t$ .

$C_0$  = Concentración inicial de cloro (mg/l).

$t$  = Tiempo de reacción.

Es decir, hay una disminución exponencial del cloro residual con el tiempo.

La constante  $K$  puede calcularse mediante la siguiente ecuación:

$$K = \frac{\ln(C_0/C_t)}{T}$$

Un tiempo de exposición mínimo es necesario para que la concentración de cloro aplicado garantice la desinfección.

Para un agua correctamente pretratada, se debe mantener un C.t del orden de 15 (mg-min/l), por ejemplo 0,5 mg/l de cloro libre durante 30 minutos, o 0,25 mg/l durante 1 hora.

Como ejemplo comparativo, se muestran valores C.t para diversos desinfectantes:

- Cloro = 15  
(0,25 mg/l durante 60 minutos)
- Ozono = 1,6  
(0,40 mg/l durante 4 minutos)

- $\text{ClO}_2$  = 10  
(0,33 mg/l durante 30 minutos)
- Monocloramina = 216  
(1,80 mg/l durante 120 minutos)

A efectos comparativos de diversos desinfectantes, se representan a continuación los valores C.t para el **cloro, cloraminas, dióxido de cloro y ozono** en la inactivación de virus.

En el gráfico 5 se representa un esquema de la cinética de la disminución del cloro en el agua de una vasija inerte y en una canalización (red).

TEMPERATURA (°C)	LOG DE INACTIVACIÓN					
	2,0-log		3,0-log		4,0-log	
	pH 6-9	pH 10	pH 6-9	pH 10	pH 6-9	pH 10
0,5	6	45	9	66	12	90
5	4	30	6	44	8	60
10	3	22	4	33	6	45
15	2	15	3	22	4	30
20	1	11	2	16	3	22
25	1	7	1	11	2	15

**Valores de C.t para inactivación de virus con cloro libre (mg/l \* min).**

(Fuente: EPA, *Disinfection Profiling and Benchmarking Guidance Manual*, agosto 1999).

INACTIVACIÓN	TEMPERATURA (°C)				
	5	10	15	20	25
2-log	857	643	428	321	214
3-log	1.423	1.067	712	534	356
4-log	1.988	1.491	994	746	497

**Valores de C.t (mg/l \* min), para inactivación de virus con cloraminas, pH 6-9.**

(Fuente: AWWA, 1991 en *Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual*, abril 1999).

INACTIVACIÓN	TEMPERATURA (°C)					
	1	5	10	15	20	25
2-log	8,4	5,6	4,2	2,8	2,1	1,4
3-log	25,6	17,1	12,8	8,6	6,4	4,3
4-log	50,1	33,4	25,1	16,7	12,5	8,4

**Valores de C.t para inactivación de virus con dióxido de cloro, pH 6-9.**

(Fuente: *Disinfection Profiling and Benchmarking Guidance Manual*, EPA 815-R-99-013, agosto 1999).

INACTIVACIÓN	TEMPERATURA (°C)					
	1	5	10	15	20	25
<b>2-log</b>	0,90	0,60	0,50	0,30	0,25	0,15
<b>3-log</b>	1,40	0,90	0,80	0,50	0,40	0,25
<b>4-log</b>	1,80	1,20	1,00	0,60	0,50	0,30

**Valores de C.t para inactivación de Virus con ozono.**

(Fuente: *Disinfection Profiling and Benchmarking Guidance Manual, EPA 815-R-99-013, agosto 1999*).

Las dos técnicas de cloración generalmente empleadas son la cloración residual libre y la cloración residual combinada (más la primera que la segunda).

La técnica de la cloración residual libre supone la aplicación de cloro al agua para conseguir que, bien directamente o bien después de la destrucción del amoníaco, quede un cloro residual libre, tanto a la salida de la planta como en la red de abastecimiento.

La técnica de la cloración residual combinada implica la reacción del cloro con el amoníaco presente o añadido (sin llegar a su destrucción) y mantener este cloro residual combinado en la red.

Empleando cloro como oxidante/desinfectante primario, se ha comentado que la formación de trihalometanos (THM) y otros subproductos se ve favorecida con el au-

mento de la dosis de cloro y su tiempo de contacto con el agua. Por otra parte, se sabe que para una desinfección (cloración) eficaz hay que mantener una adecuada concentración de cloro libre residual durante un determinado tiempo de contacto. El producto de la concentración de cloro libre en mg/l y el tiempo de contacto en minutos (C.t) es un indicador del potencial de desinfección en el proceso de cloración.

Está comprobado que los contenidos de THM a la salida de las estaciones de tratamiento se incrementan posteriormente en muchos casos en la red, debido principalmente al mayor tiempo de contacto del cloro con la materia orgánica que sale de la estación y con las sustancias orgánicas que forman el biofilm de la red.

La desinfección debe realizarse en la estación de tratamiento y no contar con el tiempo que el agua ha de estar

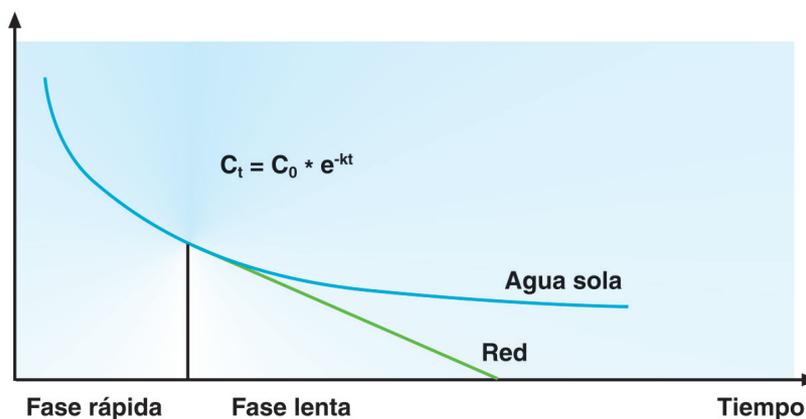


Gráfico 5. Esquema de la cinética de la disminución del cloro en el agua de una vasija inerte y en una canalización (red).

en la red para que se garantice el producto C.t, de forma que el primer consumidor de agua de la red beba un agua perfectamente desinfectada.

Se presenta entonces el dilema de si mantener o no una determinada concentración de cloro residual para prevenir posibles recontaminaciones, recrecimiento del biofilm y otros objetivos que posteriormente se indicarán. La necesidad de conservar un residual está también siendo cuestionada. Esta depende en gran medida de las condiciones climáticas y geográficas en general, tanto locales como circunstanciales; en cuanto a la cantidad o concentración, depende mucho de la tradición y aceptación de los consumidores.

Si se opta por mantener un desinfectante residual en la red —cloro libre—, habría que volver a reclarar el agua y mantenerla así durante el largo periodo de estancia en los grandes y extensos sistemas de distribución, es decir, aumentarían dos de los factores (C y t) que potencian la formación de THM. La incapacidad del cloro para mantener una concentración residual constante y estable en los sistemas de distribución extensos lo limita como desinfectante secundario adecuado.

Así pues, ¿sería conveniente buscar una alternativa al cloro libre que, además de no formar estos subproductos, sea más estable y, por tanto, su concentración se mantenga casi constante desde que el agua sale de la estación de tratamiento hasta que llega al consumidor más alejado? Aparece entonces la solución del cloro residual combinado, en forma de cloraminas, como una eficaz alternativa.

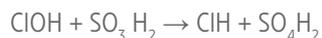
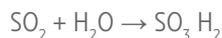
La desinfección del agua potable no conduce a una completa esterilización; esto es, a una completa eliminación de patógenos y no patógenos. Por tanto, y aceptando la presencia de nutrientes, son posibles los recrecimientos de bacterias y otros microorganismos. Aunque el proceso de tratamiento aplicado al agua sea correcto, algunos organismos pueden sobrevivir a este tratamiento y pasar al sistema de distribución junto con pequeñas fracciones de sustancias orgánicas que inducen a la formación del biofilm. Este biofilm, a su vez, puede proporcionar una cierta protección a los microorganismos patógenos, protección que se dificultará si se emplea cloro residual en la red.

Pueden aducirse varias razones en favor del mantenimiento de un desinfectante residual en el sistema de distribución:

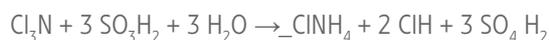
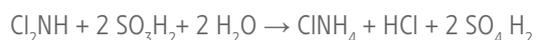
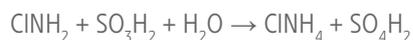
- Controlar y minimizar el recrecimiento del biofilm.
- Reducir el riesgo de una contaminación por intrusión desde el exterior al interior del sistema de distribución.
- Servir como indicador de roturas de un sistema de distribución. También puede usarse para detectar intrusiones más rápidamente que una monitorización microbiológica y, además, su análisis continuo abarca prácticamente todo el volumen de agua del sistema.
- Estabilizar la calidad del agua en el sistema, no solo en cuanto a controlar la formación de biofilm y recrecimiento bacteriano, sino también a reducir los fenómenos de corrosión de la red, ya que la corrosión es un factor importante en la reducción del cloro residual.

No obstante la conveniencia de mantener una determinada concentración de desinfectante residual en el agua, puede presentarse, por otra parte, la necesidad de reducir en ella el desinfectante. En la propia estación de tratamiento el desinfectante empleado, especialmente el cloro, se reduce por el solo hecho de estar expuesto a una aireación y radiación solar en las distintas instalaciones, tales como los decantadores y filtros, así como posteriormente en la propia red, pero existe la posibilidad de utilizar ciertos compuestos químicos para este fin, siendo el dióxido de azufre, el bisulfito sódico y el metabisulfito sódico los más eficaces. Las reacciones de decloración son las siguientes:

#### **Decloración con dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>):**



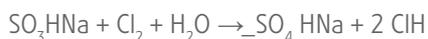
Para el caso de las cloraminas las reacciones son:



Las reacciones anteriores son muy rápidas, completándose en algunos segundos. Las instalaciones y equipos necesarios para la dosificación del dióxido de azufre son bastante similares a los empleados para la dosificación del cloro gas.

### Decloración con bisulfito sódico ( $\text{SO}_3\text{HNa}$ ):

El bisulfito sódico se suele adquirir en solución a concentraciones de hasta el 44% y puede almacenarse en depósitos de poliéster, PVC o acero inoxidable. La reacción con el cloro es la siguiente:



Las instalaciones y equipos de dosificación del bisulfito sódico son similares a los requeridos para dosificar hipoclorito sódico.

### Decloración con metabisulfito sódico ( $\text{S}_2\text{O}_5\text{Na}_2$ ):



Las instalaciones y equipos de dosificación del metabisulfito sódico son también similares a los requeridos para dosificar hipoclorito sódico.

## 2.6. Equipos e instalaciones de cloración

Tanto para la dosificación del cloro como para la del amoníaco se emplean equipos similares, aunque, naturalmente, y dado el diferente comportamiento químico de estas dos sustancias, se introducen algunas diferencias, principalmente en cuanto a la naturaleza de los materiales de la instalación.

El cloro que se emplea en las instalaciones de cloración, en estaciones de tratamiento, suele suministrarlo la industria en botellones de 50 kg y tanques o bidones de 1000 kg, en los cuales el cloro está a presión en fase líquida en equilibrio con la parte gaseosa. Estos bidones tienen dos tomas: una en la parte superior, por la que se puede extraer el

cloro gas directamente (las posibilidades de vaporización de un contenedor son del orden de un 1,5% por hora de su contenido) y otra en la parte inferior, por la que se extraerá el cloro líquido cuando el consumo sea más elevado. En este caso se requiere el empleo de evaporadores, que, en realidad, son unas cubas de acero en cuyo interior se encuentran en equilibrio el cloro líquido y el cloro gas y por el exterior están rodeadas por una cuba de agua calentada por resistencias eléctricas, con los correspondientes mecanismos de regulación.

El cloro gas que sale del evaporador pasa por un filtro para que queden retenidas las pequeñas impurezas que puedan acompañarlo y no lleguen a la válvula reguladora ni a los cloradores. Esta válvula se encarga de reducir adecuadamente la presión del gas a la salida del evaporador, para conseguir que el cloro se mantenga en forma gaseosa en el resto de la instalación e impedir una relicuación y que llegue en estado líquido al clorador, lo que provocaría su deterioro.

Los cloradores o clorómetros, a donde llega el cloro gas que sale de los evaporadores (o directamente procedente de los contenedores, en el caso de pequeñas instalaciones que no requieren evaporador), regulan la cantidad de cloro a dosificar. El principio de funcionamiento de los cloradores se basa en la transmisión del vacío creado por la circulación de agua a través de un inyector a una válvula diferencial, que mantiene una presión constante en un regulador de caudal, con válvula de orificio de sección variable, para regular el caudal. Por su parte, el cloro a presión llega a una válvula reguladora, hasta quedar a una presión inferior a la atmosférica y de ahí a un rotámetro para medir el caudal.

El cloro pasa a la válvula de presión diferencial y a continuación al inyector, donde se mezcla con una corriente de agua auxiliar, obteniéndose un agua fuertemente concentrada (entre 1 y 3 g/l), que es la que se envía al agua objeto de la cloración. El clorador descrito, completado con los correspondientes manómetros y válvulas de seguridad y drenaje, así como el esquema completo de una instalación de cloración clásica, se representan en las figuras 1 y 2, y el esquema de extracción de cloro líquido con empleo de evaporador en la figura 3.

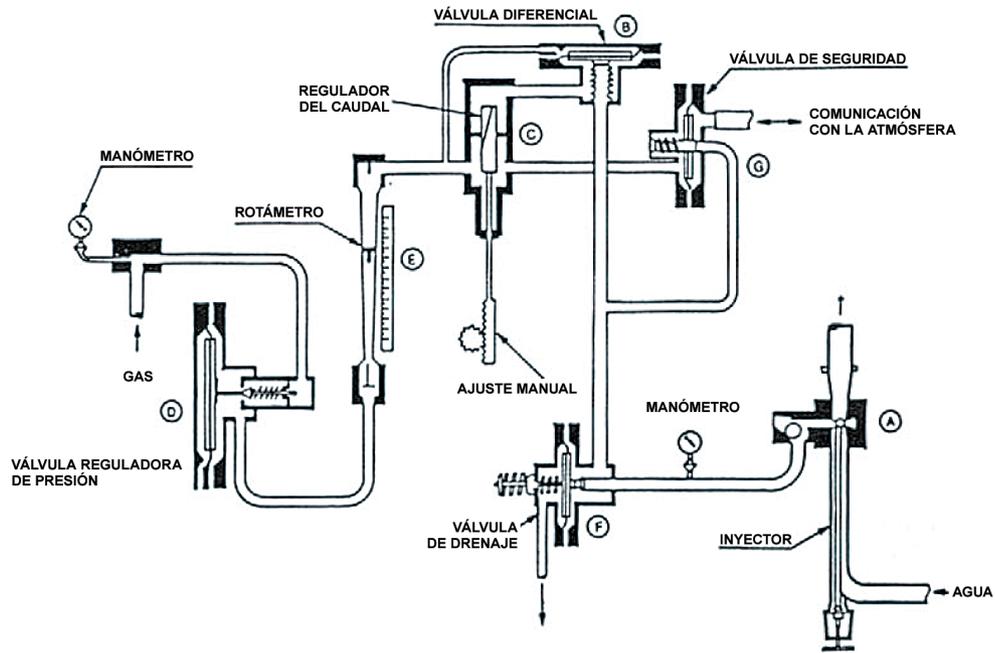


Figura 1. Esquema funcional de un clorador.

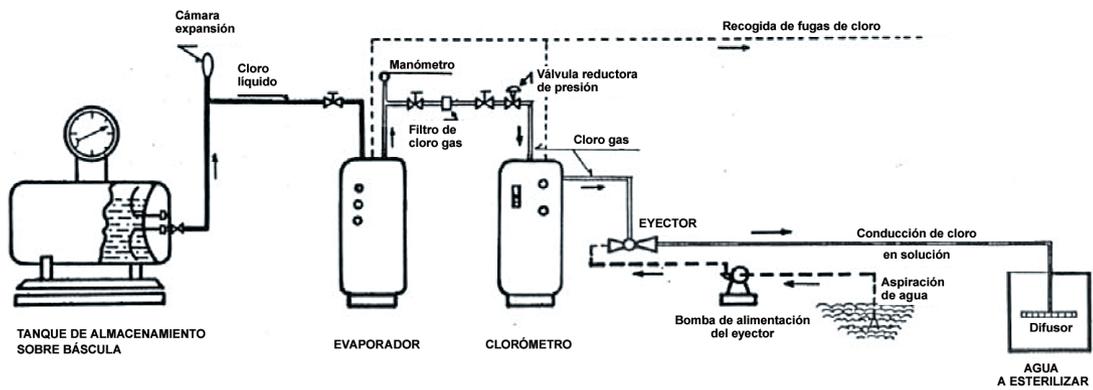
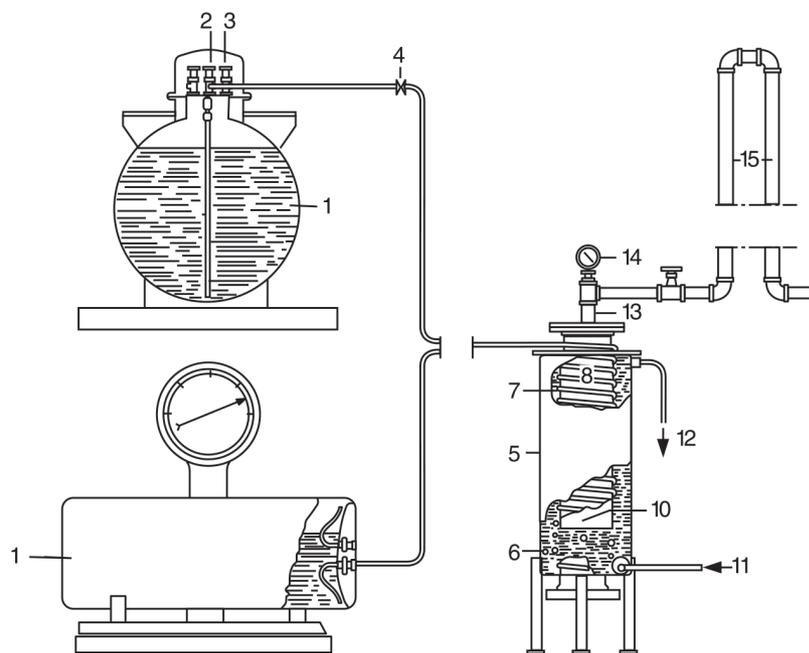


Figura 2. Esquema de una instalación de cloración.



1. Recipiente a vaciar
2. Válvula de cloro líquido
3. Válvula de cloro gas
4. Válvula de corte
5. Evaporador
6. Agua caliente
7. Serpentín de cloro líquido
8. Cuerpo central con el cloro líquido

9. Cloro líquido
10. Cloro gas
11. Entrada de agua caliente
12. Salida de agua sobrante
13. Salida de gas
14. Manómetro
15. Columna barométrica

Figura 3. Instalación con evaporador de cloro líquido.

Un clorador más simple para instalar generalmente sobre el propio contenedor de cloro, que en este caso suele encontrarse en la parte superior de una botella, lo constituye un regulador similar al descrito. Este consta fundamentalmente de una válvula de entrada de cloro gas, una cámara con una membrana o diafragma, que es desplazada por el vacío al que se la somete, de forma que actúa sobre un muelle y eje con obturador para abrir o cerrar el paso del gas, y un tubo rotámetro para medir el caudal de gas mediante la adecuada válvula de regulación. En el esquema de la figura 1, se observan estos cloradores. Cuando el con-

junto regulador se somete al vacío creado por el eyector, el diafragma se mueve (hacia la izquierda en el esquema), comprimiendo el muelle y desplazando a su vez el eje obturador de la válvula de entrada, de forma que abre el paso de gas hacia el clorador. Si se interrumpe el vacío, la válvula de entrada se vuelve a cerrar por la acción del muelle.

En las figuras 4 y 5 se muestran los detalles de estos reguladores, mientras que la 6 y la 7 representan instalaciones para la dosificación de cloro gas y cloro líquido, respectivamente.

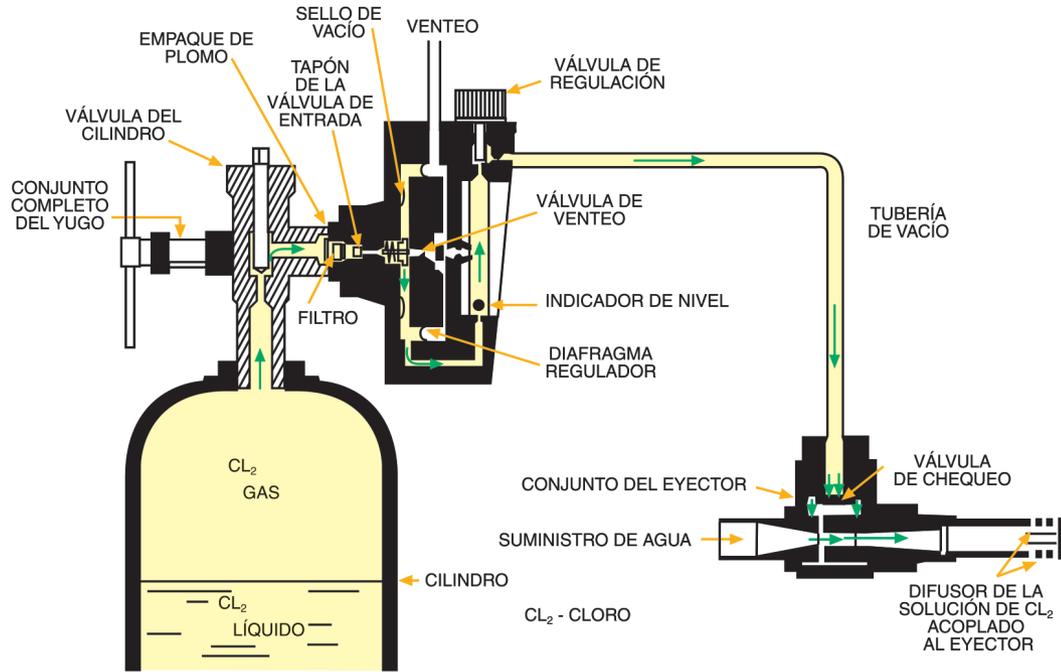


Figura 4. Esquema de clorador sobre botella.

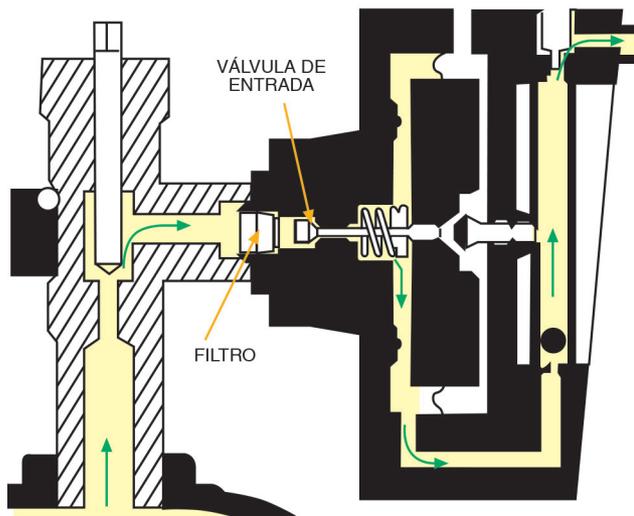


Figura 5. Detalle del clorador sobre botella.



Cabinas para dosificación de cloro gas.

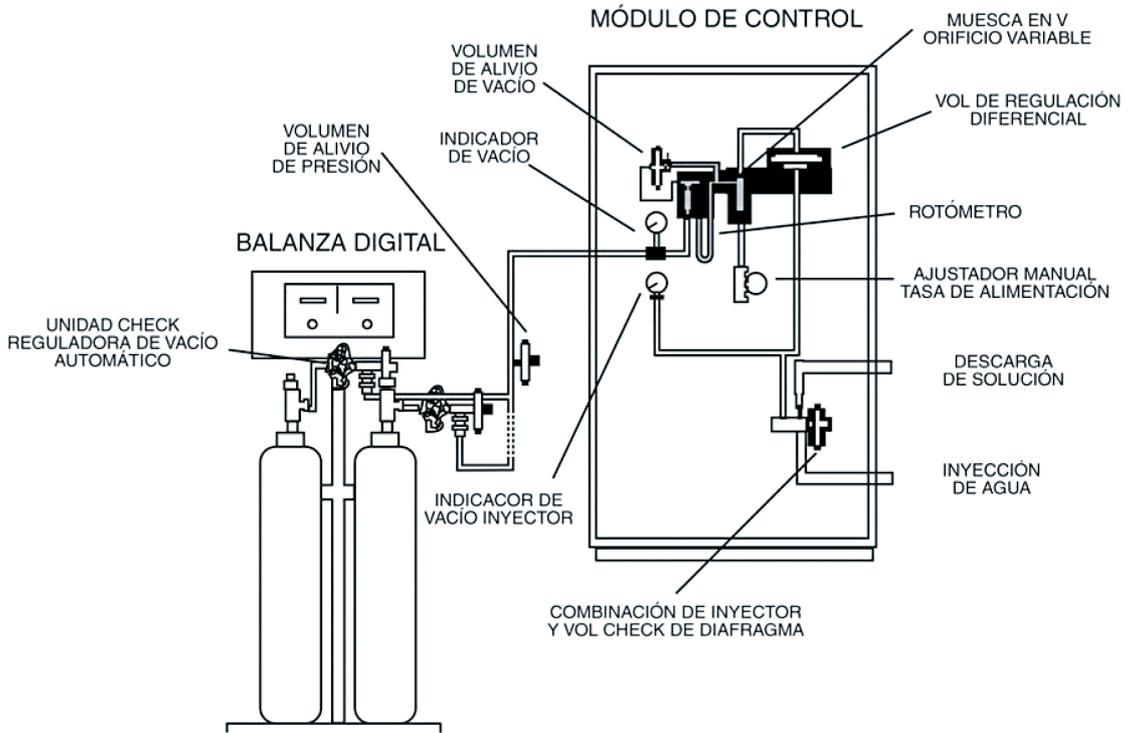


Figura 6. Esquema de extracción de cloro gas.

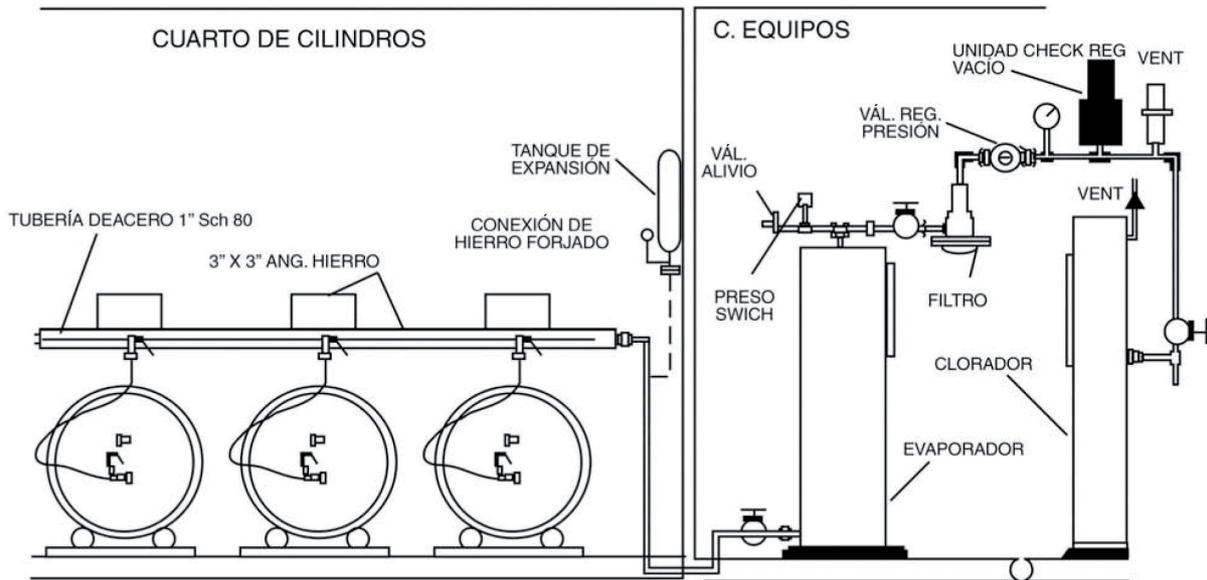
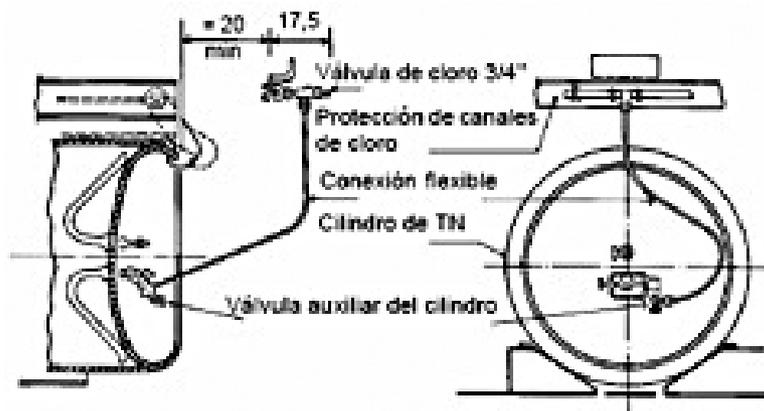


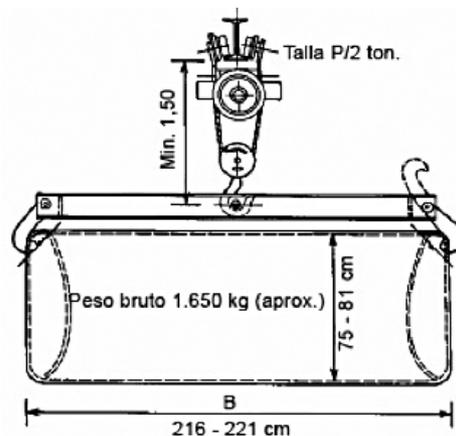
Figura 7. Esquema de extracción de cloro líquido.

En los dos esquemas siguientes se representa la extracción de cloro líquido de contenedores con la incorporación de

una válvula auxiliar a la salida del contenedor y un contenedor de 1000 kg con las dimensiones más frecuentes.



Esquema 2. Contenedores con válvula auxiliar.



Esquema 3. Cilindro de 1 tonelada de cloro, movimiento con poleas.

## 2.7. Efectos y primeros auxilios en las intoxicaciones con cloro

Es sobradamente conocido que el cloro es un fuerte irritante de las vías respiratorias y que puede llegar a produ-

cir graves intoxicaciones, e incluso la muerte, en caso de inhalación de importantes concentraciones. La gravedad dependerá del tiempo de exposición y de la concentración en el aire que respiramos. En el cuadro 6 se indican las reacciones fisiológicas de las personas ante estas situaciones.

**Primeros auxilios:**

Los primeros auxilios son el tratamiento temporal que se da inmediatamente a un individuo expuesto al cloro, antes de que sea atendido por los médicos.

Nunca le dé nada de beber o ingerir a un afectado que esté inconsciente o con convulsiones.

**\*Afecciones más corrientes que se tratan en los primeros auxilios:**

- Inhalación de cloro.
- Contacto del cloro con la piel.
- Contacto del cloro con los ojos.

**\*Asistencia respiratoria:**

- El primer paso es trasladar al afectado a un área libre de cloro.
- Si la respiración aparentemente ha cesado, a la víctima se le deberá realizar inmediatamente una reanimación cardiopulmonar.
- Si la respiración no ha cesado, el individuo expuesto deberá ser colocado en una posición confortable. En muchos casos, se le deberá acostar con la cabeza y el tronco elevados unos 45°-60°.

- Respirar lenta y profundamente estimulará la respiración.
- Se administrará oxígeno humidificado por inhalación, tan pronto como sea posible.

**\*Administración de oxígeno:**

- El oxígeno deberá ser administrado por personal debidamente entrenado en primeros auxilios.
- Un equipo portátil de primeros auxilios deberá estar disponible en el sitio o en algún lugar cercano a las edificaciones.
- El oxígeno humidificado deberá utilizarse siempre que sea posible.

**\*Contacto del cloro con la piel:**

- Si el cloro líquido ha contaminado la piel o la ropa, deberán utilizarse las duchas de emergencia inmediatamente.
- La ropa contaminada deberá retirarse debajo de la ducha.
- Lavar la zona de piel contaminada dejando caer gran cantidad de agua, como mínimo durante quince minutos.

**REACCIONES FISIOLÓGICAS AL CLORO**

EFECTOS	ppm (ml Cl <sub>2</sub> /m <sub>3</sub> aire)	mg Cl <sub>2</sub> /m <sub>3</sub> aire
Mínima cantidad para producir síntomas leves tras varias horas de exposición	1	3
Mínimo olor perceptible, ligera irritación ocular	3	9
Irritación en garganta	15	45
Mínima cantidad que produce tos persistente	30-60	90
Peligro grave, aún a corta exposición	40-60	120-180
Mortal después de 30 minutos de exposición	400	1.200
Rápidamente mortal en unas pocas inhalaciones (muerte en pocos segundos)	1.000	3.000

Cuadro 7. Reacciones fisiológicas al cloro.

- La quemadura térmica, debida a la baja temperatura del cloro líquido, puede ser más dañina que cualquier otra reacción química del cloro con la piel.
- No intente neutralizarla químicamente ni aplicar cremas analgésicas o ungüentos, ya que estos podrían dañar más la piel.
- Dirigirse al médico si la irritación persiste después de la irrigación o si la piel se cuartea o aparecen ampollas.

#### \*Contacto del cloro con los ojos:

- Si los ojos han estado expuestos a cualquier concentración de cloro en exceso, se deberán enjuagar inmediatamente con agua corriente aplicada directamente, manteniéndolos abiertos, por un periodo de al menos quince minutos.
- La asistencia médica deberá recibirse tan pronto como sea posible.
- Si la asistencia médica no es posible de forma inmediata, deberá aplicarse nuevamente agua durante otros quince minutos.
- Nunca aplique nada que no sea agua, a menos que lo prescriba un especialista.
- Nunca intente neutralizar el cloro con agentes químicos.

## 2.8. Absorción y neutralización del cloro en caso de fugas

El cloro se puede liberar a la atmósfera en estado:

- Líquido
- Gaseoso
- Ambos

La dispersión del cloro en el aire dependerá del estado físico en que este escape.

El cloro líquido se expande 460 veces su volumen cuando se evapora.

Cuando el cloro líquido o gas escapa de un contenedor, la presión y temperatura disminuyen, provocando una disminución de la tasa de descarga.

El cloro líquido hierve a -34 °C. Sin embargo, puede persistir un breve plazo de tiempo y formar depósitos en el suelo donde ocurre el derrame.

Se debe evitar aplicar agua al cloro líquido, pues se forma HCl, mediante una reacción exotérmica, lo que empeora aún más los daños.

También se debe evitar que el cloro líquido se dirija a los drenajes de agua.

Las fugas o escapes de cloro pueden ser de poca entidad, o fugas menores (habitualmente en forma de gas), y de gran importancia, o fugas mayores, que por lo general ocurren en estado líquido. Las fugas menores suelen deberse a fallos en el ajuste de las válvulas, juntas o los propios equipos de dosificación. Las fugas mayores suelen ocurrir principalmente por rotura en los contenedores o sus válvulas, roturas de conducciones y conexiones flexibles y, en general, roturas en conducciones y equipos donde el cloro está a presión y en estado líquido.

#### Cálculo de una fuga de cloro

A este respecto se han realizado estudios y pruebas para evaluar el caudal o tasa en la fuga de cloro que se origina como consecuencia de una rotura en una instalación de cloración. Así, por ejemplo, el Chlorine Institute ha dado unas «fórmulas sobre el caudal de escape» para el caso de fugas de cloro líquido o gaseoso.

Para el caso del cloro líquido:

$$Q = 77A \sqrt{(P_1 - P_2)} \cdot r \text{ (lb/s)}$$

Donde:

A = Superficie de la apertura o rotura abierta a la atmósfera en pies cuadrados (ft<sup>2</sup>)

$P_1$  = Presión en la zona anterior a la rotura en libras-fuerza por pulgada cuadrada (psi)

$P_2$  = Presión en la zona posterior a la rotura en psi

$r$  = Densidad del cloro líquido, anterior a la rotura abierta a la atmósfera en lb/ft<sup>3</sup>

La anterior ecuación, expresada en otras unidades, quedaría de forma aproximada en:

$$Q = 0,0096 \sqrt{(P_1 - P_2)} \cdot r \text{ (kg/s)}$$

Donde ahora:

$A$  = (cm<sup>2</sup>)

$P_1$  y  $P_2$  = (psi)

$R$  = (kg/m<sup>3</sup>)

Para el caso de una fuga de cloro gas:

$$Q = 36,6 A \sqrt{P/V} \quad (\text{lbs/s})$$

En esta ecuación,  $V$  = Volumen específico del cloro gas, anterior a la rotura abierta a la atmósfera ( $1/r$ , en ft<sup>3</sup>/lb).

Si se expresa  $Q$  en kg/s,  $A$  en cm<sup>2</sup> y  $V = 1/r$ , en m<sup>3</sup>/kg, la anterior ecuación quedaría así:

$$Q = 0,00447 A \sqrt{P/V} = 0,00447 A \sqrt{P \cdot r} \text{ (kg/s)}$$

### Ejemplos:

**Supuesto de escape de cloro líquido a través de un orificio de 0,5 cm de diámetro, en la línea de cloro líquido, incluido el propio contenedor.** La presión en el interior del contenedor (en función de la temperatura) se puede fijar en 8 kg/cm<sup>2</sup>, aproximadamente 110 psi, y cae a 0 en el punto de fuga. La densidad del cloro en el interior del contenedor puede considerarse del orden de 1300 kg/m<sup>3</sup>.

Aplicando la primera fórmula:

$$Q = 0,0096 \pi d^2 / 4 \sqrt{(110 - 0)} \times 1300 = \\ 0,0096 \times 3,14 \times 0,5^2 / 4 \times 378,1 = 0,712 \text{ kg/s} = \\ 42,7 \text{ kg/min.}$$

Esta situación es la peor de todos los casos, al no haberse considerado en la rotura las restricciones al paso del cloro líquido por las distintas válvulas, conectores flexibles, etc.

**Supuesto de escape de cloro en fase gaseosa.** Este caso pone de manifiesto la diferencia en el caudal de fuga, cuando esta tiene lugar en un punto donde el cloro está en forma gaseosa y, por tanto, la conveniencia de colocar el contenedor, en caso de fuga, de forma que esta se sitúe en la zona del gas. En este caso el escape de cloro enfriará el líquido en 3-4 minutos, la presión del contenedor disminuirá, llegando ser tan baja como 2-3 kg/cm<sup>2</sup>. La densidad del cloro gas a la presión atmosférica es 3,2 kg/m<sup>3</sup>. Aplicando la segunda fórmula, el caudal de escape será:

$$Q = 0,0047 \pi d^2 / 4 \sqrt{(40 - 0)} \times 3,2 = \\ 0,0047 \times 3,14 \times 0,5^2 / 4 \times 11,3 = 0,010 \text{ kg/s} = \\ 0,600 \text{ kg/min.}$$

Como ejemplo algo más ilustrativo, vamos a exponer el volumen de aire y la concentración en cloro de esta masa de aire que se ve afectada por una determinada fuga. Teniendo en cuenta el anterior cuadro y considerando que aproximadamente una concentración de 100 mg de cloro por m<sup>3</sup> de aire es ya una concentración que hace inhabitable ese lugar, podemos calcular el caso de una fuga de cloro de 1 kg, admitiendo que se ha difundido de forma homogénea en todas direcciones. Para alcanzar la concentración mencionada (100 mg/m<sup>3</sup>), el volumen ocupado sería de 10 000 m<sup>3</sup>. Si ahora suponemos que este volumen ocupara la forma geométrica de una semiesfera sobre el suelo, alrededor del punto de fuga, la superficie sería de unos 900 m<sup>2</sup>, con un radio de 17 m.

En el supuesto de que la fuga sea de 100 kg de cloro, el volumen ocupado (para llegar a la concentración de 100 mg/m<sup>3</sup>) sería 1 000 000 m<sup>3</sup> y la superficie sobre el suelo, unos 19 000 m<sup>2</sup> con un radio de 78 m.

Si la fuga de cloro es la de un tanque de 1000 kg, el volumen afectado sería de 10 000 000 m<sup>3</sup>, con una superficie afectada de unos 89 000 m<sup>2</sup> y un radio de 168 m.

En realidad las superficies afectadas son mayores que las indicadas, ya que al ser el cloro gas más denso que el aire, la semiesfera perfecta que hemos supuesto tendría una forma más aplastada y ocuparía más superficie; también hay que tener en cuenta que hemos supuesto una difusión uniforme, lo cual no es muy probable debido a las corrientes de aire. Estos datos nos dan idea de la gravedad de estas situaciones. Por otro lado, como factor que compensa, en parte, la gravedad de la exposición anterior, hay que señalar que el tiempo necesario para la difusión uniforme y homogénea del cloro en el aire, si no hay viento, es relativamente prolongado. La difusión de 1 kg de cloro, de forma homogénea, en 10 000 m<sup>3</sup> de aire puede requerir varias horas.

El tamaño y tiempo de exposición de un área afectada dependerá de:

- Cantidad de cloro liberado a la atmósfera.
- Tasa de la fuga de cloro.
- Altura del punto donde ocurrió el escape.
- Estado físico del cloro liberado: líquido o gaseoso.
- Condiciones ambientales.
- La concentración de cloro en el ambiente puede variar desde baja a alta.

Las fugas de cloro en las estaciones de tratamiento de agua son un hecho potencial que obliga a adoptar medidas que las neutralicen. En instalaciones de cierta importancia y en el caso de locales cerrados, lo habitual es disponer de un equipo o instalación de absorción y neutralización de estas fugas, conocido generalmente como «torre de absorción», aunque en realidad se trata de un sistema de *scrubber* diseñado para dirigir hacia él todo el aire contaminado del lugar donde se produce la fuga.

Usualmente se diseña para proporcionar una completa renovación del aire del local cada 6-7 minutos. En el diseño de las instalaciones de absorción se deben tener en cuenta diversos factores, tales como el caudal del ventila-

dor-extractor y la cantidad y concentración de la solución absorbente o neutralizante.

Sobre las instalaciones de absorción de fugas de cloro, se recogen diversas disposiciones en la Normativa de la ITC MIE, APQ-003 «Almacenamiento de cloro». A continuación, se transcriben los artículos 19 y 20 del Capítulo V, sobre «Instalaciones de absorción de cloro».

*Art. 19: La cantidad de agente neutralizante (hidróxido sódico, sulfito sódico, entre otros), disponible en la instalación debe ser suficiente para tratar todo el volumen del cloro contenido en el recipiente de mayor capacidad existente en el almacenamiento.*

*Art. 20: Cuando se trata de almacenamiento en el interior de un edificio cerrado, se asegurarán, cuando menos, diez renovaciones por hora del aire interior. La instalación de absorción en este supuesto será capaz de tratar todo el caudal de gases, admitiendo un contenido en cloro del 10%.*

El aire cargado de cloro es aspirado por un extractor que lo impulsa hacia la parte inferior (de abajo arriba) de la torre de absorción, rellena de anillos de Raschig para aumentar la superficie de contacto y, a contracorriente, se hace pasar una lluvia de una solución absorbente, generalmente hidróxido sódico. Sería aconsejable que, durante los primeros ciclos, el aire exento de cloro que sale por la parte superior de la torre pudiera recircular en circuito cerrado hacia el mismo local y, posteriormente, cuando la concentración de cloro en la sala de fuga se hubiera reducido, podría ya evacuarse el aire totalmente exento que sale de la torre hacia la atmósfera.

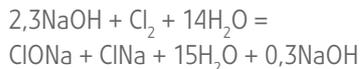
La concentración de la solución de NaOH suele ser del 27% o menor, dependiendo del riesgo de cristalización en épocas de bajas temperaturas.

