

Estudio sanitario del agua.

J. A. PÉREZ LÓPEZ y M. ESPIGARES GARCÍA

1995. Universidad de Granada

DESINFECCIÓN DEL AGUA.

C L O R A C I Ó N

La cloración es el procedimiento más extendido en la desinfección de aguas de consumo en razón a que el cloro reúne la mayoría de las propiedades del "desinfectante ideal". El principal objeto de la cloración es la destrucción de microorganismos gracias a la acción germicida del cloro, pero también tiene una gran importancia la oxidación de sustancias inorgánicas reducidas (hierro, manganeso, sulfuros, etc), la destrucción de compuestos que producen olor y sabor, eliminación de algas y microorganismos del légame, así como el efecto coadyuvante en la coagulación.

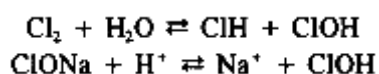
El cloro es un gas tóxico, de olor penetrante, más pesado que el aire y no combustible ni explosivo.

MECANISMO DE ACCIÓN DEL CLORO

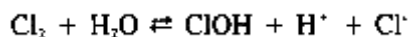
El poder desinfectante del cloro o sus compuestos radica en su capacidad de oxidación, que a su vez se mide por el potencial de oxidación reducción (redox), que puede considerarse como la capacidad del cloro para reaccionar con otras sustancias. (Tabla 13.2 del Capítulo 13). En general, puede decirse que las reacciones redox del cloro con las sustancias inorgánicas reductoras son muy rápidas, mientras que la oxidación de la materia orgánica suele ser más lenta, llegando en ocasiones a necesitar varias horas para que se produzca la oxidación total de algunos compuestos.

Aun hoy día no se conoce el mecanismo de la acción desinfectante del cloro, habiéndose propuesto varias teorías que tratan de explicarlo:

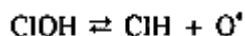
1. La hidrólisis del cloro molecular o la acidificación de un hipoclorito da lugar a la formación de ácido hipocloroso, que sería el agente desinfectante:



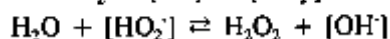
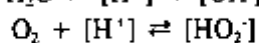
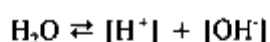
2. La acción germicida se debería a la aparición de cloro naciente en la formación del ácido hipocloroso:



3. La descomposición del ácido hipocloroso da lugar a la formación de oxígeno naciente, que sería el responsable de la acción oxidativa:



4. Algunos autores sostienen que se debe a la acción de radicales OH de corta vida que se originan en el proceso de formación y descomposición del ácido hipocloroso:



FACTORES QUE CONDICIONAN LA CLORACIÓN

En definitiva, cualquiera que sea el mecanismo íntimo de la desinfección por cloro, existen una serie de factores que la condicionan:

pH del agua

En la reacción de formación del ácido hipocloroso a partir del cloro molecular, el equilibrio se desplaza hacia la formación de ácido hipocloroso cuando el pH del agua es superior a 4. Sin embargo, cuanto mayor es el pH del agua, el ácido hipocloroso (ácido débil) tiende a ionizarse y el equilibrio de la reacción se desplaza hacia la formación de ión hipoclorito, cuya potencial redox es menor y la acción germicida mucho más lenta que la del ácido hipocloroso, aunque en determinadas circunstancias, como a pH 9 y en presencia de ClK a concentraciones de 0,05 a 0,1 M, se acelera la tasa de destrucción de algunos tipos de virus, como los poliovirus, llegando a ser de 10 a 20 veces más eficaz que el ácido hipocloroso (Fig. 14.1.)

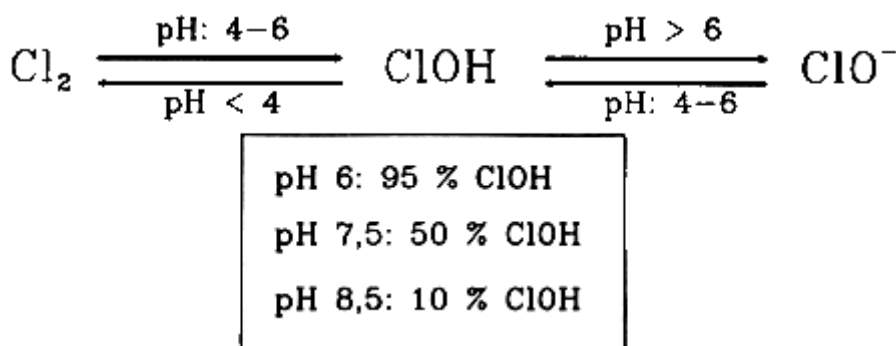


FIGURA 14.1. Disociación del cloro en función del pH.

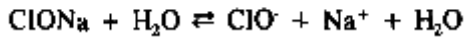
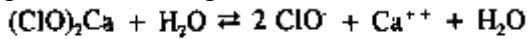
El contenido en cloro del agua en forma de cloro molecular, ácido hipocloroso e ión hipoclorito se denomina *cloro residual libre*.

Cuando el valor del pH es de 8,5, el 90 % del cloro se encuentra en la forma de ión hipoclorito, por lo que cuando las aguas son ligeramente alcalinas, para conseguir el efecto bactericida en el mismo período de tiempo es necesario aumentar drásticamente las cantidades de cloro añadidas al agua (Figuras 14.2 y 14.3).

Cuando se adiciona al agua cloro en forma de cloro gas, el valor inicial del pH del agua tiende a disminuir a la vez que se reduce la alcalinidad por neutralización:



Por el contrario, cuando se adiciona cloro en forma de hipoclorito sódico o cálcico, el pH inicial del agua tiende a aumentar:



No obstante, las fluctuaciones del pH normalmente quedan amortiguadas por las sales contenidas en el agua responsables de su dureza (carbonatos y bicarbonatos de calcio y magnesio), por lo que las variaciones suelen ser mínimas y por tanto despreciables en la práctica.

Temperatura

Cuanto mayor es la temperatura tanto mayor es la acción desinfectante del cloro, pero a su vez también es más inestable en el agua y se evapora con mayor rapidez. En la práctica, la cloración se realiza a la misma temperatura que el resto de los tratamientos y depende de la temperatura ambiente, por lo que no es un factor determinante y únicamente sería necesario ajustar las dosis en función del efecto esperado.

Tiempo de contacto

Es uno de los factores más importantes de la cloración. La oxidación total de la materia orgánica es lenta, por lo que cuando se encuentra en gran cantidad será necesario aumentar la dosis de cloro o bien efectuar una precloración antes de la filtración para aumentar el tiempo de contacto.

El tiempo mínimo de contacto debe ser de 30 minutos, pero en ocasiones es conveniente aumentarlo para lograr una correcta desinfección.

