



Reducción de trihalometanos en agua potable mediante preoxidación con dióxido de cloro

1. Introducción.

Las Estaciones de Tratamiento El Realón (Picassent) y La Presa (Manises), gestionadas por EMIVASA (Empresa Mixta Valenciana de Aguas), suministran agua potable a la ciudad de Valencia y área metropolitana. El objeto de las experiencias es utilizar dióxido de cloro como oxidante en cabecera con el fin de minimizar la formación de trihalometanos tanto a salida de planta como en la red de distribución.

La desinfección con cloro de los suministros de agua pública es reconocida como uno de los mayores logros en el campo de salud pública del siglo XX, eliminando virtualmente enfermedades abundantes tales como cólera, tifoidea y disentería. Sin embargo se expresa constantemente una preocupación sobre los efectos potencialmente adversos de los subproductos de la desinfección, es decir trihalometanos (THMs), ácidos haloacéticos (HAAs), etc., que están presentes en el agua. Dentro de estos, los trihalometanos son el grupo de subproductos de la cloración generados en mayor cantidad. En este sentido se ha podido comprobar que los trihalometanos tienen propiedades cancerígenas, por lo que el Real Decreto 140/2003 de 7 de Febrero por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua para consumo humano fijó los límites siguientes para la concentración de THM:

- Del 01/01/2004 al 31/12/2008 150 µg/l
- A partir del 01/01/2009 100 µg/l.

Esta nueva regulación de la legislación hace necesaria una revisión de los tratamientos químicos que se aplican en el proceso de potabilización de agua

2. Formación de Trihalometanos (THM).

La formación de THM se debe a que el cloro no siempre actúa como oxidante, sino que en ocasiones, como ocurre con el amonio y con las sustancias precursoras de THM, participa en reacciones de sustitución o de adición. Los trihalometanos incluyen al cloroformo (CHCl_3), diclorobromometano (CHBrCl_2), dibromoclorometano (CHBr_2Cl), y bromoformo (CHBr_3).

Hay una serie de factores que ayudan a aumentar la formación de estos tipos de compuestos contaminantes que se definen a continuación:

- Temperatura: Manteniendo el pH y la dosis de cloro, al aumentar la temperatura mayor es la posibilidad de formación de trihalometanos. Esto se debe a que la cinética de la reacción de formación de THM es favorecida por la temperatura
- Efecto del pH: La formación de trihalometanos es mayor al aumentar el valor del pH del agua.

• Cloro residual: La concentración de cloroformo aumenta en forma directa con el residual del cloro, hasta alcanzar un valor máximo de nominado potencial de trihalometanos PTHM.

• Precursores orgánicos o sustancias húmicas: Cuando en el agua existe gran cantidad de derivados del humus mayor será la posibilidad de formación de trihalometanos. Las fases de formación de los THM sugieren que las moléculas de ácidos húmicos presentan dos posiciones precursoras diferentes, unas muy reactivas responsables de la aparición de THM en las primeras horas tras la cloración y otras débilmente reactivas que originan un aumento lento durante un plazo de días.

• Concentración de bromuros (Br^-) en agua: La concentración de ión bromuro en las aguas naturales es muy inferior a la de cloruros aunque está relacionado con esta. Existen diversas relaciones empíricas bromuros / cloruros, siendo una de las más conocidas la de 1 ppm de bromuros por cada 300 ppm de cloruros. Resulta sorprendente el alto porcentaje de trihalometanos bromados de un agua si se tiene en cuenta que la concentración de bromuro es muy inferior a la de cloruros. Es un hecho que en un agua, a igualdad de pH, temperatura, concentración de sustancias precursoras y dosis aplicada de cloro, la cifra global de THM es mayor cuanto mayor es la concentración de bromuros, si bien con el cloroformo en particular ocurre lo contrario.