La reacción del cloro con la sosa, en la torre de absorción, produce hipoclorito sódico, que puede enviarse a un depósito de neutralización con hiposulfito sódico en solución al 5%.

La reacción química en la absorción viene dada por:



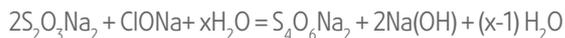
Teniendo en cuenta la dilución de la sosa y que al final de la operación debe haber un exceso de esta del orden del 3%, la ecuación de la reacción será:



Según la anterior ecuación, 1 kg de cloro necesitaría 1,3 kg de NaOH o 4,8 kg de solución al 27%

La reacción es exotérmica (352 Kcal/kg de  $\text{Cl}_2$ ) y elevará la temperatura en la zona de reacción de la torre (anillos de Raschig).

El hipoclorito formado puede neutralizarse con una solución al 5% de hiposulfito sódico (la reacción es muy exotérmica y, por tanto, deben manejarse soluciones muy diluidas).



Para 1 kg de cloro absorbido por la sosa (y convertido en hipoclorito sódico), son necesarios 4,45 kg de hiposulfito sódico u 89 g de solución al 5%.

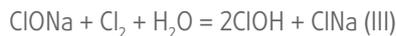
Además de las reacciones indicadas, hemos de tener en cuenta otras que pueden suceder como consecuencia de la alta concentración del hipoclorito que se ha producido en la torre de absorción al reaccionar el cloro con la sosa cáustica.

El hipoclorito sódico formado se puede descomponer de la siguiente forma:



La reacción (I) está fuertemente afectada por la temperatura y el pH en la zona de contacto del cloro y la sosa cáustica.

Por otra parte, cuando el hipoclorito sódico sigue sometándose a cloración, se descompone y se forma ClOH, según la reacción:



Y a partir de este ClOH, la formación de clorato ocurrirá según la reacción:

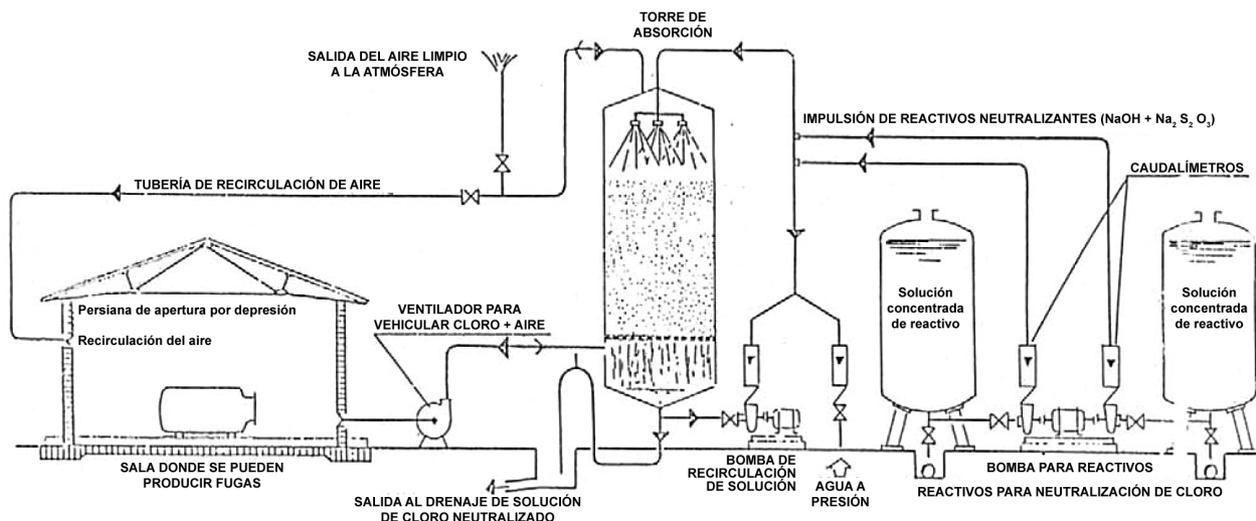
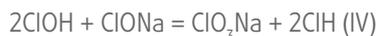


Figura 8. Esquema de un dispositivo de absorción de fugas de cloro en salas cerradas (recirculación de aire y disolución absorbente, opcionales).

La tasa de formación de clorato de la última reacción (IV) es superior a la formación que se da en la reacción (I). A su vez, el ClH formado en (IV) se combina con el ion hipoclorito para dar lugar a más ClOH y, por tanto, se favorece más aún la formación de clorato.

Finalmente, cabe indicar que si la reacción (III) de formación de  $O_2$  es apreciable, el vapor de agua que puede generarse y el propio oxígeno favorecerán la aparición de espumas que dificultarían la absorción de cloro en la torre; el exceso de sosa cáustica evitará esta situación.

*Valoración de la riqueza en NaOH de la solución de sosa empleada para la neutralización del cloro.*

Considerando que recién adquirida o preparada la solución de hidróxido sódico (sosa cáustica) para la torre de absorción de fugas de cloro es una solución exclusivamente de NaOH, tendrá una alcalinidad a la fenolftaleína (TA) igual a la alcalinidad total al naranja de metilo (TAC). Así pues, en una simple valoración con ácido 1 N, el volumen de ácido gastado dividido por el volumen de solución de hidróxido sódico tomado nos dará la normalidad y, por tanto, la concentración de esa solución.

### Ejemplo:

Si se toman 10 ml de solución de hidróxido sódico al 27 %, recién preparada (suele ser la concentración inicial en el depósito de la instalación de absorción de fugas de cloro), y se valora con solución de ClH 1 N en presencia de fenolftaleína, se gastarán 67,5 ml de ácido; por tanto, la normalidad de la solución de sosa será 6,75 N y de aquí se obtendría que la concentración en NaOH es  $6,75 \times 40 = 270$  g/l (40 es el equivalente químico del NaOH).

A medida que pasa el tiempo y la torre de absorción se va utilizando en pequeñas fugas de cloro, la riqueza en hidróxido sódico —es decir, la alcalinidad cáustica libre— va disminuyendo, ya que por un lado se forma hipoclorito sódico y, por otro lado, hay una cierta carbonatación debido al  $CO_2$ . En general, casi siempre el TA será mayor que  $\frac{1}{2}$  TAC y en este caso la alcalinidad puede deberse a hidróxidos y carbonatos. La alcalinidad debida a hidróxidos será

$2TA - TAC$  y la alcalinidad por carbonatos será  $2(TAC - TA)$ ; esto es, la alcalinidad por hidróxidos disminuirá a costa de ir aumentando la alcalinidad por carbonatos.

Si el pH es  $< 9,4$ , no habrá hidróxido en la solución y la alcalinidad puede deberse entonces a carbonatos y bicarbonatos.

Ejemplo real de cálculo de la concentración en NaHO de una solución de sosa cáustica de una instalación de neutralización de fugas de cloro después de haber pasado 30 días desde su preparación con una concentración inicial del 27%:

Se toma una muestra de la solución, obteniéndose los siguientes resultados:

$$\text{pH} = 13,2$$

Valoración de 1 ml de la muestra con ácido 1 N:

Con el indicador fenolftaleína (TA): 6,6 ml (una parte para neutralizar todos los  $OH^-$  y otra para reaccionar con la mitad de los  $CO_3$ ).

Con el indicador naranja de metilo (TAC): 7,0 ml (una parte para neutralizar todos los  $OH^-$  y otra para reaccionar con todos los  $CO_3$ ).

De estas dos valoraciones se deduce que la diferencia  $7,0 \text{ ml} - 6,6 \text{ ml} = 0,4 \text{ ml}$  son los empleados en valorar la mitad de los carbonatos; por tanto,  $6,6 - 0,4 = 6,2 \text{ ml}$  de ácido empleado en valorar los hidróxidos (procedentes de la sosa), luego la riqueza de esta solución de sosa será:

$$6,2 \times 40 \text{ (eq. de la sosa cáustica)} = 248 \text{ g/l, es decir un } 24,8\%$$

Nota: Si se toma una muestra de la solución de la torre de absorción en la cual puede haber hipoclorito sódico, este se deberá destruir previamente añadiendo a la muestra pequeñas cantidades de agua oxigenada al 10 %, hasta que cese la efervescencia y después se continúa con la determinación de la alcalinidad.

## 2.9. Ficha de seguridad del cloro

A continuación, se muestra la ficha de seguridad química del cloro editada por el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo.

FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD QUÍMICA			
CLORO		ICSC: 0126	
		<b>CLORO</b> Cloro $\text{Cl}_2$ Masa molecular: 70,9	
N.º CAS 7782-50-5 N.º RTECS FO2100000 N.º ICSC 0126 N.º NU 1017 N.º CE 017-001-00-7			
TIPOS DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS/ SÍNTOMAS AGUDOS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
<b>INCENDIO</b>	No combustible pero facilita la combustión de otras sustancias. Muchas reacciones pueden producir incendio o explosión.	NO poner en contacto con combustibles, acetileno, amoníaco y metales finamente divididos.	En caso de incendio en el entorno: están permitidos todos los agentes extintores.
<b>EXPLOSIÓN</b>	Riesgo de incendio y explosión en contacto con sustancias combustibles, amoníaco y metales finamente divididos.		En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua pero NO en contacto directo con agua.
<b>EXPOSICIÓN</b>		¡EVITAR TODO CONTACTO!	¡CONSULTAR AL MÉDICO EN TODOS LOS CASOS!
<b>INHALACIÓN</b>	Corrosivo. Sensación de quemazón, tos, dolor de cabeza y de garganta, dificultad respiratoria, náuseas, jadeo. (Síntomas no inmediatos: véanse Notas).	Protección respiratoria. Sistema cerrado y ventilación.	Aire limpio, reposo, posición de semiincorporado, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.
<b>PIEL</b>	Corrosivo. Quemaduras cutáneas, dolor.	Guantes protectores y traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar la piel con agua abundante o ducharse y proporcionar asistencia médica.
<b>OJOS</b>	Corrosivo. Dolor, visión borrosa, quemaduras profundas graves.	Gafas ajustadas de seguridad o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
<b>INGESTIÓN</b>	-		
<b>DERRAMES Y FUGAS</b>		<b>ALMACENAMIENTO</b>	<b>ENVASADO Y ETIQUETADO</b>
Evacuar la zona de peligro. Consultar a un experto. Ventilar. NO verter NUNCA chorros de agua sobre el líquido, eliminar gas con agua pulverizada. (Protección personal adicional: traje de protección completa incluyendo equipo autónomo de respiración).		Separado de sustancias combustibles y reductoras. Mantener en lugar fresco y bien ventilado.	Botella especial aislada. Símbolo T Símbolo N R: 23-36/37/38-50 S: (1/2-)9-45-61 Clasificación de Peligros NU: 2.3 Riesgos Subsidiarios NU: 5.1 IMO: Contaminante marino.
<b>VÉASE AL DORSO INFORMACIÓN IMPORTANTE</b>			
ICSC: 0126		Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 1994	

## FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD QUÍMICA

CLORO

ICSC: 0126

D A T O S  I M P O R T A N T E S	<p><b>ESTADO FÍSICO; ASPECTO</b> Gas entre verde y amarillo, de olor acre.</p> <p><b>PELIGROS FÍSICOS</b> El gas es más denso que el aire.</p> <p><b>PELIGROS QUÍMICOS</b> Reacciona violentamente con muchos compuestos orgánicos, amoníaco y partículas metálicas, originando peligro de fuego y explosión. Ataca a muchos metales en presencia de agua. Ataca al plástico, al caucho y a los recubrimientos.</p> <p><b>LÍMITES DE EXPOSICIÓN</b> TLV: 0,5 ppm; 1,5 mg/m<sup>3</sup> (como TWA) (ACGIH 1992-1993).</p>	<p><b>VÍAS DE EXPOSICIÓN</b> La sustancia se puede absorber por inhalación.</p> <p><b>RIESGO DE INHALACIÓN</b> Al producirse una pérdida de gas se alcanza muy rápidamente una concentración nociva de este en el aire.</p> <p><b>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN</b> Lacrimógeno. La sustancia es corrosiva para los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La inhalación del gas puede originar edema pulmonar (véanse Notas). La evaporación rápida del líquido puede producir congelación. La exposición por encima del OEL puede producir la muerte. Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata.</p> <p><b>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA</b> La sustancia puede afectar al pulmón y a la dentadura dando lugar a bronquitis crónica y a erosiones dentales respectivamente.</p>
	<p><b>PROPIEDADES FÍSICAS</b></p> <p>Punto de ebullición: -34,6 °C Punto de fusión: -101 °C Densidad relativa (agua = 1): 1,4 a 20 °C 6,86 atm (líquido)</p>	<p>Solubilidad en agua, g/100 ml a 20 °C: 0,7 Presión de vapor, kPa a 20 °C: 638 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 2,5</p>
<b>DATOS AMBIENTALES</b>	<p>Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente; debería prestarse atención especial a las aves, a los mamíferos y a los organismos acuáticos.</p>	
<b>NOTAS</b>		
<p>Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son, por ello, imprescindibles. Debe considerarse la inmediata administración de un aerosol adecuado por un médico o persona por él autorizada. La alerta por el olor es insuficiente. NO utilizar cerca de un fuego, una superficie caliente o mientras se trabaja en soldadura. NO pulverizar con agua sobre la botella que tenga un escape (para evitar la corrosión de la misma). Con el fin de evitar la fuga de gas en estado líquido, girar la botella que tenga un escape manteniendo arriba el punto de escape.</p> <p>Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-2 Código NFPA: H 3; F 0; R 0; oxy</p>		
<b>INFORMACIÓN ADICIONAL</b>		
FISQ: 3-055 CLORO		
ICSC: 0126 CLORO		
© CCE, IPCS, 1994		



# 3

## Hipoclorito sódico

3.1. Características, concentraciones y riqueza

3.2. Equipos dosificadores

3.3. Generación de hipoclorito sódico *in situ*

3.4. Ficha de seguridad del hipoclorito sódico

## 3. Hipoclorito sódico

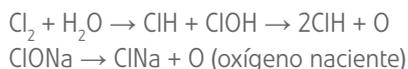
### 3.1. Características, concentraciones y riqueza

El hipoclorito sódico es el derivado del cloro que se emplea con mayor frecuencia en la desinfección del agua de pequeños abastecimientos. Como antiséptico se utilizó por primera vez a gran escala en la desinfección de residuos tras una epidemia de fiebre tifoidea en 1897 en Inglaterra. La fabricación del hipoclorito sódico tiene lugar al reaccionar el cloro con hidróxido sódico:



La riqueza o concentración de una solución de hipoclorito suele expresarse tanto en función del contenido de este, como del contenido de cloro activo, ya sea en gramos por litro o en porcentaje.

El cloro activo de un producto clorado es la medida de su poder oxidante expresada como cloro. Para el caso del hipoclorito sódico, se puede por tanto decir que es la cantidad de cloro puro, en solución acuosa, que tiene el mismo poder oxidante que una cantidad determinada de hipoclorito. Como se observa en las siguientes reacciones:



Una molécula de ClONa tendrá el mismo poder oxidante que una molécula de Cl<sub>2</sub> y, por tanto, el contenido en cloro activo del hipoclorito sódico puro es la relación de sus pesos moleculares:

$$71 / 74,5 = 0,953 = 95,3\%$$

El peso de cloro activo o útil se determina por análisis. Conocido este contenido de cloro en g/l de la solución de hipoclorito, se puede pasar a porcentaje % en peso de cloro activo, dividiendo este resultado por el producto 10 x densidad de la solución, es decir:

$$\% \text{ de cloro (en peso)} = \frac{\text{g/l de cloro}}{10 \times \text{densidad sol.}}$$

El contenido o peso del hipoclorito sódico en g/l de una solución, se calcula convirtiendo los g/l de cloro activo en su equivalente como hipoclorito sódico; para ello basta con multiplicar por la relación de sus respectivos pesos moleculares (74 / 71 = 1,05):

$$\text{g/l de hipoclorito sódico} = \text{g/l de cloro útil} \times 1,05$$

De la misma forma se haría para expresarlo en porcentaje %. La densidad relativa de una solución de hipoclorito al 5,5% en peso de cloro es del orden de 1,1 (a 20 °C) y el pH = 11, mientras que la de la solución más concentrada comercialmente en uso (13%), es de 1,24 y el pH = 13. La concentración de esta última solución en gramos de cloro activo por litro será:

$$1,240 \times 0,13 = 161 \text{ gr aprox.}$$

En el cuadro 8 se representa la relación entre riqueza y densidad de las soluciones de hipoclorito sódico, considerando que se parte siempre de soluciones no degradadas.

El hipoclorito sódico es inestable, por lo que si se prepara en solución acuosa de concentración limitada, la solución

va perdiendo cloro a un ritmo mensual del 2 al 4%, aún más si la temperatura es superior a 30 °C. En los gráficos 6 y 7 se muestra la degradación en función del tiempo y la temperatura.

El calor, la luz, el contacto con ácidos y ciertos metales lo descomponen en cloro gas, ácido hipocloroso y ácido clorhídrico.

Densidad kg/dm <sup>3</sup> (a 20 °C)	Riqueza en ClONa	
	g de cloro activo/l	% en peso de cloro activo
1,007	4	0,39
1,014	9	0,89
1,021	13	1,27
1,028	18	1,75
1,036	22	2,12
1,043	27	2,58
1,051	32	3,04
1,058	37	3,49
1,066	42	3,93
1,074	47	4,37
1,082	53	4,90
1,091	58	5,32
1,099	64	5,82
1,107	69	6,23
1,116	76	6,81
1,125	82	7,28
1,134	88	7,76
1,143	94	8,22
1,152	100	8,68
1,161	106	9,13
1,170	112	9,57
1,180	119	10,08
1,190	127	10,67
1,200	133	11,08
1,210	140	11,57
1,220	148	12,13
1,230	155	12,60
1,241	161	13,00
1,252	170	13,57
1,262	178	14,00

Cuadro 8. Relación entre riqueza y densidad de las soluciones de hipoclorito sódico

La descomposición suele ser según la reacción:



En su descomposición puede llegar a formarse clorato:



Por otra parte, los iones bromuro que pueden estar presentes en las materias primas empleadas en la fabricación del hipoclorito sódico, así como el bromo que puede acompañar al cloro, se pueden transformar en bromato, debido al elevado pH del hipoclorito. Dada la limitación reglamentaria para los bromatos, es de suma importancia emplear hipoclorito sódico con certificado de calidad.

Para la dosificación del hipoclorito hay que tener presentes las características especiales del producto (véase Ficha de Seguridad Química del INSHT).

Se muestran igualmente a continuación varios esquemas de equipos dosificadores.

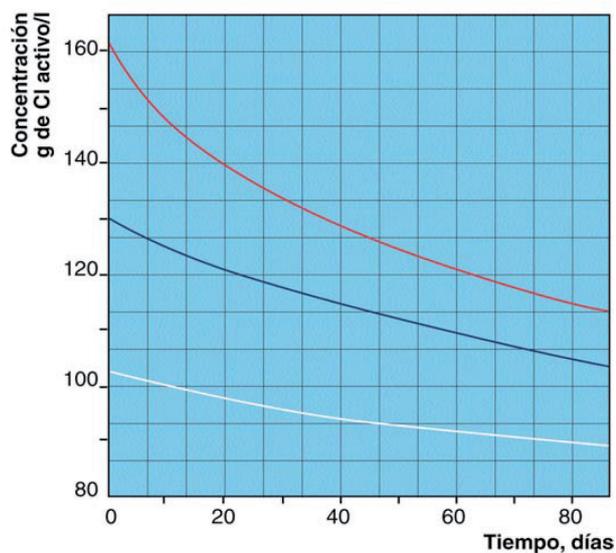


Gráfico 6. Degradación del hipoclorito sódico en función del tiempo y la temperatura.

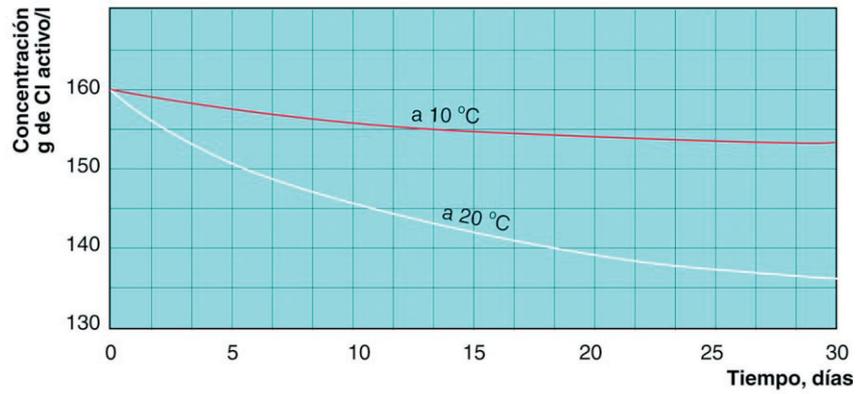


Gráfico 7. Degradación del hipoclorito sódico en función del tiempo y la temperatura.

### 3.2. Equipos dosificadores

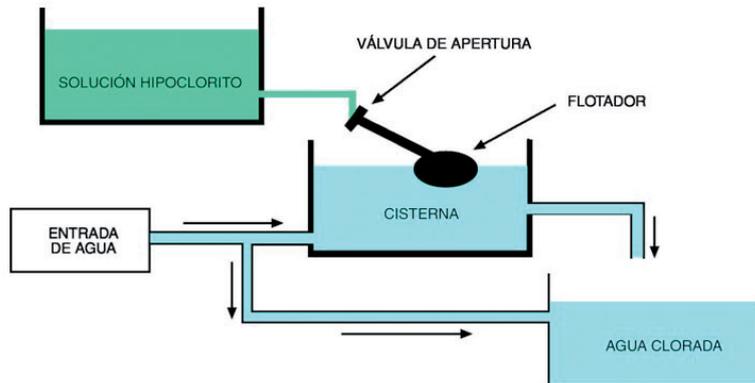


Figura 9. Equipos dosificadores.

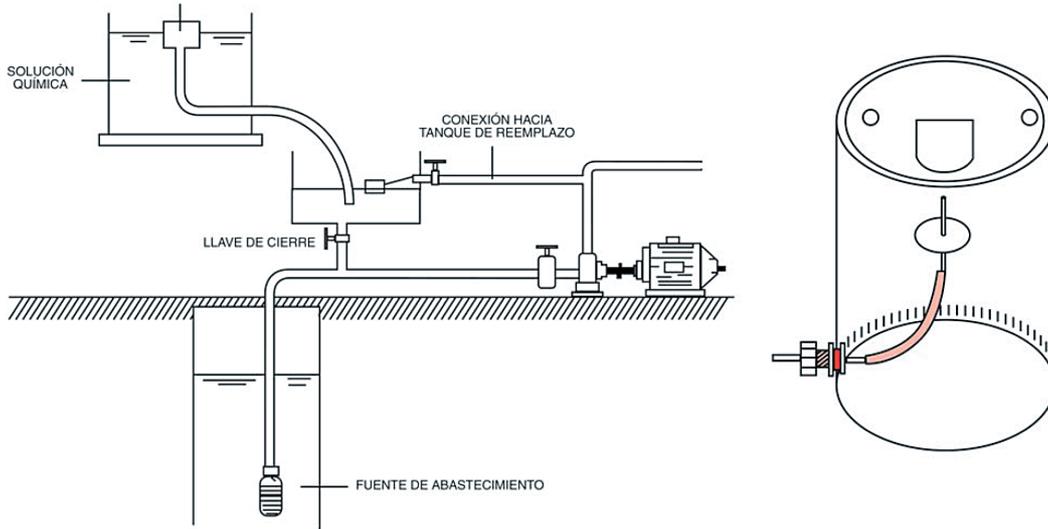


Figura 9. Equipos dosificadores.

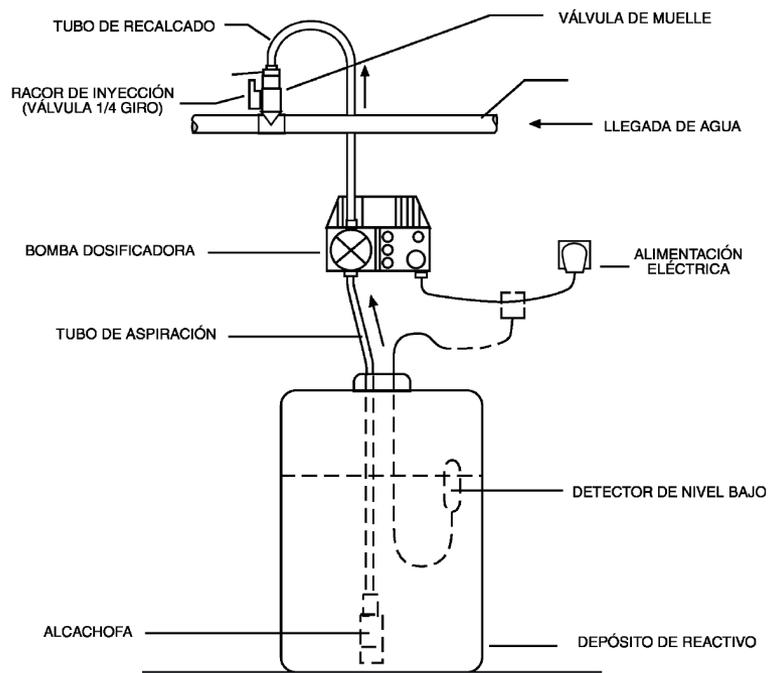


Figura 10. Equipos dosificadores: dispositivo de inyección de una solución clorada con bomba dosificadora.

### 3.3. Generación de hipoclorito sódico *in situ*

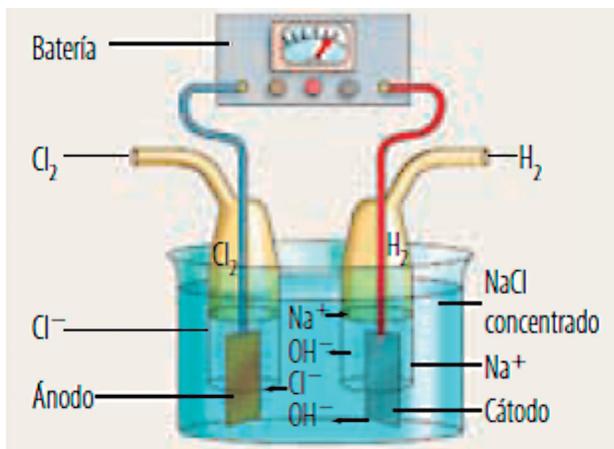
La generación del hipoclorito sódico *in situ* es un proceso simple que se viene realizando desde hace bastantes años. Es los últimos años, con el desarrollo de ánodos especiales de bajo consumo energético, se ha extendido más su empleo.



La primera instalación de un generador de hipoclorito sódico tuvo lugar en Brewster, Nueva York en el año 1893 para el tratamiento de aguas industriales. Se conoció como el Proceso WOOL.

En 1930 se empleaban generadores electrolíticos en la desinfección de aguas de piscinas pero, dado el alto consumo eléctrico de los electrodos, el cloro equivalente que generaban era más costoso que el cloro gas y este sistema tuvo que desecharse.

En la Primera Guerra Mundial (1914-1918) se preparaba una solución de hipoclorito (llamada Carrel-Dakin Solution)



Célula electrolisis cloruro sódico.

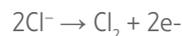
por este método electrolítico y se usaba como antiséptico en los hospitales. Posteriormente Van Peursem preparó la primera celda electrolítica pero no se desarrolló la tecnología correspondiente como se esperaba por el bajo precio de producción del gas cloro.

La tecnología de los generadores de hipoclorito sódico *in situ* es muy sencilla: se trata de un fenómeno de electrólisis del agua salada, es decir, el paso de electricidad entre el ánodo y el cátodo inmersos en una solución de cloruro sódico de forma que el H<sub>2</sub>O y el ClNa reaccionan y forman el ClO<sub>2</sub>, liberando hidrógeno en el cátodo. Es prácticamente la misma técnica que se emplea para la obtención del cloro gas.

La producción de desinfectante en el mismo lugar de tratamiento por medio de celdas electrolíticas va teniendo cada día mayor aceptación en el tratamiento del agua de consumo humano en pequeños abastecimientos.

La solución de hipoclorito se obtiene mediante la electrólisis de una solución de salmuera preparada con cloruro sódico. La descomposición de la solución de cloruro de sodio se efectúa por medio de una celda electrolítica con dos electrodos; el cátodo está compuesto de titanio y el ánodo de titanio recubierto por óxidos de metales nobles como platino, iridio y rutenio. El proceso de descomposición se desarrolla, en cada uno de los electrodos, de acuerdo con las siguientes reacciones:

El cloro se genera en el ánodo, mientras que el cátodo produce hidrógeno así:

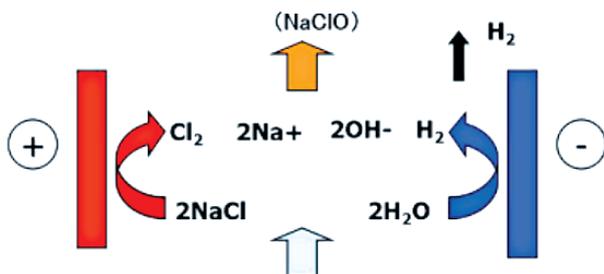


En la celda el cloro reacciona inmediatamente con el agua y forma ácido hipocloroso:



La reacción total es:

(sal + agua + energía =  
hipoclorito sódico + hidrógeno)



La cantidad de hipoclorito producida es proporcional a la cantidad de corriente eléctrica que pasa por la célula.

### Proceso en células con membranas

Para obtener cloro gas o hipoclorito de elevada pureza y sin la presencia de salmuera residual, es necesario separar los procesos que tienen lugar en cada electrodo de la célula electrolítica, utilizando una membrana catiónica que no deja pasar el agua pero sí los cationes como el sodio. De esta forma se pueden los productos que se forman en los electrodos y recuperarlos en forma individual.

En el ánodo se forma el cloro y en esta parte de la célula es donde se incorpora la disolución de salmuera.

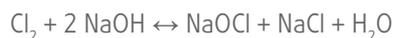
En la parte de la célula donde está el cátodo, se forma el hidrógeno y el agua se concentra en iones  $\text{OH}^-$ .

Es decir que, debido a la membrana, se obtienen dos soluciones diferentes en la célula a uno y otro lado de la membrana.

En la parte del ánodo, está el cloro, que se extrae fácilmente, y la salmuera no utilizada aún en el proceso de

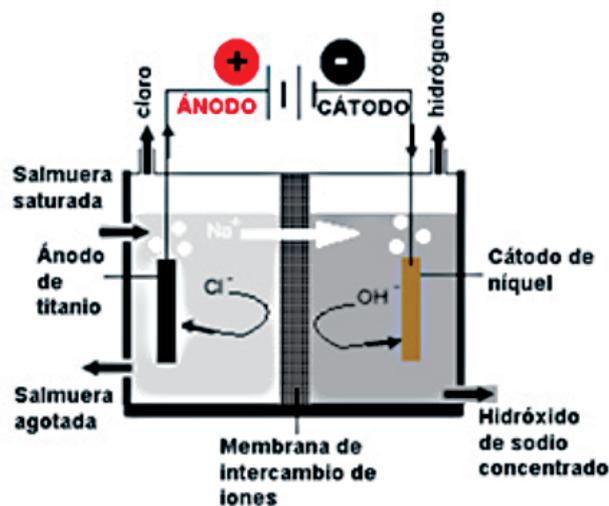
electrólisis, y en la parte del cátodo queda una solución de hidróxido sódico concentrado, sin presencia de salmuera.

Por otra parte se puede combinar el cloro con el hidróxido sódico (obtenidos individualmente) para obtener hipoclorito sódico sin presencia de salmuera.



Con esta tecnología de célula con membrana se obtiene:

Cloro gas, hidróxido sódico e hipoclorito sódico.



Célula electrolítica con membrana.

### Costes de generación de cloro con membrana

El sistema de generación de cloro por electrólisis de salmuera permite obtener cloro o hipoclorito concentrado a un coste inferior al de su preparación a partir de cloro gas e hidróxido sódico o al de adquisición de hipoclorito sódico comercial. En el caso de que la planta pueda aprovechar el hidróxido sódico por separado, el balance económico es todavía más positivo y la amortización del equipo mucho más rápida. La tabla siguiente muestra un ejemplo de costes de producción.

Estudio para una producción de 500 kg/día de cloro. Nota: (\*) = reactivos utilizados en tratamientos internos del generador (descalcificación, etc.); (\*\*) = calculado como hidróxido sódico al 50%.

Costes diarios aproximados	Consumo	Precio	Cloro + hidróxido sódico	Hipoclorito sódico
Sal	825 kg	0,20€/kg	165€	165€
Agua	4 m <sup>3</sup>	1,4€/m <sup>3</sup>	5,6€	5,6€
Energía eléctrica	1.925 kWh	0,08€/kWh	154€	154€
Reactivos (*)	varios	varios	15€	15€
Coste producción diario			340,5€	340,5€
Recuperación NaOH (**)	1.127 kg	0,24€/kg	- 270,5€	
Coste total diario			70,0€	340,5€
Coste por kg de cloro			0,14€/kg	0,68€/kg

Fuente: TECNOAQUA, enero-febrero 2014.

En la siguiente tabla pueden observarse las principales diferencias comparativas en la utilización de células con membrana y sin membrana:

Al 12,5% - Células con membrana	Al 0,8% - Células sin membrana
El cloro se separa de la salmuera; la dosificación del hipoclorito formado no incorpora cloruro sódico en el agua.	El cloro no se separa de la salmuera; la dosificación del hipoclorito comporta también la adición de cloruro sódico.
El cloruro sódico usado no entra en contacto con el agua ni debe cumplir ninguna Norma específica, basta con que sea de elevada pureza.	El cloruro sódico usado entra en contacto con el agua y cuando el agua se destina a consumo humano debe cumplir la norma UNE-EN 14805 según la Orden Ministerial SSI 304/2013.
La salmuera se recircula y se reaprovecha. El 90% de la salmuera se convierte en cloro.	La salmuera no se reaprovecha. Solo el ~33% de la salmuera se convierte en cloro.
La producción de cloro y el consumo de sal pueden regularse fácilmente en el proceso electrolítico (del 10% al 100%); la salmuera que no se ha convertido en cloro se reaprovecha.	La producción de cloro en el proceso de electrólisis y el consumo de sal no pueden regularse, ya que la salmuera que no se ha convertido en cloro no se reaprovecha, sino que queda en el producto final.
El proceso con membrana puede producir hipoclorito sódico al 12,5% o cloro gas + hidróxido sódico al 15%.	El proceso sin membrana solo puede producir hipoclorito sódico al 0,8%.
El proceso con membrana produce hidróxido sódico puro (sin salmuera), por separado, al 15% con posibilidad de consumo o venta.	El proceso sin membrana no produce hidróxido sódico por separado.
El proceso con membrana produce ~7 mg de ion clorato (ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) por cada gramo de cloro.	El proceso sin membrana produce ~40 mg de ion clorato (ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) por cada gramo de cloro.

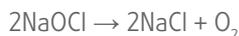
Al 12,5% - Células con membrana	Al 0,8% - Células sin membrana
La acumulación requerida de hipoclorito al 12,5% es 15 veces inferior a la necesaria si se genera al 0,8%, con los ahorros de materiales y espacio correspondientes.	La acumulación requerida de hipoclorito al 0,8% es 15 veces superior a la necesaria, si se genera al 12,5% con los costes de materiales y espacio correspondientes.
Por cada kg de cloro generado se consumen ~1,65 kg de sal.	Por cada kg de cloro generado se consumen de 2,2 a 3,5 kg de sal.
Por cada kg de cloro generado se consumen ~8 l de agua.	Por cada kg de cloro generado se consumen ~126 l de agua.
Por cada kg de cloro generado se consumen ~3,9 kWh de energía eléctrica.	Por cada kg de cloro generado se consumen de 4,5 a 5,5 kWh de energía eléctrica.

Fuente: TECNOAQUA, enero-febrero 2014.

El hipoclorito sódico se puede preparar en forma anhidra, con una pureza superior al 90%, pero se descompone con facilidad. En vista de su inestabilidad, se encuentra más comúnmente en solución acuosa.

Las soluciones de hipoclorito sódico suelen prepararse en dos concentraciones: blanqueadores de uso doméstico, que contienen un 5-5,5% del cloro disponible, y soluciones fuertes o comerciales, que contienen un 12-15% de cloro disponible).

Las soluciones de hipoclorito sódico se descomponen de dos formas: una en cloruro sódico y oxígeno:



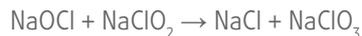
Y otra por desproporcionamiento a cloruro sódico y clorato de sodio:



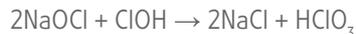
Esta última reacción tiene lugar en dos pasos: un paso lento inicial, en el que se forma el clorito sódico:



y un paso rápido de desproporcionamiento entre el hipoclorito y el clorito:



El hipoclorito sódico puede reaccionar también con ácido hipocloroso:



En un medio ácido, el hipoclorito se descompone con mayor facilidad que en un medio básico, es por ello que las soluciones de hipoclorito de sodio se mantienen a un pH entre 11 y 12.

El agua de mar, que tiene una concentración del orden de 19,9 mg/l de ion cloruro (equivalente a 31,2 mg/l de ClNa), se puede emplear como fuente de este ion en la fabricación electrolítica de hipoclorito. Un inconveniente de utilizar agua de mar es la formación de incrustaciones en la superficie del cátodo debido al alto contenido de iones que producen dureza, lo que haría necesarias interrupciones y limpiezas con soluciones ácidas.

Una gran ventaja de la generación *in situ* de hipoclorito es la facilidad de su generación y que se elimina el peligro del almacenaje y manejo de las soluciones de hipoclorito comercial. A la vez se evita la degradación que con el tiempo experimentan las soluciones comerciales de hipoclorito al 15% y la consiguiente formación de clorato en esta degradación.



### 3.4. Ficha de seguridad del hipoclorito de sodio

## FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD QUÍMICA

HIPOCLORITO DE SODIO  
(disolución > 5 %)

ICSC: 1119

Oxícloruro sódico  
NaClO  
Masa molecular: 74,4

N.º CAS 7681-52-9  
N.º RTECS NH3486300  
N.º ICSC 1119  
N.º NU 1791  
N.º CE 017-011-00-1



TIPOS DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS/ SÍNTOMAS AGUDOS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
<b>INCENDIO</b>	No combustible. Muchas reacciones pueden producir incendio o explosión. El calentamiento intenso puede producir aumento de la presión con riesgo de estallido. En caso de incendio se desprenden humos (o gases) tóxicos e irritantes.	NO poner en contacto con sustancias combustibles (véanse Peligros Químicos).	
<b>EXPLOSIÓN</b>			En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.
<b>EXPOSICIÓN</b>		¡EVITAR TODO CONTACTO!	
<b>INHALACIÓN</b>	Sensación de quemazón, tos, jadeo.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, posición de semiincorporado y proporcionar asistencia médica.
<b>PIEL</b>	Enrojecimiento, dolor, ampollas.	Guantes protectores y traje de protección.	Aclarar con agua abundante, después quitar la ropa contaminada y aclarar de nuevo y proporcionar asistencia médica.
<b>OJOS</b>	Enrojecimiento, dolor, quemaduras profundas graves.	Pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
<b>INGESTIÓN</b>	Calambres abdominales, sensación de quemazón, vómitos, debilidad, pérdida del conocimiento.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca. NO provocar el vómito y proporcionar asistencia médica.

#### DERRAMES Y FUGAS

Ventilar. Absorber el líquido residual en arena o absorbente inerte y trasladarlo a un lugar seguro. NO verterlo al alcantarillado. NO absorber en serrín u otros absorbentes combustibles. (Protección personal adicional: traje de protección completo incluyendo equipo autónomo de respiración).

#### ALMACENAMIENTO

Separado de ácidos, alimentos y piensos, y sustancias incompatibles. Mantener en lugar fresco, oscuro y bien cerrado.

#### ENVASADO Y ETIQUETADO

No transportar con alimentos y piensos.  
Símbolo C  
R: 31-34  
S: (1/2-)28-45-50  
Nota: B  
Clasificación de Peligros NU: 8  
CE:



#### VÉASE AL DORSO INFORMACIÓN IMPORTANTE

ICSC: 1119

Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 1994

## FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD QUÍMICA

**HIPOCLORITO DE SODIO**  
(disolución > 5 %)

ICSC: 1119

D A T O S  I M P O R T A N T E S	<p><b>ESTADO FÍSICO; ASPECTO</b> Solución clara, entre verde y amarilla, de olor característico.</p> <p><b>PELIGROS FÍSICOS</b></p> <p><b>PELIGROS QUÍMICOS</b> La sustancia se descompone al calentarla intensamente, en contacto con ácidos y bajo la influencia de luz, produciendo gases tóxicos y corrosivos, incluido cloro (véase FISQ). La sustancia es un oxidante fuerte y reacciona violentamente con materiales combustibles y reductores, originando peligro de incendio y explosión. La disolución en agua es una base fuerte, reacciona violentamente con ácidos y es corrosiva. Ataca a muchos metales.</p> <p><b>LÍMITES DE EXPOSICIÓN</b> TLV no establecido.</p>	<p><b>VÍAS DE EXPOSICIÓN</b> La sustancia se puede absorber por inhalación del vapor y su aerosol y por ingestión.</p> <p><b>RIESGO DE INHALACIÓN</b> No puede indicarse la velocidad a la que se alcanza una concentración nociva en el aire por evaporación de esta sustancia a 20 °C.</p> <p><b>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN</b> La sustancia es corrosiva para los ojos, la piel y el tracto respiratorio. Corrosiva por ingestión. La inhalación del aerosol puede originar edema pulmonar. Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata (véanse Notas). Se recomienda vigilancia médica.</p> <p><b>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA</b> El contacto prolongado o repetido puede producir sensibilización de la piel (véanse Notas).</p>
	<p><b>PROPIEDADES FÍSICAS</b></p> <p>Densidad relativa (agua = 1): 1,21</p>	<p>Solubilidad en agua, g/100 ml a 0 °C: 29,3</p>
	<p><b>DATOS AMBIENTALES</b></p> <p>La sustancia es tóxica para los organismos acuáticos.</p>	
<p><b>NOTAS</b></p> <p>En general, los blanqueadores que contienen una concentración de hipoclorito sódico del 5 % tienen un pH=11 y son irritantes. Si la concentración de hipoclorito sódico es superior al 10 % la solución tiene un pH=13 y es corrosiva. El hipoclorito de sodio no es un agente sensibilizante, aunque puede producir reacciones alérgicas raramente. Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son, por ello, imprescindibles. Debe considerarse la inmediata administración de un aerosol adecuado por un médico o persona por él autorizada. Enjuagar la ropa contaminada con agua abundante (peligro de incendio). Nombres comerciales: Chlorox, Chlorox, Chlorox, Deosan, Javex, Klorocin, Parozone, Purin B. Consultar también la ficha ICSC: 482. Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-45/80G12</p>		
<p><b>INFORMACIÓN ADICIONAL</b></p> <p>FISQ: 5-108 HIPOCLORITO DE SODIO (disolución &gt;5 %)</p>		
<p>ICSC: 1119 HIPOCLORITO DE SODIO (disolución &gt; 5 %) © CCE, IPCS, 1994</p>		
<p><b>NOTA LEGAL IMPORTANTE</b></p>	<p>Ni la CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. La versión española incluye el etiquetado asignado por la clasificación europea, actualizado a la vigésima adaptación de la Directiva 67/548/CEE traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 363/95 (BOE 5.6.95).</p>	

# 4

## Dióxido de cloro

- 4.1. Características y aplicación al agua potable
- 4.2. Generación de  $\text{ClO}_2$  «vía cloro»
- 4.3. Generación de  $\text{ClO}_2$  «vía ácido clorhídrico»
- 4.4. Ficha de seguridad del clorito de sodio y del dióxido de cloro

## 4. Dióxido de cloro

### 4.1. Características y aplicación al agua potable

La utilización de  $\text{ClO}_2$  como desinfectante del agua se remonta a principios del pasado siglo, pero es bastante después cuando se emplea de manera más generalizada como alternativa al cloro, al comprobar que proporciona al agua mejores propiedades organolépticas. Por otra parte, la mayor degradación actual del agua y los problemas derivados de la formación de trihalometanos y otros compuestos organoclorados abren nuevas posibilidades y ventajas en el uso del  $\text{ClO}_2$ , que solo se emplea como desinfectante primario, dada su escasa permanencia. El interés de su utilización aumenta al ser cada vez más restrictivas las medidas que se están aplicando en el control de los subproductos de la coloración.