Características de los organismos

La gran diversidad de organismos que pueden estar presentes en el agua, hace que su resistencia a los desinfectantes en general, y al cloro en particular, sea asimismo muy variable. Por lo que respecta a la resistencia por alteraciones genéticas existe bastante controversia, pues mientras que algunos microorganismos parecen aumentar su resistencia tras ser sometidos a procesos con altas tasas de inactivación, otros la disminuyen. Hasta la fecha, no ha podido demostrarse una resistencia por alteraciones genéticas, tal y como ha ocurrido con las bacterias y los antibióticos, ya que de hecho los desinfectantes halogenados tienen un comportamiento similar al de los venenos citoplasmáticos, que afectan a muchas funciones vitales de los microorganismos.

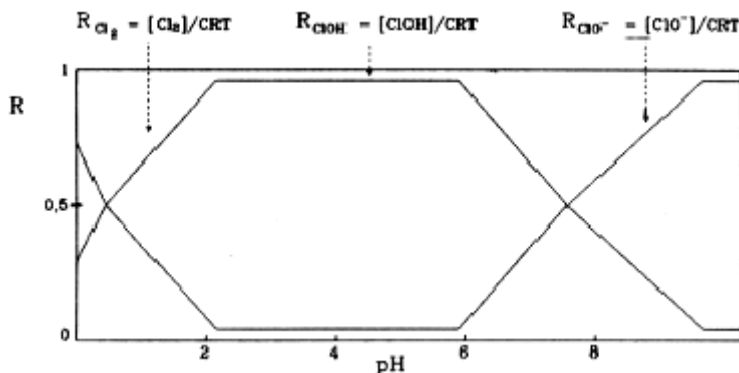


FIGURA 14.2. Disociación del cloro en función del pH.

En general, los microorganismos que son capaces de multiplicarse en el agua, son más resistentes a los desinfectantes que los desarrollados en laboratorio en medios de cultivo. Los que son capaces de crecer en el agua adoptan cinéticas de inactivación similares a las mostradas en las curvas A, C y D de la Fig. 13.4 del capítulo 13. Sin embargo, la mayoría de los microorganismos patógenos de transmisión hídrica, no son capaces de multiplicarse en el medio acuático, si bien los desarrollados en el tracto intestinal son más resistentes a los desinfectantes que los desarrollados en laboratorio.

Asociación de los microorganismos con partículas

Para que la desinfección sea efectiva, es necesario que exista contacto íntimo entre el desinfectante y el microorganismo. Con escasas excepciones, la principal fuente de microorganismos patógenos en el agua son las heces del hombre y animales, por lo que generalmente están asociados con materia particulada. Esta asociación se ve influenciada por múltiples factores, entre los cuales, el tamaño de los microorganismos quizás sea el más importante. Los virus, por su pequeño tamaño, pueden ser protegidos por partículas mucho más pequeñas de las necesarias para bacterias y protozoos, y además, las cargas superficiales que intervienen en los procesos de adsorción son más efectivas en los virus debido a que su relación superficie/masa es mucho mayor. Este concepto ha conducido a valorar aun más los procesos de eliminación de partículas.

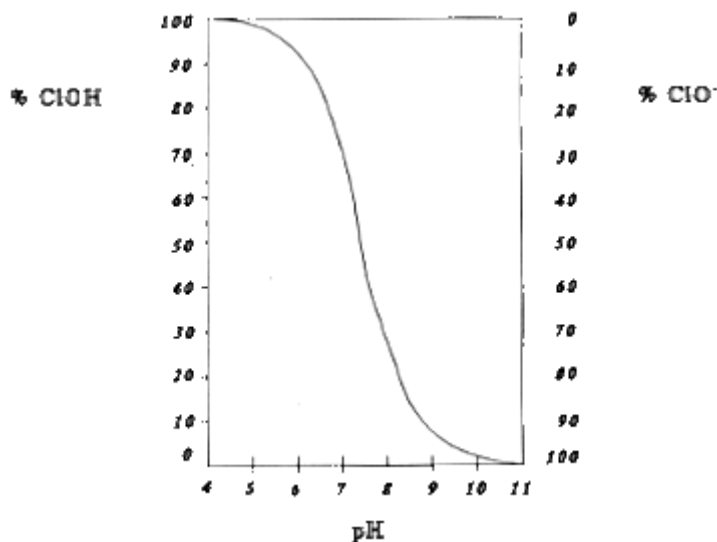


FIGURA 14.3. Especificación del cloro en función del pH.

En general, puede decirse que la eficacia de la desinfección viene determinada por la naturaleza de la asociación. Cuanto mayor es el tamaño de las partículas, mayor es el efecto de protección. Las bacterias y virus adsorbidos en la superficie de partículas del tipo de la arcilla o flóculos inorgánicos, apenas ven afectadas sus tasas de supervivencia a la desinfección, mientras que los virus asociados con restos celulares, heces o partículas sólidas de aguas residuales, alcanzan niveles importantes de protección. Las tasas de inactivación son inicialmente muy rápidas, pero la supervivencia de algunos microorganismos puede prolongarse durante mucho tiempo.

Otros factores

En la cloración pueden influir multitud de aspectos físico-químicos, entre los que conviene destacar:

Presencia de sustancias reducidas en el agua: al igual que para cualquier otro desinfectante químico, el proceso depende de la concentración de materia orgánica u otro tipo de sustancias reducidas, así como de la concentración del clorógeno utilizado.

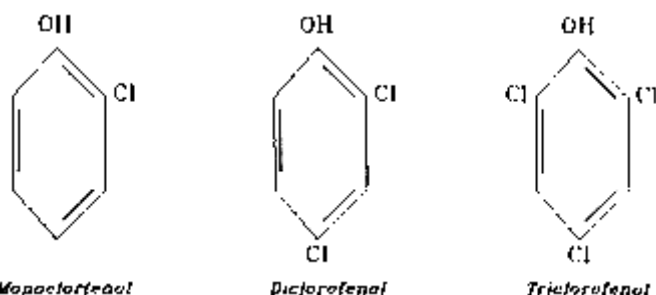


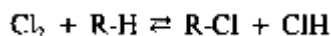
FIGURA. 14.4. Clorofenoles.

Presencia de fenoles: otro aspecto que merece consideración especial es la presencia de fenoles en el agua, cuya procedencia es fundamentalmente industrial y agrícola (Fig. 14.4). En función del pH de la solución, los compuestos fenólicos tienen un elevado coeficiente de partición con lípidos y compuestos hidrofóbicos y es bien conocida su capacidad para envenenar las membranas celulares. La cloración del agua con estas sustancias da lugar a la producción de clorofenoles, sustancias que comunican un sabor fuertemente medicamentoso al agua. Cuando esto ocurre, es conveniente la utilización del ozono o del dióxido de cloro para la desinfección.