3. Propiedades del dióxido de cloro (ClO₂)

Al contrario de lo que ocurre con el cloro, el ClO₂ no da reacciones de adición o sustitución y en consecuencia oxida a las sustancias aromáticas y a las precursoras sin formar THM. Por la misma razón no reacciona con el amonio y no forma cloraminas. Sin embargo, puesto que posee un alto potencial de oxidación reacciona con la materia orgánica.

A su vez, es eficaz con los virus bacterias y quistes protozoarios habitualmente encontrados en aguas brutas. En este aspecto, un efecto importante es su propiedad biocida contra el *Cryptosporidium*, resistente al cloro. La siguiente tabla muestra la efectividad de los desinfectantes sobre los microorganismos problemáticos, siendo el ozono el desinfectante más potente y en segundo lugar el dióxido de cloro.

La comparación de la eficacia biocida y la estabilidad de los cuatro desinfectantes más comúnmente utilizados en potabilización de agua queda reflejada en la tabla siguiente:

En resumen, entre las ventajas del dióxido de cloro frente al cloro, están las siguientes:

- Destruye a las sustancias precursoras de trihalometanos sin formar trihalometanos. En consecuencia una aplicación de cloro en cola del tratamiento tampoco formará THM ya que en ese momento el agua no tendrá precursores por haber sido oxidados en cabecera por el dióxido de cloro.
- Mayor capacidad germicida que el cloro.
- No forma cloraminas.
- Mayor control de olores y sabores. No forma cloro-fenoles, y si existen o se generan en la cloración, normalmente el dióxido, los transforma en productos inócuos.
- Elimina las algas, y actúa sobre los productos de descomposición responsables de la mayor parte de los sabores. Actúa sobre las especies: *Scenedesmus*, *Volvox*, *Synedra*, *Sphaerotilus natans*, *Anabaena*, *Asterionella*, *Synura* y *Vorticella*.
- Precipita el manganeso y el hierro.
- Presenta un elevado tiempo de permanencia en la red de agua tratada.
- El poder de desinfección del dióxido de cloro es sensiblemente mayor que el del cloro. Además el dióxido de cloro mantiene este poder en el intervalo de pH de 7 a 10, aspecto que en el cloro se pierde progresivamente con el incremento de pH.

Por todas estas razones los técnicos de EMIVASA consideraron oportuno llevar a cabo una prueba, a escala industrial, con dióxido de cloro.

	Cloro (pH 6-7)	Cloramina (pH 6-7)	Dióxido de cloro (pH 6-7)	Ozono (pH 6-7)
Giardia 0,5 log de inactivación pH 6-7	6-47	365	4,3	0,3
Cryptosporidium pH 7	7.200 1 log inactivación	7.200 2 log inactivación	78 1 log inactivación	5-10 2 log inactivación

Tabla 1: Efectividad de los desinfectantes frente a la *Giardia* y *Cryptosporidium*. Fuente: R.A.Deiniger, A.Ancheta, A.Ziegler. University of Michigan.

DESINFECTANTE	EFICACIA BIOCIDA	ESTABILIDAD	EFFECTO DEL pH EN LA EFICACIA (rango de pH 6-9)
Ozono	1	4	Poca influencia
Dióxido de cloro	2	2	Un aumento de pH es beneficioso
Cloro libre	3	3	Un aumento de pH es perjudicial
Cloraminas	4	1	Poca influencia

*1= El mejor. 4= El peor.

Tabla 2: Propiedades de los desinfectantes más comúnmente utilizados. Fuente: J.C. Hoff and E.E. Geldreich. Comparison of the biocidal efficiency of alternative disinfectants.

4. Obtención y manipulación del (ClO₂).

La obtención del dióxido de cloro se ha realizado vía cloro, mediante reacción de agua clorada con clorito sódico, y posterior dilución para inyección en línea.