El dióxido de cloro es un gas amarillo verdoso, muy soluble en el agua (20 g/l), similar en aspecto y color al cloro; es bastante inestable y no puede ser comprimido ni licuado sin peligro de explosión, por lo que debe producirse *in situ*, en el lugar y en el momento de su empleo.

Es potencialmente explosivo en contacto con el aire, a una concentración del 10% en volumen a la presión atmosférica, si hay una fuente de ignición. Es unas 2,4 veces más denso que el aire, muy soluble en agua (unas 5 veces más que el cloro) y tiene un poder de oxidación 2,5 veces mayor que el cloro. Su poder bactericida, y su potencial *redox*, está poco afectado por el pH a valores de entre 6 y 10, al contrario de lo que ocurre con el cloro. En el gráfico 8 se representa el potencial *redox* en función del cloro residual y del pH en el caso del dióxido de cloro, cloro y cloramina.

El poder oxidante del dióxido de cloro es mayor que el del cloro, debido precisamente a su poder, es más adecuado que el cloro cuando además de la desinfección se pretende mejorar ciertas características organolépticas del agua como puede ser la corrección del sabor y olor. Su acción bactericida es muy rápida, siendo su nivel más alto de desinfección antes de los dos primeros minutos de contacto. Oxida y reacciona con el hierro y manganeso a velocidades de reacción mayores que con el cloro.

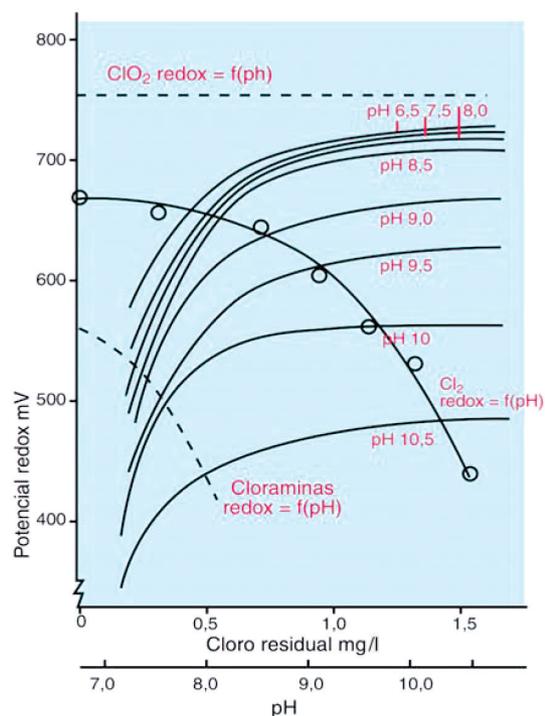
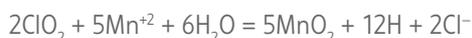
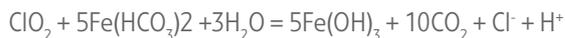


Gráfico 8. Potencial redox en función del cloro residual y del pH en el caso del dióxido de cloro, cloro y cloramina.

En la reacción de oxidación del hierro y manganeso, el dióxido de cloro se reduce a clorito e inmediatamente este clorito reacciona con el hierro (+2), para pasar a hierro (+3), como hidróxido férrico y con el manganeso (+2), para pasar a manganeso (+4), como  $MnO_2$ :



No forma clorofenoles. No reacciona con el amoníaco; por tanto no forma cloraminas. El dióxido de cloro reacciona con la materia orgánica natural del agua, entre ellas los ácidos húmicos y fúlvicos, formando compuestos orgánicos oxidados en muy baja concentración como aldehídos y ácidos carboxílicos, pero no forma subproductos orgánicos clorados, a no ser que junto al dióxido de cloro hubiese presente cloro libre. Los principales subproductos generados son el clorito (como consecuencia de la reducción del dióxido de cloro a ion clorito), y más difícilmente el clorato. El clorito es generalmente el subproducto inorgánico más predominante en el tratamiento del agua con dióxido de cloro, si bien no suele estar presente cuando hay exceso de cloro. Es frecuente que se forme una cantidad de clorito del orden del 50% del dióxido que ha reaccionado

con los compuestos del agua, es decir, si por ejemplo se está dosificando 1,3 mg/l de dióxido de cloro y tras un tiempo de contacto de 10 minutos queda una cantidad libre de dióxido de 0,7 mg/l, habrá reaccionado 0,6 mg/l y por tanto puede calcularse que se habrá formado (0,6 x 50%) unos 0,3 mg/l de clorito. La EPA, en Estados Unidos, fija un nivel máximo de clorito, como subproducto de la desinfección, de 1 mg/l.

El hecho de que el  $ClO_2$  sea más efectivo que el cloro y a su vez no forme THM al reaccionar con precursores de estos como son los ácidos húmicos y fúlvicos se explica porque el  $ClO_2$  reacciona principalmente como oxidante, mientras que el cloro reacciona como oxidante y también en reacciones de sustitución originando los THM. Cuando el  $ClO_2$  reacciona con los precursores de THM, los deja en situación de no reactividad para formar posteriormente los THM, de forma que esta propiedad aconseja en el tratamiento de preoxidación-desinfección utilizar primero el  $ClO_2$ , que inhibe la formación de THM y posteriormente aplicar cloro como desinfectante secundario tras la fase de filtración. No hay que olvidar que la dosis máxima de  $ClO_2$  estará limitada por la formación de cloritos, lo cual puede ocasionar que en algún caso no sea suficiente la dosis máxima de  $ClO_2$  aplicada.

	SUSTANCIAS AÑADIDAS (mg/l)		OXIDANTES (mg/l)		TRIHALOMETANOS (mg/l)				
	Ácido húmico	Br	$Cl_2$	$ClO_2$	$CHCl_3$	$CHBrCl$	$CHBrCl_2$	$CHBr_3$	TOTAL THM
AGUA DESTILADA	5		5		26,9	0,6	n.d.	n.d.	27,5
	5			5	0,2	≤ 0,1	n.d.	n.d.	0,3
AGUA DESTILADA	5	2	5		4,6	6,0	11,1	66,8	88,5
	5	2		5	≤ 0,1	≤ 0,1	n.d.	n.d.	0,2
AGUA DESTILADA	10	10	10		13,7	15,8	19,3	173,6	224,4
	10	10		10	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	0,2
AGUA DESTILADA	10				0,6	0,1		0,1	0,9
	10	10			0,5	0,1	≤ 0,1	153,7	155,0

Cuadro 10. Ensayo de formación de trihalometanos empleando cloro y dióxido de cloro en muestras iguales de agua.

La no formación de trihalometanos se pone de manifiesto en ensayos realizados por diversos autores en Estados Unidos, de entre los cuales reproducimos el realizado por Kühn (cuadro 8) con diversas muestras de agua destilada a la que se añadió una determinada cantidad de ácido húmico (precursor) y bromuro, tratándose con diversos oxidantes, entre los que figuran el cloro y el dióxido de cloro, para medir después los trihalometanos formados.

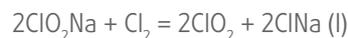
Hay que indicar que, dado el exceso de cloro requerido en la preparación del dióxido, se pueden formar algunos compuestos organoclorados en función de ese exceso. La formación de trihalometanos, concretamente cloroformo, al emplear cloro y dióxido de cloro se observa en el gráfico 9, donde se compara la formación de cloroformo en un agua que contiene ácido húmico y se trata con cloro y dióxido de cloro.

En el tratamiento del agua, se prepara en la propia planta, haciendo reaccionar una solución de clorito sódico con una solución clorada (vía cloro) o con una solución de ácido clorhídrico, para finalmente obtener una solución acuosa con una concentración de 1-3 g/l de  $\text{ClO}_2$  y conseguir así un manejo con gran seguridad. Su empleo en pequeños abastecimientos se ve limitado dado el requerimiento de instalaciones más complejas.

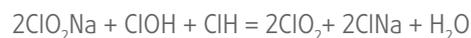
## 4.2. Generación de $\text{ClO}_2$ «vía cloro»

La generación de las disoluciones acuosas de  $\text{ClO}_2$ , vía cloro, tienen lugar mezclando en una columna de reacción agua clorada, con una concentración de cloro entre 1 y 3 g/l y una disolución de clorito sódico al 25%, bastando un tiempo de contacto de 2 minutos. En las figuras 11 y 12 se muestran dos esquemas de generación de dióxido de cloro «vía agua clorada».

Las reacciones de formación de dióxido de cloro se pueden resumir en:



o teniendo en cuenta la hidrolización del cloro:



Con concentraciones muy bajas de cloro, no llega a alcanzarse la reacción estequiométrica, quedando clorito libre sin reaccionar; este, aunque presenta una débil acción bactericida, previene el desarrollo de microorganismos en los sistemas y redes de distribución. Algunos autores le atribuyen algunas propiedades tóxicas.

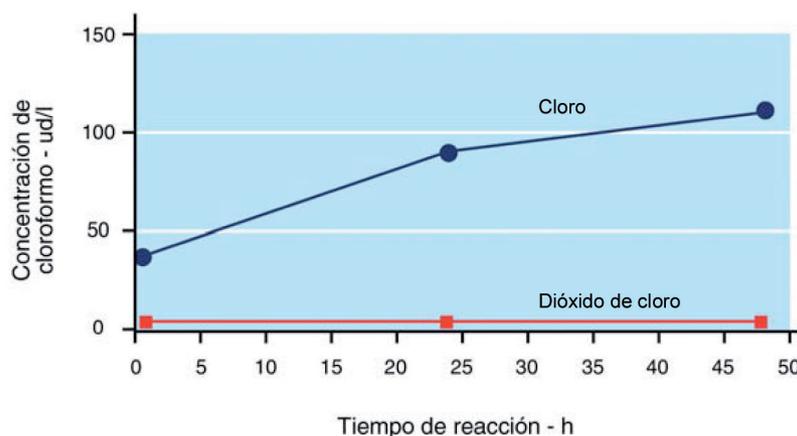
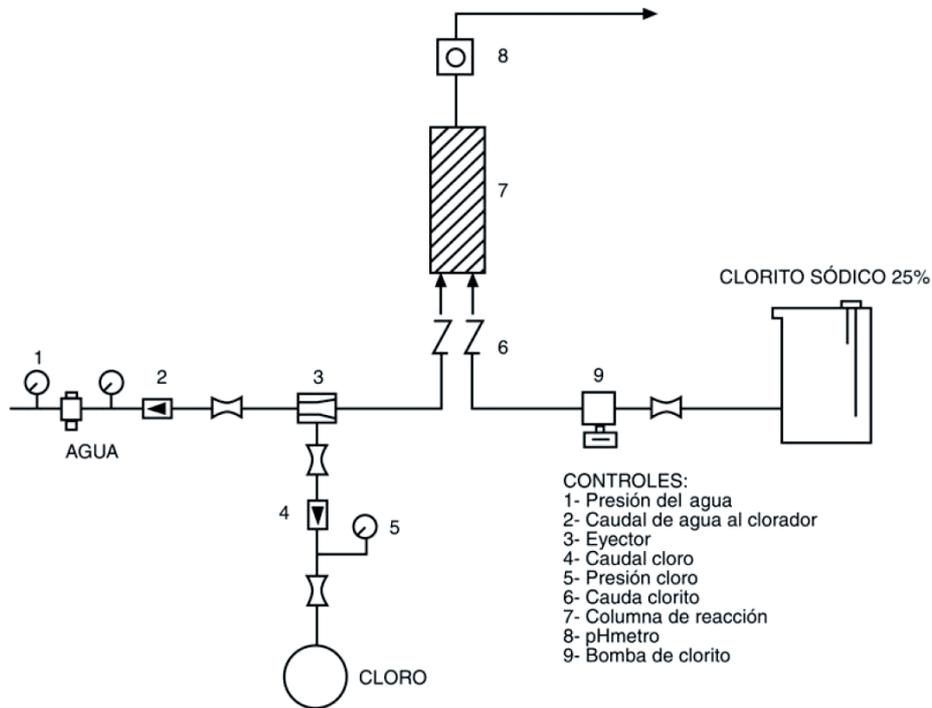
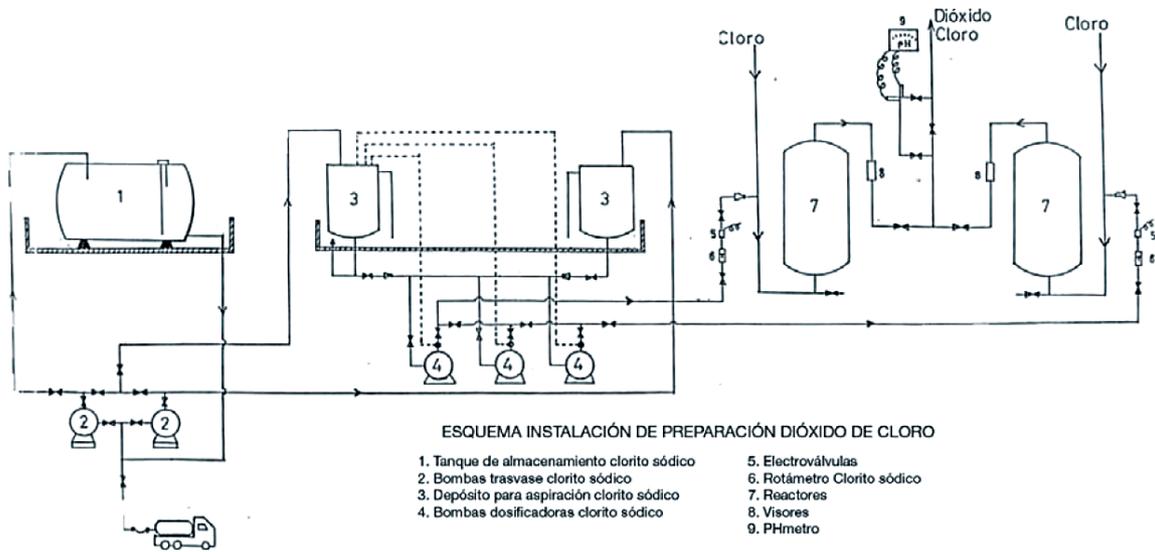


Gráfico 9. Formación de trihalometanos.



Figuras 11 y 12. Diagramas de flujo en la generación de dióxido de cloro (vía agua clorada).

Para obtener un rendimiento superior al 95 %, en la transformación de clorito a dióxido de cloro, es necesario un exceso de cloro. A este respecto, Masschelein ha determinado el exceso de cloro en relación con la concentración inicial de este, como se refleja en el gráfico 10.

En la práctica, el pH final es alrededor de 5, pero para rendimientos superiores al 95 % son necesarios pH de generación más bajos, entre 2 y 3.

El clorito sódico es un sólido muy inestable. En la generación de dióxido de cloro se emplea una solución de 300 g/l (25 % en peso), que es la forma comercial más usual, estable y fácil de manejar. No obstante, hay que tener en cuenta que en caso de evaporación y de quedar en forma sólida, aumenta su poder comburente, por lo que deberá evitarse su contacto con combustibles tales como grasas, aceite, madera, tejidos, papeles, etc., y sustancias reductoras. Asimismo, deberá procurarse que no se genere de forma incontrolada el  $\text{ClO}_2$  gas ni entre en contacto con ácidos o sustancias ácidas.

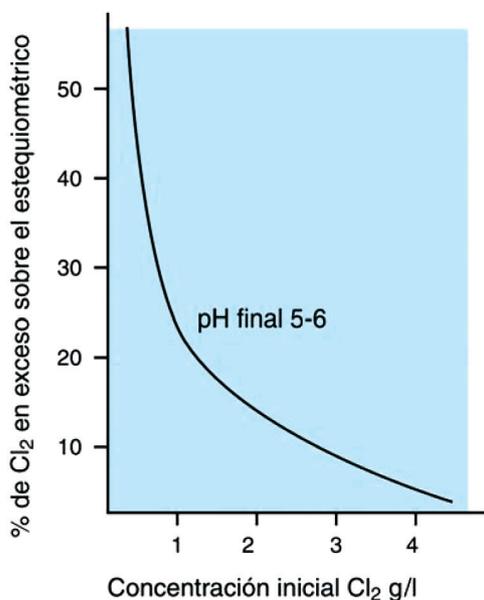
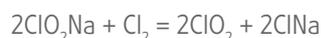


Gráfico 10. Exceso de cloro necesario para conversión de clorito a dióxido de cloro mayor de 95%.

Las cantidades de cloro y clorito necesarias para generar el  $\text{ClO}_2$  vienen dadas por la reacción (I), para un rendimiento estequiométrico del 100 %. Si consideramos como rendimiento la relación entre la cantidad de  $\text{ClO}_2\text{Na}$  estequiométrica y la real necesaria para producir una cantidad dada de  $\text{ClO}_2$ , veremos según la reacción indicada, que para un rendimiento del 95 % y producción de 1 unidad de dióxido de cloro, serán necesarias 1,41 unidades de clorito en lugar de 1,34 (si el rendimiento fuese del 100 %). Puesto que el clorito empleado es una solución del 25 %, serán necesarias 5,64 unidades de este clorito al 25 % en peso.



1,34	0,526	1 (Rendimiento al 100 %)
1,4	1	1 (Rendimiento al 95 %)
5,64	0,6	1 (Rendimiento al 95 %)

Es decir, para producir 1 kg de dióxido de cloro (con un rendimiento del 95 %), serán necesarios 5,64 kg de solución de clorito sódico al 25 % y 0,6 kg de cloro.

A partir de estos valores, y en función de los precios actuales de estos productos, puede indicarse que el coste del dióxido de cloro es diez veces mayor que el del cloro; concretamente, para una dosis de 1 ppm de dióxido de cloro, el coste sería aproximadamente 5€/1000 m<sup>3</sup> de agua tratada y 0,5€/1000 m<sup>3</sup>, para el caso del cloro.

No hay que olvidar que, aunque el coste sea mayor en el caso del  $\text{ClO}_2$ , son necesarias menores dosis de este para conseguir los mismos efectos que con el cloro.

A continuación se muestra una tabla con las cantidades de solución de clorito sódico y cloro necesarias para la preparación de distintas dosis de dióxido de cloro, y para un caudal de agua fijado en 1 m<sup>3</sup>/seg.

Tabla de dosificación de clorito y cloro para la preparación de dióxido de cloro para un caudal de agua de 1 m <sup>3</sup> /seg.										
Dosis de cloro (ppm)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Clorito sódico (litros/h)	1,7	3,4	5,1	6,8	8,5	10,2	11,9	13,6	15,3	17,0
Cloro (kg/h)	0,27	0,54	0,81	1,08	1,35	1,62	1,89	2,16	2,43	2,70

Cuadro 11. Dosificación de clorito sódico y cloro en la preparación de dióxido de cloro.

En la tabla siguiente se recogen las distintas cantidades de cloro y clorito sódico necesarias para distintas producciones de dióxido de cloro.

DOSIFICACIÓN DE DIÓXIDO DE CLORO			
NOTA:			
<ul style="list-style-type: none"> <li>• El dióxido de cloro se forma por reacción del clorito sódico (solución al 30%) y el cloro (solución clorada).</li> <li>• Para calcular los kg/h de cloro y los l/h de clorito sódico, se procederá de la siguiente forma: según la dosis de dióxido de cloro establecida y el caudal de agua bruta, se obtienen los kg/h de dióxido de cloro a producir.</li> <li>• Conocidos los kg/h de dióxido de cloro, pasamos a la <b>tabla de dosificación de dióxido de cloro (y sus componentes)</b>, donde figuran los kg/h de cloro y los l/h de clorito sódico necesarios.</li> </ul>			
Tabla de dosificación de dióxido de cloro (y sus componentes)			
Producción de dióxido de cloro (kg/h)	Aporte de cloro		Caudal de clorito sódico (Sol. 30%) (l/h)
	kg/h	Caudal de agua a equipos eyectores	
1	0,71	Mantener en el mínimo tal que permita aportar los kg de cloro indicados en la columna anterior	4,7
2	1,42		9,4
3	2,21		14,1
4	2,88		18,8
5	3,55		23,5
6	4,26		28,2
7	4,97		32,9
8	5,68		37,6
9	6,39		42,3
10	7,10		47,0

Cuadro 12. Dosificación de cloro y clorito sódico para diversas producciones de dióxido de cloro.

**NOTAS:** el pH de la solución de dióxido de cloro debe mantenerse inferior a 3.

El caudal de agua aportada a los eyectores de cloro debe mantenerse en el mínimo posible que permita obtener los kg de cloro necesarios.

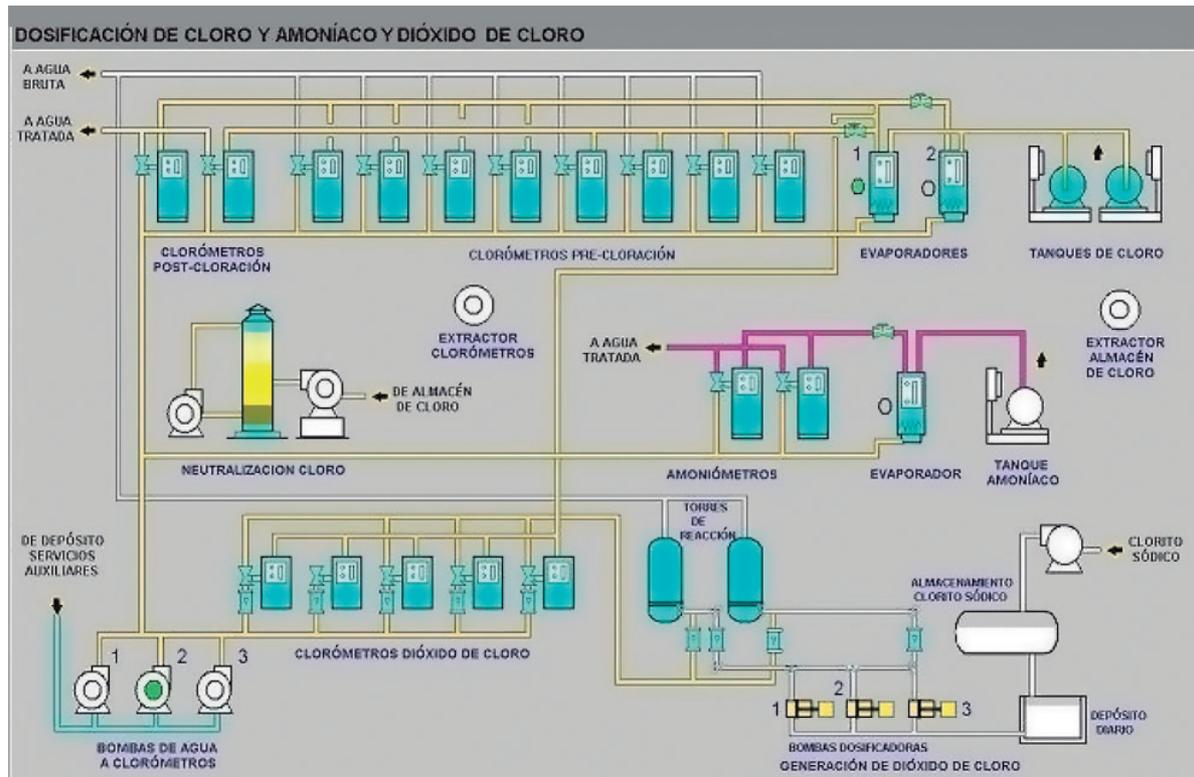
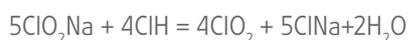


Figura 13. Esquema de instalación para dosificación de cloro, amoniaco y dióxido de cloro «vía agua clorada» en una ETAP.

### 4.3. Generación de $\text{ClO}_2$ «vía ácido clorhídrico»

Generalmente, para generar menos de 1 kg/h de  $\text{ClO}_2$ , o cuando no se dispone de agua clorada, se emplea la acidificación del clorito, esencialmente mediante ácido clorhídrico, ya que con él se introduce un ion común.

Esta reacción es más lenta que la del clorito con el cloro. La solución de clorito empleada es del 7-12% y la del ácido clorhídrico del 9%



1,67	0,54	1 (Rendimiento al 100%)
1,764	0,56	1 (Rendimiento al 95%)
23,52	6,30	1 (Rendimiento al 95%, para solución de clorito al 7,5% y ácido clorhídrico al 9%)

Para aproximarse al rendimiento teórico se requiere un exceso de  $\text{ClH}$ , debiendo alcanzarse un  $\text{pH} < 0,5$  en la dilución del  $\text{ClO}_2$  formado que sale del reactor, ya que para un  $\text{pH}$  mayor la reacción es muy lenta. Por otra parte, dada la elevada concentración de  $\text{ClO}_2$  que sale del reactor (del orden de 30 g/l), el proceso de generación se debe realizar en vacío.

Existen equipos industriales generadores de dióxido de cloro de forma continua, ya sea por vía cloro o por vía ácido. Estos equipos compactos generadores de dióxido

de cloro son sistemas dosificadores que funcionan bajo vacío, permitiendo así que los reactivos (clorito sódico, ácido clorhídrico o solución clorada) sean succionados de forma continua sin necesidad de bombas. El vacío lo proporciona un eyector que actúa con agua a presión. Los reactivos y el agua necesarios son succionados a una cámara de reacción, de donde la solución de dióxido de cloro formado se dosifica de forma continua a la corriente de agua. Estos equipos están provistos de las correspondientes válvulas y rotámetros controlados de forma automática o manual.

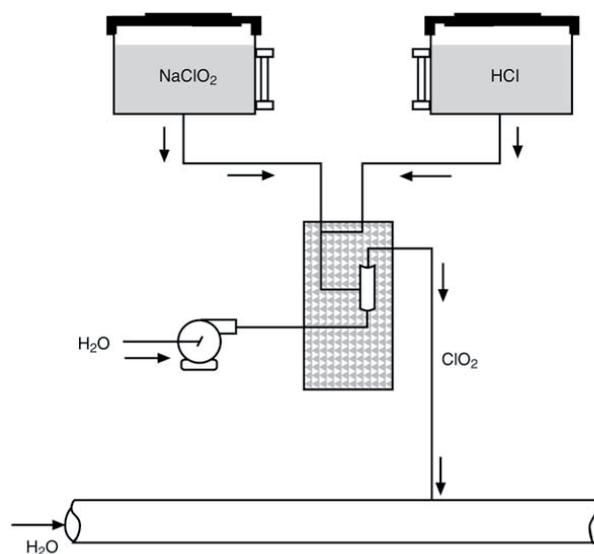


Figura 14. Esquema de preparación de dióxido de cloro, vía ácido clorhídrico.

## 4.4. Ficha de seguridad del clorito de sodio y del dióxido de cloro

FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD QUÍMICA			
CLORITO DE SODIO		ICSC: 1045	
<b>Sal de sodio del ácido cloroso</b> $\text{NaClO}_2$ Masa molecular: 90,44			
N.º CAS 7758-19-2 N.º RTECS VZ4800000 N.º ICSC 1045 N.º NU 1496		   	
TIPOS DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS/SÍNTOMAS AGUDOS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
<b>INCENDIO</b>	No combustible pero facilita la combustión de otras sustancias. En caso de incendio se desprenden humos (o gases) tóxicos e irritantes.		Agua en grandes cantidades, agua pulverizada. NO utilizar dióxido de carbono.
<b>EXPLOSIÓN</b>	Riesgo de incendio y explosión.		En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.
<b>EXPOSICIÓN</b>		¡EVITAR LA DISPERSIÓN DEL POLVO!	
<b>INHALACIÓN</b>	Tos. Dolor de garganta.	Ventilación (no si es polvo), extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo.
<b>PIEL</b>	Enrojecimiento. Dolor.	Guantes protectores.	Aclarar con agua abundante, después quitar la ropa contaminada y aclarar de nuevo.
<b>OJOS</b>	Enrojecimiento. Dolor.	Gafas ajustadas de seguridad.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
<b>INGESTIÓN</b>	Dolor abdominal. Vómitos.	No comer ni beber ni fumar durante el trabajo. Lavarse las manos antes de comer.	Enjuagar la boca. Provocar el vómito (¡ÚNICAMENTE EN PERSONAS CONSCIENTES!). Proporcionar asistencia médica.
DERRAMES Y FUGAS		ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO
Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente precintable; si fuera necesario, humedecer el polvo para evitar su dispersión. Recoger cuidadosamente el residuo, trasladarlo a continuación a un lugar seguro. NO absorber en serrín ni otros absorbentes combustibles. (Protección personal adicional: respirador de filtro P3 contra partículas tóxicas).		Separado de sustancias combustibles y reductoras, ácidos. Véanse Peligros Químicos. Mantener en lugar fresco. Mantener en lugar seco. Mantener en lugar bien ventilado.	NU (Transporte): Ver pictograma en cabecera. Clasificación de Peligros NU: 5.1 Grupo de Envasado NU: II  CE: No clasificado.
VÉASE AL DORSO INFORMACIÓN IMPORTANTE			
CSC: 1045		Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © CE, IPCS, 2003	

## FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD QUÍMICA

CLORITO DE SODIO

ICSC: 1045

D A T O S  I M P O R T A N T E S	<p><b>ESTADO FÍSICO; ASPECTO</b> Cristales o copos blancos e higroscópicos.</p> <p><b>PELIGROS QUÍMICOS</b> La sustancia se descompone al calentarla intensamente a 200 °C, causando peligro de incendio o explosión. La sustancia es un oxidante fuerte y reacciona violentamente con materiales combustibles y reductores. Reacciona violentamente con ácidos, compuestos de amonio, fósforos, sulfuros y ditionato de sodio, originando peligro de explosión.</p> <p><b>LÍMITES DE EXPOSICIÓN</b> TLV no establecido.</p> <p>MAK no establecido.</p>	<p><b>VÍAS DE EXPOSICIÓN</b> La sustancia se puede absorber por inhalación del aerosol y por ingestión.</p> <p><b>RIESGO DE INHALACIÓN</b> La evaporación a 20 °C es despreciable; sin embargo, se puede alcanzar rápidamente una concentración nociva de partículas dispersadas en el aire, especialmente en forma de polvo. La sustancia irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio.</p>
	<p><b>PROPIEDADES FÍSICAS</b></p> <p>Se descompone por debajo del punto de fusión a 180-200 °C Densidad: 2,5 g/cm<sup>3</sup></p>	<p>Solubilidad en agua, g/100 ml a 17 °C: 39</p>
<b>DATOS AMBIENTALES</b>		
<b>NOTAS</b>		
<p>Se puede volver inestable frente al choque si está contaminada con materia orgánica. Enjuagar la ropa contaminada con agua abundante (peligro de incendio). Textone es un nombre comercial. Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-209 or 51G02 Código NFPA: H 1; F 0; R 1; OX</p>		
<b>INFORMACIÓN ADICIONAL</b>		
<p>Los valores LEP pueden consultarse en línea en la siguiente dirección: <a href="http://www.mtas.es/insht/practice/vlas.htm">http://www.mtas.es/insht/practice/vlas.htm</a></p>		<p>Última revisión IPCS: 2001 Traducción al español y actualización de valores límite y etiquetado: 2003 FISQ: 6-054</p>
<p>ICSC: 1045 CLORITO DE SODIO © CE, IPCS, 2003</p>		
<b>NOTA LEGAL IMPORTANTE</b>	<p>Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes ni el INSHT, autor de la versión española.</p>	

# FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD QUÍMICA

DIÓXIDO DE CLORO

ICSC: 0127

## DIÓXIDO DE CLORO

Peróxido de cloro  
Óxido de cloro (IV)  
ClO<sub>2</sub>

Masa molecular: 67,5

N.º CAS 10049-04-4  
N.º RTECS FO3000000  
N.º ICSC 0127



TIPOS DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS/ SÍNTOMAS AGUDOS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
<b>INCENDIO</b>	No combustible pero facilita la combustión de otras sustancias. Muchas reacciones pueden producir incendio o explosión.	NO poner en contacto con combustibles.	En caso de incendio en el entorno: agua en grandes cantidades, agua pulverizada.
<b>EXPLOSIÓN</b>	Riesgo de incendio y explosión en presencia de chispas, impactos, luz solar, calor o al entrar en contacto con sustancias combustibles.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosiones. No exponer a fricción o choque.	En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua. Combatir el incendio desde un lugar protegido.
<b>EXPOSICIÓN</b>		¡EVITAR TODO CONTACTO!	¡CONSULTAR AL MÉDICO EN TODOS LOS CASOS!
<b>INHALACIÓN</b>	Corrosivo. Tos, dificultad respiratoria, jadeo, dolor de garganta, náuseas. (Síntomas no inmediatos: véanse Notas).	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria. Sistema cerrado y ventilación.	Aire limpio, reposo, posición de semiincorporado, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.
<b>PIEL</b>	Corrosivo. Enrojecimiento, quemaduras cutáneas graves, dolor.	Guantes protectores y traje de protección.	Aclarar con agua abundante, después quitar la ropa contaminada y aclarar de nuevo y proporcionar asistencia médica.
<b>OJOS</b>	Corrosivo. Enrojecimiento, dolor, visión borrosa.	Gafas ajustadas de seguridad o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
<b>INGESTIÓN</b>			

### DERRAMES Y FUGAS

### ALMACENAMIENTO

### ENVASADO Y ETIQUETADO

Evacuar la zona de peligro. Consultar a un experto. Ventilar. Eliminar gas con agua pulverizada. (Protección personal adicional: traje de protección completa incluyendo equipo autónomo de respiración).

Separado de sustancias combustibles y reductoras. Mantener en lugar fresco. Ventilación a ras del suelo.

### VÉASE AL DORSO INFORMACIÓN IMPORTANTE

ICSC: 0127

Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 1994

## FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD QUÍMICA

DIÓXIDO DE CLORO

ICSC: 0127

D A T O S  I M P O R T A N T E S	<b>ESTADO FÍSICO; ASPECTO</b> Gas entre rojo y amarillo, de olor acre.	<b>VÍAS DE EXPOSICIÓN</b> La sustancia se puede absorber por inhalación y por ingestión.
	<b>PELIGROS FÍSICOS</b> El gas es más denso que el aire.	<b>RIESGO DE INHALACIÓN</b> Al producirse una pérdida de gas se alcanza muy rápidamente una concentración nociva de este en el aire.
	<b>PELIGROS QUÍMICOS</b> Puede descomponerse con explosión por choque, fricción o sacudida. Puede explotar por calentamiento intenso. La sustancia es un oxidante fuerte y reacciona violentamente con sustancias combustibles y reductores. Reacciona violentamente con mercurio, fósforo, azufre, etc. originando peligro de fuego y explosión. Reacciona con el agua produciendo cloruro de hidrógeno y ácido clórico.	<b>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN</b> Lacrimógeno. La sustancia es corrosiva para los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La inhalación del gas puede originar edema pulmonar (véanse Notas). La exposición por encima del OEL puede producir la muerte. Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata. Se recomienda vigilancia médica.
	<b>LÍMITES DE EXPOSICIÓN</b> TLV (como TWA): 0,1 ppm; 0,28 mg/m <sup>3</sup> (ACGIH 1993-1994). TLV (como STEL): 0,3 ppm; 0,83 mg/m <sup>3</sup> (piel) (ACGIH 1993-1994). MAK: 0,1 ppm; 0,3 mg/m <sup>3</sup> (1992).	<b>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA</b> La sustancia puede afectar el pulmón, dando lugar a bronquitis crónica. La sustancia puede causar erosiones dentales.
PROPIEDADES FÍSICAS	Punto de ebullición: 11 °C Punto de fusión: -59 °C Densidad relativa (agua = 1): 1,6 a 0 °C (líquido) Solubilidad en agua, g/100 ml a 20 °C: 0,8	Presión de vapor, kPa a 20 °C: 101 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 2,3 Límites de explosividad, % en volumen en el aire: >10
DATOS AMBIENTALES	Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente; debería prestarse atención especial a los organismos acuáticos.	
<b>NOTAS</b>		
Está indicado examen médico periódico dependiendo del grado de exposición. Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son, por ello, imprescindibles. Debe considerarse la inmediata administración de un aerosol adecuado por un médico o persona por él autorizada. Enjuagar la ropa contaminada con agua abundante (peligro de incendio).		
<b>INFORMACIÓN ADICIONAL</b>		
FISQ: 3-104 DIÓXIDO DE CLORO		
ICSC: 0127 DIÓXIDO DE CLORO © CCE, IPCS, 1994		
<b>NOTA LEGAL IMPORTANTE</b>	Ni la CCE ni el IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. La versión española incluye el etiquetado asignado por la clasificación europea, actualizado a la vigésima adaptación de la Directiva 67/548/CEE traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 363/95 (BOE 5.6.95).	



# 5

# Cloraminas

- 5.1. Características y formación
- 5.2. Evolución de las cloraminas en el tiempo y con el pH
- 5.3. Poder oxidante y desinfectante de las cloraminas
- 5.4. Las cloraminas y la formación de trihalometanos en la red
- 5.5. Ventajas y desventajas del uso de las cloraminas
- 5.6. Información toxicológica
- 5.7. Conclusión
- 5.8. Ficha de seguridad del amoníaco

## 5. Cloraminas

### 5.1. Características y formación

Las cloraminas como desinfectante fueron identificadas en las primeras décadas del siglo xx, al comprobarse que la desinfección con cloro tenía lugar en dos fases. En la fase inicial, el cloro, al oxidar una serie de sustancias presentes en el agua, desaparece rápidamente y en una segunda fase, cuando en el agua hay presente amoníaco, la acción bactericida continúa, a pesar de que el cloro libre haya desaparecido, debido precisamente a la acción de las cloraminas formadas.

La combinación del amoníaco con el cloro en el proceso de tratamiento del agua, conocido como cloración con cloro combinado o cloraminación, tuvo como primer objetivo aportar un desinfectante residual al agua, más persistente que el cloro libre, y a la vez evitar ciertos sabores de algunos compuestos clorados. Más recientemente se extendió su empleo debido a una función importante de las cloraminas: la de no formar, o al menos formar en menor grado, los conocidos subproductos de la desinfección, especialmente los trihalometanos. Al ser más estables que el cloro libre, resultan muy efectivas para controlar el recrecimiento bacteriano en la red y las corrosiones de esta.

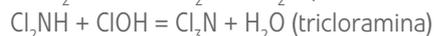
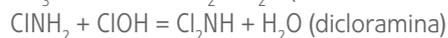
En Estados Unidos, fueron bastante empleadas hasta 1940 y a partir de entonces, parece ser que como consecuencia de la escasez de amoníaco en la Segunda Guerra Mundial, decayó su empleo. En los últimos años, al profundizar en el conocimiento de los problemas que generaban los subproductos de la desinfección, ha vuelto a incrementarse el interés por las cloraminas.

La preocupación en las dos últimas décadas por los subproductos de la cloración —principalmente los trihalome-

tanos y ácidos haloacéticos—, en el agua tratada en los sistemas de distribución, ha hecho que se vuelva a prestar más atención a las cloraminas como desinfectante alternativo, al formar menos subproductos de desinfección.

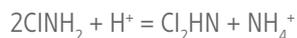
Cuando el agua objeto de la cloración contiene amoníaco u otros compuestos amoniacaes, se forman compuestos de adición llamados cloraminas. A continuación, vamos a tratar estos compuestos, ya que en muchos casos en la práctica de la desinfección final se incorpora amoníaco, para provocar expresamente la formación de cloraminas.

Las reacciones de formación de las cloraminas son:



La formación de una u otra cloramina, así como la velocidad de reacción, se ven regidas por el pH del agua, la temperatura y la relación de cloro/amoníaco.

La distribución de la monocloramina y dicloramina se ajusta a la siguiente ecuación de equilibrio:



En el siguiente cuadro se recogen las proporciones de monocloramina y dicloramina formadas con concentraciones equimoleculares de cloro y amoníaco en función del pH y la temperatura.

En el gráfico 11 (según Palín) se muestra la relación entre las diferentes especies de cloraminas en función del pH. A

pH	Proporción (%) a 0 °C		Proporción (%) a 10 °C		Proporción (%) a 25 °C	
	CINH <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub> NH	CINH <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub> NH	CINH <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub> NH
4	0	100	0	100	0	100
5	34	66	20	80	13	87
6	77	23	67	33	57	43
7	94	6	81	9	88	12
8	99	1	98	2	97	3
9	100	0	100	0	100	0

Cuadro 13. Formación de mono y dicloramina en función del pH y la temperatura.

un pH superior a 7 y una relación molar de cloro/amoníaco igual a 1 o menor, predominará la formación de monocloramina, ya que su tasa de formación es muy rápida (su rapidez será máxima a un pH = 8,3). La tasa de formación de la dicloramina es más baja, su máximo se alcanza a un pH próximo a 4,5; a un pH inferior a 4, fundamentalmente, solo habrá tricloramina o tricloruro de nitrógeno. Por tanto, a los pH normales del tratamiento, próximos a 7-8, la principal cloramina que se encuentra presente es la monocloramina, mientras que la dicloramina no representará un porcentaje significativo en el total, a menos que la relación molar cloro/amoníaco sea mayor que 1 y menos aún la tricloramina.

Conocido el caso de la cloración por el punto crítico o *breakpoint* y trasladando esta técnica al caso hipotético de un agua que solo contenga amoníaco, todos los compuestos formados en la cloración serán cloraminas.

Las reacciones de óxido-reducción del amoníaco y el cloro existen en el sentido de oxidación del amoníaco y reducción del cloro. Cuando la relación molar de cloro/amoníaco alcanza el valor de 2/1, el proceso es prácticamente completo, desapareciendo tanto el amoníaco como el cloro oxidante. Este punto se conoce como punto de inflexión de estas reacciones y se corresponde con el punto de *breakpoint* para la cloración de un agua natural o residual, como ya se ha señalado.

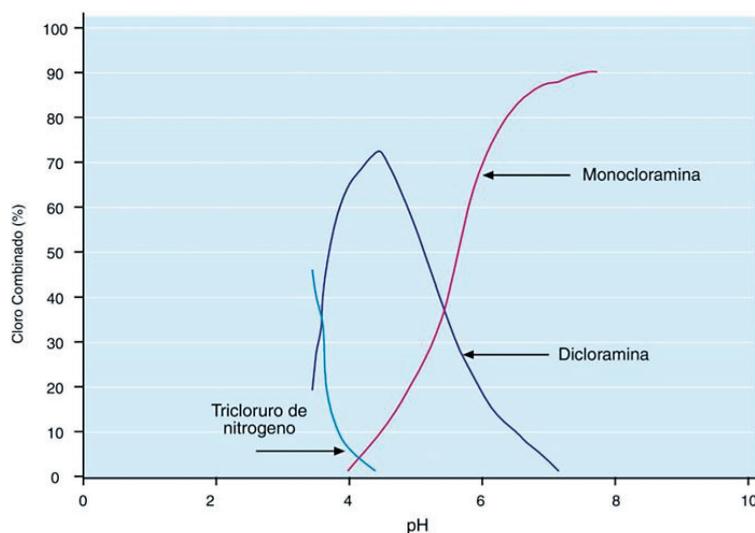
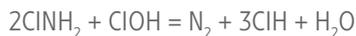


Gráfico 11. Especies de cloraminas en función del pH.