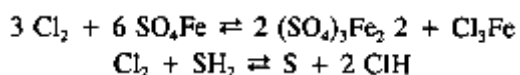
Fluctuaciones en la demanda de cloro del agua: la demanda de cloro del agua no siempre es constante, por lo que habrá que considerar las posibles fluctuaciones de ésta para ajustar en todo momento las dosis. Para ello, es necesario realizar periódicamente el cálculo de dicha demanda y desde luego siempre que se produzcan alteraciones que puedan modificarla (lluvias torrenciales, utilización de fuentes de captación alternativas, catástrofes, etc.).

REACCIONES DEL CLORO EN MEDIO ACUOSO

El efecto más importante que se persigue con la cloración es la oxidación de la materia orgánica del agua, que de forma muy esquemática podría representarse:



donde se aprecia que la materia orgánica se combina con el cloro y éste se reduce a la forma de cloruro. Asimismo, el cloro es capaz de oxidar muy rápidamente sustancias inorgánicas reductoras, tales como sales de hierro y manganeso y sulfuros:

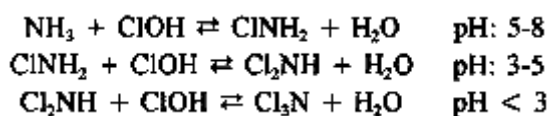


La combinación del cloro con la materia orgánica y con el amoníaco produce compuestos dorados que genéricamente se denominan *cloro residual combinado* y que tienen una gran importancia en la cloración. Los compuestos dorados más frecuentes son las cloraminas, bien sea por combinación del cloro con el amonio del agua o por que éste se adicione como coadyuvante de la cloración. Las cloraminas también tienen

capacidad oxidante, aunque con un potencial redox menor que el del ácido hipocloroso (Tabla 13.2 del Capítulo 13), por lo que su acción es más lenta, pero a cambio son más estables en el agua liberando el cloro a la forma de ácido hipocloroso de una forma gradual, en función del equilibrio de las reacciones de formación y descomposición de cloraminas. Por ello, la Lista positiva de aditivos y coadyuvantes tecnológicos contempla el empleo del amoníaco para la desinfección del agua en conjunción con el cloro.

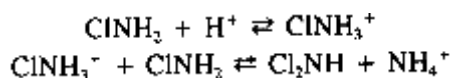
Formación de cloraminas

Con el amoníaco: el tipo de cloraminas producidas está condicionado por la relación cloro/nitrógeno, temperatura, pH y alcalinidad del agua.

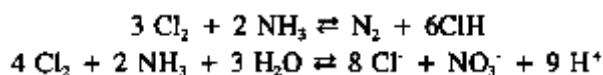


El pH óptimo para la formación de monocloraminas es de aproximadamente 8,4, y en general se forman por encima de pH 7.

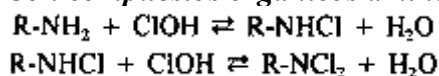
- Cuando el pH del agua es bajo pueden producirse otras reacciones de formación de cloraminas:



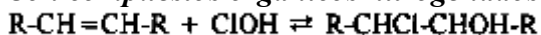
- Cuando el cloro está en mucha mayor proporción que el amoníaco, puede ocasionar su oxidación total y en tal caso puede dar lugar a la formación de otros compuestos distintos del cloro libre o combinado, tales como nitrógeno gaseoso y nitratos:



Con compuestos orgánicos aminados:



Con compuestos orgánicos nitrogenados:



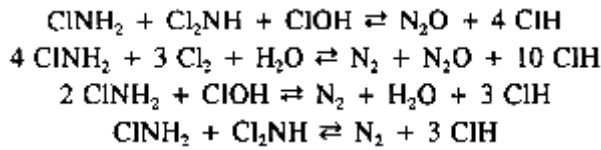
Hidrólisis de cloraminas

Serían las reacciones inversas a las expuestas en el apartado 1 anterior. El cloro en forma de cloraminas puede considerarse como una reserva de cloro que se libera lentamente en función del déficit de ClOH en la primera parte de las reacciones. Por tanto, conforme se va gastando el cloro en la oxidación de las sustancias reducidas del agua, éste se va liberando a partir de las cloraminas.

Destrucción de cloraminas

Cuando existe ácido hipocloroso en exceso se produce la oxidación total de las cloraminas y compuestos organoclorados que previamente se han formado en el agua. Los productos de reacción que se originan son nitrógeno molecular, óxido nitroso y

agua, mientras que el cloro, tanto el nuevamente añadido como el combinado se reduce a la forma de ión cloruro:



Modelo de oxidación de aminoácidos

Los compuestos intermedios y productos finales de la oxidación de la materia orgánica son muy complejos y dependen de los grupos funcionales de ésta. A modo de ejemplo comentaremos la oxidación por cloro de los *alfa*--aminoácidos.

La formación de compuestos mono y diclorados de los aminoácidos es muy rápida en presencia de cloro. Estos compuestos son inestables y evolucionan por descarboxilación hacia una imina intermediaria, que por hidrólisis da lugar al aldehído y nitrilo correspondientes (Fig. 14.5.). Cuando el pH está próximo a 7 y la razón molar $\text{Cl}_2/\text{aminoácido}$ es < 1 , solo se forma el aldehído. Para que se produzca el nitrilo debe formarse previamente el compuesto diclorado, que requiere pH ácido (3,5-5) y una razón molar $\text{Cl}_2/\text{aminoácido}$ elevada.

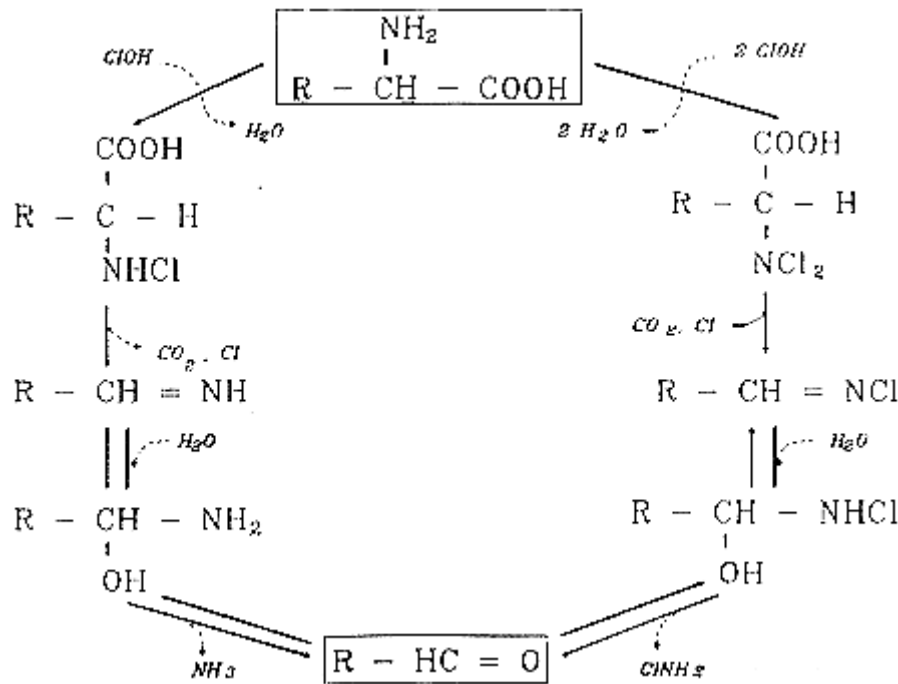


FIGURA 14.5. Oxidación de *alfa*--aminoácidos por el cloro.