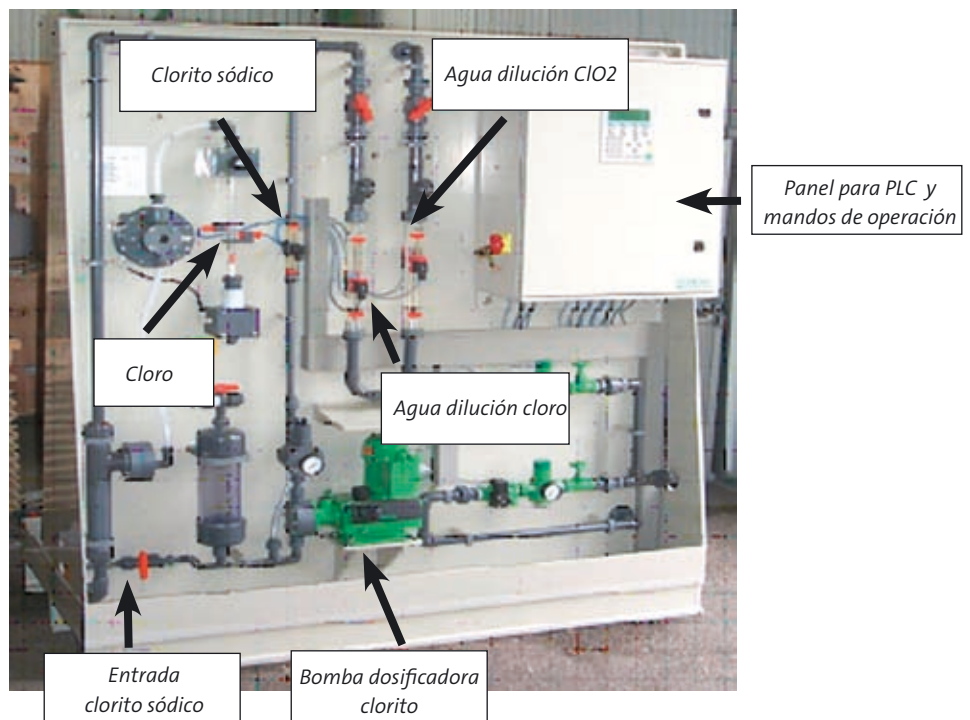
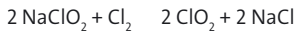


Foto 1: Equipo de preparación de dióxido de cloro Grundfos-Alldos Oxiperm C166-050 A.

5. Equipo de preparación de dióxido de cloro

El principio de funcionamiento equipo, empleando cloro gas y una solución de clorito sódico al 25% en peso, esta basado en la siguiente reacción:



6. Controles y análisis durante las pruebas.

• Trihalometanos totales: Durante las pruebas se realizaron análisis de trihalometanos en agua decantada y filtrada. En la ETAP La Presa estos análisis se realizaron tanto en la línea de tratamiento con dióxido de cloro como en la línea de tratamiento convencional (cloración en cabecera), con el fin de comparar resultados.

• Dióxido de cloro residual: Por otra parte se realizó un seguimiento a través de la línea de tratamiento, del dióxido de cloro residual, medido por método colorimétrico con DPD en presencia de glicina, que elimina la posible presencia de cloro libre.

• Concentración de dióxido de cloro en salida que disolución: Se determinó la concentración de dióxido de cloro a la salida del tanque de disolución, por valoración yodométrica con el fin de verificar que la concentración calculada según estequiometría y volúmenes era realmente de 3000 mg/l (0,3%), obteniéndose resultados satisfactorios.

7. ETAP LA PRESA

7.1. Planteamiento de las pruebas. Esquema de tratamiento.

La Planta Potabilizadora de La Presa dispone de 3 líneas de tratamiento denominadas Baja, Alta I y Alta II.

Las pruebas se han realizado en la línea de tratamiento Alta I y se dividen en 2 etapas, en cada una de las cuales se ensaya con diferentes puntos de dosificación del cloro, una vez dosificado el dióxido de cloro en cabecera. Los resultados se comparan con los obtenidos en la línea de tratamiento Baja, análoga en cuanto a instalaciones, pero con cloro como desinfectante en entrada.