En el gráfico 12 se representa la gráfica teórica de estas reacciones y en ella se aprecia que, entre los puntos A y B, la relación molar de cloro/amoníaco es menor que 1 y el cloro que ha reaccionado con el amoníaco pasa a formar casi totalmente monocloramina, máxima en el punto B (relación molar cloro/amoníaco igual a 1). Al pasar del punto B, las monocloraminas se van transformando en dicloraminas y tricloraminas hasta llegar al punto de inflexión (relación molar cloro/amoníaco igual a 2,1, equivalente aproximadamente a una relación en peso igual a 8), en el que las cloraminas habrán sido destruidas (en este punto existirá una pequeña cantidad de cloro residual irreducible, formando pequeñas cantidades de tricloraminas). A partir del punto de inflexión, el cloro que se siga añadiendo quedará en forma de cloro residual libre y la monocloramina habrá pasado a nitrógeno gas, según la siguiente reacción:



La evolución del amoníaco en la formación de las cloraminas puede seguirse en el mismo gráfico, donde partiendo de una concentración determinada (en el gráfico 0,5 mg/l) pasa completamente a monocloramina cuando la relación

molar cloro/amoníaco es igual a 1 (aproximadamente 4/1 en peso). Si no se ha alcanzado esta relación, existirá amoníaco libre junto al combinado. Las cantidades de uno y de otro para una dosis de cloro añadido vienen determinadas por la recta AB.

Para la mayoría de las aguas superficiales, la representación gráfica que nos indica la evolución del cloro residual a medida que se va aplicando cloro es diferente y menos acusada que la antes expuesta para un agua con solo amoníaco.

En el gráfico 13 se representan las zonas de formación de las distintas cloraminas, expresando las concentraciones de cloro residual y cloro añadido en mg por mg de amoníaco.

La monocloramina anhidra es un líquido incoloro, soluble en agua, que solidifica a  $-66^\circ\text{C}$ . Las características de la monocloramina desde el punto de vista del tratamiento del agua se circunscriben a su solución acuosa.

Las cloraminas empleadas en la cloraminación de las aguas generalmente se generan *in situ*. En el mercado existen cloraminas orgánicas preparadas, con un poder desinfectante del orden de la mitad del de la monocloramina y solo

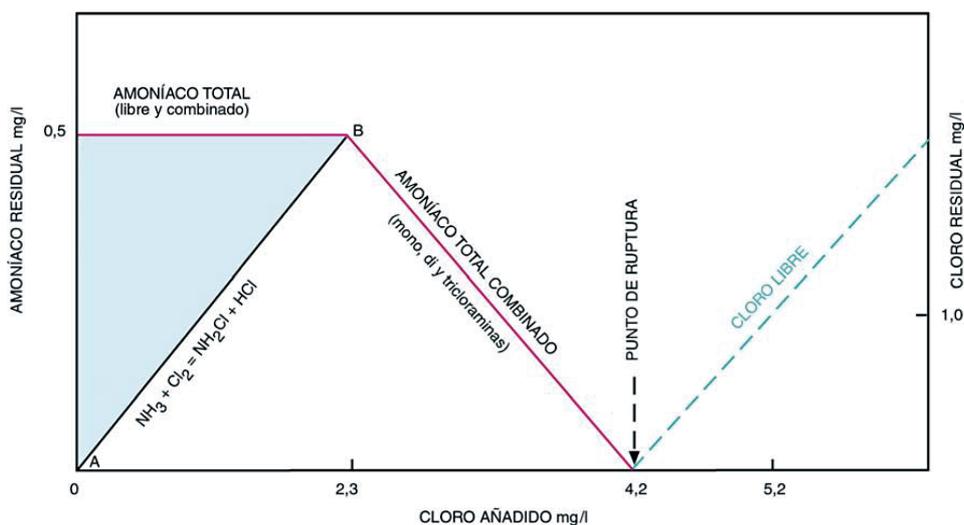


Gráfico 12. Evolución del amoníaco en la formación de las cloraminas.

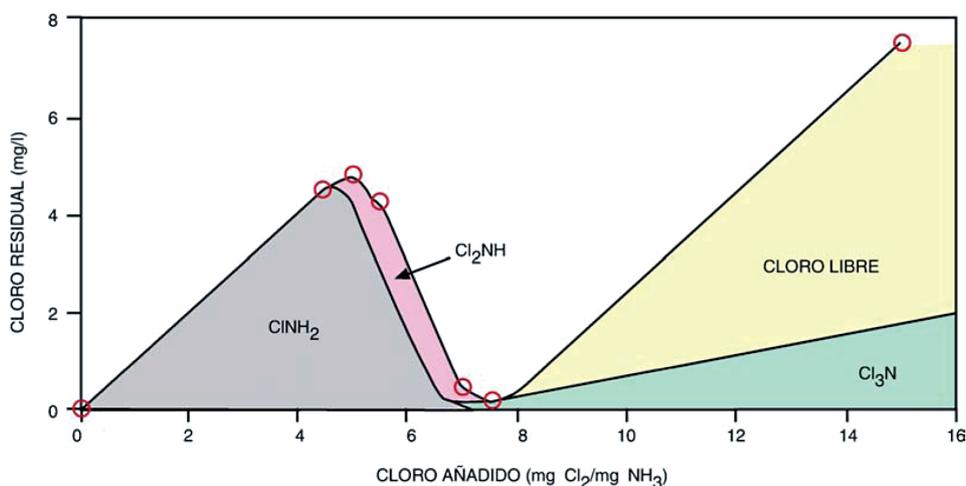
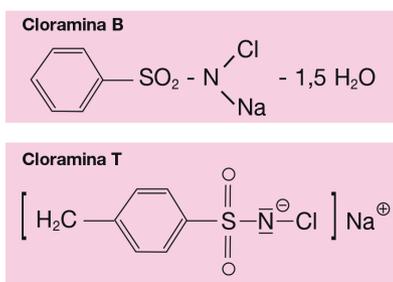


Gráfico 13. Zonas de formación de las cloraminas.

se emplean para la desinfección de aguas en situación de urgencia o de catástrofe. Es el caso del producto conocido como cloramina B y cloramina T, que son compuestos orgánicos producidos por cloración de bencenosulfamida o paratoluenosulfonamida.

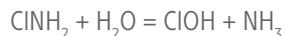


En la formación de cloraminas mediante reacción del cloro y amoníaco, la relación óptima cloro/amoníaco más aceptada para la formación de monocloraminas es de 4/1 en peso. A su vez, la monocloramina originará menos problemas de sabores y olores que la di y tricloramina, que se formarán a unas relaciones cloro/amoníaco más altas o a unos pH más bajos. La dicloramina a concentraciones del orden de 0,5 mg/l puede ocasionar problemas de sabores y olores. En el caso de la tricloramina, su presencia, aun

a concentraciones tan bajas como 0,02 mg/l, comunica un olor irritante y junto con la dicloramina es la responsable del clásico «olor a interior de piscina», ya que ambas se desprenden del agua a una velocidad superior a la de la monocloramina, especialmente la primera.

Aunque son pocos los estudios realizados para identificar los productos resultantes de la reacción de las cloraminas con las sustancias orgánicas e inorgánicas del agua, sí se sabe que son menos efectivas como desinfectante que el cloro libre y que los subproductos que se forman lo hacen en menor concentración.

La capacidad bactericida de las cloraminas se atribuye a su grado de hidrólisis y también a la propia cloramina no hidrolizada. La pequeña constante de hidrólisis de las cloraminas solo permite la formación de una reducida cantidad de ácido hipocloroso pero, a medida que este desaparece, la hidrólisis continua de la cloramina proporciona más ácido hipocloroso y amoníaco. La hidrólisis viene representada por la reacción:



La ciudad de Denver, en Estados Unidos, fue una de las pioneras en el empleo de las cloraminas. Comenzó a uti-

lizarlas en 1917 con el objetivo de disminuir los sabores y olores originados al reaccionar el cloro con materias orgánicas en el interior del sistema de distribución.

Según la AWWA, las cloraminas eran, en 1998, el segundo desinfectante del agua más popular, que emplea cerca del 30% de los abastecimientos medios y grandes de los Estados Unidos.

En Estados Unidos, dadas las limitaciones más restrictivas para la formación de subproductos de desinfección, son muchas las instalaciones de tratamiento de agua que están volviendo a la desinfección con cloraminas. La propia USEPA sugiere su empleo para reducir los THM totales, llegando a medirse reducciones entre el 40% y el 80% (la reducción de los ácidos haloacéticos no es tan considerable).

Entre los grandes abastecimientos de Estados Unidos que pasaron de la desinfección secundaria con cloro libre a desinfección con cloraminas, destaca The Metropolitan Water District of Southern California, encargado del su-

ministro para aproximadamente 15 millones de personas. Este adoptó la cloraminación en el año 1985 y en algunas ocasiones durante algún corto periodo (alrededor de un mes), si es necesario, suspende este procedimiento y utiliza cloro libre residual (por encima del *breakpoint*) con objeto de eliminar los posible nitritos, bacterias nitrificantes y recrecimientos biológicos que puedan haber colonizado el sistema de distribución.

Es en Estados Unidos y Canadá donde más extendido está el uso de cloraminas. Abastecimientos importantes como Dallas, Denver, San Luis, Nueva Orleans, Indianápolis, Milwaukee, Miami, Portland, Filadelfia, San Francisco y otros muchos emplean estos compuestos desde hace años. En la actualidad, siguen implantando la cloraminación para reducir la formación de THM. Los abastecimientos que cambian e implantan la cloraminación como cloro residual en la red realizan campañas de comunicación de este cambio, informando a los consumidores acerca de qué son las cloraminas y algunas medidas que tomar en casos concretos.

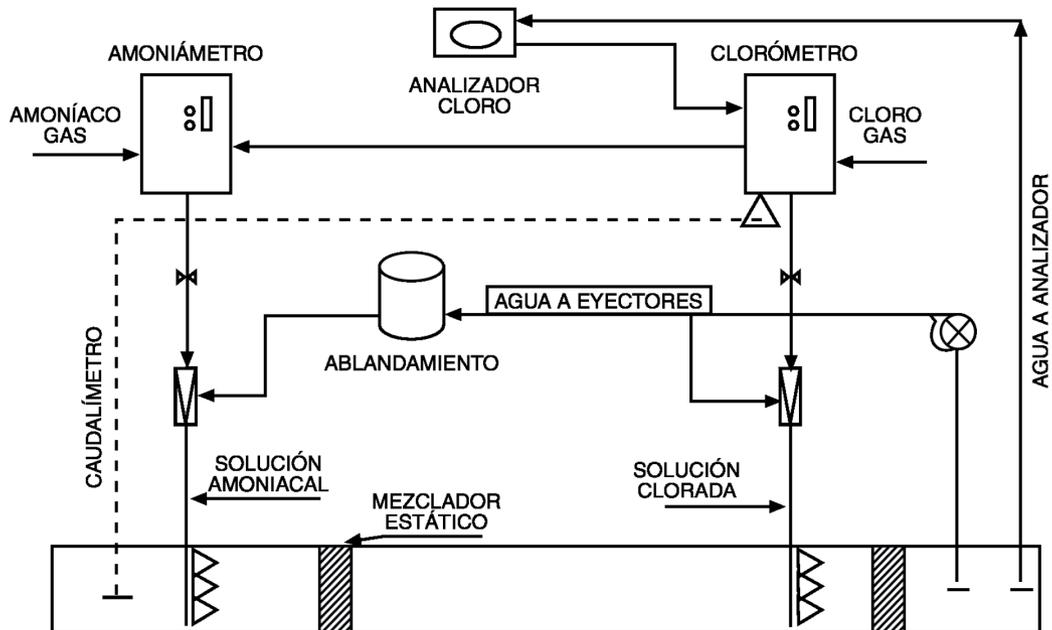


Figura 14. Esquema de instalación de cloro y amoníaco.

En Europa no está muy extendido su empleo, siendo Madrid uno de los principales sistemas de abastecimiento que las utiliza como desinfectante secundario en la red, desde 1968.

Considerando que la Directiva de la Unión Europea limita el contenido de amoníaco a un máximo de 0,5 mg/l, y admitiendo que el amoníaco que se encuentra combinado para formar las cloraminas y añadido expresamente con este fin está sometido a esta limitación, el contenido máximo de cloraminas (monocloramina), para una relación cloro/amoníaco de 4/1 en peso, será de 2 mg/l, que por otra parte es el máximo contenido de cloro residual combinado permitido por nuestra reciente reglamentación. La concentración a aplicar es específica para cada abastecimiento; es decir, varía en función de su extensión, tiempo de retención, evolución y demanda del propio sistema. La Organización Mundial de la Salud (OMS) fija un nivel guía para el amoníaco de 1,5 mg/l y una dosis en la aplicación de cloraminas de 3 mg/l.

Respecto al punto de aplicación del cloro y el amoníaco, este suele ser indiferente. En principio sería aconsejable añadir primero el amoníaco, cuando hay riesgo de que el cloro forme con las sustancias orgánicas presentes en el agua compuestos que comuniquen olores y sabores desagradables. No obstante, y dado que la mayor parte de los sistemas que emplean cloraminas como desinfectante secundario previamente han empleado cloro para conseguir la oxidación y desinfección en la propia estación de tratamiento, ya es irrelevante el punto de adición del amoníaco respecto al del cloro. El objetivo es conseguir que todo el cloro libre presente pase a cloro combinado al añadir amoníaco procurando, eso sí, una mezcla eficaz para evitar la formación de dicloraminas y minimizar así posteriormente la formación de subproductos. También habrá que tener presente que si ya en la red un agua clorada se mezcla con agua cloraminada, la cloramina decrecerá y la monocloramina se transformará en dicloramina y tricloramina o tricloruro de nitrógeno, pudiéndose por tanto llegar a la desaparición total del cloro residual.

En cuanto a las instalaciones de preparación y dosificación de cloraminas en una estación de tratamiento, en las pequeñas puede partirse de una solución amoniaca junto

con hipoclorito; en instalaciones de mayor tamaño se suele partir de amoníaco gas licuado, utilizando en estos casos equipos similares a los empleados en la dosificación de cloro gas. En la dosificación y preparación de la solución amoniaca, es de suma importancia partir de un agua lo más blanda posible, ya que debido al alto pH de esta solución, pueden precipitar —y de hecho ocurre con mucha frecuencia— sales cálcicas que obstruyen los componentes de los equipos de dosificación y las propias conducciones, siendo aconsejable, si el agua tiene una dureza superior a 30 mg/l de  $\text{CO}_3\text{Ca}$ , proceder a un ablandamiento previo. En el esquema de la figura 14 se muestra la representación de una instalación para preparación y dosificación de cloro y amoníaco con equipo de ablandamiento.

## 5.2. Evolución de las cloraminas en el tiempo y con el pH

Como en los demás desinfectantes, una temperatura más elevada se corresponde con una mayor eficacia de las cloraminas en la desinfección. En conjunto, la eficiencia disminuye al aumentar el pH y bajar la temperatura (aunque la degradación o disociación de la cloramina con el tiempo es menor al aumentar el pH. En ensayos realizados para inactivación de *E. coli* y poliovirus, por Wolfe, Delly y otros, se comprobó una inactivación 60 veces menor a un pH 9,5 y temperatura entre 2 y 6 °C que a un pH 7 y temperatura entre 20 y 25 °C.

Se ha indicado anteriormente que la velocidad de formación de la monocloramina es rápida y muy sensible al pH; en el cuadro 14 se muestran, para una conversión al 99% de cloro en cloramina, los tiempos de reacción calculados a una temperatura de 25 °C y para una relación cloro/amoníaco 3/1 (White, 1992).

A medida que la cloramina se va degradando, es mayor la concentración de amoníaco libre, que podrá transformarse en nitritos por la presencia de bacterias nitrificantes (nitrosomonas). En el hipotético caso de que toda la cloramina, en su hidrólisis, quedara finalmente como amoníaco, podría volver a reclorarse y formarse de nuevo clora-

pH	Tiempos
2	421
4	147
7	0,2
8,3	0,07
12	33,2

Cuadro 14. Tiempos de reacción calculados a una temperatura de 25 °C y para una relación cloro/amoníaco 3/1 (White, 1992).

minas, pero esta situación prácticamente no se da. A tal efecto exponemos diversos ensayos que hemos realizado con diferentes aguas tratadas, partiendo de una concentración inicial de cloro combinado (monocloramina) de 1,8 mg/l y 0,45 mg/l de amoníaco y midiendo a lo largo del tiempo los contenidos tanto de cloro combinado como de amoníaco total (libre + combinado).

Al cabo de 250 horas, el contenido de cloro combinado (como media de 3 ensayos), había decaído hasta quedar en 0,48 mg/l, mientras que el amoníaco total era 0,41 mg/l (es decir, prácticamente el inicial). Considerando que aproximadamente los 0,48 mg/l de cloro combinado lo eran con

0,12 mg/l de  $\text{NH}_3$ , el resto de amoníaco ( $0,41 - 0,12 = 0,29$  mg/l) estaría en disposición de volver a formar cloramina. Se añadieron entonces 1,20 mg/l de cloro libre (mediante hipoclorito sódico) y al cabo de 30 minutos se determinó el cloro combinado (monocloramina) que resultó ser de 1,62 mg/l, por lo que habíamos vuelto a generar monocloramina al añadir el cloro indicado en la relación cloro/amoníaco 4/1, junto a la que aún permanecía (0,48 mg/l); la pequeña cantidad (0,06 mg/l) que en el balance nos falta, sobre los 1,68 mg/l ( $0,48 + 1,20$ ), puede atribuirse a la destrucción de una mínima cantidad de los 0,48 mg/l de la cloramina residual inicial al incorporar los 1,20 mg/l de cloro libre. Hay que señalar que estos ensayos se han realizado en laboratorio, donde no existen los posibles efectos de nitrificación que pueden darse en la red.

El tiempo que transcurre en la degradación de la monocloramina es suficientemente largo, por lo que puede mantenerse una concentración aceptable en puntos alejados de la red. En el gráfico 14 se muestran varias curvas en las que se refleja la evolución del cloro residual al pasar el tiempo, en un agua tratada con monocloramina (como desinfectante secundario o posdesinfección) a dos temperaturas distintas y en un agua tratada con cloro libre. En

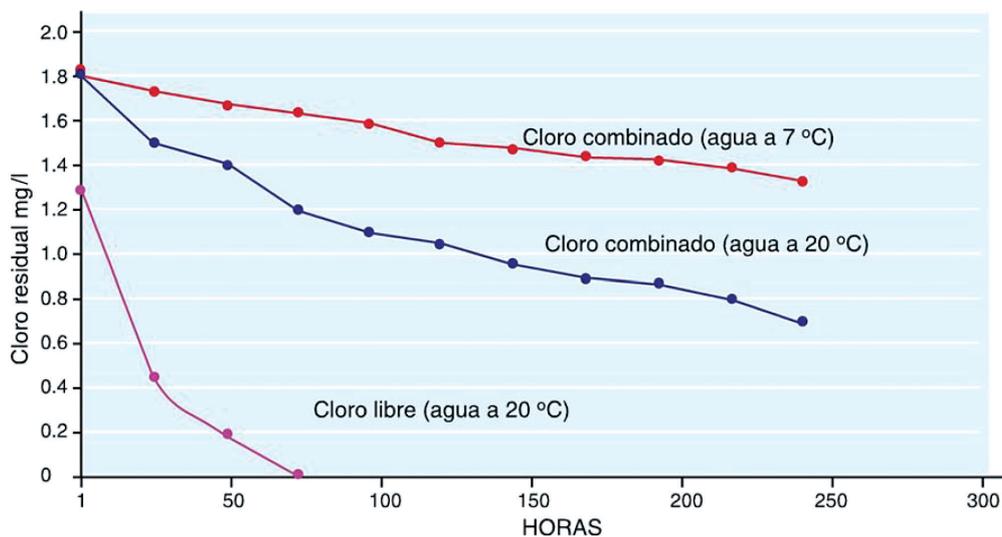


Gráfico 14. Evolución del cloro residual libre y combinado en el tiempo.

ambos casos, a escala de laboratorio, puede observarse la mayor estabilidad dada por la permanencia más prolongada del cloro residual combinado respecto del cloro libre.

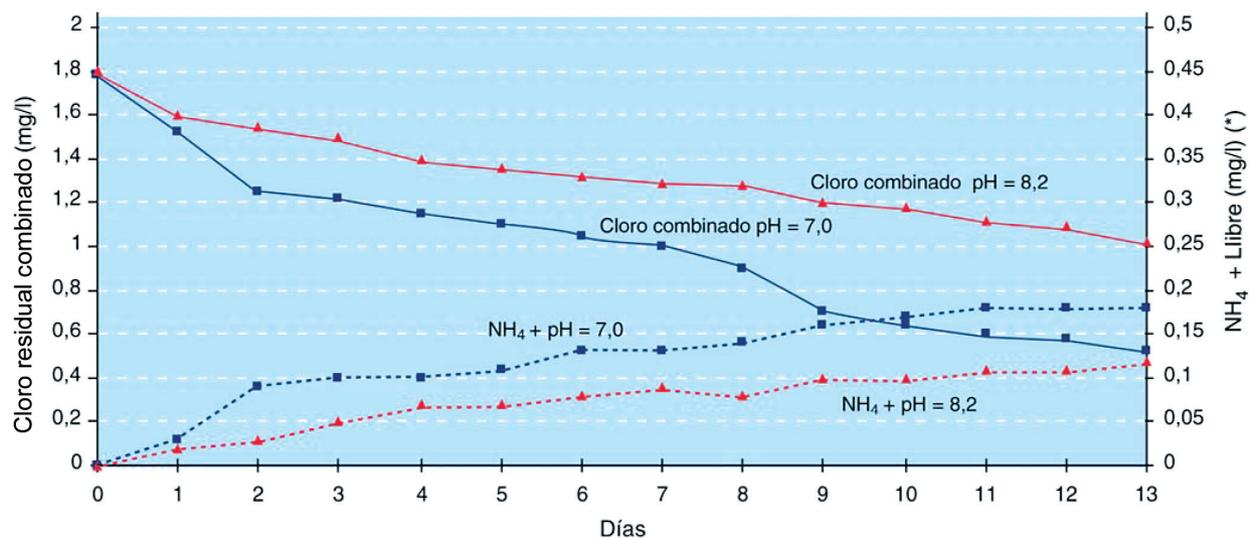
La velocidad de disociación de las cloraminas está influenciada también por el pH. Así, por ejemplo, en el rango de pH 7-9, la monocloramina se disocia en mayor grado en amoníaco a un pH más bajo y, por tanto, los fenómenos de nitrificación pueden aparecer más fácilmente. En el gráfico 15 se muestra esta evolución, al someter dos muestras de agua tratada, tomadas a la salida de una ETAP de Canal de Isabel II, a la misma temperatura (17 °C) y distinto pH.

La evolución y disminución del cloro combinado en la red, dentro de un extenso sistema de abastecimiento (9000 km de red) desde la salida del agua en la estación de tratamiento hasta los puntos más alejados de esta, con unos tiempos transcurridos del orden de 72-96 horas e incluso superiores, está en torno a un 20% (las concentraciones entre 1,8 y 2,0 mg/l de cloro combinado a la salida de las estaciones de tratamiento quedan reducidas a concentraciones del orden de 1,5 mg/l al llegar a los últimos consumidores).

### 5.3. Poder oxidante y desinfectante de las cloraminas

El cloro residual combinado (cloraminas) tiene menor poder oxidante y bactericida que el cloro residual libre ( $\text{ClOH}$  y  $\text{ClO}^-$ ), como queda reflejado en el cuadro 14, en el que se compara la concentración de cloro residual libre, después de un tiempo de contacto de 10 minutos, con la concentración de cloro residual combinado (cloraminas), después de un tiempo de contacto de 60 minutos a diferentes valores de pH, para lograr una desinfección eficaz.

A pesar de que el poder desinfectante de las cloraminas es menor que el del cloro libre, estas en cambio son más estables a igual tiempo de contacto, pH y temperatura, con lo cual, el cloro residual combinado que se encuentre en un agua formando las cloraminas es más persistente. Este es el motivo principal por el cual se las empezó a utilizar incorporando expresamente amoníaco al agua, sobre todo en conducciones largas y redes de distribución extensas, como fase final del proceso de tratamiento, después de haber tenido el agua un cierto tiempo de contacto con cloro libre. En estas circunstancias se habrán formado THM



(\*)  $\text{NH}_4$  + libre medido como diferencia entre el  $\text{NH}_4$  + total y el combinado, formando monocloraminas en la relación 4/1

Gráfico 15. Evolución del cloro combinado (monocloramina) con el pH.

dentro de la planta de tratamiento, a no ser que como desinfectante principal se utilizase uno distinto al cloro, como por ejemplo el dióxido de cloro, de forma que con la formación de cloraminas a la salida de la planta lo que se pretende es detener la formación de THM en la red.

pH	Cloro residual libre	Cloro residual combinado
6	0,2	1,0
7	0,3	1,5
8	0,4	1,8
9	0,8	No se utiliza

Cuadro 15. Concentración de cloro residual libre tras 10 minutos de contacto y cloro residual combinado tras 60 minutos a diversos pH.

El poder o eficiencia bactericida de las cloraminas, en relación con los desinfectantes generalmente empleados en el tratamiento del agua, dentro de los límites de pH más frecuentes (pH = 6-9), quedaría reflejado en el siguiente orden:

#### **Ozono > dióxido de cloro > cloro libre > cloraminas**

Por el contrario, en cuanto a estabilidad y persistencia en la red de distribución el orden es distinto, figurando en el primer término de la relación:

#### **Cloraminas > dióxido de cloro > cloro libre > ozono**

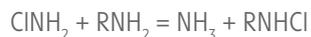
En cuanto a las reacciones del cloro con el amoníaco, hemos de añadir a lo expuesto que en el agua pueden encontrarse compuestos amoniacales y compuestos de nitrógeno orgánico. Estos últimos, al reaccionar con el cloro, dan aminas cloradas. Las más simples serían del tipo de la clorometilamina o de la diclorometilamina, que no deben confundirse con las cloraminas que venimos comentando en el proceso de desinfección del agua:



Las cloraminas formadas en función del contenido de nitrógeno orgánico y amoniacal de la fuente de agua son realmente, en sí mismas, un subproducto de la cloración.

La formación de hidroxilamina a partir de dicloramina, en caso de tener lugar, sucede a una velocidad muy lenta, no ocurriendo en el tiempo que el agua permanece normalmente en un sistema de abastecimiento.

Las propias cloraminas inorgánicas pueden reaccionar lentamente con aminas orgánicas para formar cloraminas orgánicas y amoníaco:



Esta transferencia de cloro de la monocloramina a las aminas orgánicas para formar cloraminas orgánicas se atribuye a la lenta hidrólisis de la monocloramina en amonio y cloro. De igual forma, la oxidación de distintas materias orgánicas por parte de las cloraminas da lugar a la formación de amoníaco.

Son muchas las investigaciones que han puesto de manifiesto el buen comportamiento de las cloraminas en el control de sabores y olores, control del recrecimiento microbiológico en la red, mayor estabilidad y mantenimiento de desinfectante residual a lo largo de la red de abastecimiento que el cloro libre y menor formación de THM.

En los últimos años, se han realizado estudios estadísticos en Estados Unidos comparando la aparición de brotes de *Legionella* en hospitales que utilizan agua procedente de abastecimientos que como residual en la red usan cloro libre y otros que emplean cloraminas. Los resultados han reflejado, en principio, una menor incidencia y aparición de legionelosis en los abastecimientos que empleaban cloraminas. En algún estudio comparativo —como el publicado en la revista médica *The Lancet* en 1999 (*Monochloramine and Legionnaire's disease*, de J. Kool et al.), realizado en 80 hospitales—, se ha llegado a mencionar que los centros abastecidos con agua potable con cloro libre presentaron 10 veces más riesgo a brotes de legionelosis que los que usaron agua tratada con monocloramina. Respecto a este punto, simplemente recogemos lo publicado, pero lo que sí está amplia-

mente aceptado es que las cloraminas reaccionan poco con la materia orgánica del biofilm y pueden, por tanto, penetrar mejor en él para llegar a los microorganismos.

Como comprobación práctica de que las cloraminas son menos oxidantes y desinfectantes que el cloro libre y, en consecuencia, no muy indicadas para su empleo como desinfectante primario o principal, basta examinar el cuadro siguiente, donde se muestran los resultados de tratar tres aguas brutas del abastecimiento a Madrid, con diferente oxidabilidad al permanganato (medida por la demanda química de oxígeno o DQO).

Se han sometido estas aguas brutas a una cloración única con cloro libre, para determinar después, tras una hora de contacto, el cloro residual y la oxidabilidad o DQO.

Estas aguas brutas se someten también a una cloración única, con monocloramina, y se determina igualmente, una hora después, el cloro residual y la DQO.

Los resultados reflejados en el cuadro 16 demuestran claramente el escaso consumo de cloramina y la menor reducción en la DQO cuando se utiliza esta como desinfectante u oxidante primario o único, aunque hay que indicar que en los dos primeros casos el agua bruta contenía bacterias coliformes y *E. coli* y tras ser tratada, tanto con el cloro libre como con las cloraminas, ambos desinfectantes eliminaron la contaminación bacteriana.

Puede concluirse que las cloraminas solo deben emplearse como desinfectante secundario y como protección contra recrecimientos microbiológicos en la red, especialmente si no se ha logrado un sistema de abastecimiento biológicamente estable. Es más caro conseguir un abastecimiento estable basado en un tratamiento del agua completo y amplio, incluidos los filtros de carbón, junto a una gestión de la red óptima y eficaz, que emplear cloro o cloramina para controlar el recrecimiento microbiológico en ella.

#### 5.4. Las cloraminas y la formación de trihalometanos en la red

En los esquemas de la figura 15 se representan las concentraciones medias en la evolución de los THM en determinaciones realizadas por Canal de Isabel II, entre los años

<b>Cloro libre</b>	Cl <sub>2</sub> añadido como cloro libre (mg/l)	7,2	5,6	3,2
	Cl <sub>2</sub> residual tras 1 h de contacto (mg/l)	0,5	0,7	0,8
	Demanda (mg/l)	6,7	4,9	2,4
	DQO tras 1 h de contacto	2,7	2,6	2,1
<b>Cloramina</b>	Cl <sub>2</sub> añadido como cloro libre (mg/l)	7,4	6,6	1,9
	Cl <sub>2</sub> residual tras 1 h de contacto (mg/l)	7,2	6,5	1,8
	Demanda (mg/l)	0,2	0,1	0,1
	DQO tras 1 h de contacto	5,8	5,7	2,7

Cuadro 16. Ensayo comparativo entre la aplicación del cloro libre y la cloramina a una misma agua en la evolución del cloro residual, demanda y DQO.

1996 a 2002, en aguas tratadas con cloraminas, a la salida de distintas ETAP y en depósitos del sistema de abastecimiento correspondientes y sucesivos a cada una de estas estaciones. En general, puede observarse y concluirse que

el aumento en la concentración de THM en estos depósitos con respecto a la salida de las ETAP es mínimo en todos los casos, con tiempos de retención en algunos del orden de cinco días.

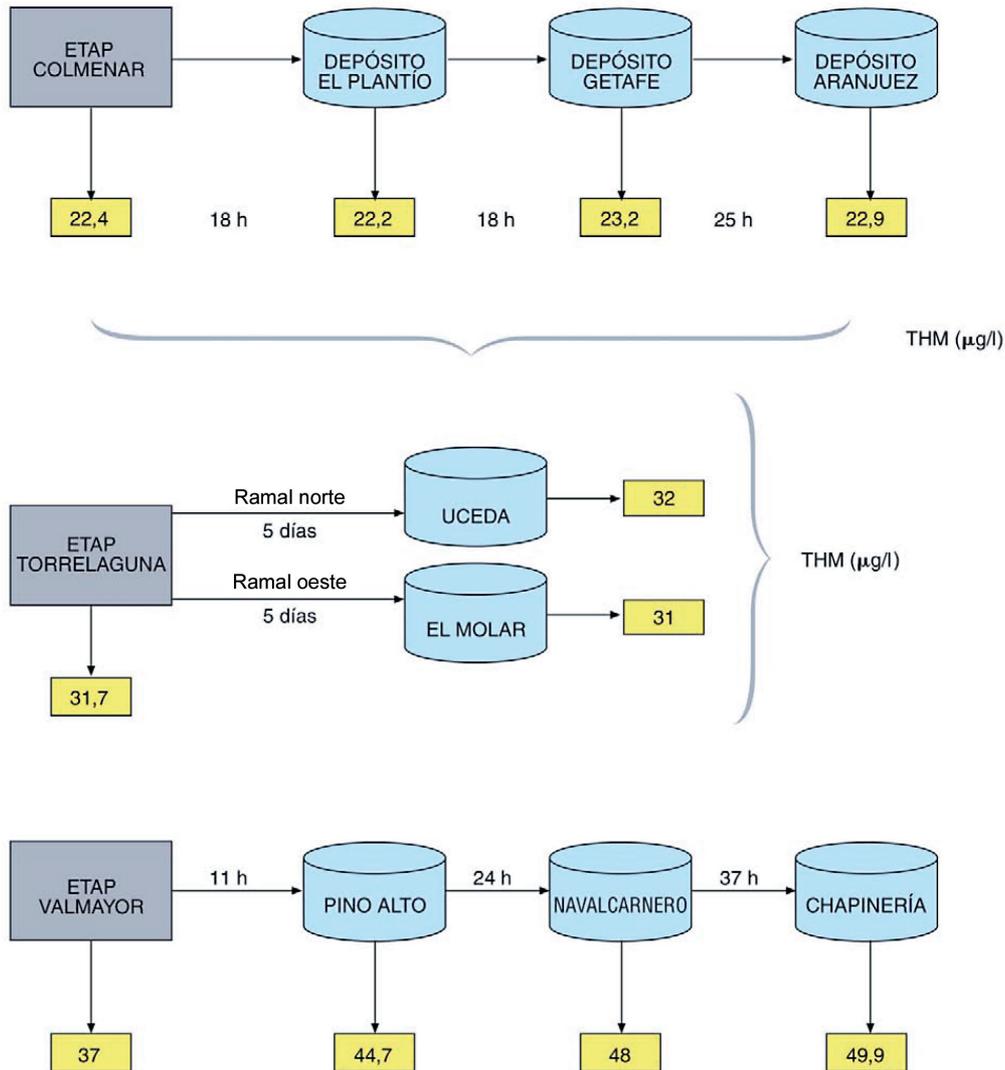


Figura 15. Concentraciones medias en la evolución de los THM en determinaciones realizadas por Canal de Isabel II, entre los años 1996 y 2002\*.

*Nota: Los valores de DQO y TOC se han mantenido con muy pocas diferencias entre la salida de planta y los depósitos.*

## 5.5. Ventajas y desventajas del uso de las cloraminas

Entre las ventajas del empleo de las cloraminas como desinfectante secundario pueden destacarse las siguientes:

- No reaccionan con los compuestos orgánicos como lo hace el cloro libre en la formación de los THM, pero en cambio no reduce en el mismo grado la formación de ácidos haloacéticos.
- Son muy efectivas en el control del biofilm dada su gran capacidad de penetrar en su interior.
- Al no reaccionar con los compuestos orgánicos en el mismo grado que lo hace el cloro, se pueden atenuar algunos olores y sabores que el cloro libre podría llegar a potenciar, con lo que disminuyen las quejas de los consumidores.
- Son más estables y de más duración como residual que el cloro libre o el dióxido de cloro, con lo cual proporcionan una mejor protección contra el recrecimiento bacteriano en los grandes abastecimientos y redes con zonas de excesivo tiempo de retención (presentan un buen efecto bacteriostático).
- Su preparación es fácil.
- Evitan generalmente la instalación de estaciones de recloración, en algunos abastecimientos extensos y en épocas de mayores temperaturas.

Entre las desventajas deben destacarse las siguientes:

- Nitrificación. Es uno de los principales problemas que pueden presentarse al emplear cloraminas, ya que el amoníaco en exceso sobre el requerido para formar la cloramina, a veces generado en la descomposición de esta en puntos muertos de la red o en lugares con un excesivo tiempo de retención, actúa como nutriente de las bacterias nitrificantes, que convertirán este amoníaco en nitritos y nitratos, con los efectos adversos que estos pueden ocasionar para la salud y la consiguiente pérdida de cloro.
- Las condiciones más favorables para la nitrificación se darán cuando la relación cloro/amoníaco sea baja (inferior a 3); el pH sea bajo (las cloraminas se disocian más fácilmente a un pH 7 que a un pH 9); exista

amoníaco libre; los contenidos de sustancias orgánicas en el agua y los tiempos de retención en la red sean altos; las temperaturas del agua elevadas (superiores a 20 °C); y exista ausencia de luz y oxígeno, tuberculaciones en las tuberías, biofilm y sedimentos. En lugares con temperaturas del agua superiores a 15 °C y esta contenga cloraminas, es conveniente una monitorización continua del agua, para controlar el posible riesgo de nitrificación. La aparición de nitritos reduce el pH, la alcalinidad, el oxígeno disuelto y la propia concentración de cloramina residual, incrementándose el recrecimiento bacteriano. La pérdida de cloramina residual es un indicador de que pueden estar ocurriendo fenómenos de nitrificación en el sistema de abastecimiento.

- Menor capacidad de oxidación y desinfección. Tienen menor capacidad de desinfección que el cloro, dióxido de cloro y ozono. No oxidan ciertas sustancias frecuentes en muchas aguas como son el hierro, el manganeso y los sulfuros.
- Generan algunos otros subproductos en menores cantidades, aunque concretamente se cita que alguno, como por ejemplo el cloruro de cianógeno, podría formarse a concentraciones más altas.
- Hay que prepararlas generalmente *in situ*.
- Finalmente, hay que indicar el efecto adverso de las cloraminas si las aguas que las contienen se emplean en tratamientos de diálisis de enfermos renales (hay que eliminarlas previamente a su entrada a los equipos dializadores, al igual que con el cloro), y en actividades piscícolas y acuarios. Las cloraminas pueden eliminarse filtrando el agua por medio de carbón activo; también se eliminan mediante la adición de ácido ascórbico. No sirven para ello procedimientos tales como: hervir el agua, destilarla, la ósmosis inversa o dejar el agua en reposo uno o dos días.

## 5.6. Información toxicológica

La información sobre el metabolismo de las cloraminas es muy limitada. Se eliminan, en cierta cantidad, a través de la orina. Diversos experimentos realizados a corto

plazo no han mostrado efectos hematológicos adversos en ratas, ratones y monos, sometidos durante 6 semanas a beber agua con 100 mg/l de monoclорamina. En otros experimentos, relatados por la EPA, se administró a ratas y ratones monoclорamina en el agua de bebida, a unas concentraciones de 0, 25, 50, 100, 200 y 400 mg/l, durante 91 días, observándose daño en el hígado de las ratas cuando las dosis eran de 200 y 400 mg/l y en los ratones, para las dosis de 100, 200 y 400 mg/l. También se advirtieron ligeras alteraciones citológicas en el hígado de los ratones a los que se administró 200 y 400 mg/l de cloraminas. Las observaciones microscópicas en los tejidos de las ratas sometidas a 400 mg/l de cloramina no revelaron ninguna lesión relacionada. Se sugirió un NOEL (*non-observed-effect level*) de 50 mg/l, o bien 8,3 mg/kg/día de monoclорamina, basándose en las inflamaciones crónicas del hígado en ratones.

Los organismos y guías internacionales sobre calidad del agua potable no asocian efectos en la salud, ni a corto ni a largo plazo, con la cloraminas del agua. Hasta la fecha, la International Agency for Research on Cancer (IARC) no ha evaluado formalmente la potencial carcinogenicidad de las cloraminas.

La concentración máxima en el agua de 3 mg/l de cloraminas recomendada por la OMS se basa en una «ingestión tolerable diaria» (TDI) de monoclорamina de 94 mg/kg de peso del cuerpo, derivada a su vez de un «nivel sin efecto adverso observable» (NOAEL), de 9,4 mg/kg de peso del cuerpo, dividido por un factor de seguridad de 100.

## 5.7. Conclusión

Como conclusión sobre las cloraminas puede señalarse que su empleo como desinfectante alternativo al cloro para reducir la formación de subproductos tales como los trihalometanos —a la vez que se aprovecha su mayor estabilidad que la del cloro libre— es una práctica de desinfección del agua aplicada en distintos abastecimientos. El empleo de las cloraminas como desinfectante secundario para mantener una concentración estable y constante en toda la red de abastecimiento, evitar las rechloraciones y a su vez conseguir un menor incremento y formación de trihalometanos en ella, una vez que el agua ha salido de la planta de tratamiento, es una práctica a tener en cuenta. Se puede cumplir así con los requerimientos cada vez más restrictivos de las distintas reglamentaciones. El empleo de las cloraminas como desinfectante secundario implica la aplicación previa del desinfectante primario o inicial, que puede ser, generalmente, el propio cloro libre, ozono o dióxido de cloro, ya que como se indica en esta exposición, el menor poder oxidante y bactericida de las cloraminas y las concentraciones y tiempos de contacto que requieren son tales que las hacen inapropiadas para su utilización como desinfectante primario o principal.

## 5.8. Ficha de seguridad del amoníaco

Dado que el amoníaco es una de las sustancias empleadas en la preparación de cloraminas, se muestra a continuación la ficha de seguridad química.

FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD QUÍMICA			
AMONÍACO (ANHIDRO)		AMONÍACO (ANHIDRO) Trihidruro de nitrógeno NH <sub>3</sub> Masa molecular: 17,03	
		ICSC: 0414	
N.º CAS 7664-41-7 N.º RTECS BO0875000 N.º ICSC 0414 N.º NU 1005 N.º CE 007-001-00-5			
TIPOS DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS/ SÍNTOMAS AGUDOS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
<b>INCENDIO</b>	Extremadamente inflamable. Combustible en condiciones específicas. El calentamiento intenso puede producir aumento de la presión con riesgo de estallido.	Evitar llama abierta.	Cortar el suministro. Si no es posible y no existe riesgo para el entorno próximo, deje que el incendio se extinga por sí mismo; en otros casos se apaga con polvos, dióxido de carbono.
<b>EXPLOSIÓN</b>	Mezclas de amoníaco y aire originarán explosión si se encienden en condiciones inflamables.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosiones.	En caso de incendio: mantener fría la botella por pulverización con agua.
<b>EXPOSICIÓN</b>		¡EVITAR TODO CONTACTO!	
<b>INHALACIÓN</b>	Sensación de quemazón, tos, dificultad respiratoria. (Síntomas de efectos no inmediatos: véanse Notas).	Sensación de quemazón, tos, dificultad respiratoria. (Síntomas de efectos no inmediatos: véanse Notas).	Aire limpio, reposo, posición de semiincorporado y atención médica. Respiración artificial si estuviera indicado.
<b>PIEL</b>	EN CONTACTO CON LÍQUIDO: CONGELACIÓN.	Guantes aislantes del frío, traje de protección.	EN CASO DE CONGELACION: Aclarar con agua abundante. NO quitar la ropa y solicitar atención médica.
<b>OJOS</b>	Quemaduras profundas graves.	Pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después consultar a un médico.
<b>INGESTIÓN</b>			
DERRAMES Y FUGAS		ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO
Evacuar la zona de peligro; consultar a un experto; ventilación. Si las botellas tienen fugas: NO verter NUNCA chorros de agua sobre el líquido. Trasladar la botella a un lugar seguro a cielo abierto, cuando la fuga no pueda ser detenida. Si está en forma líquida dejar que se evapore. (Protección personal adicional: traje de protección completa incluyendo equipo autónomo de respiración).		A prueba de incendio. Separado de oxidantes, ácidos, halógenos. Mantener en lugar frío. Ventilación a ras del suelo y techo.	Botellas con accesorios especiales. símbolo T símbolo N R: 10-23-34-50 S: (1/2)-9-16-26-36/37/39-45-61 Clasificación de Peligros NU: 2.3 CE:
<b>VÉASE AL DORSO INFORMACIÓN IMPORTANTE</b>			
ICSC: 0414		Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 1994	

## FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD QUÍMICA

AMONÍACO (ANHIDRO)

ICSC: 0414

D A T O S  I M P O R T A N T E S	ESTADO FÍSICO; ASPECTO Gas licuado comprimido incoloro, de olor acre.	
	PELIGROS FÍSICOS El gas es más ligero que el aire. Difícil de encender. El líquido derramado tiene muy baja temperatura y se evapora rápidamente.	VIAS DE EXPOSICIÓN La sustancia se puede absorber por inhalación.
	PELIGROS QUÍMICOS Se forman compuestos inestables frente al choque con óxidos de mercurio, plata y oro. La sustancia es una base fuerte, reacciona violentamente con ácidos y es corrosiva (p.ej.: aluminio y zinc). Reacciona violentamente con oxidantes fuertes, halógenos e interhalógenos. Ataca el cobre, aluminio, zinc y sus aleaciones. Al disolverse en agua desprende calor.	RIESGO DE INHALACIÓN Al producirse una pérdida de gas se alcanza muy rápidamente una concentración nociva en el aire.
	LÍMITES DE EXPOSICIÓN TLV (como TWA): 25 ppm; 17 mg/m <sup>3</sup> (ACGIH 1990-1991). TLV (como STEL): 35 ppm; 24 mg/m <sup>3</sup> (ACGIH 1990-1991).	EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN Corrosivo. Lacrimógeno. La sustancia es corrosiva de los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La inhalación de altas concentraciones puede originar edema pulmonar (véanse Notas). La evaporación rápida del líquido puede producir congelación.
PROPIEDADES FÍSICAS	Punto de ebullición: -33 °C Punto de fusión: -78 °C Densidad relativa (agua = 1): 0,68 a -33 °C Solubilidad en agua: Buena (34 g/100 ml a 20 °C) Presión de vapor, kPa a 26 °C: 1013	Densidad relativa de vapor (aire = 1): 0,59 Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20 °C (aire = 1): Punto de inflamación: (Véanse Notas) Temperatura de autoignición: 651 °C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 15-28
DATOS AMBIENTALES		
<b>NOTAS</b>		
La sustancia es combustible pero no se encuentra en la bibliografía del punto de inflamación. Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto a menudo hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son por ello imprescindibles. Debe considerarse la inmediata administración de un aerosol adecuado por un médico o persona por él autorizada. Con el fin de evitar la fuga de gas en estado líquido, girar la botella que tenga un escape manteniendo arriba el punto de escape. Nombre comercial: Nitro-sil. Tarjeta de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-1 Código NFPA: H 3; F 1; R 0;		
<b>INFORMACIÓN ADICIONAL</b>		
FISQ: 1-030 AMONÍACO (ANHIDRO)		
ICSC: 0414 AMONÍACO (ANHIDRO) © CCE, IPCS, 1994		
<b>NOTA LEGAL IMPORTANTE</b>	Ni la CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. La versión española incluye el etiquetado asignado por la clasificación europea, actualizado a la vigésima adaptación de la Directiva 67/548/CEE traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 363/95 (BOE 5.6.95).	