CLOROMETRÍA

Desde un punto de vista práctico es muy importante la determinación de cloro en el agua, así como la diferenciación entre cloro residual libre y combinado. Los procedimientos más empleados son los que a continuación se exponen:

Electrodo específico

Es el método más adecuado para automatizar la detección del cloro residual libre del agua, lo que permite a su vez el ajuste automático de la dosificación en función de las fluctuaciones de la demanda de cloro.

Método del DPD o de Palin

El reactivo específico que se emplea con este método es el dietil-parafenileno-diamina (DPD), que con pH comprendido entre 6,2 y 6,5 y en presencia de cloro, da una coloración roja proporcional a la concentración de cloro, que puede valorarse volumétricamente con una solución de sulfato ferroso amoniacal al 0,1 % (1 ml de esta solución corresponde a 0.1 mg de cloro), o semicuantitativamente por comparación con una escala de color.

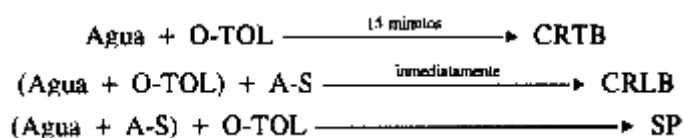
Se realizan dos valoraciones, en la primera de ellas se determina el cloro residual libre, mientras que en la segunda, tras la adición de ioduro potásico en exceso para liberar el cloro combinado, la valoración corresponde al cloro residual combinado en forma de libre.

Método de la ortotolidina

La ortotolidina reacciona con el cloro residual apareciendo una coloración amarilla proporcional a la concentración de cloro. Con la O-tolidina se producen tres tipos de reacciones:

- Reacción con el cloro residual libre (CRL), que es prácticamente instantánea, con el desarrollo completo de la coloración en menos de 15 segundos.
- Reacción lenta y tardía con el cloro residual combinado (CRC). Se necesitan del orden de 5 minutos a 22 °C para que se complete la reacción.
- Reacción con diversas sustancias no doradas, tales como nitritos o manganoso, que provoca una reacción positiva falsa.

Para poder diferenciar estos tres tipos de reacciones se recurre al arsenito sódico, sustancia que neutraliza el cloro presente en el agua, ya sea libre o combinado. Según el orden en que se adicionen los reactivos al agua tendremos:



O-TOL: ortotolidina

A-S: arsenito sódico

CRTB: cloro residual total bruto

CRLB: cloro residual libre bruto

SP: sustancias perturbadoras

Las cifras reales vendrían expresadas por:

$$\text{Cloro residual total (CRT)} = \text{CRTB} - \text{SP}$$

$$\text{Cloro residual libre (CRL)} = \text{CRLB} - \text{SP}$$

$$\text{Cloro residual combinado (CRC)} = \text{CRT} - \text{CRL}$$

En la práctica se suele hacer la reacción sin el arsenito sódico, ya que las aguas naturales no suelen contener sustancias perturbadoras. Caso de que existieran habría que emplearlo, o bien utilizar el método del DPD.

El método de la ortotolidina presenta inconvenientes en relación al del DPD, ya que es muy difícil realizar la lectura del CRL, pues en cuanto transcurren escasos segundos comienza a superponerse la coloración correspondiente al CRC sobre la del CRL, lo que hace muy complicada la interpretación y da lugar a que se cometan errores importantes en la medición.

MÉTODOS DE CLORACIÓN

En la práctica, pueden utilizarse diversas modalidades de cloración y debe elegirse la más adecuada en función de las características del agua problema.

Respecto al momento del tratamiento

Cloración previa: consiste en añadir el clorógeno a la entrada de la planta depuradora y teóricamente se denomina así cuando se realiza antes de la filtración. Presenta muchas ventajas y uno de los principales inconvenientes es que la demanda de cloro del agua es mayor antes de realizar otros tratamientos tales como coagulación-floculación, ablandamiento, filtración, etc.

La cloración previa favorece la coagulación y elimina gran cantidad de sustancias inorgánicas reductoras. Otra ventaja adicional, pero no menos importante, es la eliminación de algas en las instalaciones gracias al poder alguicida del cloro, así como la eliminación de microorganismos formadores de limo en los filtros de arena.

Cloración subsiguiente: cuando se añade el clorógeno después de la filtración o en los depósitos de almacenamiento. Requiere menores dosis de cloro que en el caso precedente, pero en la práctica sólo se utiliza para aguas muy poco contaminadas que no requieren otros tratamientos.

Respecto a la demanda de cloro

Cloración limitada: consiste en adicionar la dosis necesaria de clorógeno que permita conseguir concentraciones de cloro residual de 0,1 a 0,2 ppm después de 10 minutos de contacto, sin diferenciar entre cloro libre o combinado.

En este caso la dosis de cloro puede ser insuficiente para la oxidación total de las sustancias reducidas del agua, por lo que es un método incorrecto si es el único tratamiento de desinfección del agua.

Tratamiento con cloro y amoníaco: consiste en la adición de amoníaco junto con el cloro con el objeto de que se formen cloraminas en el agua, que como previamente se ha comentado tienen mayor estabilidad que el cloro residual libre, si bien su potencial redox, y por tanto su capacidad de desinfección, es menor, por lo que se ha de prolongar proporcionalmente el tiempo de contacto. Las cloraminas comunican menos sabor al agua que el cloro libre.

Supercloración sistemática: se denomina así cuando la dosis de clorógeno adicionada es muy superior a la demanda de cloro del agua, por lo que tras el tiempo de contacto que permita la oxidación de la materia reducida es necesario neutralizar el exceso de cloro. Generalmente se realiza la cloración previa y la neutralización del cloro sobrante subsiguiente. La desinfección es más rápida aunque el coste es mayor por el exceso de cloro y por la necesidad de dosificar el agente de cloración. Como neutralizantes pueden utilizarse los productos que figuran en la Tabla 14.1. Como más adelante se comentará, este método de cloración no es muy adecuado por los productos indeseables que pueden formarse en el agua.

TABLA 14.1. Aditivos autorizados para la decloración de aguas potables de consumo público.

