

Dióxido de cloro y su efecto en la formación de trihalometanos

(Revista Tecnología del Agua, Junio de 2000)

Aplicación práctica en la ETAP de Montfullà

Por: **C.de Ciurana Gay** - Jefe Laboratorio y Tratamiento
Laborator d'Aigües de Girona, Salt i Sarrià de Ter S.A.
ETAP Montfullà-17.162 Bescanó (Girona)
Tel/fax: 972-44-00-67 - email: cciurana@aiguesdegirsst.com
J.Om Tubau - Licenciado en Ciencias Químicas

Resumen

El dióxido de cloro presenta una alta reactividad con determinados compuestos orgánicos e inorgánicos. En la potabilización una de las características más valoradas del dióxido de cloro, es la oxidación de precursores de trihalometanos, que permite su disminución en las aguas de consumo. La generación del dióxido de cloro debe realizarse en el punto de dosificación. Tanto la generación como su control puede realizarse de forma sencilla. Desde hace ya algunos años en la ETAP de Montfullà se están realizando estudios con el fin de disminuir la concentración de trihalometanos. En este trabajo se expone la generación, el control de dosificación, y la reducción de trihalometanos obtenidos con la dosificación de dióxido de cloro a diferentes dosis.

Palabras clave:

Agua potable, Dióxido cloro, Permanganato potásico, Trihalometanos, ETAP, Rendimiento.

1. Introducción

La ETAP de Montfullà potabiliza agua procedente del sistema Sau-Susqueda-Pasteral.

La captación se realiza en el embalse Pasteral II y es transportada mediante dos tuberías, de diámetros 800 y 700mm y una longitud aproximada de 17km. Debido a la diferencia de cotas el agua se desplaza por gravedad.

Ya en la ETAP, entra en la cámara de mezcla, donde se le adiciona el coagulante, (policloruro de aluminio), un corrector de pH, (hidróxido cálcico o sódico) y, en ocasiones un oxidante (cloro, permanganato potásico, dióxido de cloro).

El agua pasa a continuación a los decantadores, dos de tipo pulsator y dos de tipo superpulsator, donde sedimenta el flóculo producido por la coagulación.

El cloro se dosifica en el canal que conduce el agua decantada a los filtros de arena, para obtener un cloro residual libre predeterminado o hasta obtener el punto de ruptura en los casos en que hay presencia de amoniaco.

Una vez filtrada se realiza la postcloración para asegurar un residual óptimo en la red de distribución.

La ETAP de Montfullá abastece con agua fluorada los municipios de Girona, Salt y Sarrià de Ter. Cuando es necesario, abastece también la Zona Costa Brava Centro con agua bombeada antes del tratamiento de fluoración (**Esquema 1**).

El 1996 se trasladó la precloración de la cámara de mezcla a los canales de agua decantada. Al mismo tiempo se cubrieron los decantadores con toldos.

El objetivo de ambos cambios era disminuir la concentración de trihalometanos en el agua tratada.

El traslado de la precloración evitó la formación de trihalometanos antes del tratamiento de floculación+sedimentación. En esta etapa es posible la eliminación de algunos precursores.

Este cambio provocó la cobertura de los decantadores, para evitar la radiación solar y por tanto, el crecimiento algal. Este crecimiento podría provocar la formación de nuevos precursores.

Para mejorar su eliminación, se añadió permanganato potásico como oxidante de la materia orgánica en la cámara de mezcla.

Más tarde se trasladó la dosificación a la captación del Pasteral II, para aumentar el tiempo de contacto.

Los resultados obtenidos han dado reducciones del 18-20% del total de trihalometanos.

Durante el período de Abril a Junio de 1999 y como consecuencia del bajo nivel del sistema de embalses de Sau-Susqueda (**gráfico 2**), se produjeron quejas de olor y sabor por parte de los consumidores de agua potable de los municipios de Girona, Salt y Sarrià de Ter.

Según los estudios realizados en el laboratorio de la ETAP y la bibliografía existente, quedaba comprobada la efectividad del dióxido de cloro en la oxidación de los compuestos orgánicos. Ello condujo a la sustitución del permanganato por el dióxido de cloro, por su poder oxidante superior frente a los precursores, fijando su punto de adición en la cámara de mezcla.

