



Evolución de compuestos orgánicos y subproductos de desinfección en sistemas de potabilización de agua

Rafael Marín Galvin

Jefe de Control de Calidad, Calidad y Medio Ambiente

EMACSA | www.emacsa.es



La potabilización de aguas implica paralelamente la formación de los denominados subproductos de desinfección (SPD) generados por reacción entre las materias orgánicas del agua y los productos de tratamiento empleados (especialmente, reactivos químicos oxidantes usados como desinfectantes). En este sentido, se ha realizado un seguimiento sobre generación y evolución de SPD en la

potabilización de aguas de la ETAP de Villa Azul (EMACSA, Córdoba) y en el agua distribuida a red. Estudiados medio centenar de compuestos (algunos no específicamente SPD) encuadrados en cinco categorías, aldehídos-cetonas, trihalometanos, halonitrometanos, haloacetoni-trilos y ácidos haloacéticos, sólo la mitad pudieron ser detectados en alguna fase del estudio realizado. Aldehídos-cetonas y ácidos haloacéticos ya

se encontraron en el agua bruta, mientras THM, halonitrometanos y haloacetoni-trilos aparecían durante el tratamiento. Como resumen, el proceso en la ETAP implicó el incremento de orgánicos hasta decantación, descendiendo sus niveles tras filtración sobre arena, e incrementándose nuevamente tras desinfección y (menos) en la red. Otro resultado significativo fue que los niveles de THM generados con el sistema de



ClO_2 en preoxidación y cloraminas en desinfección, fueron sensiblemente más bajos (-85%) que los producidos mediante cloración (preoxidación y desinfección). Finalmente, todos los orgánicos y SPD del agua de red presentaron niveles muy inferiores a los estándares nacionales e internacionales consultados, lo que indica un muy alto nivel de seguridad en el agua de consumo del abastecimiento.

- Tipología de las materias orgánicas del agua
- Presencia de halógenos, especialmente bromuros y yoduros
- Dosis de reactivo químico aplicada
- Temperatura del agua
- pH del agua
- Catalizadores presentes: sobre todo metales pesados (p.e., Fe y Mn)
- Tiempo de contacto entre el reactivo químico y el agua

En función de las materias orgánicas del agua se formarán diferentes tipos de SPD, lo que se potencia con la existencia en el medio de Br^- y I^- yoduros, y también con el aumento de las dosis de reactivos químicos aplicados. Dicho esto, los SPD se pueden agrupar básicamente en tres grupos:

- Compuestos halogenados: trihalometanos (THM), ácidos haloacéticos, halonitrometanos, haloaldehídos y haloacetonas, haloacetamidas, haloacetnitrilos, y haloalcoholes.
- Compuestos no halogenados: aldehídos y cetonas de bajo peso molecular, otros ácidos carboxílicos, ceto-ácidos, nitrilos, y nitrosaminas.
- Subproductos inorgánicos: cloruro de cianógeno, cloritos, cloratos y bromatos.

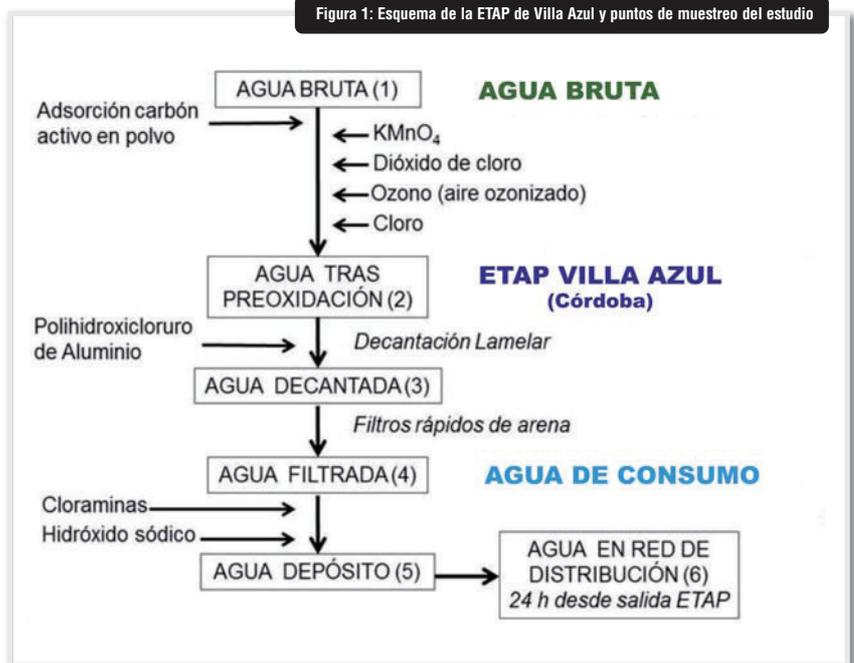
Dado que en algunas normativas internacionales se limitan o se está en su estudio, los niveles de varios SPD distintos a los THM podría ser interesante investigar el comportamiento de estas sustancias en condiciones prácticas de tratamiento del agua en una ETAP, es decir a escala industrial, pa-