Producto	Dosis máxima de empleo	Neutralización (ppm/ppm Cl ₂)	Alcalinidad consumida (ppm)
Anhidrido sulfuroso	20,0 mg/L	0,90	2,80
Bisulfito sódico	4,0 mg/L	1,46	1,38
Metabisulfito	3,5 mg/L	1,34	1,50

sódico

Sulfito sódico	7,0 mg/L	1,77	1,38
Sulfito cálcico	5,0 mg/L	1,69	-
Carbón activo	-	0,085	2,10

En el grifo del consumidor la concentración de SO_3^- no sobrepasar 5 mg/L.

Cloración al punto de ruptura: la cloración al punto crítico o punto de ruptura o desinfección con cloro sobrante, consiste en añadir el clorógeno a la dosis necesaria para oxidar todos los compuestos orgánicos e inorgánicos reducidos que contenga el agua, de tal manera que al final del proceso quede en el agua la cantidad deseada de cloro residual libre.

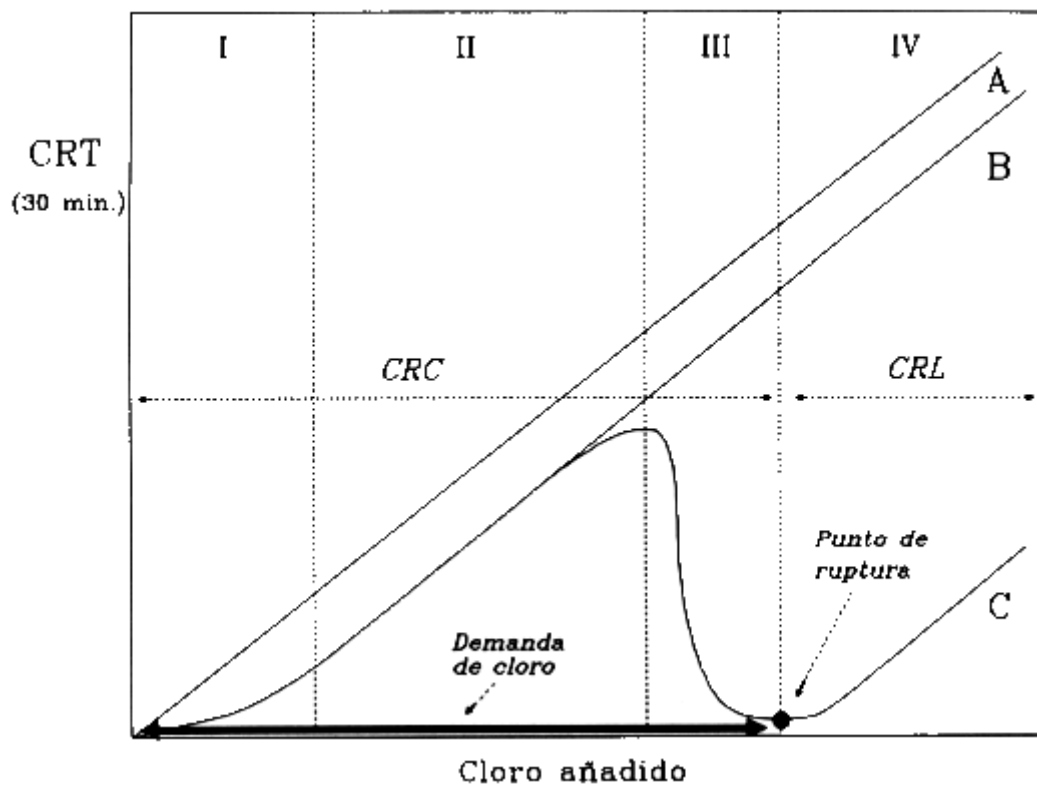


FIGURA 14.6. Cloración al punto de ruptura.

En la Fig. 14.6, podemos observar tres tipos de curvas, A, B y C.

La curva A, representa un agua químicamente pura con demanda de cloro cero, por lo que todo el cloro que se añade, representado en el eje de abscisas, puede medirse en forma de cloro residual libre.

La curva B, es la característica de un agua que contenga algunas sustancias inorgánicas reducidas fácilmente oxidables, tales como sales de hierro o manganeso. Puede observarse como tras una inflexión inicial, la curva adopta la misma morfología que la A, midiéndose siempre el cloro residual en su forma libre. La inflexión inicial se debe al "gasto" de cloro empleado en la oxidación de esa materia inorgánica. El cloro se reduce a la forma de cloruro, que como previamente se ha mencionado no es detectable por los reactivos que habitualmente se utilizan para la medición de cloro residual.

La curva C es la característica de las aguas naturales que suelen contener sustancias orgánicas e inorgánicas reducidas. En ella podemos observar 4 sectores bien diferenciados.

- El sector I es coincidente con el de la curva B y tiene la misma explicación, ya que existe un gasto inicial de cloro para la oxidación de las sustancias orgánicas e inorgánicas fácil y rápidamente oxidables por el cloro.
- El sector II, en el que el cloro se mide en forma de CRC, representa la fase inicial de la oxidación de la materia orgánica en la que el cloro se combina con ésta dando lugar a la formación de cloraminas y compuestos organoclorados. En esta fase la proporción cloro/nitrógeno es relativamente baja. Cuando la razón cloro/amonio está próxima a 5, el producto dominante son las monocloraminas.
- En el sector III, cuando la proporción cloro/nitrógeno aumenta se produce la oxidación completa de la materia orgánica con producción de nitrógeno gaseoso, óxido nitroso, dicloraminas, agua, etc.. y reducción del cloro a la forma de cloruro, por lo que ya no es detectable en el agua y por ello el cloro residual disminuye hasta el mínimo de la curva o *punto de ruptura*.
- En el sector IV puede observarse como de nuevo comienza a aumentar el cloro residual en el agua y además comienza a medirse CRL, lo que significa que se han completado las reacciones de oxidación de la materia orgánica y el cloro sobrante en el agua, al no tener sustancias orgánicas con las que combinarse, queda en la forma libre. Sin embargo, puede observarse que la curva no llega a alcanzar el eje de abscisas, lo que sugiere que aún queda una pequeña parte de materia orgánica dorada que no ha sido totalmente oxidada. De hecho, esto ocurre frecuentemente en las aguas naturales y se debe a la presencia de algunos compuestos orgánicos cuya oxidación completa requiere mayor tiempo de contacto con el cloro para su degradación total, que se completará durante el almacenamiento gracias al cloro residual libre que debe quedar en el agua con este propósito y para evitar que cualquier contaminación posterior al tratamiento pueda representar un riesgo para la salud del consumidor.

La cantidad de cloro necesaria para llegar al mínimo de la curva (punto de ruptura o punto crítico) es lo que se denomina *demanda de cloro del agua*, que debe ser calculada antes del tratamiento y reajustada tantas veces como sea necesario en el transcurso del mismo en función de las fluctuaciones que puedan ocurrir.