# 6

## Ozono

- 6.1. Características y aplicación a la desinfección del agua potable
- 6.2. Ozonizadores
- 6.3. Ventajas y desventajas de la ozonización
- 6.4. Ficha de seguridad del ozono

## 6. Ozono

### 6.1. Características y aplicación a la desinfección del agua potable

El ozono fue descubierto en 1785 por Van Mauten y es en 1857 cuando Werner von Siemens diseña un generador de ozono. En 1893 se usa por primera vez para la desinfección del agua en Holanda, y en 1906 se aplica en una planta de tratamiento en Niza. En los últimos veinticinco años, los mayores avances y desarrollos en este campo han propiciado una importante mejora en los equipos productores y un mayor empleo en la desinfección del agua. El ozono, forma alotrópica del oxígeno, es un oxidante muy enérgico, utilizado como tal en la desinfección del agua.

Está comprobada su eficacia en la oxidación de materias orgánicas e inorgánicas (entre estas últimas destacan el hierro y el manganeso). Su poder oxidante y desinfectante, mayor que el del cloro, lo hace más eficaz que este para suprimir el olor, sabor y color del agua, así como en la eliminación de bacterias, virus y otros microorganismos. Su potencial de oxidación es de 2,07 voltios, mientras el del cloro es de 1,36 voltios.

La ozonización (que algunos llaman ozonación) es una buena alternativa a la cloración (principalmente en la preoxidación), cuando en el agua hay fenoles y otras sustancias orgánicas precursoras de trihalometanos. Los fenoles, por la

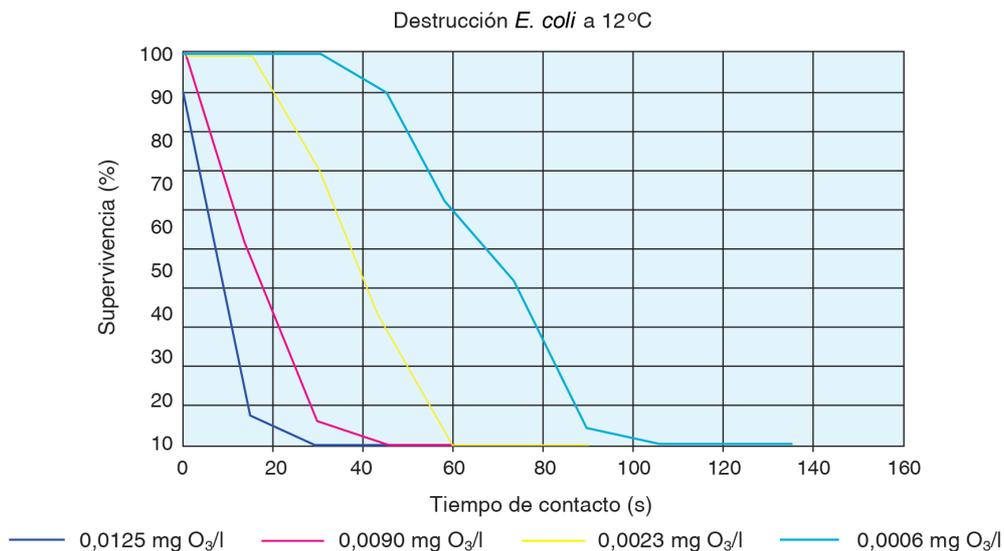


Gráfico 16. Acción del ozono sobre *E. coli*.

adición de cloro, forman clorofenoles de sabor y olor muy desagradables, aun en concentraciones tan pequeñas como 0,01 mg/l. Los precursores de los trihalometanos suelen ser sustancias orgánicas naturales como los ácidos húmicos, fúlvicos y tánicos, generalmente de procedencia vegetal, que a la vez aportan a las aguas superficiales una determinada coloración. El ozono actúa sobre estas sustancias orgánicas rompiendo los enlaces dobles entre átomos de carbono que tienen; a medida que esto sucede, no solo el color va desapareciendo, sino que los propios precursores de los trihalometanos se van eliminando.

El ozono se forma de manera natural en los niveles altos de la atmósfera por la acción de las radiaciones ultravioleta procedentes del Sol, que produce una disociación iónica de la molécula de oxígeno y una reacción posterior de los iones formados con nuevas moléculas de oxígeno. En niveles más bajos de la atmósfera, se forma ozono gracias a la energía desarrollada por las descargas eléctricas en las tormentas, que transforman el oxígeno.

También puede generarse ozono en el arco producido en el proceso de soldadura y cuando algunos componentes de los gases de escape de los automóviles e industrias reaccionan con la luz del sol. El ozono es 12,5 veces más soluble en agua que el oxígeno, aunque su solubilidad depende de la temperatura de esta y de la concentración de ozono en la fase gaseosa. En el cuadro siguiente se reflejan algunos datos sobre su solubilidad.

Concentración O <sub>3</sub>	5 °C	10 °C	15 °C	20 °C
1,5%	11,10	9,75	8,40	6,43
2%	14,80	13,00	11,20	8,57
3%	22,18	19,50	16,80	12,86

Cuadro 17. Solubilidad del ozono en función de la temperatura y su concentración.

Es muy inestable, motivo que obliga a generarlo *in situ*, en la propia planta de tratamiento de agua. Se descompone rápidamente, volviendo a originar oxígeno diatómico. La media de la vida del ozono en el aire es de unos 20 minu-



tos; en el agua es muy variable, dependiendo de diversos factores (temperatura, pH, sustancias presentes en el agua, etc.), puede variar desde 1 minuto hasta 300 minutos. A igualdad de condiciones, es más estable en agua que en el aire. Es 1,3 veces más denso que el aire.

He aquí algunas otras propiedades físicas del ozono:

Peso molecular	48
Temperatura de condensación	-112 °C
Temperatura de fusión	-192,5 °C
Densidad	1,32
Densidad (líquido a -182 °C)	1,572 g/ml
Peso de un litro de gas (a 0° y 1 atm.)	1,114 g

En las instalaciones de producción y empleo del ozono hay que tener muy presente que es un poderoso oxidante y un irritante primario que afecta especialmente a los ojos y al sistema respiratorio, siendo peligroso aunque se encuentre en bajas concentraciones.

Con objeto de proteger a los trabajadores que puedan estar expuestos potencialmente al ozono, la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional de los Estados Unidos (OSHA) ha establecido un límite de exposición permisible (PEL) de 0,1  $\mu\text{mol/mol}$  (29 CFR 1910.1000 Tabla Z-1), que se calcula como un promedio ponderado de 8 horas. Los ámbitos ocupacionales en los que se utiliza el ozono, o en los que es probable que se produzca, deberán tener una ventilación adecuada, y es prudente contar con un monitor de ozono que haga sonar una alarma cuando se exceda el PEL de la OSHA.

Un sistema de ozonización del agua comprende fundamentalmente tres instalaciones o equipos: generación de ozono

(ozonizador), contacto del ozono con el agua (contactor) y destructor del ozono liberado en los destructores de ozono.

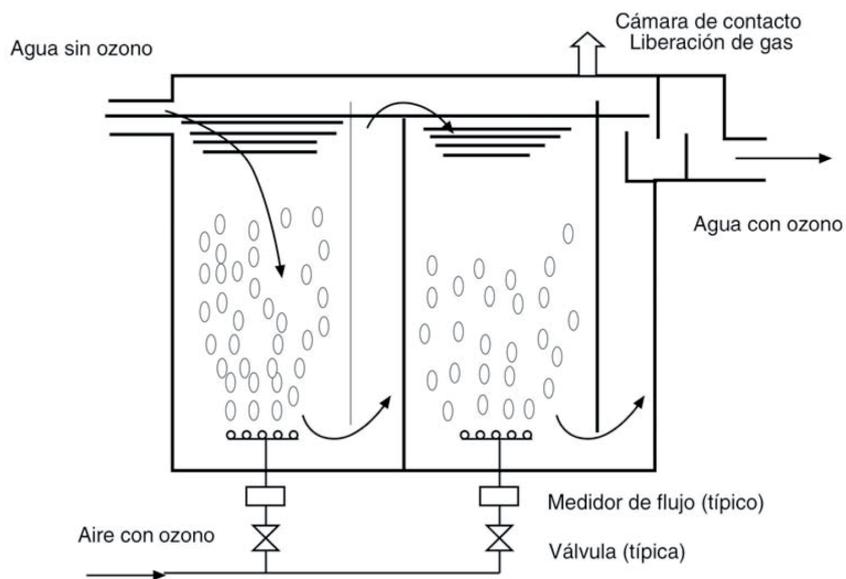


Figura 16. Cámara de contacto con deflectores.

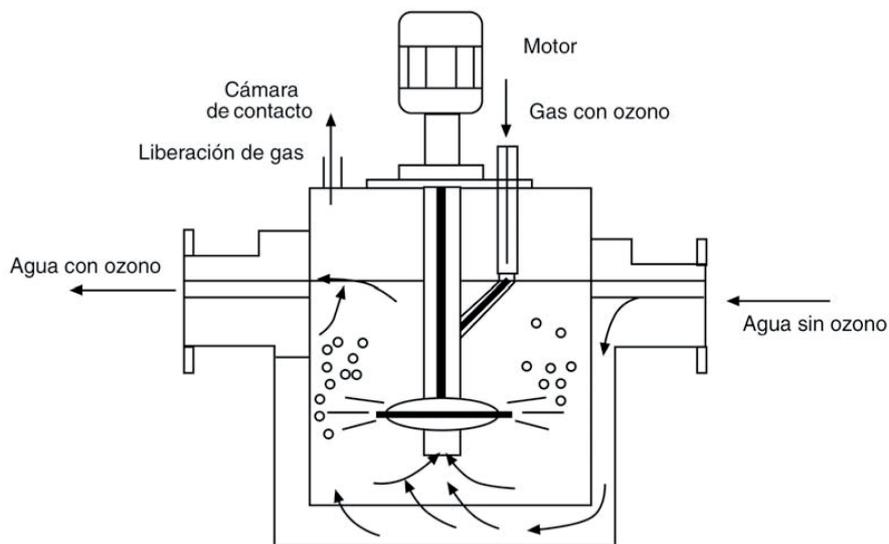


Figura 17. Difusor de turbina.



Destructor de ozono sobre cámara de contacto.

## 6.2. Ozonizadores

En la producción industrial de ozono, puede partirse de aire u oxígeno puro. Cuando se utiliza aire, la concentración de ozono a la salida del ozonizador varía entre un 1 y un 4% y, si se emplea oxígeno puro, la concentración suele oscilar entre un 4 y un 12% en peso. En cualquier caso, el ozono en su empleo industrial, ya sea partiendo de aire o de oxígeno puro, se obtiene por descarga eléctrica alterna de alta tensión o frecuencia, para evitar la formación de un arco

eléctrico (descarga eléctrica silenciosa), entre dos electrodos separados por un medio dieléctrico, generalmente vidrio.

En los ozonizadores industriales, los dos electrodos son tubos concéntricos: el exterior, de acero inoxidable, y el interior, un tubo de vidrio que consta de una fina capa metálica depositada en la cara interna (figura 18).

El ozonizador está integrado por múltiples conjuntos de estos pares de tubos concéntricos.

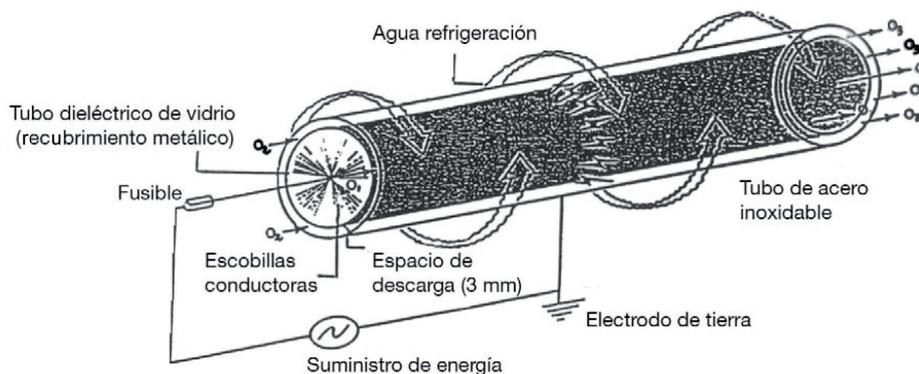


Figura 18. Esquema del tubo de un ozonizador industrial.

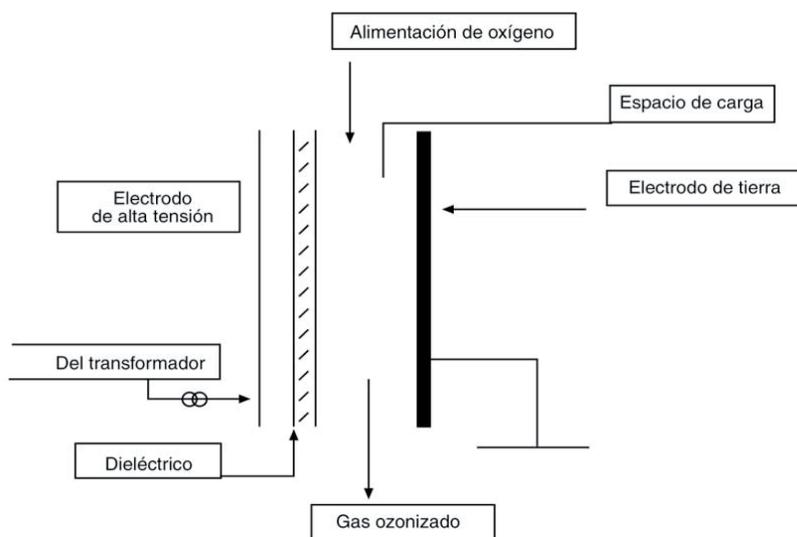
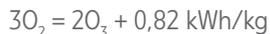


Figura 19. Esquema de un tubo ozonizador.

La reacción de formación del ozono es:



Como alrededor del 80-90% de la energía se convierte en calor, el conjunto de electrodos conectados a tierra están refrigerados por agua.

Los generadores industriales de ozono se fabrican habitualmente en dos tipos: el de tubos concéntricos y el de placas. Las configuraciones pueden ser de vidrio-vidrio o de metal-vidrio. En la figura 20 se representan ambas configuraciones y un ozonizador tubular, con un electrodo de vidrio y otro metálico, que es el más empleado.

La producción de ozono en estos equipos está sujeta a una serie de parámetros interrelacionados, que influyen en gran medida en la generación o producción eficaz de ozono y que podrían reunirse en tres grupos:



Generadores de ozono.

### Parámetros del sistema

Fundamentalmente son:

- Longitud del sistema de descarga.
- Anchura del espacio de descarga.
- Configuración y espesor del dieléctrico.

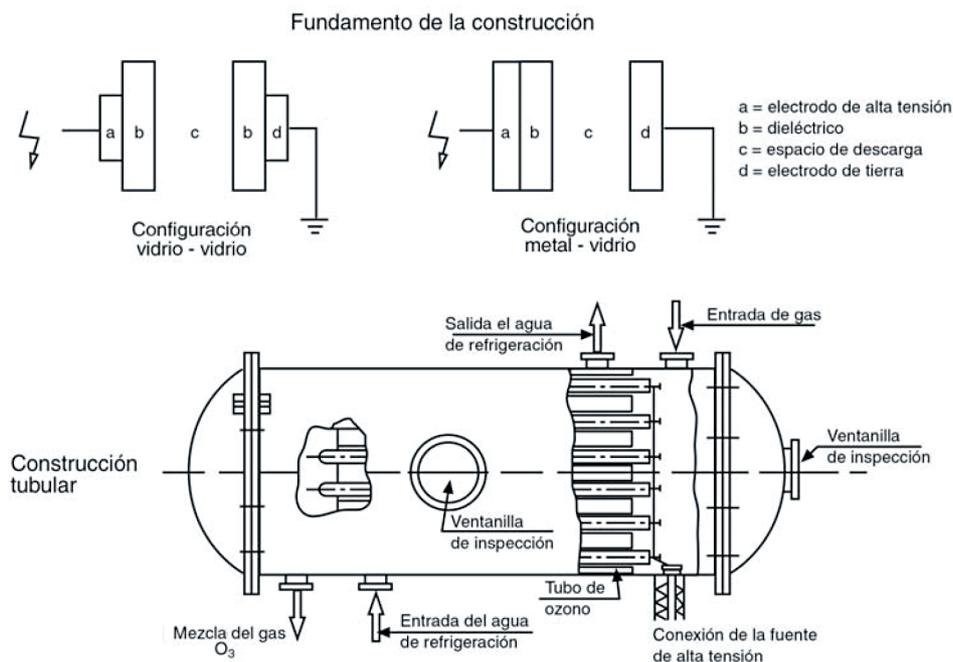


Figura 20. Esquema de un ozonizador.

## Parámetros del proceso

Estos se comprenden, principalmente, en la concentración y producción del ozono y el rendimiento o necesidades de energía específica.

## Parámetros operacionales

Son más numerosos; los principales son:

- Tensión.
- Tipo de tensión.
- Frecuencia.
- Densidad de potencia.
- Presión de trabajo.
- Temperatura de trabajo.
- Velocidad de corriente del gas.
- Composición y humedad del gas empleado.

Un somero análisis de estos últimos parámetros operacionales nos pone de manifiesto su influencia.

**Tensión:** Al aumentar esta, se eleva la producción de ozono y a la vez las necesidades de potencia específica.

**Tipo de tensión:** En la generación de ozono, la tensión de onda cuadrada supone unas condiciones mayores a las de onda sinusoidal.

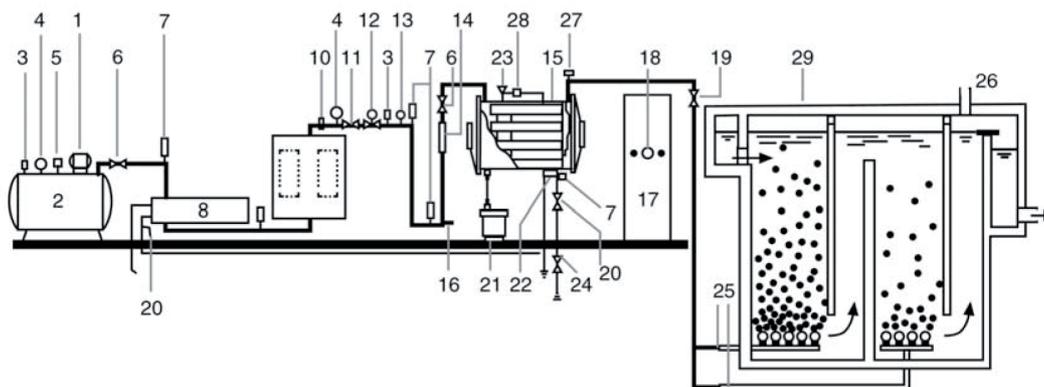
**Frecuencia:** A mayor frecuencia, mayor producción.

**Densidad de potencia:** A mayor densidad de potencia, mayor producción.

**Presión de trabajo:** Para presiones entre 1 y 2 bares, el rendimiento aumenta al disminuir la presión.

**Temperatura de trabajo:** Las altas temperaturas, en general, aumentan la descomposición del ozono.

**Velocidad de corriente y concentración del gas:** El incremento de la velocidad de la corriente de gas y la disminución de la concentración hacen aumentar el rendimiento.



1. Compresor - 2. Tanque de aire - 3. Válvula calibrada - 4. Manómetro - 5. Presostato - 6. Válvula regulación del aire - 7. Termómetro - 8. Refrigerador - 9. Secador de aire - 10. Válvula de expansión - 11. Válvula de cierre - 12. Válvula de solenoide - 13. Higrómetro - 14. Medidor de caudal de aire - 15. Ozonizador - 16. Muestreador del aire seco - 17. Cabina eléctrica - 18. Conmutador de voltaje - 19. Válvula de chequeo - 20. Válvula del agua de refrigeración - 21. Transformador - 22. Válvula de drenaje - 23. Termómetro/Termostato - 24. Válvula automática - 25. Tubos difusores - 26. Salida hacia el destructor - 27. Muestreador de aire ozonizado - 28. Caudalímetro monitorizado - 29. Cámara de contacto

Esquema 3. Línea de preparación y aplicación de ozono al agua.

**Composición y humedad:** Al aumentar la concentración o contenido de oxígeno del gas de entrada, en general, se incrementa el rendimiento. Este disminuye, por el contrario, si la humedad del gas de entrada es mayor.

Partiendo de aire, este se le suministra al ozonizador a presión y exento de polvo y humedad, lo cual requiere compresores, filtros y otras unidades más complejas de secado de ese aire. La mezcla de aire ozonizado, que es lo que realmente sale del ozonizador, se conduce hasta las cámaras de contacto, donde se encuentra el agua a tratar, obligándolo a salir a través de difusores porosos, con objeto de que las burbujas de gas que se introducen en el agua sean muy finas, o bien mediante difusores de turbina. A las cámaras de contacto se las dota de unos extractores en la parte superior, a fin de recoger el ozono residual que no se ha consumido en su contacto con el agua y dirigirlo hacia un equipo de destrucción, generalmente térmica, que lo transforma en oxígeno. Después de pasar por las cámaras de contacto, el agua debe contener aún una concentración próxima al 0,1 ppm.

Los equipos ozonizadores que parten de aire suelen consumir del orden de 14 a 18 kWh/kg O<sub>3</sub>, dependiendo de las diversas instalaciones. Con los modernos recursos de la electrónica, se han llegado a conseguir unas tensiones de explotación de ozonizadores de 10 kV (para frecuencias entre 600 y 1000 Hz). Partiendo de oxígeno, se triplica la eficiencia en la producción de ozono por kWh. La producción de 1 kg de ozono, partiendo de oxígeno, supone un consumo de aproximadamente 7 kWh.

Las variables operativas en la producción de ozono son: la energía aplicada, el caudal del gas de entrada, la temperatura y la eficiencia del propio generador.

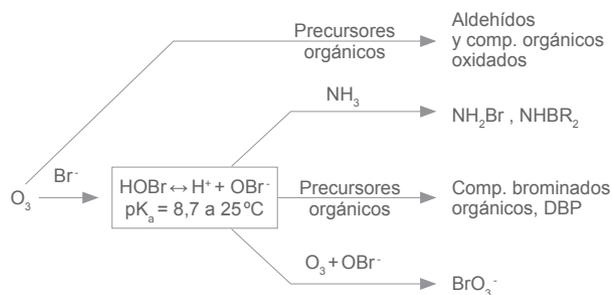
### 6.3. Ventajas y desventajas de la ozonización

La evaluación del ozono como desinfectante presenta pros y contras; en su comparación con el cloro destacan las siguientes ventajas:

- Tiene mayor poder oxidante.
- No produce trihalometanos y elimina los precursores de estos.
- Requiere una concentración y tiempo de contacto menor (0,4 ppm durante 4 minutos es una concentración y tiempo de contacto eficaz para eliminar bacterias y virus).
- No altera el pH del agua.
- Mejora la coagulación.
- Facilita la eliminación del hierro y manganeso y reduce en gran medida el olor, sabor y color del agua.

Como desventajas figuran:

- Su mayor coste, tanto en los equipos como en los costos de operación (energía eléctrica), a pesar de las menores dosis empleadas.
- Puede formar otros subproductos perjudiciales, entre los que destacan los bromatos y aldehídos.



Esquema 4. Formación de compuestos en las reacciones del ozono con precursores orgánicos y bromuros.

- No mantiene una concentración residual persistente, lo que obliga a emplear cloro o cloraminas en la desinfección final, si se desea mantener un desinfectante residual.
- Puede formar óxido nítrico o ácido nítrico, que causarán corrosiones en los equipos.

Al ser el ozono un oxidante fuerte, puede producir trastornos en los tejidos humanos y particularmente en los ojos y pulmones. Hay establecidos unos límites para los ambientes de trabajo que se exponen a continuación.

Límite	Exposición
0,01 - 0,05 ppm	Olor detectable
1 ppm	8 minutos
3 ppm	15 minutos

Cuadro 18. Concentración de ozono y tiempo límite de exposición.

### Subproductos de la ozonización

Es difícil que en una desinfección por oxidación la materia orgánica disuelta en el agua pueda pasar a dióxido de carbono y agua.

En el caso del ozono, al reaccionar con la materia orgánica natural presente en el agua, puede formar subproductos tales como formaldehído, acetaldehído, ácido oxálico, ácido fórmico y otros.

El ozono por sí solo no puede producir subproductos halogenados directamente, pero si hay presencia de iones bromuro y yoduro, estos pueden ser oxidados por el ozono y dar lugar a los halógenos libres correspondientes. Estos posteriormente ya podrían producir subproductos en presencia de cierta materia orgánica y originar bromoformos, acetoneitrilos brominados, etc. Por otra parte, la ozonización de aguas que contienen bromuro puede dar lugar a la producción de bromatos.

La ozonización de sustancias orgánicas las hace, en general, más biodegradables que los compuestos iniciales, de forma que si este proceso se realiza en la etapa final del tratamiento en aguas que contienen sustancias orgánicas disueltas, puede ocasionarse un recrudescimiento bacteriano en el sistema de distribución, siendo aconsejable a veces el empleo de filtración por carbono activado con anterioridad a la ozonización para evitar este inconveniente.

## 6.4. Ficha de seguridad del ozono

FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD QUÍMICA			
OZONO		OZONO	
		O <sub>3</sub>	
		Masa molecular: 48,0	
N.º CAS 10028-15-6 N.º RTECS RS8225000 N.º ICSC 0068		   	
TIPOS DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS/ SÍNTOMAS AGUDOS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
<b>INCENDIO</b>	No combustible pero facilita la combustión de otras sustancias. Muchas reacciones pueden producir incendio o explosión.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar. NO poner en contacto con sustancias inflamables.	En caso de incendio en el entorno: están permitidos todos los agentes extintores.
<b>EXPLOSIÓN</b>	Riesgo de incendio y explosión al calentarla o al entrar en contacto con sustancias combustibles.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosiones.	En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua.
<b>EXPOSICIÓN</b>		¡HIGIENE ESTRICTA!	
<b>INHALACIÓN</b>	Tos, dolor de cabeza, jadeo, dolor de garganta.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, posición de semiincorporado, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.
<b>PIEL</b>	EN CONTACTO CON LÍQUIDO: CONGELACIÓN.	Guantes aislantes del frío.	EN CASO DE CONGELACIÓN: aclarar con agua abundante, NO quitar la ropa y proporcionar asistencia médica.
<b>OJOS</b>	Enrojecimiento, dolor, pérdida de visión.	Pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
<b>INGESTIÓN</b>			
<b>DERRAMES Y FUGAS</b>		<b>ALMACENAMIENTO</b>	<b>ENVASADO Y ETIQUETADO</b>
Evacuar la zona de peligro. Ventilar. NO verter NUNCA chorros de agua sobre el líquido. NO permitir que este producto químico se incorpore al ambiente. (Protección personal adicional: equipo autónomo de respiración).		A prueba de incendio si está en local cerrado. Separado de todas las sustancias. Mantener en lugar fresco. Ventilación a ras del suelo.	Botella especial aislada.
<b>VÉASE AL DORSO INFORMACIÓN IMPORTANTE</b>			
ICSC: 0068		Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 1994	

## FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD QUÍMICA

OZONO

ICSC: 0068

D A T O S  I M P O R T A N T E S	<b>ESTADO FÍSICO; ASPECTO</b> Gas incoloro o azul disuelto en halones a presión, de olor característico.	<b>VÍAS DE EXPOSICIÓN</b> La sustancia se puede absorber por inhalación.
	<b>PELIGROS FÍSICOS</b> El gas es más denso que el aire.	<b>RIESGO DE INHALACIÓN</b> Al producirse una pérdida de gas se alcanza muy rápidamente una concentración nociva de este en el aire.
	<b>PELIGROS QUÍMICOS</b> La sustancia puede formar peróxidos explosivos con alquenos. La sustancia se descompone al calentarla suavemente produciendo oxígeno, causando peligro de incendio o explosión. La sustancia es un oxidante fuerte y reacciona violentamente con materiales combustibles y reductores. Reacciona con alquenos, compuestos aromáticos (como la anilina), éteres, bromo, compuestos de nitrógeno y caucho. Ataca a los metales excepto al oro y al platino.	<b>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN</b> La sustancia irrita los ojos y el tracto respiratorio. La inhalación del gas puede originar edema pulmonar y reacciones asmáticas (véanse Notas). El líquido puede producir congelación. La sustancia puede causar efectos en el sistema nervioso central, dando lugar a dolor de cabeza y alteraciones de la vigilancia y la actuación.
	<b>LÍMITES DE EXPOSICIÓN</b> TLV (valor techo): 0,1 ppm; 0,20 mg/m <sup>3</sup> (ACGIH 1993-1994).	<b>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA</b> Los pulmones pueden resultar afectados por la exposición prolongada o repetida al gas.
<b>PROPIEDADES FÍSICAS</b>	Punto de ebullición: -112 °C Punto de fusión: -193 °C Solubilidad en agua, g/100 ml a 0 °C: 0,1	Presión de vapor, kPa a -12 °C: 5500 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1,6
<b>DATOS AMBIENTALES</b>	Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente; debería prestarse atención especial a la vegetación.	
<b>NOTAS</b>		
<p>La combustión en un espacio confinado puede derivar en detonación. Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son, por ello, imprescindibles. Debe considerarse la inmediata administración de un aerosol adecuado por un médico o persona por él autorizada. Los síntomas de asma no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas unas pocas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son por ello imprescindibles. Ninguna persona que haya mostrado síntomas de asma debe entrar nunca en contacto con esta sustancia.</p> <p>Código NFPA: H 3; F 1; R 0;</p>		
<b>INFORMACIÓN ADICIONAL</b>		
FISQ: 3-167 OZONO		
ICSC: 0068 OZONO		
© CCE, IPCS, 1994		
<b>NOTA LEGAL IMPORTANTE</b>	Ni la CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. La versión española incluye el etiquetado asignado por la clasificación europea, actualizado a la vigésima adaptación de la Directiva 67/548/CEE traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 363/95 (BOE 5.6.95).	



# 7

## Permanganato potásico

- 7.1. Características y aplicación en el tratamiento del agua potable
- 7.2. Oxidación y eliminación del hierro y manganeso
- 7.3. Eliminación de olores y sabores por algas
- 7.4. Reducción de trihalometanos y otros compuestos orgánicos
- 7.5. Demanda de permanganato de un agua
- 7.6. Ficha de seguridad del permanganato potásico

## 7. Permanganato potásico

### 7.1. Características y aplicación en el tratamiento del agua potable

El permanganato potásico, conocido como oxidante desde hace muchos años, se aplica cada vez más al tratamiento del agua, aprovechando este poder oxidante y sus propiedades biocidas y algistáticas.

En 1846 ya se empleaba en laboratorios para la preparación de agua ultrapura por destilación. En la epidemia de cólera de Londres, a finales de la década de los ochenta del siglo XIX, se utilizó como desinfectante. Fue también en Londres, en 1913, donde se utilizó a gran escala en el tratamiento del agua.

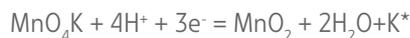
Las aplicaciones del permanganato en el tratamiento de este recurso se centran en:

- Eliminación del hierro y manganeso, fundamentalmente, aunque también puede eliminar el ácido sulfhídrico, los fenoles y otros compuestos orgánicos.
- Eliminación de olores y sabores.
- Como algicida se emplea, tanto en las estaciones de tratamiento como en los lagos y embalses, para la prevención del desarrollo de algas.
- No produce trihalometanos e incluso reduce los precursores de estos.
- Contribuye a la coagulación, ya que el producto resultante en la reacción de oxidación del permanganato, el dióxido de manganeso, como sustancia insoluble, forma coágulos que favorecen la coprecipitación de materias en suspensión y coloides en el agua. Estos coágulos o flóculos también se comportan como adsorbentes en el interior de los filtros de arena.

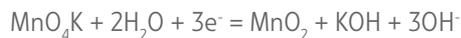
En aguas con un alto contenido en materia orgánica se ha comprobado la mejora en la coagulación y, por tanto, en la eliminación tanto de turbidez como de DQO cuando se utiliza permanganato en la preoxidación.

Las dos reacciones de oxidación-reducción principales del permanganato en el tratamiento del agua son las siguientes:

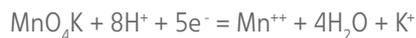
**En medio ácido:**



**En medio neutro o alcalino:**



En el laboratorio, para la determinación de la oxidabilidad en un medio ácido ( $\text{pH} < 3,5$ ) y caliente, la reducción del permanganato pasa a ion manganeso:



En las reacciones de oxidación del manganeso, 1 parte de manganeso ( $\text{Mn}^{2+}$ ) requiere 1,92 partes de  $\text{MnO}_4\text{K}$  y en la oxidación del hierro, 1 parte de hierro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) requiere 0,94 partes de  $\text{MnO}_4\text{K}$ .

En la práctica, las cantidades requeridas de permanganato son algo menores, debido a la absorción y el efecto catalizador del dióxido de manganeso formado, y mayores si hay materia orgánica en el agua.

El manganeso, soluble en el agua tratada, depende en gran medida del pH. Se han realizado muchos ensayos a este

respecto encontrándose, en general, que a un pH neutro o ligeramente ácido, el manganeso soluble en el agua filtrada era bajo ( $<40 \mu\text{g/l}$ ). A pH menores, el manganeso soluble aumentaba proporcionalmente a la dosis de permanganato.

La dosificación del producto suele hacerse generalmente preparando previamente una solución. El permanganato es bastante soluble en agua, aunque su solubilidad está muy influenciada por la temperatura. Se suele preparar en concentraciones entre 5 y 500 g/l.

Su manejo, preparación de soluciones y dosificación son sencillos. Comercialmente se expende en forma sólida, en cristales pequeños o en polvo, en recipientes estancos. Su pureza es generalmente del 98,5 - 99%. Se puede almacenar a temperatura ambiente en lugares secos y es estable hasta los  $240^\circ\text{C}$ . Se debe evitar su contacto con ácidos, metales pulverulentos, materias orgánicas, peróxidos y materias combustibles.

Las soluciones de permanganato a un pH neutro o alcalino —e incluso ácido— no atacan el acero, mientras que no

se recomiendan para su almacenamiento o vehiculación el bronce, el latón y aluminio.

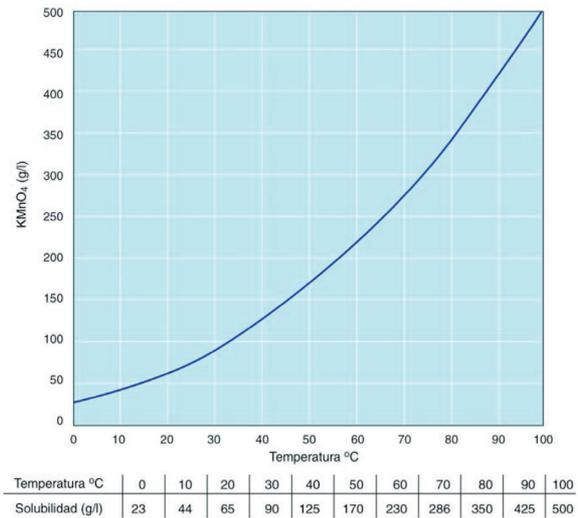


Gráfico 17. Curva de solubilidad del permanganato potásico.

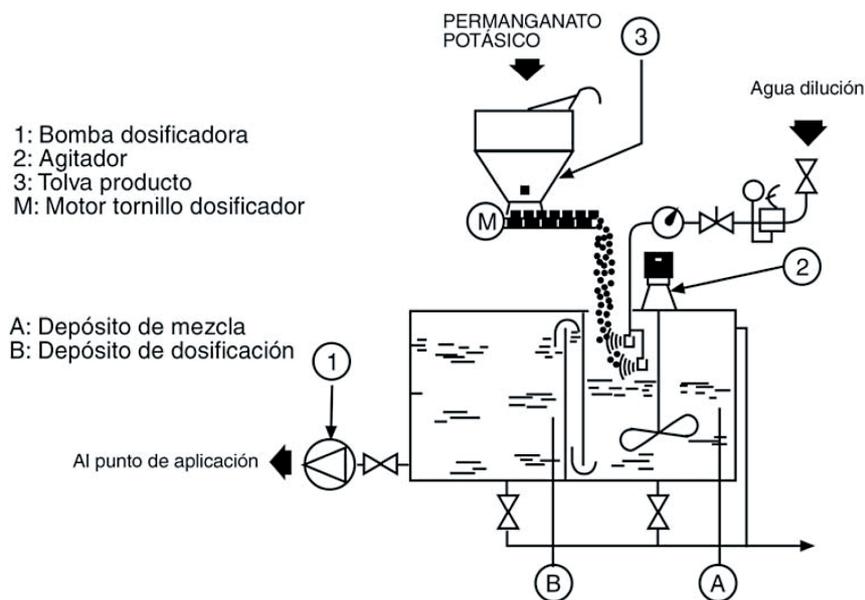


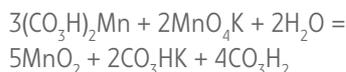
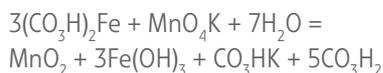
Figura 21. Esquema de preparación y dosificación de permanganato potásico en disolución.

Los materiales más apropiados para su contención son, en general, las materias sintéticas plásticas como PVC, teflón o polietileno. No son recomendables el caucho natural, nilón ni polímeros de estireno-butadieno.

El producto se puede dosificar también en seco, mediante los dosificadores convencionales de materiales pulverulentos.

## 7.2. Oxidación y eliminación del hierro y el manganeso

Considerando que el hierro y el manganeso disueltos estén en forma de sal soluble, como pueden ser los bicarbonatos, las reacciones para su oxidación y eliminación serían:



Las reacciones suelen tener lugar en menos de 5 minutos a un pH entre 5 y 9 y en ellas influyen, claramente, tanto el pH como la temperatura (gráficos 18 y 19) y la presencia

de materias orgánicas, en el sentido de aumentar, en este caso, el tiempo de reacción, por lo que se necesita igualmente mayor cantidad de oxidante.

La oxidación del manganeso debe completarse antes de que el proceso de coagulación haya terminado (se haya optimizado). Puesto que el tiempo para conseguir la reacción de oxidación de  $\text{Mn}^{++}$  puede ser mayor que el tiempo en el que tiene lugar la coagulación (que dependerá también del tiempo de retención del agua en la planta), habrá que aumentar, posiblemente, la dosis de permanganato para incrementar de esta forma la tasa de oxidación, a la vez que se satisface la demanda de oxidante de la materia orgánica presente, que compite en su demanda con el propio  $\text{Mn}^{++}$ .

El dióxido de manganeso y el hidróxido férrico formados se eliminarán fácilmente mediante los procesos de coagulación, sedimentación y filtración. El dióxido de manganeso insoluble colabora en la coagulación-floculación, absorbiendo diferentes sustancias orgánicas e inorgánicas. La adsorción de materia orgánica sobre el dióxido de manganeso se ve favorecida por la presencia de cationes divalentes en el agua.

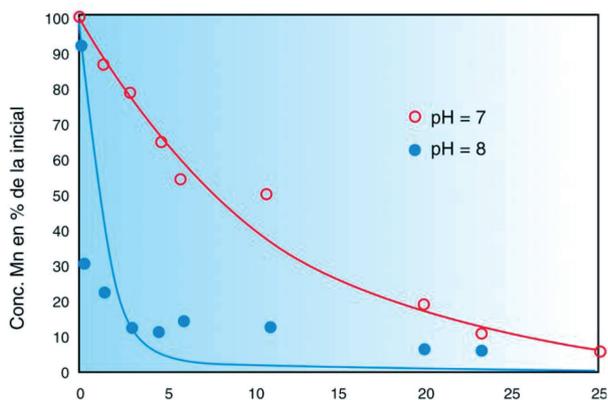


Gráfico 18. Efecto del pH en la oxidación del ion manganeso (para COD < 1 mg/l).

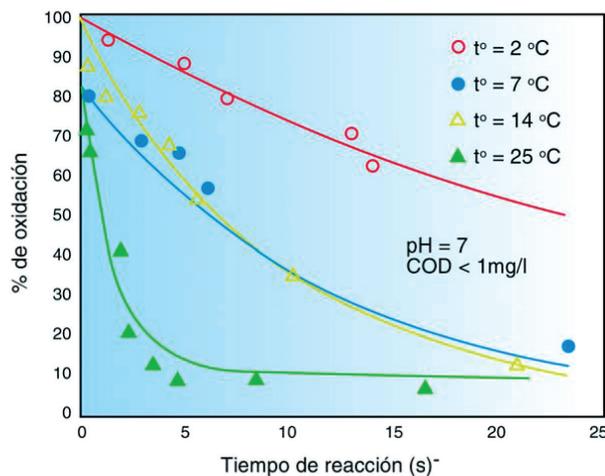


Gráfico 19. Efecto de la temperatura sobre la oxidación del ion manganeso por el permanganato (COD < 1 mg/l).

### 7.3. Eliminación de olores y sabores por algas

Los sabores y olores en las aguas brutas están asociados en muchas ocasiones a la presencia de algas; concretamente, a sustancias orgánicas generadas en su metabolismo, a veces indeterminadas, pero que el consumidor asocia con sabores muy diversos (moho, tierra mojada, peces, insecticida, productos medicinales, etc.) y que a veces se potencian o cambian al clorar el agua.