Aprovechando la dosificación del dióxido de cloro, se ha realizado un estudio sobre su relación con la formación de trihalometanos.

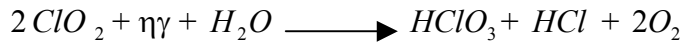
2. Característicos y reactividad del dióxido de cloro

El dióxido de cloro es muy soluble en agua. En medio neutro se disuelve prácticamente todo, sin sufrir hidrólisis mientras que en medio básico se produce la siguiente reacción de forma irreversible:



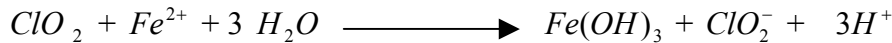
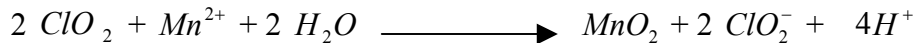
Esta reacción es total a un pH superior a 11.

En solución acuosa el dióxido de cloro absorbe la luz produciéndose su fotodescomposición:



La dosificación del dióxido de cloro aparece como alternativa a los tratamientos habituales por su:

- Gran poder de oxidación y desinfección: el poder de oxidación y bactericida es 2,5 veces mayor que el cloro.
- Control de olores y sabores
- Algucida: elimina las algas actuando incluso sobre los productos de descomposición.
- Eliminación de color: eliminación del color producido por la clorofila u otros pigmentos
- Precipitación de hierro y manganeso: oxida rápidamente los compuestos de manganeso y hierro dando lugar a la forma insoluble:



- Oxidación de compuestos orgánicos.
- No-producción de Trihalometanos.

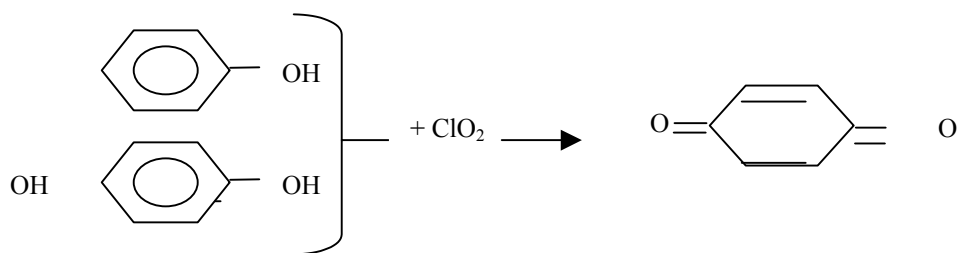
3. Oxidación de compuestos orgánicos

La reactividad del dióxido de cloro es casi nula para: compuestos insaturados, compuestos aromáticos estables, aldehídos, cetonas, quinonas, carboxilatos, amoníaco, aminas primarias, urea y la mayor parte de los aminoácidos. Sin embargo es muy reactivo con los compuestos fenólicos, aminas secundarias y terciarias no protonadas, y compuestos organosulfurados.

a) Compuestos fenólicos:

Los compuestos fenólicos reaccionan muy rápidamente con el dióxido de cloro.

- formándose quinonas y cloroquinonas.



- rompiendo el anillo aromático y formándose compuestos alifáticos.

b) Aminas secundarias y terciarias no protonadas:

El dióxido de cloro presenta una gran reactividad con las aminas terciarias, menos buena con las aminas secundarias y prácticamente nula con las aminas primarias.

Ejemplo:



Este mecanismo es general para las aminas terciarias y secundarias.

c) Compuestos organosulfurados:

Algunos compuestos sulfurados son oxidados. Este es el caso del parathion que a pH neutro es oxidado a paraoxon mas rápidamente que con el cloro

d) Heterociclos nitrogenados

En los heterociclos nitrogenados como por ejemplo atrazina y simazina, la reactividad del dióxido de cloro es prácticamente nula.

Atrazina

Simazina

En extractos de muestras procedentes de agua Potabilizada en Montfullà tratadas con dióxido de cloro, se ha comprobado que no hay reducción en la concentración de atrazina.