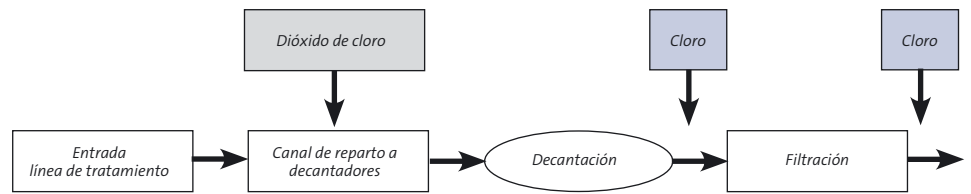
7.2. Resultados obtenidos.

1ª ETAPA: Dosificación de dióxido de cloro en entrada y cloración después de la decantación.

Q tratamiento=1m³/s.

Dosificación dióxido de cloro = 0,8 ppm.

Procedencia agua entrada = Río Turia.



Esquema 2: Dosificación de dióxido de cloro en entrada y cloración después de la decantación. ETAP La Presa.

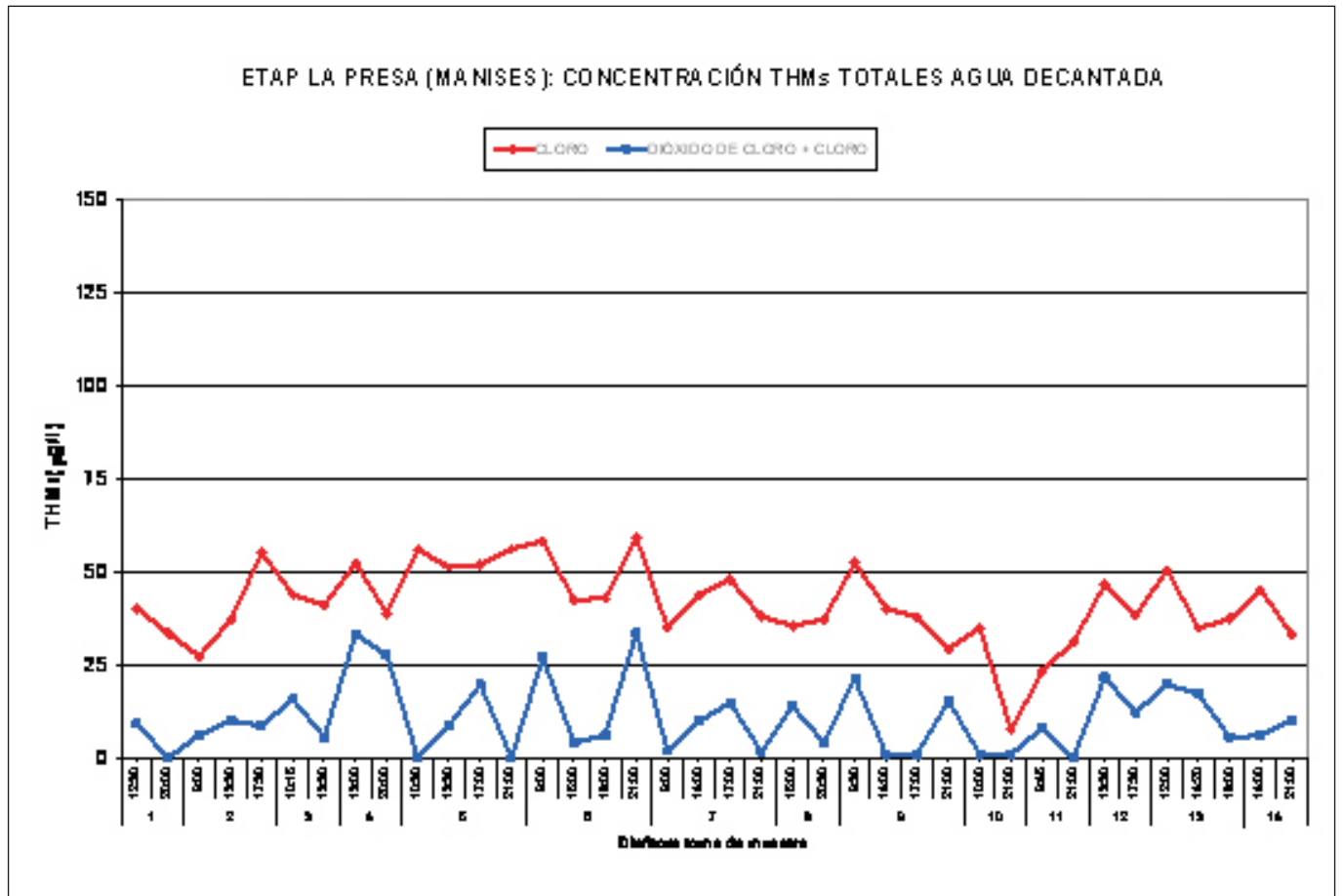


Gráfico 3: Concentración THMs totales en el agua decantada ETAP La Presa.

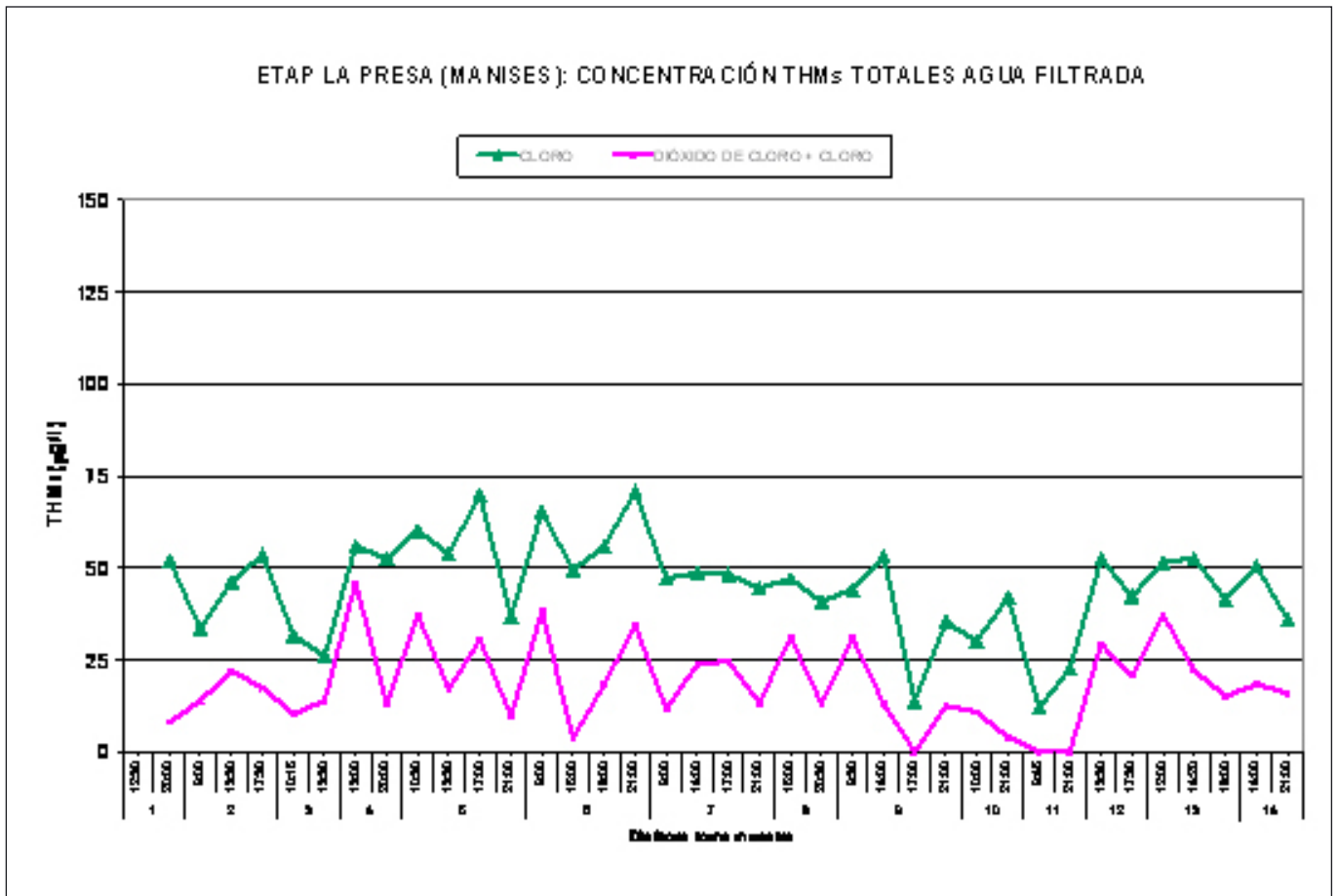
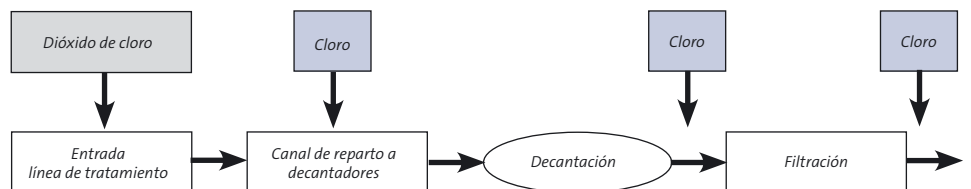