El permanganato reduce los olores de dos maneras: por una parte, al romper las moléculas de las sustancias orgánicas causantes presentes en el agua bruta y, por otra, al quedar las sustancias orgánicas adsorbidas por el propio precipitado de  $MnO_2$  formado en el proceso de oxidación-reducción.

En determinados casos de presencia de algas —como sería el caso de algunas algas verdes del grupo de las crisofíceas, como las *Synura*—, bastan concentraciones muy pequeñas de estas (de 4 o 5 organismos por ml) para que se produzca un fuerte olor pútrido o a pescado; otras del mismo género, como las *Dinobryon*, presentan un olor a hierba o pasto en el agua bruta, y cuando se clora, producen un olor a medicamentos. Lo mismo ocurre con otras muchas especies.

Generalmente, las dosis de permanganato que se deben utilizar son muy variables, siendo conveniente su aplicación, a ser posible, antes de la entrada del agua en la planta de tratamiento, con objeto de aumentar el tiempo de contacto. La dosis, si se pretende un efecto puntual a la entrada de la planta, para un tiempo menor de 30 minutos, es más elevada que si se aplica en el propio embalse o lugar de captación. En este caso, el permanganato puede dosificarse junto con un algicida como el sulfato de cobre; este se comporta más como un inhibidor del crecimiento que como un algicida, mientras que el permanganato reúne las dos funciones.

### 7.4. Reducción de trihalometanos y otros compuestos orgánicos

El uso del cloro y otros oxidantes en la desinfección del agua que contiene determinadas sustancias orgánicas ocasiona la producción de ciertos compuestos conocidos como subproductos de la desinfección, muy cuestionados en muchos casos por su incidencia nociva sobre la salud. Los subproductos más conocidos y estudiados son los trihalometanos. Han sido muchos los ensayos realizados a nivel mundial, contrastando el contenido de trihalometanos (THM) y clorofenoles de aguas sometidas a una preoxidación con cloro y con permanganato potásico y posteriormente a una desinfección final con cloro. Por lo general, se ha evidenciado el menor contenido en estos subproductos al emplear permanganato como oxidante en lugar de cloro.

La oxidación de sustancias orgánicas precursoras de THM con oxidantes como el permanganato potásico ha puesto de manifiesto la reducción del carbono orgánico disuelto (COD) y, consecuentemente, la de los propios precursores de THM. Las reducciones de estos compuestos orgánicos clorados al emplear permanganato son muy variables, llegando a alcanzarse reducciones del 80%.

La explicación es simple: el permanganato rompe las moléculas mayores de los compuestos orgánicos precursoras de los subproductos de la desinfección —tales como el fenol, resorcinol, ácidos húmicos, fúlvicos y tánicos y otros compuestos aromáticos—, en otros productos intermedios de la oxidación, ya no precursores. El cloro, por su parte, no solo no es capaz de romper por oxidación estos compuestos del mismo modo que lo hace el permanganato, sino que, además, forma compuestos de adición (subproductos), de los cuales el más elemental es el cloroformo. Por otra parte, el propio dióxido de manganeso formado en la reducción del permanganato tiene un cierto poder adsorbente de estas sustancias orgánicas.

En general, la materia orgánica, medida tanto por la DQO, como por la absorbancia a 254 nm, se reduce en algunos casos hasta el 70%.

La reacción del permanganato potásico ante la materia orgánica de un agua (representada esta materia orgánica por la molécula  $\text{CH}_2\text{O}$ ) será:



Como se sabe, el cloro produce subproductos en presencia de materia orgánica y también intensifica los problemas de olores y sabores desagradables. En estos casos el empleo de permanganato potásico, previo a la incorporación del cloro, contribuye no solo a la reducción de los problemas señalados sino también a la disminución de las necesidades de cloro en las fases posteriores.

## 7.5. Demanda de permanganato de un agua

La forma práctica de determinar el consumo de permanganato de un agua se suele realizar en una serie de vasos de ensayo similar a la prueba de *jar test*. Se prepara previamente una solución conocida de permanganato potásico, por ejemplo 1 g/l y se toman 6 vasos, con 1 litro cada uno, del agua para el ensayo, a los que se les aplican dosis crecientes de permanganato potásico (1 ml de la solución

anterior equivale a 1 mg/l al aplicarlo a 1 litro de agua); se ajusta el pH a un valor de 9,5 con una disolución de NaOH 5M (200 g de NaOH sólida, llevada a 1000 ml con agua destilada es 5M) y se agita durante un periodo que debería corresponder al tiempo de mezcla rápida-decantación, en la planta de tratamiento. La primera muestra en la que permanece un ligero color rosa corresponderá a la dosis de demanda. Esta demanda deberá ser corregida, generalmente a la baja, en otro test en el que se aplique la dosis de coagulante y los otros reactivos empleados en el tratamiento, como pueden ser el cloro en precloración, carbón en polvo, etc.

En la siguiente imagen puede observarse un ensayo de demanda, en el que la dosis de demanda está comprendida entre las dosis de 3 y 4 mg.



Imágenes representativas del ensayo de demanda de permanganato en una muestra de agua.

## 7.6. Ficha de seguridad del permanganato potásico

### FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD QUÍMICA

PERMANGANATO DE POTASIO

ICSC: 0672

**PERMANGANATO DE POTASIO**
 $\text{KMnO}_4$ 

Masa molecular: 158

N.º ICSC 0672

N.º CAS 7722-64-7

N.º RTECS SD6475000

N.º NU 1490

N.º CE 025-002-00-9



TIPOS DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS/ SÍNTOMAS AGUDOS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
<b>INCENDIO</b>	No combustible pero facilita la combustión de otras sustancias. En caso de incendio se desprenden humos (o gases) tóxicos e irritantes.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar. NO poner en contacto con sustancias inflamables.	En caso de incendio en el entorno: están permitidos todos los agentes extintores.
<b>EXPLOSIÓN</b>	Riesgo de incendio y explosión al calentarla o al entrar en contacto con sustancias combustibles.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosiones.	En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua.
<b>EXPOSICIÓN</b>		¡EVITAR LA DISPERSION DEL POLVO! ¡HIGIENE ESTRICTA!	
<b>INHALACIÓN</b>	Sensación de quemazón. Tos. Dolor de garganta. Jadeo. Dificultad respiratoria. Síntomas no inmediatos (véanse Notas).	Evitar la inhalación del polvo. Extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo. Posición de semiincorporado. Respiración artificial si estuviera indicada. Proporcionar asistencia médica.
<b>PIEL</b>	Enrojecimiento. Quemaduras cutáneas. Dolor.	Guantes protectores. Traje de protección.	Aclarar con agua abundante, después quitar la ropa contaminada y aclarar de nuevo. Proporcionar asistencia médica.
<b>OJOS</b>	Enrojecimiento. Dolor. Quemaduras profundas graves.	Pantalla facial, o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
<b>INGESTIÓN</b>	Sensación de quemazón. Dolor abdominal. Diarrea. Náuseas. Vómitos. Shock o colapso.	No comer ni beber ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca. Dar a beber agua abundante. NO provocar el vómito. Proporcionar asistencia médica.

**DERRAMES Y FUGAS**

Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente tapado. Recoger cuidadosamente el residuo, trasladarlo a continuación a un lugar seguro. NO absorber en serrín ni otros absorbentes combustibles. (Protección personal adicional: traje de protección química, incluyendo equipo autónomo de respiración.) NO permitir que este producto químico se incorpore al ambiente.

**ALMACENAMIENTO**

Separado de sustancias combustibles y reductoras, metales en forma de polvo. Bien cerrado.

**ENVASADO Y ETIQUETADO**

NU (transporte): Véase pictograma en cabecera  
 Clasificación de Peligros NU: 5.1  
 Grupo de Envasado NU: II  
 CE:  
 símbolo O  
 símbolo Xn  
 símbolo N  
 R: 8-22-50/53  
 S: 2-60-61


**VÉASE AL DORSO INFORMACIÓN IMPORTANTE**

ICSC: 0672

Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © CE, IPCS, 2003

## FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD QUÍMICA

PERMANGANATO DE POTASIO

ICSC: 0672

<b>D A T O S  I M P O R T A N T E S</b>	<p><b>ESTADO FÍSICO; ASPECTO:</b> Cristales púrpura oscuro.</p> <p><b>PELIGROS FÍSICOS:</b></p> <p><b>PELIGROS QUÍMICOS:</b> La sustancia se descompone al calentarla intensamente, produciendo gases tóxicos y humos irritantes. La sustancia es un oxidante fuerte y reacciona con materiales combustibles y reductores, causando peligro de incendio o explosión. Reacciona violentamente con metales en forma de polvo, originando peligro de incendio.</p> <p><b>LÍMITES DE EXPOSICIÓN:</b> TLV: (com Mn) 0,2 mg/m<sup>3</sup>, como TWA; (ACGIH 2003). MAK: (como Mn) 0,5 mg/m<sup>3</sup> Riesgo para el embarazo: grupo C; Categoría de limitación de pico: 1; (DFG 2003).</p>	<p><b>VÍAS DE EXPOSICIÓN:</b> La sustancia se puede absorber por inhalación del polvo y por ingestión.</p> <p><b>RIESGO DE INHALACIÓN:</b> La evaporación a 20 °C es despreciable; sin embargo, se puede alcanzar rápidamente una concentración nociva de partículas en el aire cuando se dispersa.</p> <p><b>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN:</b> La sustancia es corrosiva para los ojos, la piel y el tracto respiratorio. Corrosiva por ingestión. La inhalación del polvo de esta sustancia puede originar edema pulmonar (véanse Notas). Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata. Se recomienda vigilancia médica.</p> <p><b>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA:</b> La sustancia puede afectar al pulmón, dando lugar a bronquitis y neumonía.</p>
<b>PROPIEDADES FÍSICAS</b>	<p>Se descompone por debajo del punto de fusión a 240 °C Densidad: 2,7g/cm<sup>3</sup></p>	<p>Solubilidad en agua, g/100 ml a 20 °C: 6,4 Presión de vapor, Pa a 20 °C: despreciable</p>
<b>DATOS AMBIENTALES</b>	La sustancia es muy tóxica para los organismos acuáticos.	
<b>NOTAS</b>		
<p>Enjuagar la ropa contaminada con agua abundante, (peligro de incendio). Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son, por ello, imprescindibles. Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-51G02-I-II+III</p>		
<b>INFORMACIÓN ADICIONAL</b>		
<p>Los valores LEP pueden consultarse en línea en la siguiente dirección: <a href="http://www.mtas.es/insht/practice/vlas.htm">http://www.mtas.es/insht/practice/vlas.htm</a></p>		<p>Última revisión IPCS: 2003 Traducción al español y actualización de valores límite y etiquetado: 2003</p>
<p>ICSC: 0672 PERMANGANATO DE POTASIO  © CE, IPCS, 2003</p>		
<b>NOTA LEGAL IMPORTANTE</b>	<p>Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes ni el INSHT, autor de la versión española.</p>	

# 8

## Subproductos de la desinfección

8.1. Introducción

8.2. Valores guía

8.3. Formación de subproductos

8.4. Factores que inciden en la formación de subproductos

8.5. Métodos para la reducción de subproductos

## 8. Subproductos de la desinfección

### 8.1. Introducción

La contribución de la desinfección del agua a la salud pública es un hecho reconocido de suma importancia en el siglo xx. Sin embargo, también es verdad que la desinfección química ha ocasionado riesgos no deseados pero reales, debidos a los subproductos generados al actuar y reaccionar los desinfectantes con determinadas sustancias presentes en el agua sometida a desinfección. Cada uno de los desinfectantes generalmente más empleados, como el cloro, dióxido de cloro, cloraminas y ozono, producen en el agua potable sus propios subproductos de la desinfección (SPD o DBP, por sus siglas en inglés).

El nombre de subproductos de la desinfección parece implicar que son inherentes a cualquier proceso de este tipo, cuando realmente los subproductos tóxicos pueden originarse cuando se emplea un oxidante fuerte aunque no se utilice por motivos de desinfección. Algún autor (p. ej., R. Trusell) ha llegado a proponer que se usara el término de subproductos de la oxidación. El cloro ha sido el principal desinfectante de los abastecimientos de agua desde hace prácticamente un siglo. Su empleo nunca fue discutido y los beneficios derivados han sido evidentes, al atajar y eliminar las grandes epidemias y brotes de enfermedades hídricas, hasta que en 1974 algunos investigadores como Rook en Holanda y Bellar en Estados Unidos, valiéndose de la cromatografía de gases y el espectrómetro de masas, pusieron en evidencia que el cloro reacciona con ciertas sustancias orgánicas conocidas como precursores, que se encuentran en algunas aguas y producen unas sustancias potencialmente carcinógenas: los trihalometanos, (THM), como la suma de cloroformo, bromodichlorometano, dibromoclorometano y bromoformo, y los ácidos haloacéticos (AHA), como la suma de ácido mono-

cloroacético, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético, ácido monobromoacético y ácido dibromoacético.

En 1975, en Estados Unidos, la USEPA tomó cartas en el asunto y se examinaron diversas aguas tratadas de cinco grandes ciudades, determinando todos los compuestos volátiles posibles. Se identificaron 72 compuestos y el 53% de ellos contenían uno o más halógenos. Posteriormente, se realizó un estudio más extenso, que abarcó 113 ciudades. A finales de 1976, la EPA publicó una lista con 1259 compuestos que se habían identificado en diversas aguas naturales y residuales, tanto en Estados Unidos como en Europa. Este estudio concluyó que todos los sistemas de abastecimiento que utilizaban cloro libre en su tratamiento contenían al menos 4 THM como la suma de cloroformo, bromodichlorometano, dibromoclorometano y bromoformo, y AHA, como la suma de ácido monocloroacético, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético, ácido monobromoacético y ácido dibromoacético.

Se suelen utilizar las siguientes cuatro expresiones en la terminología de los trihalometanos:

- THM inicial: Concentración inicial o instantánea a la salida de la estación de tratamiento del agua.
- THM final: Concentración final, medida en los últimos puntos de la red de distribución.
- Formación potencial de THM: Diferencia entre la concentración final menos la inicial.
- Formación potencial máxima de THM: Concentración máxima de THM que se podrán formar.

La clase y cantidad de subproductos depende de varios factores, como son el tipo de desinfectante u oxidante em-

pleado, la cantidad y naturaleza de los precursores presentes en el agua, el tiempo de contacto, la dosis aplicada, la temperatura, el pH y la concentración de bromuro presente. Respecto a este último, que se encuentra en algunas aguas en concentraciones desde menos de 0,1 mg/l, hasta superar los 1,0 mg/l, puede alterar de forma importante la concentración de subproductos (THM) bromados, a los que se les atribuyen mayores efectos cancerígenos que a sus análogos enteramente clorados.

Los subproductos brominados y yodinados se forman por la reacción del desinfectante con el bromuro o yoduro presentes en algunas fuentes de agua. En ciudades costeras, es factible el caso de aguas subterráneas y de superficie contaminadas con bromuros y yoduros debido a la intrusión de sales.

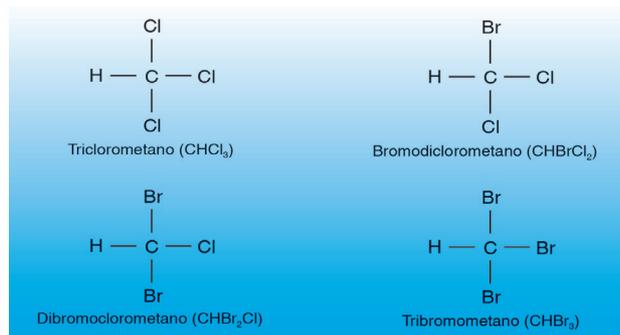


Figura 22. Molécula de trihalometano y tres derivados brominados.

Otra sustancia utilizada en la desinfección, el ozono, capaz de eliminar la materia orgánica precursora de los trihalometanos, puede a su vez generar subproductos de oxidación no halogenados, como son aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y bromatos.

El empleo de ozono en la fase final del tratamiento puede dar lugar a la aparición de otros problemas, ya que es bastante habitual que, a pesar de las diversas etapas preliminares del tratamiento del agua, aún queden compuestos orgánicos capaces de ser transformados por la oxidación del ozono en compuestos biodegradables, como el carbono

orgánico disuelto biodegradable, que es un nutriente que favorece el crecimiento bacteriano en la red. Esto podría inducir a que se necesitase una mayor cantidad de cloro, con el consiguiente riesgo de producir más subproductos y aumentar los sabores desagradables. Para evitar o remediar este hecho, si se utiliza ozono en la posdesinfección, es aconsejable el empleo conjunto de carbón activo, que actuaría como un reactor biológico, eliminando el carbono orgánico disuelto biodegradable.

El ozono no puede producir directamente subproductos halogenados, pero sí tiene capacidad de oxidar fácilmente los iones bromuro y yoduro para dar los correspondientes halógenos libres; estos pueden reaccionar con algunos de los compuestos orgánicos capaces de originar trihalometanos.

Otro desinfectante empleado en el tratamiento del agua es el dióxido de cloro, que no forma los subproductos halogenados referidos, pero puede llegar a formar compuestos clorados orgánicos no volátiles. Estos pueden generar clorito y clorato, ambos perjudiciales para la salud por los efectos hematológicos que producen. La formación de cloritos al emplear dióxido de cloro se correlaciona con la materia orgánica que contenga el agua.

Hoy día han de considerarse los conocidos como SPD emergentes, entre los que figuran los yodo-ácidos, los bromonitrometanos y la nitrosodimetilamina (NDMA, en cuya formación juega un importante papel el empleo de las cloraminas). Algunos de estos subproductos emergentes son más genotóxicos que los SPD análogos clorados, más ampliamente conocidos y regulados.

En cualquier caso, el cloro es el más problemático, ya que puede actuar tanto en reacciones de sustitución como en reacciones de oxidación.

Los subproductos de la desinfección —y, en concreto, los trihalometanos y los ácidos haloacéticos— están siendo muy cuestionados, al atribuírseles distintos efectos, todos ellos perjudiciales para el ser humano.

Para cada uno de los productos de desinfección empleados, se han identificado la mayor parte de los subproduc-

tos y su efecto tóxico se ha estudiado en animales, utilizando dosis muy elevadas.

Se considera que los efectos sobre la salud derivados de la polución de las aguas destinadas al consumo humano pueden clasificarse en tres categorías:

- Riesgo a corto plazo, que a veces puede deberse al consumo de un solo vaso de agua; este riesgo es principalmente de orden microbiológico.
- Riesgo a medio plazo, que requiere el consumo de agua durante semanas o meses; es el caso de un agua con elevado contenido en nitritos, nitratos, flúor, etc.
- Riesgo a largo plazo, que requeriría el consumo de agua durante toda una vida; sería el caso de la mayor parte de los productos cancerígenos.

La garantía microbiológica del agua (riesgo a corto plazo) es el primero y el más importante de los compromisos de los suministradores de este recurso. En ningún caso se debería aceptar la reducción de un riesgo a largo plazo frente a un riesgo a corto plazo. Si bien es necesario tomar muy seriamente los problemas derivados de los subproductos de la desinfección, la correlación entre estos subproductos y ciertos riesgos para la salud hay que tomarla con prudencia, ya que intervienen muchos otros factores y a veces el hecho de que el agua tenga un elevado contenido en subproductos es una prueba de un mal tratamiento global. Una coagulación-floculación, filtración y replanteamiento del punto de aplicación del desinfectante eficaces puede rebajar estos contenidos elevados. No es imprescindible, por tanto, suprimir el cloro como desinfectante, sino someter el agua antes de la cloración al tratamiento más adecuado.

En relación con los subproductos de la cloración, debe quedar suficientemente claro que estos no solo son imputables al cloro, sino a la presencia en el agua objeto de la desinfección de determinadas materias orgánicas (precursores), lo cual nos llevaría a considerar que, junto con la alternativa de sustitución del cloro como oxidante/desinfectante primario, se debería también tratar de eliminar estas sustancias orgánicas en el proceso de tratamiento antes, a ser posible, de su contacto con el cloro o, si ya han llegado a formarse, utilizar algún proceso que las elimine.

## 8.2. Valores guía reglamentados sobre subproductos

La Organización Mundial de la Salud (OMS) fijó en 2004 unos valores guía para algunos subproductos, que se incluyen en el cuadro siguiente.

Subproductos de la desinfección	Valores guía (µg/l)
<b>Inorgánicos:</b>	
• Clorito	<b>200</b>
• Bromato	10
<b>Orgánicos:</b>	
• <b>Trihalometanos:</b>	
- Cloroformo	200
- Diclorobromometano	60
- Dibromoclorometano	100
- Bromoformo	100
• <b>Ácidos cloroacéticos:</b>	
- Ácido dicloroacético	50
- Ácido tricloroacético	100
- Hidrato de cloral	10
• <b>Haloacetoneitrilos:</b>	
- Dicloroacetoneitrilo	90
- Dibromoacetoneitrilo	100
- Tricloroacetoneitrilo	1
- Cloruro de cianógeno	70

Cuadro 19. Valores guía de algunos subproductos.

El total de trihalometanos (THM) representa la suma de la concentración de los cuatro THM (cloroformo, bromodibromometano, dibromoclorometano y bromoformo). La suma del cociente de la concentración de cada uno de los THM a su respectivo valor guía no debe exceder de 1.

Estos subproductos los ha presentado la OMS como la concentración en el agua de bebida asociada a un riesgo de cáncer de  $10^{-5}$ , es decir, un caso adicional de cáncer por 100 000 personas que consumen el agua con la concentración guía del subproducto en 70 años. La Unión Europea considera un riesgo de  $10^{-6}$ , en lugar del  $10^{-5}$  propuesto por la OMS.

La Directiva 98/83/CE del Consejo, de 3 de noviembre de 1998, fija un valor paramétrico para el total de trihalometanos de 100  $\mu\text{g/l}$ , si bien para el periodo comprendido entre el quinto y el décimo año, a partir de su entrada en vigor (1 de enero de 2009), el valor paramétrico será de 150  $\mu\text{g/l}$ , lo que indica igualmente que los Estados miembros deberán procurar obtener un valor más bajo, cuando sea posible, sin afectar a la desinfección.

Por su parte, la EPA, en Estados Unidos, fija unos valores máximos: para el total de trihalometanos, 80  $\mu\text{g/l}$ ; para el total de los 5 ácidos haloacéticos, 60  $\mu\text{g/l}$ ; para los bromatos, 10  $\mu\text{g/l}$ ; y para el clorito, 1,0  $\mu\text{g/l}$ .

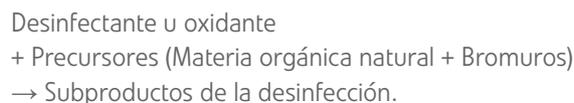
La EPA establece asimismo, para el caso concreto del cloroformo, unas concentraciones de 1,90  $\mu\text{g/l}$ , 0,19  $\mu\text{g/l}$  y 0,019  $\mu\text{g/l}$  para unos riesgos de  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$  y  $10^{-7}$ , respectivamente.

La correcta desinfección no puede abandonarse, ni dejarse en segundo término, ante un problema derivado de los subproductos de la desinfección. Como la propia OMS establece, los criterios microbiológicos deben tener preferencia ante todo y, siempre que se pueda, la concentra-

ción de subproductos deberá reducirse actuando sobre el proceso global de tratamiento.

### 8.3. Formación de subproductos

Esquemáticamente, la formación de subproductos de la desinfección (SPD o DBP, por sus siglas en inglés) es la siguiente:



Puesto que el cloro es el agente desinfectante más utilizado, los derivados orgánicos clorados que se generan en la cloración de aguas, principalmente superficiales, han sido los más estudiados. La materia orgánica precursora de los subproductos de la cloración son esencialmente los ácidos fúlvicos, ácidos húmicos, aminoácidos y nitrofenoles, que dan lugar a diferentes subproductos como los trihalometanos, ácidos haloacéticos, haloacetnitrilos, cloropicrina o clorofenoles.

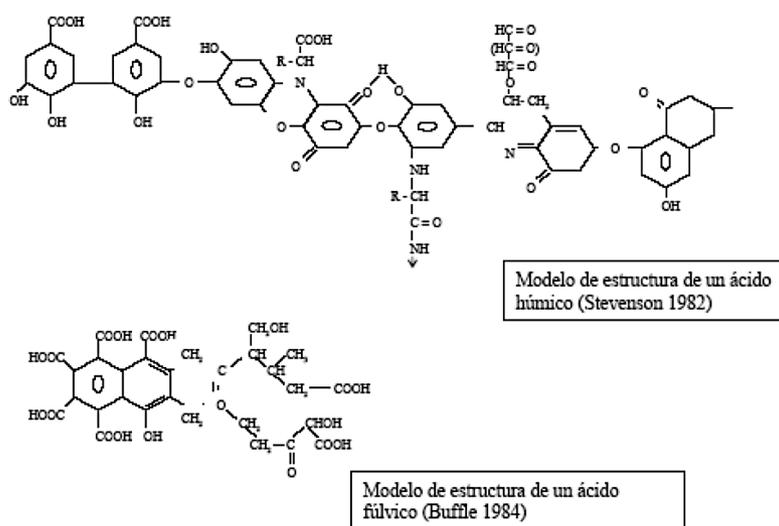


Figura 23. Estructuras moleculares de un ácido húmico y un ácido fúlvico.

Los mecanismos de formación de los subproductos tienen lugar al reaccionar el agente desinfectante, como sería el caso del cloro, y la materia orgánica natural (MON), formada principalmente por sustancias húmicas, presente en el agua bruta.

La formación de trihalometanos puede representarse mediante la «reacción halomorfo» siguiente:



La posterior hidrólisis dará lugar a:



Rook ha propuesto un mecanismo de formación de los THM a partir de las moléculas de tipo resorcinol, de forma que mediante la oxidación por el ácido hipocloroso (ClOH) da lugar a una halogenación y al inicio del ciclo aromático. Después, una fractura de la molécula (en a) forma los trihalometanos; la fractura por la inserción de un hidróxido (en b) permite la formación de un ácido haloacético, mientras que una tercera fractura (en c) forma halocetonas.

La dosis de cloro aplicada a un agua que contiene precursores de trihalometanos, así como el tiempo de contacto, son de suma importancia en la cantidad de subproductos formados. En el gráfico 20 se observa la formación del principal y más elemental de estos subproductos, el cloroformo, en función del cloro aplicado y tiempo de contacto, en una determinada agua.

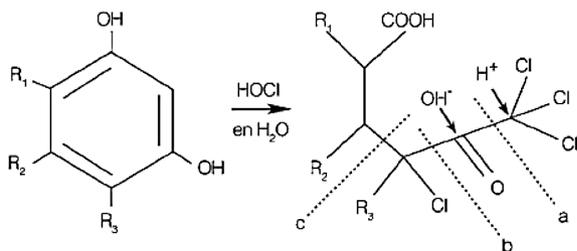


Figura 24. Mecanismo de formación de los THM.

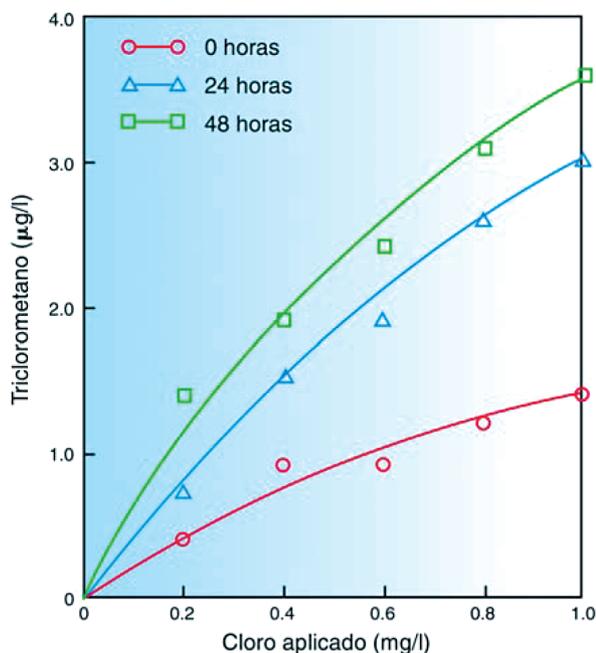


Gráfico 20. Formación del cloroformo.

Los factores que afectan a la formación de los subproductos son principalmente: las características de calidad del agua bruta (MON e iones bromuro) y los factores que rigen la operación, como son el pH, la temperatura, la dosis de desinfectante y el tiempo de contacto.

La formación de los subproductos de la cloración, en concreto los trihalometanos y ácidos haloacéticos, tiene lugar en una primera fase relativamente rápida y otra posterior más lenta. En todo caso, la reacción se completa a un 75-80% después de 24 horas de contacto y sigue más lentamente durante los 4 o 5 días siguientes. Se puede considerar, pues, que las reacciones son lentas.

Considerando que la cinética de la desinfección por medio de cloro es más rápida que la formación de los subproductos, podemos aprovechar esta circunstancia para una vez conseguida la desinfección con una precloración, eliminar o estabilizar el efecto subsiguiente del cloro libre ya sea mediante una dechloración o mejor aún, formando cloraminas.

Las sustancias húmicas precursoras de la formación de los THM (que suelen constituir el 50% de la MON) se originan principalmente por la degradación de sustancias vegetales, por arrastres de sustancias del suelo y por los propios procesos biológicos de las algas presentes en el agua. Se trata de compuestos de anillo aromático que se rompen cuando el cloro actúa sobre ellos, de modo que finalmente se forman compuestos con uno o dos átomos de carbono (haloformos y a veces haloetanos).

En general, la formación de THM se ve favorecida con el aumento de los precursores, el pH, la temperatura, la dosis de cloro y el tiempo de contacto del cloro con el agua.

En la siguiente tabla se observa la influencia del pH en la formación de algunos subproductos:

Subproducto	pH = 5	pH = 7	pH = 9,4
THM	Menor formación		Mayor formación
DCAA	Similar formación, aunque levemente mayor para pH = 7		
TCAA	Similar formación		Menor formación
DCAN	Mayor formación	Formación dentro de 4 horas, luego decae	Menor formación

Cuadro 20. Efecto del pH en la formación de subproductos (Fuente: Krasner, 1999).

DCAA = ácido dicloroacético  
TCAA = ácido tricloroacético  
DCAN = dicloroacetónitrilo

La formación de los haloformos tiene lugar cuando el cloro empleado está en forma de cloro libre; esto no ocurre con el cloro combinado en forma de cloraminas ni con el dióxido de cloro.

La materia orgánica natural (MON) se considera el mayor precursor en la formación de subproductos de la desinfección y el carbono orgánico total (COT) y la absorbancia UV

a 254 nm se suelen utilizar como una cuantificación global de los precursores.

TOC (mg/l)	TTHM ( $\mu\text{g/l}$ ) (fuente con 0,01 mg/l de bromuros)	TTHM ( $\mu\text{g/l}$ ) (fuente con 0,8 mg/l de bromuros)
1,10	25	88
1,38	32	135
2,00	40	180
3,25	62	240
4,15	75	242

Cuadro 21. Efecto del TOC en la formación de THM (Fuente: Xie, (2004) Disinfection Byproducts in Drinking Water, Formation, Analysis and Control).

La concentración y tipo de MON y su propensión a formar THM a menudo se valoran usando ciertos parámetros indicativos, siendo los más frecuentes el carbono orgánico total (COT), el carbono orgánico disuelto (COD) y la absorbancia ultravioleta a 254 nm de longitud de onda ( $\text{UVA}_{254}$ ).

Mientras que la absorbancia UV refleja una concentración mayor de precursores en el agua, la naturaleza y reactividad de los precursores se evalúan mejor mediante un parámetro llamado absorbancia UV específica (SUVA). La SUVA se correlaciona bien con la aromaticidad y la hidrofobicidad del carbono orgánico y, por lo tanto, con su potencial para formar THM (Ryan Hanley, 2012).

$$\text{SUVA como l/mg-m} = \frac{(\text{UVA}_{254} \text{ cm}^{-1}) \times 100}{\text{DOC en mg/l}}$$

Unos valores de SUVA menores que 2 por lo general indican una alta fracción de materia hidrofóbica no húmica con una absorbancia UV baja, una demanda de cloro baja y un bajo potencial de formación de THM.

Los valores SUVA entre 2 y 4 son indicativos de una mezcla de materia hidrofóbica húmica e hidrofóbica no húmica,

con absorbancia UV media, una mayor demanda de cloro y mayor potencial de formación de THM.

Unos valores SUVA superiores a 4 apuntan a la presencia de materia hidrofóbica húmica altamente aromática, asociada con una alta absorbancia UV, alta demanda de cloro y un elevado potencial de formación de THM.

La combinación de los diversos productos empleados en la desinfección, en sus distintas fases, genera a su vez diversos subproductos, que de una forma resumida se presentan en el cuadro siguiente.

Proceso			Subproductos	Observaciones
Preoxidación	Desinfectante primario	Desinfectante secundario		
Cloro	Cloro	Cloro	XSPD (*)	Máxima formación de XSPD comparada con otra combinación. Principalmente se forman THM y ácidos haloacéticos (AHA)
			Aldehídos	Formación a muy bajos niveles
Cloro	Cloro	Cloramina	XSPD Cloruro y bromuro de cianógeno	Formación de XSPD (THM y AHA) en menor cantidad que con la combinación cloro/cloro/cloro
			Aldehídos	Formación a muy bajos niveles
Dióxido de cloro	Cloro	Cloro	XSPD	Formación de XSPD más reducida que empleando cloro en preoxidación
			Aldehídos y ácidos carboxílicos	Formación relativamente baja
			Clorato y clorito	Posible formación de ambos
Dióxido de cloro	Cloro	Cloramina	XSPD Cloruro y bromuro de cianógeno	Formación de XSPD más reducida que en el caso dióxido/cloro/cloro, al no emplear cloro libre como desinfectante secundario.
			Aldehídos y ácidos carboxílicos	Formación a muy bajos niveles
			Clorato y clorito	Posible mayor formación de clorito
Dióxido de cloro	Dióxido de cloro	Cloro	XSPD	Formación de XSPD principalmente por la desinfección secundaria con cloro libre
			Aldehídos y ácidos maleico y carboxílico	Formación a muy bajo nivel
			Clorato y clorito	Posible mayor formación de clorito
Dióxido de cloro	Dióxido de cloro	Cloramina	XSPD	Formación mínima de XSPD, especialmente THM y AHA, al no usar cloro libre
			Aldehídos y ácidos maleico y carboxílico	Formación a muy bajos niveles
			Clorato y clorito	Posible mayor formación de clorito
Permanganato potásico	Cloro	Cloro	XSPD	Formación de XSPD más reducida que empleando cloro en preoxidación (**)
			Aldehídos	Formación relativamente baja

Proceso			Subproductos	Observaciones
Preoxidación	Desinfectante primario	Desinfectante secundario		
Permanganato potásico	Cloro	Cloramina	XSPD Cloruro y bromuro de cianógeno	Formación de XSPD en menor cantidad que con la combinación permanganato/cloro/cloro
			Aldehídos	Formación a muy bajos niveles
Ozono	Ozono	Cloro	XSPD	Formación de ciertos XSPD, que puede ser mayor o menor comparada con cloro/cloro/cloro. Formación de subprod. brominados cuando hay bromuros en el agua bruta
			Bromatos, aldehídos, ácidos carboxílicos	Formación de cantidades relativamente altas
Ozono	Ozono	Cloramina	XSPD Cloruro y bromuro de cianógeno	Formación de XSPD minimizada, al no usar cloro libre
			Bromatos, aldehídos, ácidos carboxílicos	Formación en cantidades relativamente altas

(\*) XSPDs = Subproductos halogenados de la desinfección. (\*\*) = Puede aún disminuirse esta formación desplazando el punto de adición del cloro.

Cuadro 22. Subproductos de la desinfección asociados con los diversos procesos combinados de oxidación/desinfección.

## 8.4. Factores que inciden en la formación de subproductos

Diversos factores que inciden de manera importante en la inactivación de patógenos influyen también en la forma-

ción de subproductos de la desinfección. En el cuadro de la página siguiente se resumen estas influencias.

<b>Tipo de desinfectante</b>	Depende de la eficacia de la inactivación.	Depende de la reactividad del desinfectante.
<b>Potencia del desinfectante</b>	A mayor potencia del desinfectante, mayor rapidez en el proceso de la desinfección.	A mayor potencia del desinfectante, mayor es la cantidad de subproductos formados.
<b>Dosis de desinfectante</b>	El incremento en la dosis de desinfectante eleva la tasa de desinfección.	En general el incremento en la dosis eleva la tasa de formación de subproductos.
<b>Tipo de organismo</b>	La susceptibilidad para la desinfección varía según el grupo del patógeno. En general los protozoos son más resistentes a los desinfectantes que las bacterias y virus.	Ninguno.
<b>Tiempo de contacto</b>	Con el aumento del tiempo de contacto decrece la dosis requerida de desinfectante para un nivel de desinfección dado.	El incremento del tiempo de contacto, para una dosis dada de desinfectante, incrementa la formación de subproductos de la desinfección.
<b>Turbidez</b>	Las partículas que dan lugar a la turbidez pueden proteger a los microorganismos de la acción de los desinfectantes.	El aumento de turbidez puede estar asociado con el aumento en la materia orgánica natural, que a su vez supone un incremento de la cantidad de precursores y subproductos de la desinfección, cuando se aplique el desinfectante.
<b>pH</b>	El pH puede afectar a la forma del desinfectante y, por tanto, a su eficiencia.	El pH influye en gran medida en la formación de subproductos de la desinfección.

<b>Materia orgánica disuelta (MOD)</b>	La MOD origina una mayor demanda de desinfectante, lo que reduce la cantidad de este que queda disponible para la inactivación de patógenos.	El incremento de la MOD supondrá una mayor cantidad de precursores para la formación de subproductos de la desinfección cuando se aplique el desinfectante.
<b>Temperatura</b>	El aumento de temperatura eleva la tasa de desinfección.	El aumento de temperatura conlleva una reacción de oxidación más rápida y, por tanto, un incremento en la formación de subproductos de la desinfección.

Cuadro 23. Influencia de diversos factores en la inactivación de patógenos y en la formación de subproductos de la desinfección.

Algunos estudios de diversos autores (p. ej., Clar, 1994) han llegado a fijar para un agua concreta una relación entre los THM totales y el contenido en COT (determinado por la absorbancia UV a 254 nm):

$$\text{THM} = 2,056 + 1648,2 \text{ UV}$$

Otros, como Hutton y Chung, han llegado a predecir la concentración de THM a las 24 horas de contacto por una relación directa con el COD y la absorbancia UV de un agua:

$$\text{THM}_{24 \text{ horas}} = 2,35 (\text{COD} \times \text{UV}_{\text{abs}})^{0,59}$$

## 8.5 Métodos para reducir la formación de subproductos

La MON se puede eliminar o reducir mejorando los fenómenos de coagulación-floculación, sedimentación, filtración y absorción, mediante la utilización de carbón activo. La reducción de la materia orgánica disminuye paralelamente la necesidad de agentes oxidantes y minimiza los problemas de sabores y subproductos.

Si los subproductos de la desinfección ya se han formado, se pueden reducir o eliminar algunos, mediante *stripping* con aire y adsorción con carbón activo en grano.

Habrà que tener en cuenta que los subproductos de la desinfección pueden volver a formarse en la red de distribución, si se emplea cloro como desinfectante residual. Por otra parte, también habrá que considerar que cuando

se regenera el carbón activo granular por el que ha pasado agua clorada, se pueden producir dioxinas. Además, la capacidad de adsorción del carbón activo se agota rápidamente cuando se absorben THM; es, por tanto, mejor emplear el carbón activo para eliminar los precursores de THM que para eliminar los THM formados.

De lo anteriormente expuesto se desprende la necesidad de revisar la práctica de la cloración, de manera que se reduzca la formación de estos compuestos orgánicos clorados, actuando en varias direcciones y salvaguardando siempre la calidad del agua.

En primer lugar, lo aconsejable sería que no llegaran a formarse los haloformos, pues una vez formados es difícil su eliminación con las operaciones convencionales que tienen lugar en el proceso de tratamiento del agua, siendo la aireación la técnica que elimina en mayor medida estos THM.

Los precursores se reducen dentro del proceso de tratamiento en las fases de coagulación-floculación y filtración y con el empleo de carbón activo.

Señalamos algunas de las actuaciones que se pueden seguir para reducir la formación de estas sustancias:

Ajustar durante la cloración el valor del pH, próximo a 7 y no a niveles más altos.

- Cambiar el punto de cloración dentro del proceso, con objeto de eliminar la mayor parte de los precursores antes de entrar en contacto con el cloro,



**Las aguas subterráneas de numerosas zonas de España presentan elevados indicadores de contaminación por nitratos, sustancia que aumenta el riesgo de padecer cáncer, cuyo origen podría encontrarse en los once millones de toneladas de basura que se producen cada año en el país. El cloro, usado para desinfectar, produce vestigios de materias carcinógenas cuando se combina con otras sustancias comunes que flotan en el agua. Otro elemento que puede resultar peligroso es el plomo, que en cantidades excesivas puede incluso afectar al cerebro y reducir la capacidad y la duración de la concentración intelectual de los niños**

Figura 24. El dilema de la cloración en la formación de subproductos

es decir, proceder a una coagulación-floculación y sedimentación parcial antes de la precloración.

- Ajustar la dosis de cloro y el tiempo de contacto, de forma que atendiendo a las necesidades bactericidas del agua, y después de haber reaccionado el cloro preciso con el amonio (velocidad de reacción rápida), no sobre cloro, que llegaría a formar THM.
- Finalmente, como actuación para disminuir o evitar la formación de THM, debería no emplearse cloro en la desinfección. En este sentido, cabe destacar la utilización de dióxido de cloro, ozono y cloraminas, que no generan THM. En cualquier caso, hay que tener presente que en la desinfección del agua no solo se generan THM como subproductos, sino que existen otros muchos compuestos o subproductos generados en este proceso, tanto al emplear cloro, como al utilizar otros de los desinfectantes mencionados.

La reducción de los niveles de cloro aplicados en la desinfección del agua es un hecho en diversas ciudades de

Europa (Holanda, Alemania, Dinamarca...) a veces por las presiones de los propios consumidores, tanto por el sabor provocado por el cloro como por los nuevos valores para los THM. En bastantes sistemas esto se conseguirá con un coste y esfuerzo muy altos, principalmente en aguas de superficie y extensas redes de distribución y no deberá olvidarse lo ya indicado al comienzo en cuanto a que el riesgo que conllevan los subproductos de la cloración es muy débil frente al que comporta un agua no desinfectada.

Los datos de la OMS a este respecto son claros, manifiesta que la desinfección del agua ha reducido un 25% los episodios diarreicos y la mortalidad en el Tercer Mundo. Aún está presente la epidemia de cólera del 1991 en Perú, extendida a varios países de Sudamérica con cerca de 500 000 afectados y unos 4000 muertos, cuyo origen fue una mala desinfección del agua; o el reciente brote de *E. coli*, en mayo de 2000, en una pequeña ciudad de Canadá, que afectó a unas 500 personas, causando incluso varias muertes y apuntándose la posibilidad de problemas en la desinfección del agua; y

más recientemente (años 2008-2009), la epidemia con varios miles de muertos en Zimbabue y aún más reciente en Haití.

Hay que tener claro cuál es el «riesgo de la desinfección» y el «riesgo de la no desinfección».

El riesgo de enfermar e incluso de morir por enfermedades originadas por agua no desinfectada (diarrea, fiebre tifoidea, cólera, etc.), como puede ocurrir en países subdesarrollados y en zonas deprimidas, es mayor y a más corto plazo que el riesgo potencialmente bajo del agua desinfectada.

Tres suelen ser los tipos de exposición de las personas a los subproductos de la desinfección: ingestión por vía oral, absorción por la piel e inhalación a través de las vías respiratorias. La ingestión de THM por vía oral se debe al consumo de agua tratada con cloro.

La absorción cutánea tiene lugar principalmente en piscinas (especialmente las cubiertas), duchas, humidificadores, etc. La inhalación viene motivada por ser los THM componentes volátiles del agua potable desinfectada con cloro, pudiendo por tanto estar presentes en el aire.