Sin embargo, para realizar la cloración *correcta* del agua en la práctica, no basta con añadir la dosis de cloro necesaria para alcanzar el punto de ruptura, sino que es necesario aumentarla de tal manera que en el agua quede siempre una pequeña concentración de CRL, necesario para completar la oxidación de los compuestos difíciles de degradar y para prevenir cualquier contaminación posterior en depósitos o red de distribución. Esta cantidad de cloro residual que tiene que quedar en el agua viene condicionada por el pH, ya que las distintas especies de cloro no tienen la misma capacidad de desinfección, y está recogida en la Legislación española en la Lista positiva de aditivos y coadyuvantes tecnológicos para aguas potables de consumo público (Tabla 14.2).

TABLA 14.2. Contenido de cloro residual libre y combinado en aguas potables de consumo público.

pH	CRL (mg/L)	CRC (mg/L)
6,5-7,4	0,2	1,0
7,0-8,0	0,2	1,5

8,0-9,0	0,4	1,8
9,0-9,5	0.8	-

En ausencia de desinfectante residual, los microorganismos pueden recontarse en grandes cantidades en las conducciones de los sistemas de distribución, en los que forman una especie de fango o biofilm. La adhesión de las bacterias a este biofilm aumenta significativamente su resistencia a la desinfección por un mecanismo similar al previamente mencionado de la adhesión a partículas, lo que puede incrementar la resistencia al cloro de 2 a 10 veces. Además, los factores de resistencia pueden potenciarse unos a otros con efecto multiplicativo, lo que puede condicionar la supervivencia de microorganismos en aguas superdorasadas.

UTILIZACIÓN PRÁCTICA DEL CLORO Y SUS DERIVADOS

El cloro puede utilizarse para aguas de consumo en forma de cloro gas, hipoclorito sódico, hipoclorito cálcico, hipoclorito magnésico, clorito sódico y dióxido de cloro. Las dosis máximas de uso son de 30 mg/L de cloro activo. El amoníaco puede ser adicionado al agua como coadyuvante de la cloración hasta una concentración máxima de 0,5 mg/L.

Cloro gas

Generalmente se manipula en forma líquida, por compresión hasta el punto de liquefacción, lo que se consigue con una presión de 2,66 atmósferas a 0 °C y de 41 atmósferas a 100 °C. Las botellas se llenan de cloro líquido hasta el 80 % de su capacidad a una temperatura de 65 °C. A temperaturas superiores existe el peligro de que estallen, por lo que deben ir provistas de tapones lusibles que permitan la salida del gas cuando se sobrepasen los 65 °C.

El cloro gaseoso seco no es corrosivo, por lo que puede transportarse en botellas y conducciones metálicas, pero en contacto con la humedad se torna muy corrosivo y ataca los metales.

La dosificación del cloro puede hacerse colocando las botellas sobre balanzas de precisión, lo que permite calcular la dosis por diferencia de peso, o bien mediante el uso de caudalímetros conectados en la boca de las botellas. Por razones de seguridad es preferible realizar la dosificación con presión negativa, en lugar de la positiva o directa, lo que puede conseguirse mediante un inyector de agua que además de transportar el cloro desde la botella lo incorpora a la solución. A 20 °C un volumen de agua disuelve 2,3 volúmenes de cloro gas.

Debido a la toxicidad del cloro, bastan de 40 a 60 ml de cloro gas por metro cúbico de aire para ser mortal para el hombre, y como pueden producirse escapes, por razones de seguridad el equipo debe instalarse en una habitación apartada, bien cerrada y ventilada, que conviene esté dotada de sistema de alarma, el cual debe conectarse automáticamente y poner en marcha unos aspiradores que conduzcan el aire con cloro hacia una instalación de absorción, cuyo dispositivo pudiera basarse en la siguiente reacción:

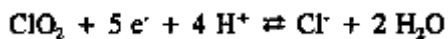


La ventilación debe realizarse a nivel del suelo, ya que el cloro gas es dos veces y media más pesado que el aire, y la puerta debe abrir hacia el exterior para evitar que algún operario intoxicado bloquee el acceso con su propio cuerpo. En las proximidades de la habitación deben disponerse máscaras antigás que permitan la manipulación en caso de accidente.

Dióxido de cloro

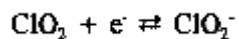
Es un gas de color amarillento y olor penetrante. Explosivo a concentraciones superiores al 10 % en volumen en el aire. Es un agente muy oxidante, de gran capacidad para la eliminación de color y olor del agua. Una de sus principales ventajas en relación al cloro es que permite la desinfección del agua en presencia de fenoles sin producción de sabores desagradables, ya que no se originan clorofenoles. La práctica de la desinfección del agua por dióxido de cloro se está extendiendo en Europa, en razón a que se originan cantidades muy inferiores de trihalometanos y otros compuestos potencialmente tóxicos y/o carcinogénicos al combinarse con la materia orgánica presente en el agua.

Cuando el pH del agua es ácido predomina la reacción:



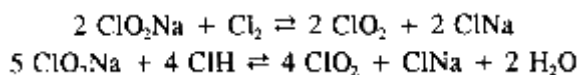
en la que el potencial redox del dióxido de cloro es 1,4 veces mayor que el del ácido hipocloroso.

Con pH próximo a la neutralidad, lo que suele suceder en la mayoría de las aguas naturales, predomina la reacción:



dónde el potencial redox es aproximadamente el 70 % del correspondiente al ácido hipocloroso, lo que supone una de las razones por las que no se utiliza con mayor asiduidad en la desinfección de aguas.

Cuando la desinfección se realiza con dióxido de cloro, éste suele generarse *in situ* a partir de clorito sódico, ya que es explosivo a temperaturas altas por exposición a la luz o por reacción con determinadas sustancias, por lo que nunca se suele almacenar en estado gaseoso. Para ello, se hace reaccionar clorito sódico con cloro gas o con ácido clorhídrico:



El principal inconveniente es que el dióxido de cloro gaseoso sólo tiene una riqueza del 60 al 70 % y contiene una considerable cantidad de cloro gas que puede producir compuestos indeseables. Recientemente se ha desarrollado en Francia un sistema que permite obtener el ClO_2 con un 95 a 98 % de riqueza.

A diferencia del cloro gas, el dióxido de cloro permanece en el agua en la forma molecular (ClO_2) con los rangos habituales de pH de las aguas naturales. No reacciona con el amonio o compuestos nitrogenados y tampoco con los precursores del cloroformo. Sin embargo, produce cloritos y cloratos (ClO_2^- , ClO_3^-), cuyos efectos en la salud humana son desconocidos.

El dióxido de cloro reacciona con la ortotolidina dando una coloración amarilloverdosa característica, pero la intensidad de color no es proporcional a su concentración. En la práctica, el tratamiento con dióxido de cloro se considera bien regulado cuando la prueba de la ortotolidina indica la existencia de una concentración aparente de 0,2 a 0,3 ppm, cuya actividad oxidante se corresponde aproximadamente a una concentración doble de CRL.