GENERACIÓN DE SUBPRODUCTOS DE DESINFECCIÓN EN AGUAS

Considerando los reactivos de carácter oxidante más usuales en potabilización de aguas, se generan distintos SPD: así, la cloración suele formar trihalometanos, ácidos cloroacéticos, halocetonas, haloaldehídos y haloacetnitrilos; la cloraminación, trihalometanos y cloruro de cianógeno; el dióxido de cloro, cloritos y cloratos; finalmente, el ozono puede generar bromatos, trihalometanos bromados, bromoaldehídos y ácidos bromocarboxílicos.

La formación práctica de SPD está influida y determinada por varios factores, de los cuáles los más relevantes suelen ser los siguientes:

Figura 1: Esquema de la ETAP de Villa Azul y puntos de muestreo del estudio





ra testar la situación actual sobre este tema (ver tabla 1).

Respondiendo a lo anterior, en este trabajo de colaboración entre EMACSA y el Departamento de Química Analítica de la Universidad de Córdoba (se agradece la colaboración de las Dras. M. Gallego Fernández e I. Montesinos González) se han seguido las tasas de generación y evolución de varios compuestos orgánicos (muchos, SPD) desde agua bruta, proceso de potabilización en la ETAP, y finalmente, agua en la propia red de distribución de Córdoba (ver tabla 2).

Se ha realizado una toma de muestras distribuida estacionalmente a lo largo de un año, considerando la relevante influencia de la tipología de la materia orgánica del agua natural sobre el proceso y su variación estacional cíclica: durante los meses testigo (Tabla 3) se llevaron a cabo muestreos semanales para análisis de orgánicos y clorofila a, y diarios para el resto de parámetros investigados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

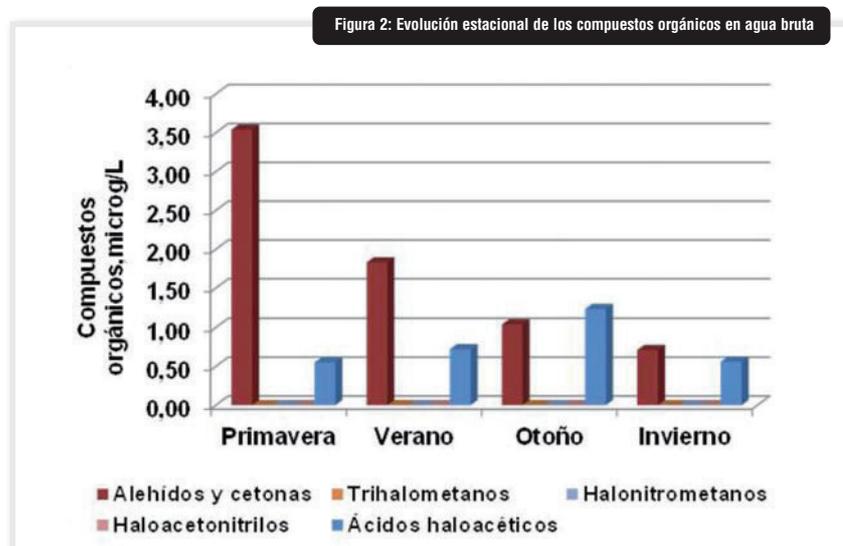
ETAP de Villa Azul (EMACSA-Córdoba)

Con una punta de tratamiento de 180.000 m³/d, se encuentra equipada con procesos de tratamiento idóneos para conseguir un agua de consumo de alta calidad. La Figura 1 recoge el esquema general de la línea de proceso disponible: a destacar la dosificación de carbón activo en polvo para eliminación vía adsorción de compuestos orgánicos en general y específicamente de compuestos fitosanitarios (según Decreto 70/2009 de la Junta de Andalucía) así como con desinfección final del agua vía cloraminación. También en la referida Figura 1 se incluyen los puntos de muestreo de nuestro estudio: agua bruta a la entrada de la ETAP, agua tras el proceso de oxidación-de-