Existen otros productos de uso doméstico como suavizantes, insecticidas, detergentes y blanqueadores a base de cloro que pueden contener THM. También están presentes en ciertas actividades industriales como las plantas de tratamiento de agua, centrales nucleares o fabricación de pasta de papel.

En el cuadro siguiente, elaborado por la EPA, se recogen varios tipos de subproductos, su clasificación según esta organización y los efectos nocivos para la salud.

Información toxicológica de los SPD			
Clase de subproducto	Compuesto	Clasificación EPA	Efectos nocivos
Trihalometanos (THM)	Cloroformo	B2	Cáncer, hígado, riñón, efectos sobre la reproducción.
	Dibromoclorometano	C	Sistema nervioso, hígado, riñón, efectos sobre la reproducción.
	Bromodichloromehano	B2	Cáncer, hígado, riñón, efectos sobre la reproducción.
	Bromoformo	B2	Cáncer, sistema nervioso, hígado, efectos sobre el riñón.
Haloacetónitrilo (HAN)	Tricloroacetónitrilo	C	Cáncer, efectos mutagénicos y clastogénicos.
Aldehídos halogenados y cetonas	Formaldehído	B1	Mutagénicos*.
Halofenol	2-Chlorofenol	D	Cáncer, agente de tumores.
Ácidos haloacéticos (AHA)	Ácido dicloroacético	B2	Cáncer, efectos sobre la reproducción y el desarrollo.
	Ácido tricloroacético	C	Hígado, riñón, bazo, efectos sobre el desarrollo.
	Bromatos	B2	Cáncer
Compuestos inorgánicos	Cloritos	D	Efectos sobre el desarrollo y la reproducción.

A: carcinógeno humano, B1: carcinógeno humano probable (con alguna evidencia epidemiológica), B2: carcinógeno humano probable (evidencia de laboratorio suficiente), C: carcinógeno humano posible, D: no clasificable. \*Exposición por inhalación. Modificada de EPA (1999b).

Cuadro 24. Información toxicológica de los subproductos de la desinfección

El cloroformo ha sido clasificado como posible carcinogénico para humanos (Grupo 2) sobre la base de una evidencia limitada en humanos, pero suficiente en animales (International Agency for Research on Cancer [IARC], 1999). En un estudio de la Organización Mundial de la Salud (WHO - International Programme on Chemical Safety, 2004), se estableció como dosis tolerable diaria (TDI) 0,015 mg/kg de peso corporal por día, calculado así:

$$\frac{12 \text{ mg/l}}{25} \times \frac{2 \text{ l}}{64} = 0,015 \text{ mg/kg de peso por día}$$

12 mg/l: límite de confianza del 95%, para un 5% de incidencia de quistes hepáticos.

25: Factor de incertidumbre en estudios toxicocinéticos.

2 l: Es la cantidad de agua consumida por día.

64: Peso promedio de un adulto.

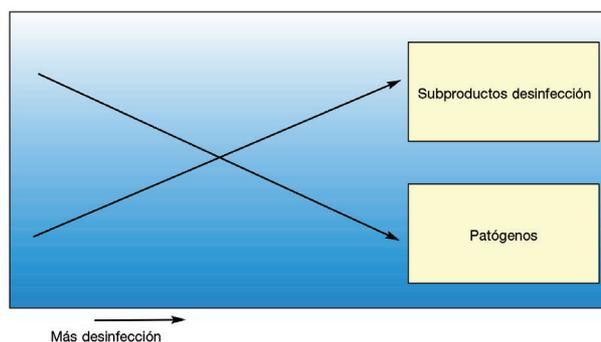
La parte positiva de la desinfección es principalmente la eliminación de organismos patógenos y el lado negativo es la formación de subproductos, ambos contrapuestos.

Microorganismos + MON + Desinfectante →  
Microorganismos destruídos + DBPS

Sobre la formación de subproductos de la desinfección (SPD), debe considerarse que el agua almacenada en un depósito es un excelente reactor químico que permite el desarrollo de reacciones químicas, por lo que forma subproductos de desinfección al mismo tiempo que inactiva y elimina los microorganismos. La cinética de formación de SPD depende en gran medida de las características fisicoquímicas del agua, tales como temperatura, fracciones hidrológico/hidrofílico en la materia orgánica natural (MON), pH y tratamiento previo. Reducir los límites de SPD en el agua potable por debajo de un cierto nivel no parece ser una solución comprometida, ya que el avance en métodos analíticos y técnicas y la investigación relacionada con la salud humana ha revelado que el límite apropiado de los SPD debe mantenerse dentro de  $\text{ng l}^{-1}$  en vez de la escala de  $\mu\text{g l}^{-1}$  para un agua potable más segura. La eliminación de estos peligrosos SPD o mejor aún la inhibición de su

formación deja una realidad desafiante en la investigación. Además, debido al hecho de que el hombre está expuesto a lo largo de su vida a los SPD en el agua potable, habrá un efecto acumulativo de estos productos químicos tóxicos incluso en sus concentraciones más reducidas. Por lo tanto, la eliminación de estos peligrosos productos químicos o la inhibición de su formación son necesarias y se consideran un verdadero desafío y el principal objetivo de la tecnología del tratamiento del agua.

En el esquema siguiente se simplifica este hecho.



Se puede concluir que ningún desinfectante reúne los requisitos para considerarse perfecto en cuanto a desinfección y formación de subproductos, si bien la combinación de dos o más desinfectantes puede conseguir resultados más satisfactorios que uno solo.



# 9

## La radiación ultravioleta en la desinfección del agua potable

9.1. Introducción

9.2. Mecanismos de desinfección

9.3. Ventajas y desventajas del empleo de las radiaciones UV

## 9. La radiación ultravioleta en la desinfección del agua potable

### 9.1. Introducción

La luz ultravioleta (UV) es una alternativa de desinfección, principalmente respecto al uso del cloro y sus derivados y del ozono, en el tratamiento de aguas potables y residuales. La luz ultravioleta fue descubierta en 1801, pero las aplicaciones industriales no llegaron hasta 1910, cuando se utilizó en la desinfección de agua en una planta de tratamiento de Marsella (Francia). A pesar de esto, el empleo generalizado del uso del cloro a partir de la Primera Guerra Mundial relegó las aplicaciones de la UV a instalaciones en las que no era viable el empleo de cloro. Al pasar los años la UV se fue utilizando cada vez más en la industria de la alimentación (las radiaciones UV no tienen efectos residuales), en la desinfección del agua de piscinas y en instalaciones balnearias y lugares donde se aplica el agua en forma pulverizada en gotitas.

Con una longitud de onda de 260 nm, la radiación UV tiene la capacidad de destruir los enlaces de ADN de casi todos

los organismos vivos mediante el proceso denominado dimerización, que daña los organismos. Este proceso suele ser irreversible, al impedir su normal desarrollo, aunque algunos organismos pueden recuperarse por mecanismos de fotorreactivación o fotorreparación. Es por esto que en el tratamiento del agua, para aumentar la efectividad de la desinfección, el agua debe someterse a recirculación. La aplicación de radiaciones UV es un método no intrusivo y no afecta al pH, olor ni sabor, ni tampoco deja efectos o propiedades residuales.

Los rayos ultravioleta constituyen la franja del espectro electromagnético situada entre los 100 y los 400 nm, es decir, entre los rayos X y la luz visible. La escala expandida de la radiación UV se distribuye así:

- Vacío-Ultravioleta: Entre 100 y 200 nm
- Ultravioleta-Onda corta (UV-C): Entre 200 y 280 nm
- Ultravioleta-Onda media (UV-B): Entre 280 y 315 nm
- Ultravioleta-Onda larga (UV-A): Entre 315 y 400 nm

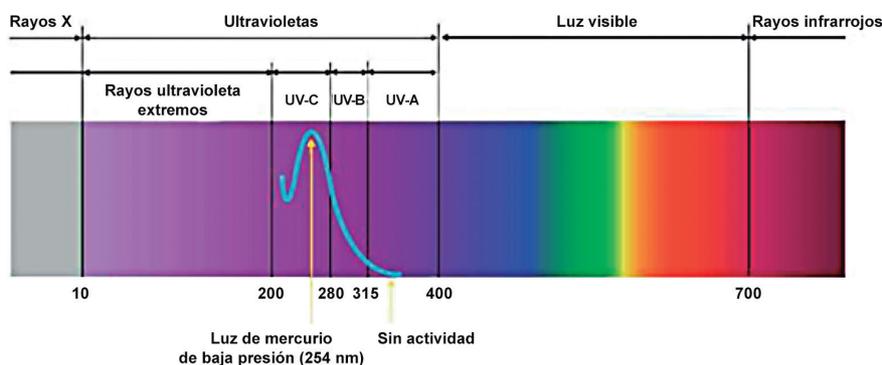


Figura 25. Espectro electromagnético.

La radiación aplicada a la desinfección está en la zona de onda corta (UVC), consiguiéndose mediante fuentes artificiales de UV, como son generalmente las lámparas de mercurio de baja y media presión.

La radiación UV no es una radiación óptica y, por tanto, el término «luz ultravioleta» no es el más correcto, aunque realmente las radiaciones ultravioleta se comportan como las radiaciones visibles.

Para conseguir radiaciones UV-C a través de energía eléctrica se utiliza una lámpara de baja presión de vapor de mercurio, por la que se hace pasar la corriente eléctrica. La radiación ultravioleta es el resultado del flujo de electrones del vapor de mercurio ionizado entre los electrodos de la lámpara.

Ocurre como en una clásica lámpara fluorescente, con la diferencia de que en las estas el bulbo está recubierto con una capa de fósforo que convierte la radiación UV en luz visible.

Hay dos tipos básicos de cámaras de exposición del agua a la radiación ultravioleta. Aquellas en las que las lámparas están sumergidas y otras en las que están fuera del agua. Si las lámparas están sumergidas, habrá que preparar espacio aislado donde instalar la lámpara. Esto generalmente se consigue rodeando la lámpara con una camisa de cuarzo que es transparente a la radiación.

La energía de salida de la lámpara UV decaerá con el tiempo debido al envejecimiento de esta última. El ensucio de la camisa de cuarzo debido a la acumulación de incrustaciones inorgánicas y biopelículas orgánicas reducirá la dosis UV transmitida al agua. Un incremento en la absorbancia UV del agua —que puede atribuirse a la presencia de hierro, manganeso, ácidos húmicos y otras partículas dentro ella— disminuirá la dosis entregada por el reactor de UV. La dosis suministrada a los microorganismos presentes en el agua variará en función de si estos se encuentran envueltos y protegidos por las partículas, en cuyo caso a su vez están más protegidos de la radiación UV, o si están libres e individualizados.

Para lograr una operación estable en una lámpara de arco de mercurio se requieren una especie de transformadores o balastos. Estos pueden ser electromagnéticos, formados por un inductor en serie con la lámpara y un componente capacitivo corrector de potencia en paralelo, o balastos electrónicos, formados por un rectificador y un inversor de corriente. Los balastos electrónicos trabajan a frecuencias más altas que los electromagnéticos, con lo cual las lámparas funcionan a una temperatura más baja, consumen menos energía y el periodo de vida de la lámpara aumenta.

Podría decirse que la radiación UV aplicada para la desinfección del agua comenzó hace unos cien años, especialmente a partir de 1901, con el desarrollo de la lámpara de mercurio como fuente de luz ultravioleta, protegida por una envoltura de cuarzo. La primera unidad de tipo experimental aplicada a la desinfección del agua se utilizó en 1910 en Marsella. Su aplicación era muy reducida, ya que el cloro era un gran rival, pero la implantación de las primeras lámparas de descarga de gas, a principios de los años cuarenta, las lámparas de mercurio de alta y baja presión y las mejoras en la envoltura de cuarzo contribuyeron a un mayor empleo de este proceso en la desinfección del agua. A mediados de los años cincuenta en Suiza y Austria se empezaba a aplicar de forma más o menos extensa a la desinfección. A partir de los 60 se extendió su uso tanto en Europa como en los Estados Unidos, en algunos casos combinando su empleo con cloro.

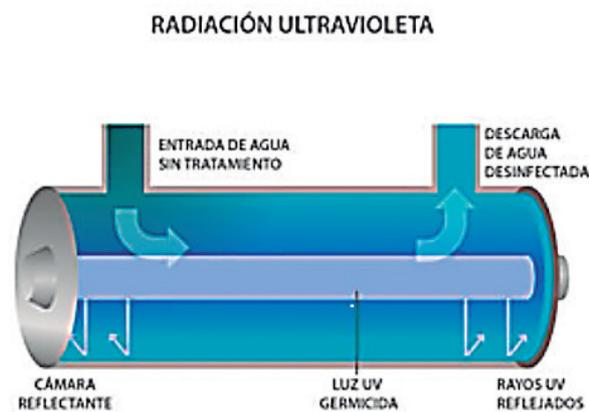


Figura 26. Esquema de cámara para la desinfección del agua con radiación ultravioleta.

El sistema de aplicación o reactor más empleado en la desinfección del agua potable es el de canal cerrado de contacto, donde se trata un flujo de agua presurizado.

El poder de desinfección de una lámpara de radiación UV viene dado por el producto de la intensidad o cantidad de energía por unidad de superficie y el tiempo de exposición

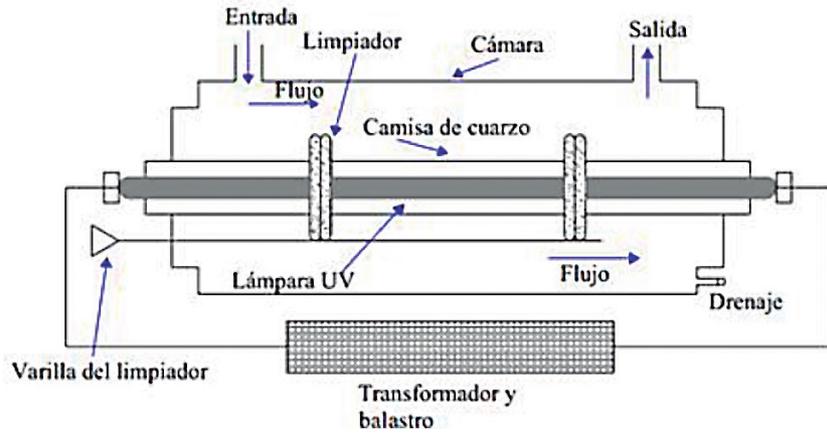


Figura 27. Esquema de equipo de radiación UV con lámpara sumergida.

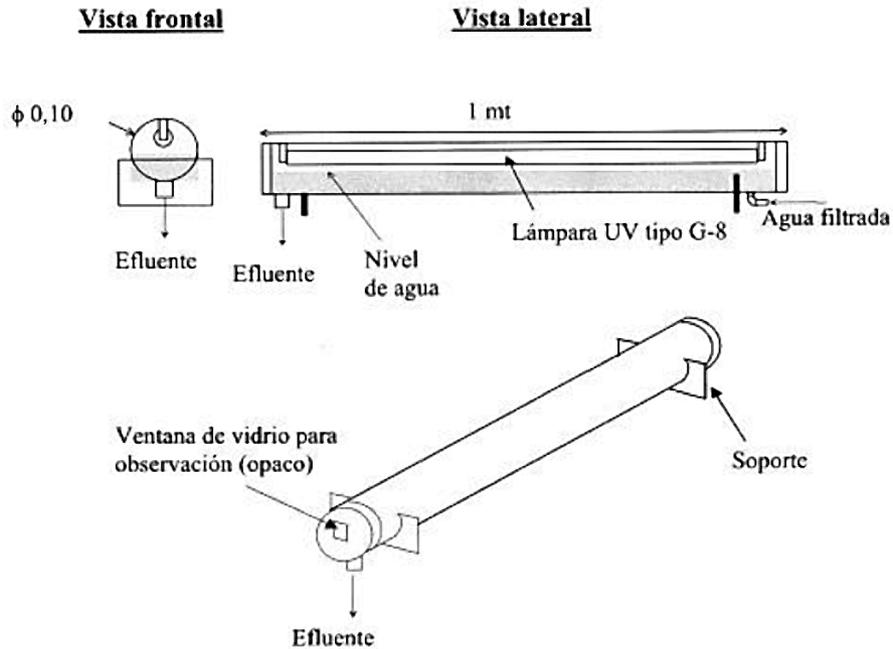


Figura 28. Esquema de equipo de radiación UV con lámpara fuera del agua.

o de contacto del agua en la cámara de desinfección. Este producto, llamado también dosis, se expresa en microvatios segundo por centímetro cuadrado ( $\mu\text{Ws}/\text{cm}^2$ ).

$$\text{Dosis} = \frac{\text{Salida (W)}}{\text{Área (cm}^2\text{)}} \times \text{tiempo (s)}$$

En el poder de desinfección de las lámparas de radiación UV juega un papel importante el diseño, y sobre todo las dimensiones, de un equipo llamado a veces esterilizador, ya que por ejemplo la intensidad disminuye a medida que nos alejamos de la fuente de luz y, a su vez, el tiempo depende del tamaño y flujo de caudal aplicado.

## 9.2. Mecanismos de desinfección

La desinfección por radiación UV no inactiva a los microorganismos por vía química, como lo hacen otros desinfectantes, sino por la absorción de la luz; esta origina una reacción fotoquímica que altera los compuestos moleculares esenciales en la función celular.

La desinfección mediante radiación UV tiene lugar como consecuencia de la inactivación del ácido desoxirribonucleico (ADN) o ácido ribonucleico (ARN) de los microorganismos. Los ácidos nucleicos son los puntos de ataque de las radiaciones UV.

A una longitud de onda de 250-260 nm, la absorción suele ser máxima, siendo el poder germicida de la radiación UV

máximo a 264-265 nm. Las lámparas UV emiten el 90% de su radiación en 253,7 nm. La actuación de estas radiaciones sobre dos de las moléculas contiguas de timina o citosina (pirimidinas) de una misma cadena de ADN o ARN, formando moléculas dobles o dímeros, impide la duplicación del DNA y ARN de los microorganismos y, por tanto, su reproducción. El efecto mutagénico de la radiación UV conduce a la dimerización de la timina; al formarse el dímero se rompe la estructura del ADN y se impide la reproducción del microorganismo. Pueden ocurrir procesos de reactivación y reparación mediante fotorreactivación a través de alguna enzima fotorreactivadora que invierte la dimerización, partiendo otra vez el dímero que se obtuvo con la absorción de UV por los ácidos nucleicos, pero esta suele tener lugar en condiciones extremas de laboratorio, tales como altas temperaturas y radiaciones prolongadas superiores a 300 nm, que no sería el caso de la desinfección del agua.

Para minimizar el posible efecto de fotorreactivación, es conveniente reducir la exposición del agua inmediatamente desinfectada a la luz del sol.

El mecanismo de la desinfección UV por dimerización de dos bases timina se representa a continuación:

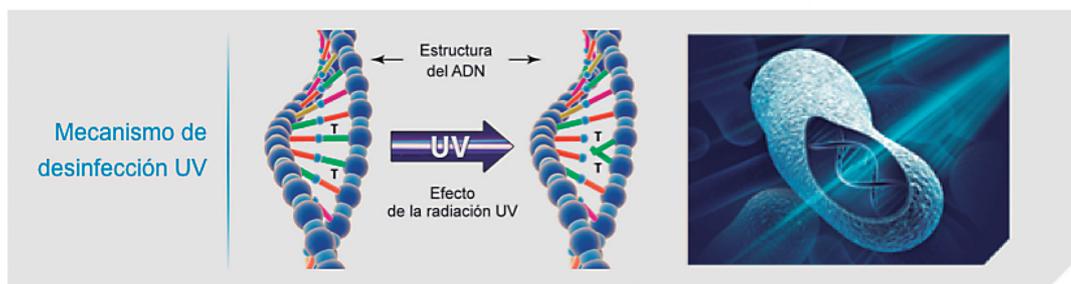
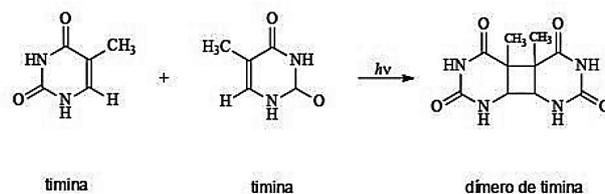


Figura 29. Esquema del mecanismo de desinfección con radiación ultravioleta.

Existen diversos factores que inciden en la eficacia de un sistema de radiación UV, entre los que pueden citarse los siguientes:

Los sólidos en suspensión que protegen a los microorganismos de las radiaciones y las sustancias orgánicas que absorben radiaciones UV, reduciendo la cantidad disponible. Otras sustancias presentes en el agua con cierta frecuencia, como el hierro y el manganeso, pueden producir manchas en la envoltura externa de cuarzo, mientras que otras, como las sales de calcio y magnesio, pueden causar incrustaciones, tanto en la lámpara de cuarzo como en la propia cámara del esterilizador.

La temperatura también afecta en el sentido de producir fluctuaciones en la radiación UV. La temperatura óptima de las lámparas suele ser de 40 °C.

### 9.3. Ventajas y desventajas del empleo de las radiaciones UV

La principal ventaja que presenta la aplicación de estas radiaciones en la desinfección del agua es su bajo coste de inversión y operación: los equipos empleados son compactos, de fácil instalación y reducido mantenimiento; no emplean productos químicos ni reaccionan con los constituyentes del agua y, por tanto, no generan subproductos ni originan sabores ni olores; tampoco alteran el pH y son compatibles con otros procesos complementarios de desinfección que aportan un residual más permanente. Es precisamente esta carencia de desinfección residual a lo largo de la red de abastecimiento la posible desventaja de las radiaciones UV si se emplean como desinfectante único. Otra ventaja es que no necesitan tanques de mezcla o de contacto.

El uso de radiación UV elimina la necesidad de transportar, almacenar y manipular productos químicos peligrosos. A diferencia de algunos desinfectantes químicos, las tasas de inactivación microbiana por UV no dependen del pH ni de la temperatura.

Está muy extendida su aplicación en pequeños sistemas de abastecimiento y en la desinfección de agua para aplicaciones y usos concretos en hospitales, escuelas, industrias de bebidas, alimenticias y farmacéuticas.

La profundidad de penetración de esta radiación en el agua es limitada, dificultando su actuación el color y la turbiedad del agua, por lo que para aumentar el rendimiento en la eliminación de microorganismos, se deben irradiar solo láminas delgadas de agua. Su aplicación se limita a aguas claras y no contaminadas.

Con el transcurso del tiempo, las lámparas suelen ensuciarse, lo que reducirá la capacidad de penetración de los rayos. La vida útil de las lámparas es muy limitada.



Figura 30. Instalación de un equipo de radiación UV, en una instalación de tratamiento del agua.

# 10

## Procesos de oxidación avanzada

10.1. Introducción

10.2. Mecanismos de desinfección

10.3. Ventajas de los procesos avanzados de oxidación sobre los métodos convencionales

10.4. Tecnologías avanzadas de oxidación no fotoquímicas

10.5. Tecnologías avanzadas de oxidación fotoquímicas

## 10. Procesos de oxidación avanzada

### 10.1. Introducción

Antes de comenzar a desarrollar este capítulo, hay que señalar que estas tecnologías avanzadas de oxidación por ahora no suelen aplicarse en el tratamiento del agua potable para abastecimiento de poblaciones que tiene lugar en las estaciones de tratamiento de agua potable (ETAP), ya que su empleo y desarrollo está más dirigido a la degradación y eliminación de contaminantes más específicos y emergentes, tanto en las aguas residuales como industriales. Su inclusión en este libro, dedicado al tratamiento de desinfección del agua potable, tiene un carácter meramente informativo, limitándose a una exposición breve de los procesos que se abordan, sin olvidar que los procesos de oxidación que estas tecnologías aplican logran también la desinfección del agua.

La aparición e identificación de contaminantes complejos y refractarios en aguas de diversos orígenes, junto con la publicación de la Directiva 2013/39/UE —por la que se modifican la Directiva Marco del Agua 2000/60/CE (DMA) y la Environmental Quality Standards Directive (EQSD) en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas—, que amplía la lista hasta 45 sustancias prioritarias, de las cuales 21 se han identificado como peligrosas, han impulsado la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías para lograr una descontaminación de estas aguas que no llega a conseguirse con las técnicas hasta ahora convencionales en las plantas de tratamiento de agua potable y en las depuradoras de aguas residuales e industriales. En estos casos se está recurriendo en los países industrializados al empleo de las técnicas avanzadas de oxidación (TAO), también conocidas como procesos avanzados de oxidación (PAO).

Un problema que con frecuencia se presenta en el agua potable es la aparición de sabores y olores originados, en

muchas ocasiones, por sustancias como la geosmina y el metil isoborneol (MIB). Generalmente se pretende eliminar estas sustancias mediante la ozonización y la adsorción con carbón activo, pero no son pocas las veces que el proceso no resulta eficaz al cien por cien. Es por esto que actualmente, para aumentar la eficacia del empleo del ozono por sí solo, en algunas ETAP se empieza a ensayar la aplicación de tratamientos o procesos de oxidación avanzada. Estos procesos se realizan a través de combinaciones tales como ozono con peróxido de hidrógeno, o bien procesos fotocatalíticos como el ozono con radiación ultravioleta y peróxido de hidrógeno con radiación ultravioleta e incluso podrían llegar a probarse otros procesos como la fotocatalisis heterogénea.

Hay que tener presente también que no solo se tendería a eliminar las sustancias orgánicas productoras de olores y sabores, sino que a la vez al suprimir sustancias que ahora son adsorbidas en la posterior etapa por el carbón activo granulado, se alargaría el tiempo de agotamiento de este.

Se basan en procesos fisicoquímicos que producen cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Estos procesos son capaces de generar y usar especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ). Este radical se puede generar por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) u otras formas de energía y tiene alta efectividad para la oxidación de materia orgánica.

Los radicales  $\text{HO}^\bullet$  son muy reactivos y muy poco selectivos, pudiendo atacar a la mayor parte de moléculas orgánicas, según este mecanismo:



## Situación legislativa sobre la contaminación de las aguas superficiales

La legislación europea proporciona medidas contra la contaminación de las aguas superficiales. En este sentido existen dos componentes: la selección y regulación de sustancias de amplia preocupación a escala europea (sustancias prioritarias) y la selección por parte de los Estados miembros de sustancias de interés local para su control al nivel correspondiente (contaminantes específicos en las cuencas).

El primer aspecto constituye la mayor parte de la estrategia de la Unión Europea contra la contaminación química de las aguas superficiales, que se establece en el artículo 16 de la Directiva Marco del Agua 2000/60/CE (DMA) que exige el establecimiento de una lista de sustancias prioritarias que han de seleccionarse entre aquellas que representen un riesgo significativo. También requiere la designación de una lista de sustancias prioritarias peligrosas y propuestas para su control, con objeto de reducir las emisiones, vertido y pérdidas de todas ellas.

## 10.2. Mecanismos de desinfección

La DMA exigió el establecimiento de una lista de sustancias prioritarias (anexo X de la DMA). Posteriormente, la Directiva 2008/105/CE (la Environmental Quality Standards Directive, EQSD) estableció una lista de sustancias prioritarias (anexo I, en sustitución del anexo X de la DMA). La lista identificaba 33 sustancias o grupos de sustancias que han mostrado ser de una preocupación mayor para las aguas europeas. En esta lista, 11 sustancias se identificaron como peligrosas y, por tanto, sujetas a un cese o eliminación progresiva de sus emisiones, descargas y pérdidas en un plazo de tiempo que no supere los 20 años. Además, también se establecieron los estándares de calidad (anexo II). Asimismo se requería a los Estados miembros a que emprendiesen acciones para cumplir los estándares de calidad de la EQSD en 2015.

La capacidad de las TAO para la degradación de contaminantes era ya conocida en los años setenta y ahora

resultan muy útiles y adecuadas para la eliminación de contaminantes como los identificados como prioritarios en la nueva Directiva 2013/39/UE.

Estas tecnologías se emplean últimamente en mayor grado en la destrucción de sustancias tóxicas orgánicas o inorgánicas, especialmente cuando las aguas a tratar presentan una alta estabilidad química y una baja biodegradabilidad.

Estos tratamientos se emplean, por ahora, a pequeña o mediana escala y pueden conseguir también la inactivación de bacterias y virus.

Estas tecnologías consisten en procesos fisicoquímicos que causan cambios importantes en la estructura de los contaminantes y también pueden emplearse como pretratamiento en la oxidación biológica convencional. Es decir, dado su carácter no selectivo, pueden conseguir una primera oxidación parcial de los contaminantes que los convierte en unos productos intermedios menos tóxicos que los iniciales y, a la vez, más fáciles de eliminar totalmente en un tratamiento biológico convencional.

POTENCIALES REDOX DE ALGUNOS COMPUESTOS OXIDANTES	
Especie	E° (V, 25 °C)*
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical perhidroxilo	1,70
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

\* Potenciales normales referidos al electrodo de hidrógeno.

Cuadro 24. Potenciales redox de algunos compuestos oxidantes

Son muy útiles para eliminar contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento (pesticidas, fármacos, surfactantes, etc.), principalmente el biológico, y que sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración.

La oxidación avanzada consiste en procesos basados en la generación de radicales hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ), que tienen un alto potencial redox (2,9 eV) en comparación con otros oxidantes.

Son generados por medios fotoquímicos u otras formas de energía y pueden destruir los contaminantes orgánicos, llegando incluso a la mineralización.

Los radicales hidroxilo se generan *in situ* de forma directa o por combinación de agentes oxidantes tales como el ozono, el peróxido de hidrógeno, la radiación ultravioleta o también empleando las sales férricas/ferrosas.

La velocidad de reacción como oxidante del radical ( $\text{HO}^\bullet$ ) es considerablemente más rápida que la de los oxidantes convencionales, como se puede observar en las constantes de velocidad de reacción de la siguiente tabla, comparadas con el ozono.

COMPUESTO	$\text{HO}^\bullet$	$\text{O}_3$
Alquenos clorados	$10^9 - 10^{11}$	$10^{-1} - 10^3$
Fenoles	$10^9 - 10^{10}$	$10^3$
Aromáticos	$10^8 - 10^{10}$	$1 - 10^2$
Cetonas	$10^9 - 10^{10}$	1
Alcoholes	$10^8 - 10^9$	$10^{-2} - 1$
Alcanos	$10^6 - 10^9$	$10^{-2}$

Cuadro 25. Constantes de velocidad (k en  $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) del radical hidroxilo comparadas con las del ozono para varios compuestos orgánicos.

Las TAO son procesos de oxidación en fase acuosa basados en la acción de especies altamente reactivas, como los radicales hidroxilo, que llevan a la oxidación completa de

las moléculas contaminantes. En los últimos treinta años se ha investigado mucho sobre las TAO debido al amplio campo de aplicaciones posibles, así como su elevada eficiencia. Su aplicación más amplia en general reside en el tratamiento de aguas residuales que contienen contaminantes tóxicos o no biodegradables.

Hay que señalar que, para ser eficientes, las TAO deben generar altas concentraciones de radicales hidroxilo en estado estacionario.

Son varias las TAO disponibles que en general son combinaciones de varios agentes oxidantes. Las más empleadas son una combinación de radiación ultravioleta y peróxido de hidrógeno ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), la fotocatalisis ( $\text{UV}/\text{TiO}_2$ ) y otras no fotoquímicas, como el proceso Fenton.

Las técnicas de ozonización en medio alcalino,  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{UV}/\text{O}_3$ ,  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ , foto-Fenton y  $\text{UV}/\text{TiO}_2$  están total o parcialmente comercializadas. Existen diversas clasificaciones para estos procesos de oxidación avanzada, pero la más comúnmente utilizada es la que se presenta en la siguiente tabla, que distingue procesos fotoquímicos y no fotoquímicos.

Las TAO que emplean reactivos como el peróxido de hidrógeno o el ozono resultan caras. Otras, que consumen energía, también lo son pero se ha comprobado que cuando se combinan con procesos tales como la adsorción o los procesos biológicos se consiguen unos menores costes por el ahorro en productos químicos y en energía.

En el siguiente cuadro se refleja un listado de las TAO más empleadas, divididas en procesos no fotoquímicos y proceso fotoquímicos.

La selección de la tecnología a aplicar depende tanto de su eficacia como del coste, así como del tipo de contaminante.

A pesar de las investigaciones realizadas sobre estas tecnologías, hasta ahora no se han aplicado de forma extensiva y práctica en el tratamiento de efluentes contaminados, especialmente los procedentes de procesos industriales, en los que la concentración y complejidad de los conta-

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> <li>Ozonización en medio alcalino (<math>O_3/OH^-</math>)</li> </ul> $2O_3 + H_2O \rightarrow 2HO^\bullet + 2O_2 + HO_2^\bullet$	<ul style="list-style-type: none"> <li>UV/peróxido de hidrógeno</li> </ul> $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2HO^\bullet$
<ul style="list-style-type: none"> <li>Ozonización con peróxido de hidrógeno</li> </ul> $O_3/H_2O_2$ $O_3 + H_2O_2 \rightarrow HO^\bullet + O_2 + HO_2^\bullet$	<ul style="list-style-type: none"> <li>UV/<math>O_3</math></li> </ul> $O_3 + h\nu + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2$
<ul style="list-style-type: none"> <li>Procesos Fenton (<math>Fe^{2+}/H_2O_2</math>)</li> </ul> $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^\bullet + HO_2^\bullet$	<ul style="list-style-type: none"> <li>Foto-Fenton</li> </ul> $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^\bullet + HO_2^\bullet$
<ul style="list-style-type: none"> <li>Oxidación electroquímica</li> </ul> $H_2O \rightarrow HO^\bullet + H^+ + e^- ; \text{oxidación}$ $O_2 + 2 H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 ; \text{reducción}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>Fotocatálisis heterogénea</li> </ul> $h\nu + (CS) \rightarrow e^- + h^+$ $A + e^- \rightarrow A^\bullet$ $H_2O + h^+ \rightarrow OH^\bullet + H^+$

Cuadro 26. Técnicas de oxidación avanzada más empleadas.

minantes es más elevada. En el futuro pueden jugar un papel importante en la sustitución y complementación de las actuales tecnologías de desinfección del agua.

### 10.3. Ventajas de los procesos avanzados de oxidación sobre los métodos convencionales

- Aumentan la biodegradabilidad de las aguas para poder tratarlas mediante procesos biológicos convencionales.
- Mejoran la calidad de las aguas tratadas, especialmente mediante un postratamiento de los vertidos tratados para su reutilización.
- Transforman químicamente el contaminante.
- Generalmente se consigue la mineralización completa del contaminante.
- Permiten la desinfección por inactivación de bacterias y virus.
- No generan lodos, que a su vez requieren un proceso de tratamiento o disposición.
- Son útiles para tratar contaminantes a muy baja concentración.
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos que posteriormente se puedan tratar con métodos más económicos, como el tratamiento biológico.
- Eliminan los posibles efectos sobre la salud de subproductos de la desinfección cuando se emplean los desinfectantes convencionales.
- Pueden disminuir la concentración de los subproductos de la desinfección si se han formado previamente en el proceso convencional de desinfección.

Estas y otras ventajas hacen que estos procesos de oxidación se extiendan cada vez más en la desinfección del agua y en el tratamiento de efluentes de diversos procesos industriales.

Por el contrario, también presentan desventajas frente a esos mismos sistemas convencionales de tratamiento, como es su elevado coste de operación debido al alto consumo de energía eléctrica, así como el empleo de reactivos caros como el ozono y el peróxido de hidrógeno.

## 10.4. Tecnologías avanzadas de oxidación no fotoquímica

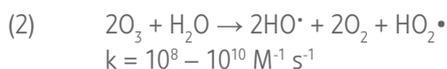
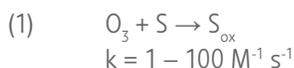
Estas tecnologías originan especies reactivas energéticas, mediante la transformación de especies químicas o utilizando distintas formas de energía (excluida la luminosa).

Al utilizar dos o más oxidantes combinados se aprovechan los posibles efectos sinérgicos entre ellos, lo que potencia la destrucción del contaminante orgánico.

### Ozonización en medio alcalino

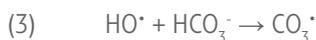
El ozono es inestable en el agua y al descomponerse da lugar a una serie de reacciones que generan radicales, entre los que se encuentra el radical hidroxilo. En forma directa, puede reaccionar con sustratos orgánicos, generalmente no saturados, de manera algo lenta y selectiva, como se representa en la ecuación (1).

A unos pH elevados (alcalinos), la velocidad de autodescomposición del ozono en el agua se incrementa y con ella la velocidad de generación de radicales  $\text{HO}^\bullet$ , siendo a la vez menos selectiva la reacción de estos radicales, representada en la ecuación (2).



Puede considerarse que la oxidación de los compuestos orgánicos contenidos en el agua se produce por vía directa, por la combinación de una reacción entre la molécula orgánica y el ozono disuelto, o por vía indirecta, en la cual los radicales hidroxilo actúan como oxidantes. La velocidad de reacción de la vía indirecta —reacción entre moléculas orgánicas y radicales hidroxilo— es del orden de unas  $10^6$  veces mayor que la reacción directa. Por lo tanto, en principio, la ozonización es más eficiente en medios alcalinos.

Una desventaja del medio alcalino elevado es que los aniones carbonato y bicarbonato, que en ocasiones están presentes en las aguas a tratar, pueden neutralizar los radicales  $\text{HO}^\bullet$  —ecuaciones (3) y (4)— para formar radicales carbonato o bicarbonato, que no intervienen en las reacciones de la oxidación hasta la mineralización de materia orgánica. En estos casos de elevada alcalinidad, habrá que utilizar otras técnicas que no neutralicen los radicales.



En la figura siguiente se muestra un esquema de las principales especies en la descomposición del ozono en agua pura iniciada por iones hidróxido.

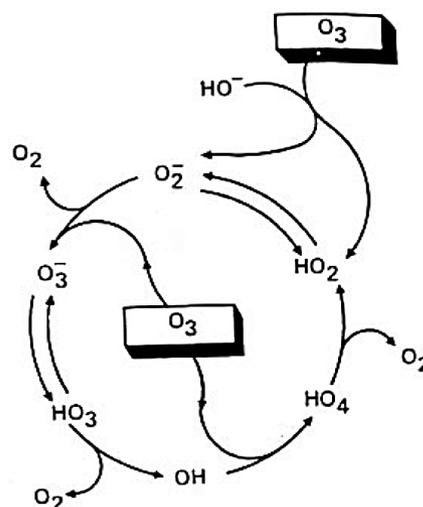


Figura 31. Esquema de las principales especies en la descomposición del ozono en agua pura iniciada por iones hidróxido.

### Ozono/ $\text{H}_2\text{O}_2$

Entre las posibles mezclas de oxidantes, la combinación de ozono y peróxido de hidrógeno es una de las más empleadas. En este caso, el proceso combina la oxidación directa y selectiva del ozono con la reacción rápida y menos selectiva de los radicales  $\text{HO}^\bullet$ .

Al usar mezclas de oxidantes no es fácil prever el rendimiento final de la oxidación, siendo muy conveniente determinarlos en ensayos de laboratorio.

En la combinación  $O_3/H_2O_2$  para los procesos de oxidación avanzada, el  $H_2O_2$  se usa combinándolo con el  $O_3$  para mejorar la formación de radicales  $HO^\bullet$ ; este radical es un oxidante más fuerte que el ozono molecular solo.

Los procesos de oxidación avanzada son importantes en el tratamiento del agua, ya que reaccionan con diversas moléculas orgánicas y, en concreto, con algunas que dan sabor y olor al agua, como son el MIB y la geosmina, que el ozono no oxida fácilmente o que requieren una dosis más alta de este, lo que encarece el coste, mientras que la combinación del ozono con el peróxido de hidrógeno es más económica y rápida y puede tratar contaminantes orgánicos en muy bajas concentraciones, del orden de ppb, acelerándose el proceso a pH alcalino.

En este proceso el  $H_2O_2$  se aplica antes que el ozono, de forma que se tiene un agua tratada con  $H_2O_2$  que a continuación es ozonizada.

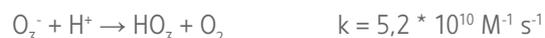
El  $H_2O_2$  se utiliza en solución acuosa, siendo las proporciones de  $H_2O_2$  a  $O_3$  del orden de 0,2 a 0,3. La relación óptima para eliminar la mayor parte de los compuestos está en el rango de 0,3-0,6, aunque hay que señalar que esta relación va en función de las exigencias requeridas en la desinfección, así como de la concentración de bromuros y de la naturaleza del propio contaminante.

En cuanto a los subproductos que se pueden formar con estos procesos PAO, suelen ser similares a los que se crearían con el ozono solo. Tanto los procesos PAO como el ozono solo forman bromato en presencia de materia orgánica natural y bromuro.

El  $H_2O_2$  puede iniciar la descomposición del  $O_3$  por transferencia de electrones, generando, mediante una cadena de reacciones complejas intermedias, radicales  $HO^\bullet$  y consumiendo  $H_2O_2$  y  $O_3$  según las siguientes reacciones:



Por tanto, la reacción en cadena es:



### Reactivo Fenton

La interacción entre el peróxido de hidrógeno y las sales de hierro se conoce desde el descubrimiento del reactivo Fenton por H. J. H. Fenton en 1894.

El proceso Fenton, basado en la reacción correspondiente, fue planteado para la oxidación de ácido tartárico. Este proceso ha resultado efectivo para degradar diversos compuestos orgánicos. Son muy pocos los compuestos orgánicos que no pueden ser atacados por este reactivo; entre ellos la acetona o el ácido acético. Se ha aplicado también para la reducción de la DQO de aguas municipales.

Entre los diferentes PAO disponibles, los procesos Fenton y Foto-Fenton son unos de los que ofrecen mejores perspectivas debido a su elevada eficacia y bajo coste en el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos tóxicos biodegradables y no biodegradables.

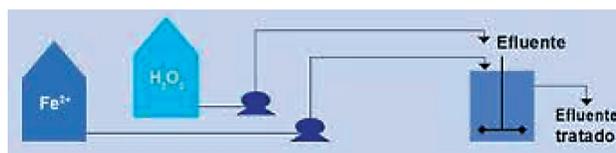


Figura 32. Esquema de aplicación del reactivo Fenton.

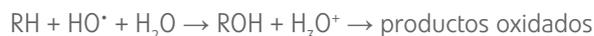
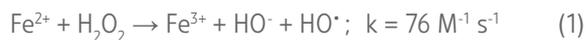
La adición de sales de hierro como catalizador en presencia de peróxido de hidrógeno, conocida como reactivo Fenton, es uno de los métodos clásicos de producción de radicales hidroxilo resultando así uno de los agentes oxidantes más potentes a pH ácidos (pH 3.5). El hierro puede añadirse como sal ferrosa o férrica. Estos radicales inician una cadena de reacciones para eliminar toda la materia oxidable.

Este proceso consiste en la adición de sales de hierro en presencia de  $H_2O_2$  en un medio ácido para la formación de radicales  $HO^\bullet$ . A la combinación de  $H_2O_2$  y sales de hierro se la denomina reactivo Fenton, siendo uno de los métodos clásicos de producción de radicales hidroxilo y así uno de los agentes oxidantes más potentes a pH ácidos.

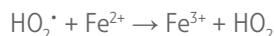
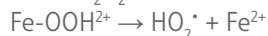
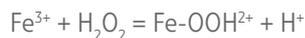
La combinación de  $Fe^{2+}$  y  $H_2O_2$  va a generar radicales  $HO^\bullet$ , que a su vez reaccionarán a continuación por dos vías: la oxidación de  $Fe(II)$  (reacción improductiva) y el ataque a la materia orgánica.

La velocidad de generación de radicales está determinada por la reacción del  $Fe(II)$  con el peróxido de hidrógeno, por lo que la concentración de hierro limita la velocidad de oxidación.