Gráfico 4: Concentración THMs totales agua filtrada ETAP La Presa.

2ª ETAPA:

Dosificación de dióxido de cloro en entrada y cloración unos minutos después, en la entrada a los decantadores (aproximadamente 10 minutos).
 Q tratamiento= 1 m³/s.
 Dosificación dióxido de cloro = 0,8 ppm.
 Procedencia agua entrada = Río Turia.



Esquema 3: Dosificación de dióxido de cloro en entrada y cloración antes de la decantación en ETAP La Presa.

En la siguiente tabla, aparecen los porcentajes de eliminación de trihalometanos totales, respecto al tratamiento convencional con cloro como desinfectante único.

Se puede observar, que los mayores rendimientos corresponden al tratamiento en cabecera con DIÓXIDO DE CLORO y CLORACIÓN después de la decantación, debido al incremento de tiempo de contacto del agua con el dióxido de cloro, que hace que aumente el rendimiento de oxidación, quedando así menor cantidad de sustancias precursoras de THM cuando se introduce el cloro.

	% REDUCCIÓN THMs	
	Agua decantada	Agua filtrada
ClO₂ entrada + Cl₂ después de la decantación	72	59
ClO₂ entrada + Cl₂ antes de la decantación	45	34

Tabla 6: Porcentajes de reducción de THMs según punto de dosificación cloro. ETAP La Presa.

10. Conclusiones.

Con las pruebas realizadas se concluye que el uso del dióxido de cloro como preoxidante, supondría una reducción considerable de TRIHALOMETANOS a la salida de la ETAPs de La Presa y El Realón. Esto, por lo tanto, supondría una mejora en la calidad del agua suministrada, ya que los trihalometanos son sustancias clasificadas como cancerígenas y por lo tanto

no deseables. El uso del dióxido de cloro como oxidante en cabecera de planta, iría ligado a uso del cloro como desinfectante secundario, para asegurar una protección microbiana en la red de distribución.

Por otra parte teniendo en cuenta que como máximo el 70% del dióxido de cloro dosificado es transformado en clorito y que en las

pruebas realizadas se han dosificado aproximadamente 0,5 ppm de dióxido de cloro en la ETAP El Realón y 0,8 ppm en la ETAP La Presa, se obtendrían valores para la concentración de clorito a salida de planta, muy por debajo de los límites marcados por la USEPA (MCL: nivel máximo de contaminante de 1 mg/l) e incluso de los 0,7 mg/l de la OMS.