Hipocloritos

Las soluciones de hipoclorito sódico, también denominado agua de Javel o lejía, son muy estables a causa de su alcalinidad y no contienen sólidos en suspensión, lo que facilita su aplicación al agua. Suelen contener del 3 al 15 % de cloro activo en peso.

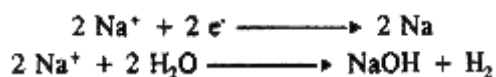
El contenido en cloro de una solución de hipoclorito se valora en grados clorométricos. Un grado clorométrico se corresponde a la actividad oxidante de 3,17 gramos de cloro por kilogramo de solución.

El hipoclorito cálcico es sólido y comercialmente se presenta en forma de grano fino o tabletas. Es más estable que las soluciones de hipoclorito sódico y su contenido en cloro suele ser del 65 al 70 % en peso. Debe conservarse protegido de la humedad y en sitio fresco. Las soluciones de hipoclorito cálcico se estabilizan mediante la adición de sosa, formándose hipoclorito sódico y carbonato cálcico que precipita.

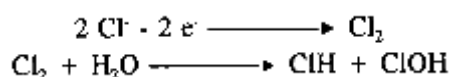
Electrocloración

Es un procedimiento de generación *in situ* de hipoclorito sódico por electrolisis de una solución de cloruro sódico. Estaría especialmente indicado para la producción a partir de agua de mar, ya que la electrolisis ocurre como sigue:

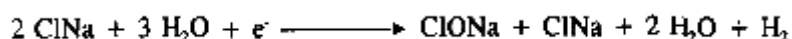
Cátodo



Ánodo



El hidróxido sódico formado reacciona con los ácidos clorhídrico e hipocloroso para dar cloruro sódico e hipoclorito sódico, respectivamente. En conjunto las reacciones serían:



El consumo de energía eléctrica es de 4 a 4,5 Kw/h por kilogramo de cloro equivalente producido, por lo que en los países en los que la energía eléctrica no es muy barata, no suele utilizarse este procedimiento.

LIMITACIONES DE LA CLORACIÓN-PROCEDIMIENTOS ALTERNATIVOS

Cuando en el agua a tratar están presentes los precursores orgánicos adecuados, fundamentalmente ácidos húmicos y fúlvicos, la cloración da lugar a la aparición de una serie de sustancias indeseables, en general compuestos orgánicos dorados, muchas de las cuales tienen comprobado su poder tóxico y/o mutagénico para el hombre. Entre estos compuestos destacan los halometanos, fundamentalmente el cloroformo, que son cancerígenos para las ratas y el hombre (estómago, hígado, intestino). Asimismo, se originan una gran variedad de compuestos organoclorados de los que el 80 % son desconocidos y suponen un importante factor de riesgo para la salud humana. La cloración de aguas con elevado contenido proteico procedente de proliferaciones masivas de algas (eutrofización), también contribuye de una forma muy significativa a la formación de trihalometanos (THMs).

Con escasas excepciones, el riesgo relativo de cáncer asociado a la exposición humana a aguas de bebida contaminadas es escaso, pero teniendo en cuenta que la población está expuesta durante largos períodos de tiempo, es necesario considerarlo con objeto de utilizar los tratamientos más adecuados para cada tipo de agua. Mientras que la presencia en el agua de asbestos, nitratos o isótopos radioactivos no supone, de acuerdo con la bibliografía publicada, un importante factor de riesgo, los productos de la cloración alcanzan un riesgo relativo de 2 a 3.

Estos compuestos sólo se forman si los precursores orgánicos y el CRL están presentes conjuntamente durante el tiempo suficiente, y una vez formados es muy difícil su eliminación del agua, por lo que en esos casos es imprescindible prevenir su formación.

Cuanto mayor es la relación cloro/nitrógeno amónico, cuando el pH del agua es superior a 7, mayor es la formación de dicloraminas y tricloraminas y comienza la formación de (THMs) (Fig. 14.7). La desaparición de cloraminas del agua suele seguir una cinética de segundo orden, de tal manera que cuando las dosis de cloro son bajas predominan las reacciones con el amonio, minimizando la formación de THMs y desapareciendo las cloraminas por reacciones consigo mismas. Por contra, cuando las dosis de cloro son altas, la formación de THMs aumenta en función de dichas dosis y la desaparición de cloraminas puede acelerarse por la presencia de algunas dicloraminas.

Conforme aumenta la dosis de cloro, la tasa de destrucción de cloraminas disminuye, para posteriormente aumentar tras llegar a un valor mínimo. La dosis de cloro en que la formación de THMs comienza a aumentar es la correspondiente al valor mínimo de la tasa de destrucción de cloraminas, que siempre se encuentra por debajo de la dosis correspondiente al punto de ruptura.

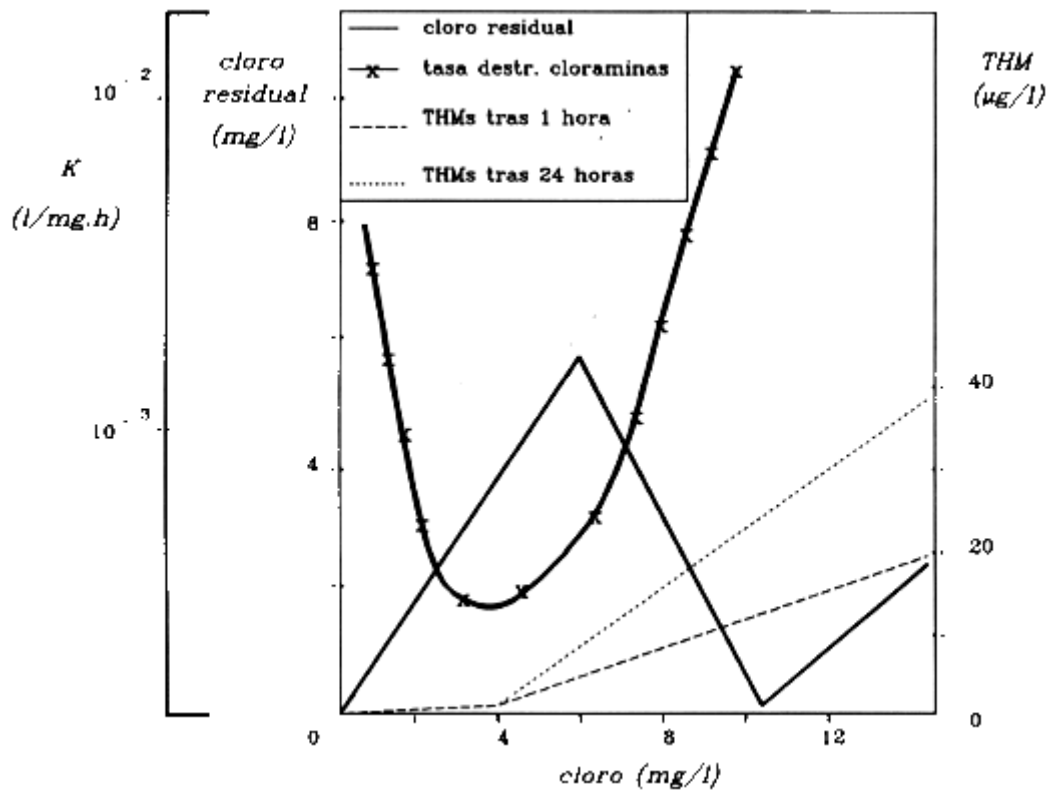


FIGURA 14.7. Formación de trihalometanos (THMs) y variación de la tasa de descomposición de cloraminas. Yamamoto *et al.* 1988.