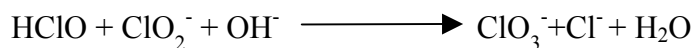
4. No generación de trihalometanos

La producción de THM's por la reacción de los ácidos fúlvicos con ClO_2 es baja. Al aplicar dióxido de cloro a una solución acuosa de ácidos fúlvicos, éstos se reducen en gran proporción y en consecuencia también se reduce la formación de trihalometanos.

Los precursores disminuyen por oxidación con el dióxido de cloro, que al reducirse, da lugar a la formación de cloritos.

La reducción del dióxido de cloro a clorito es incompleta debido a que el dióxido de cloro interacciona con algunas estructuras orgánicas produciendo ácido hipocloroso. El ácido hipocloroso puede formar algunos trihalometanos.

En las aguas naturales, la adición del dióxido de cloro conlleva a la disminución de la formación de trihalometanos y la producción de cloritos. Si en el tratamiento aplicamos una preoxidación con dióxido de cloro y desinfección final con cloro, parte de los cloritos formados por la reducción del dióxido de cloro serán oxidados a cloratos.



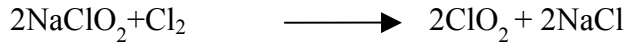
En presencia de la luz de día, el comportamiento del dióxido de cloro es un poco diferente. Los bromuros que no se oxidan en la oscuridad, se oxidan en presencia de luz. Ello explica la formación de compuestos organobromados por oxidación de ácidos húmicos en presencia de bromuros.

5. Producción y control del dióxido de cloro

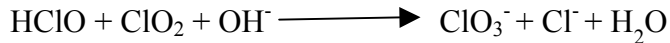
Debido a su inestabilidad debe generarse en el punto de dosificación. Para la obtención del dióxido de cloro hay dos métodos:

- 1) Vía agua clorada

Disolución de clorito sódico + agua clorada



Una reacción parásita a ésta es la producción lenta de clorato por la acción del ácido hipocloroso sobre el clorito:



La generación vía agua clorada es la más utilizada en tratamiento de aguas.

Si la concentración de cloro es insuficiente, la reacción es incompleta y se obtiene una mezcla de cloro, clorito y dióxido de cloro.

Si la concentración de cloro es excesiva se obtiene una mezcla de cloro y dióxido de cloro.

2) Vía Clorhídrico

Disolución de clorito sódico + ácido Clorhídrico

Debido a la disponibilidad de cloro, la opción escogida por Aigües de Girona, Salt i Sarria de Ter S.A. ha sido la del agua clorada altamente concentrada. El clorito sódico utilizado es de 300g/l.

Se ha construido un reactor con un tubo de PVC de 0,5 m de diámetro. y 1,8 m de altura, al que se le han soldado tapas en sus dos extremos. Por la parte inferior del reactor entra el agua clorada, y el clorito sódico entra por la parte superior a través de un tubo, con un sistema antiretorno, que llega al fondo. El agua clorada, altamente concentrada, es dosificada por un clorador y el clorito sódico con una bomba dosificadora. El reactor esta relleno con anillos rashing de PVC, que permite una mejor mezcla entre el clorito sódico y el agua dorada. De la parte superior del reactor sale el dióxido de cloro, estando su dosificación en función de la del clorito sódico. También en la parte superior hay un sistema de purga para los gases producidos en la generación.

La adición del dióxido de cloro al agua se realiza en la cámara de mezcla. **(esquema 3).**

En toda la instalación y en la manipulación se han seguido las normas de seguridad descritas para el clorito sódico y el cloro.

El Control de la generación se realiza por:

- a) Control de dosificación de clorito sódico en el reactor
- b) Control de dosificación del agua clorada
- c) Control del pH de la disolución de dióxido de cloro, que debe estar entre 2-3 ud pH para que el rendimiento de generación se sitúe entre el 95-100%.
- d) Control de subproductos (cloritos y cloratos) a distintas dosis de dióxido de cloro. **(Ver Tabla 1)**

6. Marco legal

En la legislación española, según La Lista de Aditivos y Coadyuvantes Tecnológicos para Tratamiento de Aguas Potables de Consumo Público, en el apartado de desinfección-oxidación, se permite una dosis máxima de uso de clorito sódico de 30 mg/l.