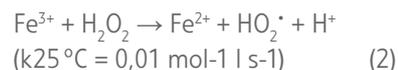
El mecanismo es el siguiente:



A un pH inferior a 3, la reacción es autocatalítica, ya que el  $Fe^{3+}$  descompone el  $H_2O_2$  en  $O_2$  y  $H_2O$  a través de un mecanismo en cadena:



La participación del ion ferroso  $Fe^{2+}$  en la reacción de Fenton debería ser de naturaleza catalítica ya que, teóricamente, la especie oxidada  $Fe^{3+}$  reaccionaría nuevamente con el peróxido de hidrógeno, generando a su vez radicales hidropéroxido ( $HO_2^\bullet$ ), de menor poder oxidante, y el proceso regresaría a su forma reducida, para dar comienzo de nuevo a la reacción (1):



Además de formarse radicales  $HO^\bullet$ , se generan radicales perhidroxilo ( $HO_2^\bullet$ ) los cuales inician una reacción de oxidación en cadena para eliminar la materia apta para oxidarse a pesar de presentar menor poder de oxidación que los  $HO^\bullet$ .

Una incidencia que puede ocurrir con el proceso Fenton es la posibilidad de que los productos de reacción (ácidos orgánicos) secuestren el hierro, no pudiendo entonces seguir en el ciclo catalítico. El rango de aplicabilidad de la técnica está limitado también por el pH del medio. El pH óptimo se sitúa en el intervalo 3-6 ya que a un pH en medio básico se pierde eficacia al pasar la forma ferrosa hidratada a la forma férrica coloidal.

El reactivo Fenton es eficaz esencialmente como pretratamiento cuando la carga orgánica del agua es superior a 500 mg/l de DQO.

La reacción de Fenton degrada la materia orgánica en compuestos cada vez más simples, llegando incluso finalmente a la formación de  $CO_2$  y  $H_2O$ .

El consumo estequiométrico del  $H_2O_2$  depende de la molécula orgánica que va a ser oxidada y que queda puesta de manifiesto por su DQO.

Las sucesivas etapas de la reacción Fenton con las consiguientes reacciones de oxidación y reducción, así como la formación simultánea de otros radicales con menor poder oxidante y las posibles reacciones entre estos radicales y otras sustancias del agua, hacen que la reacción Fenton sea un sistema químico complejo, cuya descripción precisa se halla aún sometida a controversia (Bautista et al., 2008; Barbusinski, 2009).

Sin embargo, en la práctica los iones férricos  $\text{Fe}^{3+}$  formados en la reacción (1), mucho más rápida que la reacción (2), se acumulan progresivamente en solución acuosa, lo que da lugar a la aparición de precipitados de hidróxido férrico  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . La acidificación de los efluentes para evitar la formación de hidróxido férrico exige una posterior etapa de neutralización. Si no se regenera el  $\text{Fe}^{2+}$  hay que proceder a su adición en continuo para el mantenimiento de la reacción. Si se forman precipitados férricos, habrá que gestionar la separación, el acondicionamiento y la gestión final de los lodos formados, lo cual encarece y puede hacer antieconómico el proceso.

La reacción de Fenton es reconocida como una de las reacciones de oxidación más enérgicas en aguas. Esta reacción se realiza sin la presencia de radiación ultravioleta, pero su poder oxidante se puede incrementar empleando radiación ultravioleta o ultravioleta/visible (reacción de foto-Fenton).

### Ventajas del proceso Fenton clásico

Las principales ventajas que presenta el proceso Fenton clásico como alternativa viable para el tratamiento de efluentes industriales son las siguientes:

- Amplio rango de aplicación a diversos tipos de efluentes, contaminantes y cargas orgánicas.
- Elevada afinidad por los compuestos cromóforos, lo que da como resultado una rápida eliminación del color con tiempos de contacto relativamente bajos.
- Facilita la biodegradación de compuestos orgánicos refractarios.
- Simplicidad de diseño de los equipos e instalaciones.
- Sencillez operativa.
- Menores costes de inversión y explotación con respecto a otros PAO.
- Reactivos de fácil adquisición y manipulación.
- No da lugar a la aparición de subproductos tóxicos (AOX).
- Reduce la toxicidad de efluentes y vertidos finales.
- Baja superficie de ocupación.
- Validado a escala industrial.
- Aporta un tratamiento de coagulación asociado a la coprecipitación de algunos contaminantes junto con el  $\text{Fe}(\text{III})$ .

### Inconvenientes del proceso Fenton clásico

El proceso Fenton clásico presenta fundamentalmente tres inconvenientes, que condicionan directamente su explotación:

- **Producción de lodos:** Es el principal inconveniente del método desde un punto de vista operacional.
- **Control del pH:** El pH óptimo para la reacción (en torno a 3) limita su aplicación, salvo que se efectúe una acidificación previa de los efluentes, así como su neutralización posterior a la etapa de oxidación.
- **Consumo de reactivos:** La ausencia de regeneración de  $\text{Fe}^{2+}$  obliga al suministro en continuo del catalizador durante la reacción. El consumo de peróxido de hidrógeno puede elevar excesivamente los costes de explotación.

En función de lo señalado, el esquema de un tratamiento Fenton clásico o convencional, en fase homogénea, consiste en una secuencia de tres etapas, a las que se añaden las operaciones de separación y tratamiento de los lodos férricos que se generan durante el proceso. Las etapas sucesivas consisten en la reacción de oxidación propiamente dicha, a un pH en torno a 3, seguida por una etapa de neutralización del efluente y de una coagulación/floculación de la materia en suspensión. Cada una de estas etapas tiene lugar en un reactor independiente que opera en modo secuencial. Las características generales de los reactores y los criterios de diseño de cada una de estas operaciones son similares a los de cualquier otro proceso de mezcla y agitación.

## 10.5. Tecnologías avanzadas de oxidación fotoquímica

Las reacciones químicas fotoactivadas se caracterizan mediante un mecanismo de generación de radicales libres iniciado por las interacciones de fotones con un nivel adecuado de energía y las especies químicas presentes en la disolución.

Por lo general, la luz aumenta apreciablemente la velocidad de reacción de las TAO en comparación con la misma tecnología en ausencia de iluminación.

El uso de la luz proporciona ciertas ventajas en el tratamiento de aguas y efluentes, que no se limitan al aprovechamiento del  $\text{HO}^\bullet$  como oxidante.

Para producir cambios fotoquímicos en una molécula, el sistema debe irradiarse con luz de energía en el rango UV-visible. Puede, por tanto, emplearse la luz solar pero habrá de tenerse en cuenta que el espectro solar solo contiene un 3,5% de luz UV.

Como fuentes de luz, se pueden usar lámparas de mercurio o xenón de arco de alta presión, que tienen una buena emisión en el rango UV-cercano. Algunas aplicaciones requieren irradiación en el rango UV-corto y para ello se emplean las lámparas germicidas.

La eficiencia de la destrucción fotoquímica de un determinado compuesto puede alterarse drásticamente en función del diseño del reactor (tipo de lámpara, geometría, hidrodinámica, etc.), lo que incide en el consumo de energía eléctrica y los costos.

Las TAO fotoquímicas no son adecuadas para procesar mezclas de sustancias y cuando hay considerables sólidos en suspensión, ya que se limita la pérdida de luz por dispersión.

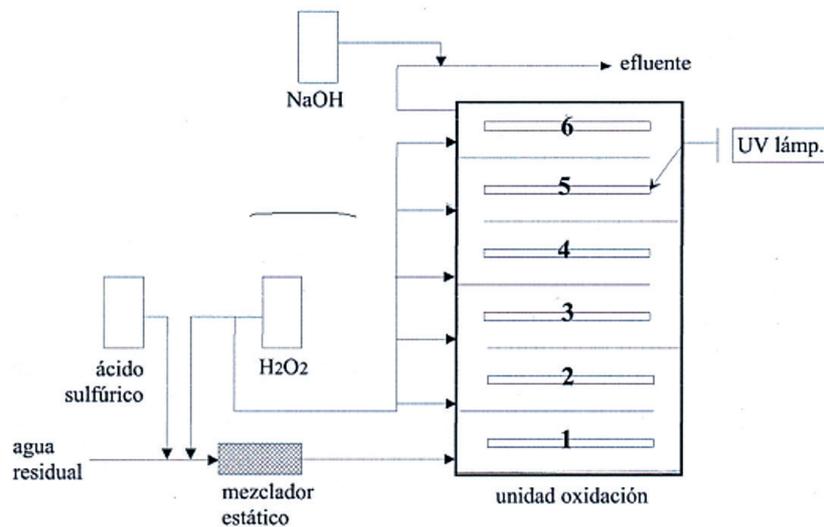
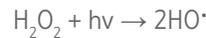
### Ventajas de las tecnologías fotoquímicas

- Evitan el uso de  $\text{O}_3$  o reducen su proporción, con la consiguiente reducción de costos.
- Aumentan la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz.
- En algunos casos, es posible utilizar los procesos fotoquímicos de forma directa, sin emplear ningún reactivo químico, lo cual evita el uso de tanques grandes.
- Los costos de estas operaciones son menores ya que requieren un consumo de potencia inferior para generar OH.

### UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$

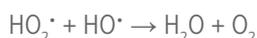
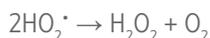
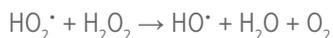
En el sistema UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  se añade peróxido de hidrógeno en presencia de luz ultravioleta para generar radicales hidroxilo  $\text{HO}^\bullet$ :

La fotólisis del peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) se realiza utilizando lámparas de vapor de mercurio de media o baja presión, generando dos radicales  $\text{OH}^\bullet$  por cada molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



Esquema 10. Configuración de un sistema UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  (adaptada de U.S. EPA 1998).

Si hay un exceso de peróxido y altas concentraciones de  $\text{HO}^\bullet$  tienen lugar reacciones competitivas que producen un efecto inhibitorio para la degradación. Los  $\text{HO}^\bullet$  son susceptibles de recombinarse o de reaccionar de acuerdo con el siguiente esquema:



En este proceso el peróxido de hidrógeno se aplica antes que la radiación ultravioleta, de forma que esta agua tratada con  $\text{H}_2\text{O}_2$  es irradiada.

El proceso de UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  se lleva a cabo en dos etapas de oxidación. En el primer paso, la luz UV cataliza la disociación del peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo a través de reacciones en cadena. Estos oxidantes reaccionan a continuación con los contaminantes del agua.

Generalmente se usan lámparas de 254 nm, pero como la absorción del  $\text{H}_2\text{O}_2$  es máxima a 220 nm, sería más conveniente el uso de lámparas de Xe/Hg, que emiten en el rango 210-240 nm.

La fotólisis del  $\text{H}_2\text{O}_2$  se realiza casi siempre utilizando lámparas de vapor de mercurio de baja o media presión. Cerca del 50% del consumo energético se pierde en forma de calor o de emisiones por debajo de 185 nm, que son absorbidas por la camisa de cuarzo.

La energía eléctrica consumida se utiliza para determinar la eficacia de la eliminación de contaminantes orgánicos en un sistema de UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . Se suele emplear una unidad de consumo eléctrico (conocida como EEO por sus iniciales en inglés de Electrical Energy per Order) y se define como el número de kilovatios-hora (kWh) de energía eléctrica necesaria para reducir la concentración de un contaminante en un orden de magnitud (90%) en un metro cúbico de agua contaminada. La EEO depende de la calidad del

agua y se mide a la dosis óptima de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Esto permite una comparación directa de la eficacia de la eliminación de diferentes compuestos orgánicos usando radiación UV. Los contaminantes con valores de EEO mayores son más difíciles y costosos de eliminar en comparación con aquellos que tienen EEO inferiores.

Los principales parámetros de diseño y operación de los sistemas de UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  son: la dosis de peróxido, el tipo de lámpara UV y la intensidad, el tiempo de contacto del reactor, y el sistema de control del pH y la temperatura.

Algunas sustancias presentes en el agua, tales como materia orgánica, alcalinidad, y nitritos juegan un papel importante en el proceso UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  porque consumen radicales y reducen la eficacia del sistema durante la oxidación de los contaminantes. La optimización de la dosis de peróxido también es crítica porque el exceso de peróxido puede actuar como un agente de barrido, lo que puede limitar la eficacia del sistema.

El radical hidroxilo generado en este proceso no es selectivo, por lo que oxida y elimina tanto compuestos orgánicos como inorgánicos. Algunas sustancias presentes en el agua, tales como materia orgánica, alcalinidad y nitritos, juegan un papel importante en el proceso UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  porque consumen radicales y reducen la eficacia del sistema durante la oxidación de los contaminantes. La optimización de la dosis de peróxido también es crítica porque el exceso de peróxido puede actuar como un agente de barrido, lo que podría limitar la eficacia del sistema.

El punto de aplicación más común para un sistema de UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  es en el último paso del proceso de tratamiento convencional, generalmente después de la filtración, ya que entonces habrá menor turbidez en el agua. Algunos de los principales problemas que pueden presentarse en los sistemas UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  son el ensuciamiento de la lámpara y su posterior limpieza, así como la rotura y el envejecimiento de esta.

## UV/Ozono

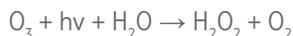
Existe un número de microcontaminantes orgánicos que no se pueden eliminar mediante el tratamiento del agua potable convencional solo. Los oxidantes químicos tales como el ozono ( $O_3$ ) son capaces de oxidar una amplia gama de estas sustancias; sin embargo, ni siquiera estas tecnologías son eficaces en la eliminación de contaminantes emergentes. Los procesos de oxidación avanzada, tales como  $O_3/H_2O_2$ ,  $UV/H_2O_2$  y  $UV/O_3$ , se pueden utilizar para eliminar los contaminantes orgánicos persistentes en el tratamiento de agua potable. Algunos de estos contaminantes incluyen pesticidas, aditivos para gasolina, compuestos de sabor y olor, y compuestos farmacéuticos.

En el proceso de  $UV/O_3$ , el ozono se aplica antes que las radiaciones UV, de manera que la UV irradia el agua con ozono disuelto.

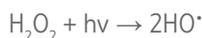
En el proceso  $UV/O_3$ , el ozono disuelto absorbe la luz UV. En la reacción de fotólisis el ozono reacciona con la luz UV formando radicales hidroxilo ( $OH^\bullet$ ), que son oxidantes muy fuertes. Esta reacción fotolítica es eficaz en la reducción de la materia orgánica disuelta (medida como TOC). La eliminación de TOC por la luz UV u ozono por sí sola es insignificante, mientras que la eliminación es mayor mediante los procesos  $UV/O_3$ .

Se ha demostrado que este proceso es capaz de mineralizar hasta un 50% de la materia orgánica total y, por lo tanto, puede oxidar los precursores de subproductos de la desinfección. También se puede utilizar para oxidar muchos compuestos persistentes que son difíciles de eliminar, tales como plaguicidas y otros compuestos refractarios orgánicos.

La irradiación del ozono en agua produce  $H_2O_2$  en forma cuantitativa:



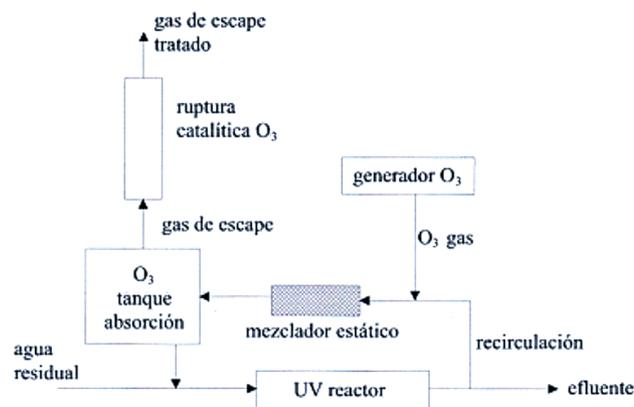
El peróxido de hidrógeno así generado se fotoliza a su vez generando radicales  $HO^\bullet$ :



y reacciona con el exceso de ozono, generando también radicales:



Por lo tanto, este método podría considerarse en principio solo una forma más costosa de generar  $H_2O_2$  y luego  $HO^\bullet$ . En realidad, se trata de una combinación de  $UV/H_2O_2$  y de  $O_3/H_2O_2$ , pero con la ventaja de que el ozono posee una absorptividad molar mayor que el  $H_2O_2$  ( $\epsilon_{254} = 3300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y puede usarse, por consiguiente, para tratar aguas con una elevada posibilidad de absorción de UV. La eficiencia es superior a la de  $O_3$  o UV directa, y el reactor no necesita ser de cuarzo, pues se puede irradiar con luz UV-B (280-330 nm).

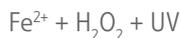


Esquema 11. Configuración de un sistema  $UV/O_3$  de WEDECO para agua residual contaminada con COV clorados (adaptada de U.S. EPA 1998).

El método se ha aplicado a la potabilización de aguas, en el tratamiento de aguas residuales altamente contaminadas, en desinfección, en decoloración de aguas de la industria del papel y en la degradación de hidrocarburos alifáticos clorados.

El uso de ozono, como ya se ha comentado, implica siempre unos altos costos de capital y equipamiento adicional para la destrucción del ozono remanente.

## Foto-Fenton



La generación de radicales mediante radiación UV combinada con agentes oxidantes como el peróxido de hidrógeno, el ozono o el reactivo Fenton es más intensa que la de estas fuentes (UV y oxidantes) por sí solas.

En el caso de la técnica de foto-Fenton, el peróxido de hidrógeno se emplea muy rápidamente en tres reacciones, llamadas: acción Fenton directa, fotorreducción de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  y fotólisis de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Así, este proceso produce más radicales libres que el proceso Fenton convencional o que la fotólisis. Algunos informes sugieren que, en el caso de un rendimiento similar, el proceso Fenton puede preferirse a otras alternativas de oxidación avanzada dado el bajo consumo de energía, reducido consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , bajo coste de gestión de lodos, elevada flexibilidad y escasa necesidad de mantenimiento. Sin embargo, el reactivo Fenton requiere grandes cantidades de productos químicos ácidos y alcalinos para conseguir el pH ideal de 2,5.

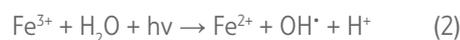
El proceso Fenton se basa en la combinación de peróxido de hidrógeno y  $\text{Fe}^{2+}$  (o  $\text{Fe}^{3+}$ ), que actúa como catalizador, para la formación de radicales  $\text{HO}^\cdot$ . Esta reacción tiene una variación, como el uso de radiación UV, originando lo que se conoce como proceso foto-Fenton, que en comparación con el método Fenton convencional puede tener una mayor eficiencia y velocidad de reacción en la degradación de contaminantes orgánicos. Este incremento en la velocidad de reacción se atribuye principalmente a la fotorreducción de los iones Fe.

Se trata de una reacción mucho más rápida que la de Fenton y que requiere radiaciones de hasta 410 nm; es decir, puede llegar a tener lugar con la intervención de la luz solar.

En la reacción de Fenton tradicional el  $\text{Fe}^{2+}$  actúa como catalizador en la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  dando lugar a la formación de radicales OH (reacción 1). En este proceso los iones  $\text{Fe}^{3+}$  se van acumulando a medida que los  $\text{Fe}^{2+}$  se consumen y la reacción finalmente se detiene. En el proceso foto-Fenton este problema se soluciona mediante la

regeneración fotoquímica de los iones  $\text{Fe}^{2+}$  reduciendo el ion férrico según la reacción (2).

La tecnología foto-Fenton se utiliza por lo general cuando se requiere una alta reducción de demanda química de oxígeno. En este proceso el reactivo de Fe(II) se oxida a Fe(III) descomponiendo el peróxido de hidrógeno para formar radicales hidroxilo (1). El empleo de la radiación UV-Vis incrementa el poder de oxidación, principalmente por la fotorreducción de Fe(III) a Fe(II), que produce más radicales hidroxilo (2) y de esta forma se establece un ciclo en el reactivo Fenton y se producen los radicales hidroxilo para la oxidación de compuestos orgánicos (3);



El método es eficiente pero tiene la desventaja de que debe agregarse  $\text{H}_2\text{O}_2$  continuamente y mantener condiciones ácidas. Los usos más frecuentes de esta tecnología han sido en el tratamiento de aguas industriales, suelos y lixiviados. Trata con éxito compuestos nitroaromáticos, fenoles policlorados y herbicidas.

El método basado en la reacción Fenton se puede llevar a cabo en fase homogénea, en donde los reactantes se encuentran en medio acuoso, o en fase heterogénea, en donde se emplea un catalizador sólido.

Se trata de una reacción mucho más rápida que la de Fenton y que requiere radiaciones de hasta 410 nm; es decir, puede llegar a tener lugar con la intervención de la luz solar.

La adición de los reactivos se lleva a cabo de la siguiente manera: el agua residual seguida del ácido o la base para ajustar el pH, el cual debe añadirse muy poco a poco para no alterar la temperatura interna. A continuación se agrega el reactivo Fenton, en la cantidad óptima necesaria para el proceso. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, y habiendo alcanzado el nivel de degradación oportuno, se pasa el agua residual a un tanque de neutralización para adicionar

una base y, de esta manera, precipitar el hidróxido de hierro. Este se hace coagular en un tanque de floculación mediante un agente coagulante. Una vez separadas estas dos fases ya se obtendrá un efluente tratado (Parag et al., 2004).

### Parámetros que influyen en el proceso foto-Fenton

#### Efecto del pH

La actividad catalítica máxima se da a un pH de 2,8 aproximadamente. Por encima de 4, la degradación disminuye y aparecen precipitados de hidróxido de hierro.

#### Influencia de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno

La concentración de peróxido de hidrógeno óptima depende de la naturaleza y concentración del compuesto a tratar y de la concentración de hierro.

#### Efecto de la cantidad de sal de hierro

La velocidad de degradación aumenta con la cantidad de hierro, pero a partir de una determinada concentración de hierro disminuye la eficiencia de la reacción.

### Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea como proceso englobado en los «procesos de oxidación avanzada» está basada en la

generación de especies reactivas del oxígeno (ROS), fuertemente reactivas y de ataque poco selectivo, que son capaces de mineralizar los contaminantes inorgánicos y orgánicos, incluso los más refractarios, y de desinfectar el agua.

La fotocatalisis se puede considerar como la aceleración de una fotorreacción mediante un catalizador o sustrato.

Cuando un semiconductor está en contacto con un electrolito que contiene un par redox, la transferencia de cargas ocurre a través de la interfase sólido/líquido (heterogénea), como consecuencia de la diferencia de potencial entre las dos fases.

Los procesos fotocatalíticos se basan en la irradiación de suspensiones de óxidos semiconductores, generalmente dióxido de titanio (Degussa p25 en forma de anatasa 99% y en forma de rutilo 1%), en presencia de las especies contaminantes que se quieren degradar. También se emplean otros como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pero el más investigado y utilizado es el  $\text{TiO}_2$ , fundamentalmente porque es un semiconductor con baja toxicidad, resistencia a la fotocorrosión, disponibilidad, efectividad y relativo bajo coste (Blanco et al., 2001).

El catalizador se activa por la incidencia de la radiación y genera en él estados electrónicos excitados que originan portadores de carga, como son los electrones, y huecos que al interactuar con el agua y el peróxido de hidrógeno adicionado producen especies altamente oxidantes como el radical ( $\text{OH}^\bullet$ ) capaz de reaccionar con una gran variedad de compuestos orgánicos, lo que lleva en último término a su completa mineralización. Además de los huecos, que son portadores de carga, también se encargan de oxidar la materia orgánica en contacto con la superficie del fotocatalizador.

*El poder reductor de los electrones fotogenerados en la irradiación del semiconductor posibilita que la fotocatalisis heterogénea sea capaz de eliminar los metales pesados en disolución, como mercurio o plomo, que son reducidos y depositados sobre el catalizador, de donde pueden ser recuperados posteriormente.*

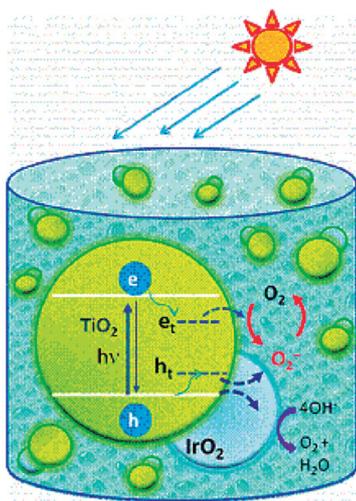


Figura 33. Esquema simplificado de fotocatalisis heterogénea.

Como se ha señalado, la fotocatalisis se refiere a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato. Si este es un semiconductor de banda ancha sensible a la luz —y sobre el cual tienen lugar simultáneamente fotorreacciones de oxidación y reducción en diferentes zonas de la región interfacial, que pueden ser entre líquido-sólido o gas-sólido—, a esta tecnología se la denomina fotocatalisis heterogénea.

En presencia de especies redox adsorbidas en la partícula del semiconductor y bajo iluminación, se producen simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del semiconductor; los huecos fotogenerados dan lugar a las reacciones de fotooxidación, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar a las reacciones de fotorreducción (véase figura 34).

La etapa inicial del proceso consiste en la generación de pares electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ) en las partículas o superficie del semiconductor, que reaccionan con agua y oxígeno y llevan a la producción de especies radicales.

Cuando un fotón con una energía  $h\nu$  que iguala o supera la energía del salto de banda del semiconductor ( $E_g$ ) incide sobre este, mueve un  $e^-$  de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generándose un  $h^+$  en la primera. De esta forma los electrones de la banda de valencia migran a la banda de conducción dejando su correspondiente hueco en la banda de valencia y generándose los denominados pares huecobelectrón ( $h^+be^-$ ).

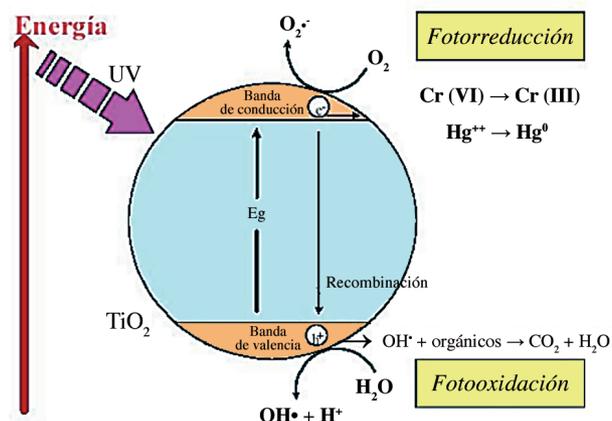


Figura 34. Esquema del proceso de fotocatalisis heterogénea.

La energía necesaria para excitar el dióxido de titanio es de 3,2 eV, como consecuencia, solo es capaz de absorber luz ultravioleta ( $\lambda$  385 nm). Los pares huecobelectrón pueden recombinarse o bien desplazarse a la superficie del catalizador.

Para que no se reproduzca la recombinación de los pares  $h^+be^-$  es importante que exista un oxidante que actúe como aceptor de electrones. Generalmente este cometido lo desempeña el  $O_2$ , produciéndose el ion superóxido ( $O_2^{\bullet -}$ ). Por otro lado las moléculas de agua son absorbidas en los huecos, generándose radicales hidroxilo.

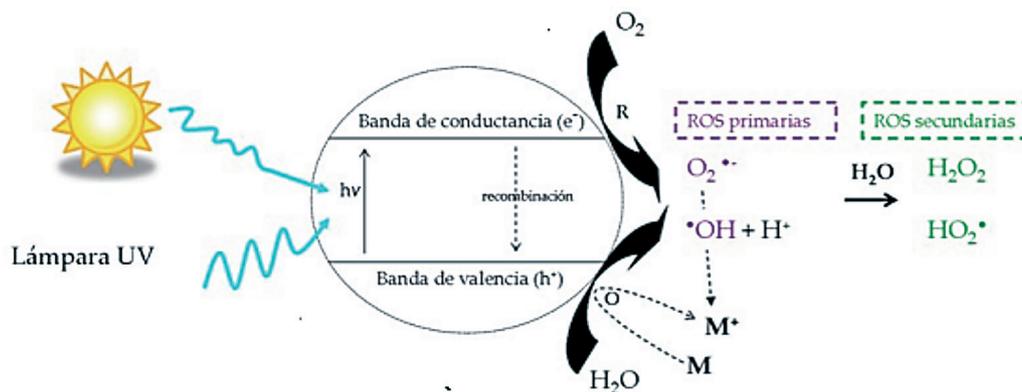


Figura 35. Mecanismo de activación fotoinducida del  $TiO_2$  con presencia de contaminante (M) (Fuente: Oppenländer, 2003).

También se puede producir la oxidación de una molécula M (por ejemplo, un contaminante orgánico) absorbida en los huecos mediante transferencia de electrones, tal y como se muestra en la Figura 35 (Ibarz, 2008; Martin et al., 1996).

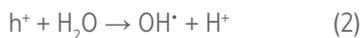
Los electrones que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor; asimismo se desplazan los huecos fotogenerados. La excitación puede ser directa o indirecta, según la absorción se produzca sobre el catalizador o sobre las moléculas de algún compuesto depositado en la superficie de este, siendo el primer caso el más general y de mayor aplicabilidad.

En este mecanismo los electrones ( $e^-$ ) reaccionan con el oxígeno y de esta manera producen aniones superóxidos ( $O_2^{\cdot-}$ ) y los huecos ( $h^+$ ) reaccionan con el agua produciendo radicales hidroxilos ( $OH^{\cdot}$ ) que se encargarán de degradar los compuestos orgánicos. Además, otras especies reactivas se generan a partir de estas reacciones, como peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) o ion hidrógeno ( $H^+$ )

La reacción del catalizador  $TiO_2$ , en medio acuoso, irradiado con una fuente de luz UV se expresa a continuación. La reacción (1) representa la superficie del material irradiado por una fuente de luz y la formación de los pares  $e^-/h^+$  sin cambio en el material, en las siguientes reacciones se representa la interacción de las especies formadas con las circundantes, para llegar a generar radicales.



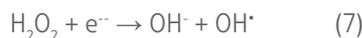
En la superficie del  $TiO_2$ , los huecos reaccionan tanto con  $H_2O$  absorbida (reacción 2) como con grupos  $OH^-$  (reacción 3) para formar radicales hidroxilo ( $HO^{\cdot}$ ).



Por su parte, los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido (reacción 4) y peróxido de hidrógeno (reacción 5).



Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrógeno generan más radicales hidroxilos mediante las siguientes reacciones:



### Ventajas de la fotocatalisis

Este proceso cuenta con una serie de ventajas que lo hacen muy interesante y prometedor, tales como:

Esta metodología puede utilizarse en combinación con cualquier otra.

- El catalizador es barato e inocuo, y permanece inalterado durante el proceso, por lo que puede reutilizarse.
- Es posible aplicar el sistema a concentraciones bajas.
- El sólido puede ser fijado en distintas matrices.
- Estabilidad química del  $TiO_2$  en medios acuosos y en un amplio rango de pH.
- Bajo costo del dióxido de titanio.
- Se logra la mineralización total de muchos contaminantes orgánicos.
- Eficiencia en el tratamiento de compuestos halogenados.
- Se pueden destruir prácticamente cualquier tipo de sustancia orgánica.

Entre los principales factores que afectan al proceso fotocatalítico destacan los siguientes:

- Intensidad de la luz.
- Cantidad y naturaleza del catalizador.
- Concentración del contaminante.
- Tipo de compuesto a degradar.

- Calidad del agua a tratar.
- pH, temperatura y concentración de la solución.
- Concentración y tipo del aceptor de electrones.
- Configuración del reactor.

El proceso general de la fotocatalisis heterogénea suele descomponerse en cinco pasos independientes:

- Transferencia de los reactivos de la fase del fluido a la superficie.
- Adsorción de al menos uno de los reactivos.
- Reacción en la fase adsorbida.
- Desorción de los productos.
- Remoción de los productos de la región interfacial.

Como control del proceso en cuanto a conocer si el contaminante ha sido mineralizado completamente, se puede seguir de forma directa midiendo el carbono orgánico total. También pueden controlarse, como seguimiento más indirecto, el pH y las concentraciones de algunos iones que estaban en la estructura química de los contaminantes, como pueden ser los cloruros, nitritos, nitratos, amonio y fosfatos.



# 11

## Determinación del cloro, dióxido de cloro, clorito y cloraminas en el agua potable

11.1. Método del DPD: Principio del método

11.2. Método del DPD: Reactivos utilizados

11.3. Determinación del cloro libre y combinado cuando no hay presencia de dióxido de cloro ni clorito

11.4. Determinación del cloro libre, cloraminas, dióxido de cloro y clorito

11.5. Observaciones

## 11. Determinación del cloro, dióxido de cloro, clorito y cloraminas en el agua potable

### 11.1. Método del DPD: Principio del método

Las distintas sustancias empleadas como oxidantes y desinfectantes en el tratamiento del agua y presentes como residuales en ella se pueden determinar operando en diferentes condiciones de pH, empleando yoduro potásico y usando los adecuados enmascarantes que nos permitan una oxidación selectiva del dietil-p-fenilendiamina (DPD) por parte de las distintas especies oxidantes que se pueden encontrar en el agua. Podemos diferenciar el cloro libre, el dióxido de cloro, el clorito y las cloraminas. El rango de concentración de 0 a 5 mg/l lo hace muy apropiado para su empleo en el agua potable.

Todos estos compuestos dan con el DPD una coloración rosa en su forma oxidada (el clorito y las cloraminas solo la dan en presencia de iones yoduro) que puede medirse colorimétricamente o valorarse a punto final incoloro con sulfato ferroso amónico o con sal de Oesper.

Las valoraciones se realizan a unos pH comprendidos entre 6,2 y 6,5; un pH superior haría que el oxígeno disuelto diese una coloración rosa y un pH inferior podría originar que parte de las cloraminas se valorasen como cloro.

El dióxido de cloro a ese pH pasa a clorito, consumiendo solo 1/5 de su capacidad de oxidación (la correspondiente a la reducción de  $\text{ClO}_2$  a ion clorito). Al acidificar la solución en presencia de ion yoduro, el clorito presente colorea la solución de DPD.

En las condiciones de la valoración, el cloro colorea instantáneamente la solución de DPD. Para diferenciarlo del dióxido de cloro es necesario suprimir el cloro libre, añadiendo glicina o ácido malónico, antes de que la muestra reaccione con el DPD, de manera que la glicina convierta instantáneamente el cloro libre en ácido cloroaminoacético, pero esto no afecta a la determinación del  $\text{ClO}_2$ . Si se adiciona tioacetamida después de la reacción del DPD y el  $\text{ClO}_2$  se eliminará el clorito inmediatamente y se previene el retroceso del punto final.

Las cloraminas necesitan para su determinación la presencia de iones yoduro en el medio para colorear la solución de DPD; la diferencia en la determinación del clorito es que para que este oxide el DPD el pH debe ser menor de 4.

### 11.2. Método del DPD: Reactivos utilizados

#### Solución indicadora de DPD

Disolver 1,5 g de DPD en unos 500 ml de agua destilada o desionizada, a la que se le han añadido 8 ml de ácido sulfúrico 1/5 y 25 ml de solución de EDTA al 0,8%, y enrasar a 1000 ml con agua destilada o desionizada en matraz aforado. Guardar en frasco de color topacio y conservar a temperatura ambiente. Desechar cuando tome un color rosáceo o al mes de su preparación.

#### Solución tampón de fosfato

Disolver 24 g de fosfato disódico anhidro y 46 g de fosfato monopotásico anhidro en unos 500 ml de agua destilada, añadir 100 ml de solución de EDTA al 8% y 20 mg de cloruro mercuríco y enrasar a 1000 ml.

**Solución de EDTA al 0,8%**

Pesar 8 g de etilendiamonio tetraacético sal disódica.

- Llevar a 1000 ml con agua destilada o desionizada.
- Guardar en frasco de color topacio.
- Conservar a temperatura ambiente no más de un año.

**Solución de EDTA al 4%**

- Disolver 20 g de la sal disódica EDTA en 500 ml de agua desionizada.
- Guardar en frasco de color topacio.
- Conservar a temperatura ambiente, como máximo un año.

**Solución madre de sal de Oesper 0,0282 N**

- Pesar 10,90 g de sulfato de ferroetilendiamina.
- Humedecerlos con 50 ml de solución de ácido sulfúrico al 50%.
- Añadir 250 ml de agua destilada o desionizada previamente hervida y a unos 50 °C de temperatura, hasta su disolución.
- Completar hasta 1000 ml con agua destilada o desionizada hervida y fría.
- Guardar en frasco de color topacio y etiquetar.
- Conservar en nevera no más de tres meses.
- Es necesario valorar la sal de Oesper cada vez que se prepare la solución madre.

**Solución de sal de Oesper 0,00282 N**

- Tomar 100 ml de la solución reserva de sal de Oesper anterior y llevar a 1000 ml con agua destilada o desionizada.
- Valorar esta solución cada dos semanas y en el momento de su preparación, según el proceso descrito posteriormente.
- Conservar en nevera, como máximo un mes.

- En las determinaciones de cloro y dióxido de cloro que posteriormente se indicarán, el volumen de solución de sal de Oesper 0,0028 N corresponde a los mg/l de Cl<sub>2</sub>.

**Solución de dicromato potásico 0,0125 N**

- Desecar en estufa a 120 °C, durante 24 horas, aproximadamente 1 g de dicromato potásico.
- Mantener en un desecador con gel de sílice durante 24 horas.
- Pesar una vez frío 0,613 g.
- Disolver en agua destilada o desionizada y enrasar a 1000 ml en matraz aforado.
- Guardar en frasco de color topacio.
- Conservar en nevera, no más de dos años.

**Valoración de la solución de sal de Oesper 0,00282 N**

En un matraz Erlenmeyer de 250 ml añadir:

- 25 ml de la solución sal de Oesper 0,00282 N.
- 5 ml de ácido ortofosfórico.
- 5 gotas de indicador de viraje.
- Valorar con la solución de dicromato potásico 0,0125 N hasta viraje del indicador de verde a violeta.

Calcular la normalidad y el factor de la sal de Oesper según las fórmulas siguientes:

$$N \text{ Sal de Oesper} = \frac{\begin{matrix} V \\ \text{(dicromato} \\ \text{gastado en ml)} \end{matrix} \times \begin{matrix} 0,0125 \\ \text{(normalidad} \\ \text{del dicromato)} \end{matrix}}{25}$$

(Volumen sal de Oesper en ml)

$$f = \frac{N \text{ hallada}}{0,00282}$$

El factor hallado debe estar comprendido entre 0,975 y 1,025. Desechar la solución y prepararla de nuevo en caso contrario.

**Yoduro potásico cristalizado**

Solución de glicina (10% en peso).

- Disolver 10 g de glicina ( $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ) en 100 ml de agua destilada o desionizada.
- Preparar cada mes.

**Solución de ácido sulfúrico al 50%**

- Caduca al año de su preparación.

**Solución de ácido sulfúrico al 5%**

- Diluir 100 ml de la solución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  al 50% anterior a 1000 ml. con agua desionizada.
- Caduca al mes de su preparación.

**Solución de bicarbonato sódico al 4%**

- Disolver 4 g de  $\text{CO}_3\text{HNa}$  en 100 ml con agua destilada o desionizada.

### 11.3. Determinación del cloro libre y combinado cuando no hay presencia de dióxido de cloro ni clorito

- En un matraz Erlenmeyer de 250 ml, añadir:
  - 5 ml de la solución tampón.
  - 5 ml de la solución indicadora de DPD.
  - 100 ml de la muestra problema.
- Agitar.
  - La ausencia de una coloración rojiza instantánea indica que no contiene cloro libre.
  - La aparición de una coloración rojiza instantánea confirma la presencia de cloro libre. En este caso, valorar gota a gota y agitando, con la solución de sal de Oesper, hasta decoloración. El volumen de

reactivo consumido se corresponde con los mg/l de  $\text{Cl}_2$  en forma de cloro libre.

- Para la determinación del cloro combinado, añadir a continuación una punta de espátula de yoduro potásico cristalizado.
- Disolver agitando y, tras esperar dos minutos, valorar otra vez con la misma solución de sal de Oesper hasta decoloración.
- Si en alguno de los dos puntos anteriores (determinación del cloro libre o combinado), al añadir la muestra se observa un color rojizo instantáneo que torna inmediatamente a incoloro (destrucción del DPD), o si en la valoración se consumen más de 5 ml de sal de Oesper, se deberá realizar una nueva valoración tras la dilución de la muestra a  $\frac{1}{4}$  (25 ml diluidos a 100 ml).
- El volumen de reactivo consumido se corresponde con los mg/l de  $\text{Cl}_2$  en forma de cloro combinado (cloraminas).
- El cloro total se corresponde con la suma de los mg/l de cloro libre y los mg/l de cloro combinado.

### 11.4. Determinación del cloro libre, cloraminas, dióxido de cloro y clorito

#### Determinación del dióxido de cloro

Tomar 100 ml de muestra en un matraz Erlenmeyer, añadir 5 ml de glicina, mezclar y esperar 2 minutos.

En otro matraz, poner 5 ml de solución tampón y 5 ml de DPD, añadiendo la solución anterior.

Valorar inmediatamente con sal de Oesper 0,0028 N hasta decoloración. Llamaremos A al volumen de valorante consumido.

**Determinación del cloro libre y 1/5 de dióxido de cloro**

Poner en un matraz Erlenmeyer 5 ml de solución tampón y 5 ml de solución de DPD, mezclar y añadir 100 ml del agua que se desea analizar. Valorar inmediatamente con solución de sulfato ferroso amónico hasta decoloración. Se denominará B al volumen de valorante consumido.

**Determinación de las cloraminas**

Al matraz Erlenmeyer utilizado en la valoración anterior, añadirle varios cristales de yoduro potásico y esperar dos minutos a que aparezca, nuevamente, el color rosa que nos indicará la presencia de cloraminas. Añadir de nuevo valorante hasta decoloración y anotar como C la cantidad de ml consumidos en las dos valoraciones.

**Determinación de todas las formas oxidantes, incluido el clorito**

Poner en un matraz Erlenmeyer 1 ml de ácido sulfúrico, varios cristales de yoduro potásico y 100 ml de la muestra; mezclar y esperar 2 minutos.

Poner en un segundo matraz 5 ml de la solución tampón, 5 ml de la solución de DPD y 5 ml de la solución de bicarbonato. Verter en este segundo matraz el contenido del primero, mezclar y después valorar con solución de sulfato ferroso amoniacal hasta decoloración. Se denominará D a la cantidad de ml consumidos en esta valoración.

**Cálculo:****Expresión del dióxido de cloro**

$5A =$  contenido de dióxido de cloro, expresado en mg/l de cloro.

$5A \times 0,38 =$  mg/l de dióxido de cloro.

**Expresión de cloro libre**

$B - A =$  mg/l de cloro libre.

**Expresión del cloro combinado (cloraminas)**

$C - B =$  contenido de cloraminas expresado en mg/l de cloro.

**Expresión del clorito**

$D - C - 4A =$  contenido de clorito sódico expresado en mg/l de cloro.

$(D - C - 4A) \times 0,64 =$  mg/l de clorito sódico.

**11.5. Observaciones**

En las muestras cuyas formas oxidantes consuman más de 4 ml de valorante, se tomará un volumen menor y se diluirá a 100 ml con agua destilada. Por ello conviene utilizar una bureta de 0-5 ml para adicionar el agente valorante.

Las valoraciones se han de efectuar tan rápidamente como sea posible, excepto cuando se indican tiempos de espera.

Las formas oxidadas de manganeso pueden interferir si no han sido retenidas después de la oxidación con dióxido de cloro. Para corregirlo, poner 5 ml de solución tampón y 0,5 ml de una disolución al 0,5% de arsenito sódico en un matraz Erlenmeyer, al que se añadirán 100 ml de muestra. Agregar a continuación 5 ml de solución de DPD y valorar con sal de Oesper hasta decoloración. Restar la cantidad de ml consumidos a las valoraciones anteriores.



**Biblioteca  
virtual**

Esta versión forma parte de la Biblioteca Virtual de la **Comunidad de Madrid** y las condiciones de su distribución y difusión se encuentran amparadas por el marco legal de la misma.



[www.madrid.org/publicamadrid](http://www.madrid.org/publicamadrid)

**Canal**   
**de Isabel II**





Canal  
de Isabel II

Santa Engracia, 125  
28003 Madrid

[www.canaldeisabelsegunda.es](http://www.canaldeisabelsegunda.es)