Todos los factores anteriormente mencionados, hacen que los tratamientos de desinfección de aguas de consumo sean menos efectivos y que los datos obtenidos en las pruebas de laboratorio sean menos predecibles, lo que en la práctica se traduce en la utilización inadecuada de dosis de desinfectante y tiempos de contacto, que a su vez incrementa la formación de compuestos indeseables y el riesgo para la salud.

Para obviar este problema, en función de las características del agua antes del tratamiento, sería necesario adoptar alguna o varias de las siguientes medidas:

- Filtración del agua sobre carbón activo antes de la dosificación del cloro, con objeto de eliminar los precursores de los THMs, procedimiento que proporciona una eficacia del 100 %.
- Evitar el uso del cloro gas o hipocloritos sustituyéndolos por ozono, dióxido de cloro (que no produce halometanos y origina cantidades muy bajas de compuestos organoclorados) o cloraminas, que no reaccionan con los precursores de los halometanos.
- Cloración por etapas, evitando la presencia de cloro libre antes de la filtración. Las dosis empleadas en cada etapa no deben sobrepasar el punto de ruptura y deben de permanecer por debajo del valor mínimo de la tasa de destrucción de cloraminas.

- Limitar en lo posible la presencia de precursores de THMs en el agua antes de los tratamientos, mediante la limpieza frecuente de las instalaciones para eliminar algas, eliminación de algas con otros desinfectantes, colocar las instalaciones al abrigo de la luz, etc.

BIBLIOGRAFÍA

ALOUINI, Z. and SEUX, R. Cinetiques et mecanismes de l'action oxydative de l'hypochlorite sur les acides alfa-amines lors de la desinfection des eaux. *Water Research*, 21: 335-343.1987.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. *Control de calidad y tratamiento del agua*. Instituto de Estudios de Administración Local. Madrid. 1975.

BERG, G.; SANJAGHSAZ, H. and WANGWONGWATANA, S. KCl potentiation of the virucidal effectiveness of free chlorine at pH 9,0. *Appl. Environ. Microbiol.*, 56: 1271-1275.1990.

BERMAN, D.; RICE, F.W. and HOPP, J.C. Inactivation of particle-associated coliforms by chlorine and monochloramine. *Appl. Environ. Microbiol.*, 54: 507-512.1988.

BORLAKOGLU, J.T. and KICKUTH, R. Model chlorination of plant derived phenolic water contaminanta with an assessment of their potential toxicity to *Escherichi coli*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 39: 393-400.1987.

CATALÁN LAFUENTE, J.G. Desinfección. *En* De Lora Soria, F. y Miró Chavarria, J. *Técnicas de defensa del medio ambiente*. Tomo 1. Ed. Labor. Barcelona. 1978.

CHEVAL, A. *La desinfection des eaux de consommation*. Ed. Association francaise pour l'etude des eaux. Paris. 1982.

COX, CH. R. *Práctica y vigilancia de las operaciones de tratamiento del agua*. O.M.S. Serie de Monografias, nº 49. Ginebra. 1966.

DEGREMONT. *Manual técnico del agua*. 4ª ed. Ed. Sociedad Degremont. Rueil-Malmaison. 1979.

DYCHDALA, G.R. Chlorine and chiorine compounds. *En* Seymon, S. Block. *Disinfection, sterilization and preservation*. 2ª ed. Ed. Lea and Fehiger. Philadelphia. 1977.

ESPIGARES GARCÍA, M y PÉREZ LÓPEZ, J.A. *Aspectos sanitarios del estudio de las aguas*. Ed. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Granada. 1985.

HOF, J.C. and AKIN, E.W. Microbial resistance to disinfectants: mechanisms and significance. *Environ. Hlth. Perspectives*, 69: 7-13.1986.

HURST, C.J. Presence of enteric viruses in freshwater and their removal by the conventional drinking water treatment process. *WHO Bulletin OMS*, 69: 113-119.1991.

KITO, K.; OTSUKI, T.; SUZUKI, N. and NARANISHI, J. Mutagenicity of drinking water and the relation to total organic halogen. *Chemosphere*, 17: 2219-2222.1988.

LANBUSCH, E.J. Cloración y otros procesos de desinfección. *En The American Water Works Association Inc. Control de calidad y tratamiento del agua*. Ed. Instituto de Estudios de Administración Local. Madrid. 1975.

LECHEVALIER, M.W.; CAWTHON, C.D. and LEE, R.G. Factors promoting survival of bacteria in chlorinated water supplies. *Appl. Environ. Microbiol.*, 54: 649-654.1988.

MINISTERIO DE SANIDAD Y CONSUMO. Resolución de 23 de abril de 1984, de la Subsecretaria, por la que se aprueba la Lista positiva de aditivos y coadyuvantes tecnológicos autorizados para tratamientos de las aguas potables de consumo público. *B.O.E.*, 9 de mayo. 1984.

MONTGOMERY, J.M. *Water treatment. Principles and desing*. Ed. John Wiley and sons. New York. 1985.

OLIVIERI, V.P.; SNEAD, M.C.; KRUSÉ, C.W. and KAWATA, K. Stability and effectiveness of chlorine disinfectants in water distribution systems. *Environ. Hlth. Perspectives*, 69: 15-29. 1986.

RODIER, J. *L'analyse de l'eau*. Ed. Dunod. Paris. 1978.

SCULLY JR., F.E.; HOWELL, G.D.; KRAVITZ, R. and JEWELL, T. Proteins in natural Water and their relation to the formation of chlorinated organica during water disinfection. *Environ. Sci. Technol.*, 22: 537-542.1988.

VALEMA, J.P. Contaminated drinking Water as a potential cause of cancer in humans. *Environ. Carcino. Revs. (J. Envir.Sci. Hlth. c5(1)*: 1-28. 1987.

YAMAMOTO, K.; FUKUSIIIMA, M. and ODA, K. Disappearance rates of chloramines in river water. *Wat. Res.*, 22: 79-84.1988.