Según "Drinking Water Regulations and Health Advisories" de EPA 1999, la máxima concentración permitida de clorito en un Sistema público de aguas es de 1 mg/l, y de 0,8 mg/l para el dióxido de cloro, mientras que para los cloratos no existe ningún valor.

Ejemplos de la legislación de clorito sódico y dióxido de cloro. **(Ver Tabla 2).**

7. Experimental

Se han realizado análisis de trihalometanos: Triclorometano, Bromodichlorometano, Dibromoclorometano y Tribromometano, a diario en la salida de la Planta Potabilizadora.

a) Metodología analítica:

Los análisis de trihalometanos se han realizados por Espacio de Cabeza Estático.

20ml del agua a analizar se calientan a 80 °C durante 20 minutos. Se inyecta 1 ml de la fase vapor. En la fase vapor se encuentra los compuestos volátiles en equilibrio termodinámico con el agua muestra.

b) Condiciones Cromatograficas:

Cromatografo de Gases: Fisons 8360 con detector de captura electrónica (ECD. Columna: DB-624 J&W de 30m x 0.32mm i.d. y 1.8 mm de film.

Programación: 50 °C(5 min.) a 5 °C/min hasta 120 °C.

Gas Portador: Helio a 70 kpa.

Gas .Make up: Nitrogeno a 100 kpa

Tª Inyector: 225 °C

Tª Detector: 300 °C

Volumen Inyección: 1 ml.

8. Resultados

Desde el 3 de junio de 1999 se está dosificando dióxido de cloro al agua procedente del Pasteral II en la cámara de mezcla de la Potabilizadora de Monfullà. A diario se han realizado los análisis de Trihalometanos, expresándose en la tabla de resultados la media de estos, por periodos **(Tabla 3).**

9. Conclusiones:

- La dosis de 0,5 mg/l y 1 mg/l de dióxido de cloro, en las aguas procedentes del Pasteral II, realizan la misma reducción de total de trihalometanos que el permanganato potásico a 0,7 mg/l dosificados en la captación del Pasteral II. Esta es la dosificación máxima posible de permanganato para evitar la presencia de manganeso residual en el agua potabilizada. Esta reducción es de 18 %-20 %.
- Dosis de 1,5 mg/l de dióxido de cloro produce reducciones del 23% del total de trihalometanos.
- Con dosis de 2 mg/l de dióxido de cloro se produce una reducción del 48% del total de trihalometanos.
- La reducción obtenida con dosis de 1,5 mg/l de dióxido de cloro es equivalente a la dosificación conjunta de 0,5 mg/l de dióxido de cloro y 0,35 mg/l de permanganato potásico en la captación.
- El valor máximo de cloritos en aguas potables marcados por la EPA no se sobrepasa con la dosificación de 2 mg/l de dióxido de cloro.
- El control de generación de dióxido de cloro es sencillo.

10. Bibliografía

Jorma Kuivinen, Hakan Johnsson Determination of trihalometahanes and some chlorinated solvents in drinking water by headspace technique with capillary column gas-chromatography. Water Research .Vol.33 n° 5 pag.1201-1208, 1999.

J.Alzate, Empleo del Dióxido de cloro como oxidante para el tratamiento de aguas de embalse ricas en hierro y manganeso. Tecnología del Agua, noviembre de 1992.

H.M.Gomma, S. D. Faust, in Advances in Chemistry Series, R. F. Gould Ed., Vol III, American Chemical Society, Washington D.C., 1972.

D. H. Rosenblatt, in Desinfection Water and Wastewater, J. D. Johnson Ed., Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan, 1975,249.

Drinking Water Regulations and Health Advisories Table EPA's Office Water 19-mar- 1999.

Issues and Regulations chlorine dioxide 5-April- 1999-12-16.

National Primary Drinking Water Regulations Disinfectants and disinfection by products EPA.Federal Register: december 16, 1998/volume 63, number241 page 69389-69476.

H. Ben Amor, J. De Laat, M. Dore, Proc. 9th. European Symposium on Organic Micropollutants in the Aquatic Environment , Rome, Italy, 1987.