Compuesto	OMS	España	EEUU	Canadá	Australia, Nueva Zelanda	Reino Unido
Cloroformo	200	-	-	-	-	-
Bromodiclorometano	60	-	60	-	-	-
Dibromoclorometano	100	-	-	-	-	-
Bromoformo	100	-	-	-	-	-
Total THM	-	100	80	100	250	100
Ác. Cloroacético	-	-	-	-	150	-
Ác. Dicloroacético	50	-	-	-	100	-
Ác. Tricloroacético	100	-	-	-	100	-
Ác. Haloacéticos	-	-	60	En estudio	-	-
Dicloroacetoniitrilo	90	-	-	-	-	-
Tricloroacetoniitrilo	1	-	-	-	-	-
Dibromoacetoniitrilo	100	-	-	-	-	-
Haloacetoniitrilo	-	-	-	En estudio	-	-
Hidrato de coral	10	-	-	En estudio	20	-
Formaldehído	900	-	-	-	500	-
Cloritos	200	-	1000	En estudio	-	-
Cloritos + cloratos	-	700	-	-	-	-
Cloruro de cianógeno	70	-	-	En estudio	-	-
Bromatos	-	10	10	10	-	-
2-clorofenol	-	-	-	-	300	-
2,4-diclorofenol	-	-	-	-	200	-
2,4,6-triclorofenol	-	-	-	-	20	-

sinfección y/o adsorción, agua tras adición de coagulante y decantación, agua filtrada a través de filtros rápidos de arena, agua tras desinfección final

mediante cloraminación, y por último, agua tras una estancia media de 24 horas en la red de después de la salida de planta.





Comportamiento del agua bruta

El agua bruta (Tabla 3) experimentó la esperable variación estacional de características, destacando como más reseñables, la oscilación de temperatura entre 10,8 °C (invierno) y 17,5 °C (verano), materia orgánica (oxidabilidad al permanganato, 5,7 a 3,5 mg/L), N-Kjeldahl (0,7 a 0,38 mg/L), nitratos (3,6 a 1,1 mg/L) y clorofila a (entre 12 y 8 mg/m³), con niveles todos ellos más altos en primavera-verano que en otoño-invierno. A comentar asimismo, niveles mínimos de NO₂- (<0,015 mg/L) y NH₃ (<0,030 mg/L) en todo el muestreo, contenidos Cl⁻ de sólo 8-9 mg/L, y concentraciones de Br⁻ y I⁻ siempre < 0,05 mg/L en ambos casos.

En cuanto a los compuestos orgánicos (aún, no subproductos de desinfección) ni halonitrometanos, haloacetoni-trilos, ni lógicamente, trihalometanos, se detectaron en ningún muestreo, pero sí aldehídos-cetonas y ácidos haloacéticos: los primeros variaron entre 3,54 µg/L en primavera y 0,71 µg/L en invierno, mientras que los segundos variaron entre 1,23 µg/L en otoño y 0,55 µg/L en primavera, con una dinámica global opuesta (Figura 2).

Por compuestos concretos, ác. dicloroacético y bromocloroacético se detectaron en primavera y verano ambos, y el monocloraacético en otoño, para finalmente, sólo detectar ác. bromocloroacético en invierno. Al mismo tiempo, como compuestos mayoritarios en agua bruta se detectaron formaldehído (aldehídos-cetonas) en primavera (1,50 µg/L) y como ác. haloacéticos, el bromocloroacético en verano y el dicloroacético en otoño (0,60 µg/L, en cada caso).

Finalmente, de las correlaciones intentadas entre materias orgánicas del agua bruta y orgánicos detectados, lo más significativo fue que cada mg/L de oxidabilidad suponía un aumento de 1,3 µg/L de aldehídos-cetonas en el

Soluciones Integrales Para Tratamiento De Aguas Comprehensive Water Treatment Solutions





Técnicas de
Desalinización de Aguas, SA

OFICINAS CENTRALES
Cardenal Marcelo Spínola, 10
28016 - Madrid (SPAIN)
Tlf.: (+34) 914 569 500
E-mail: tedagua@tedagua.com

www.tedagua.com


Tabla 2. Compuestos orgánicos investigados: en rojo compuestos no detectados en el estudio

Aldehídos y cetonas	Trihalometanos	Halonitrometanos	Haloacetoniros	Ácidos haloacéticos
Formaldehído (C1)	Trichlorometano (TCM)	Cloronitrometano (CNM)	Cloroacetoniros (CAN)	Ácidomonocloroacético (MCAA)
Acetaldehído (C2)	Bromodichlorometano (BDCM)	Dicloronitrometano (DCNM)	Dicloroacetoniros (DCAN)	Ácidomonobromoacético (MBAA)
Propionaldehído (C3)	Dibromochlorometano (DBCM)	Tricloronitrometano (TCNM)	Tricloroacetoniros (TCAN)	Ácidodichloroacético (DCAA)
Butiraldehído (C4)	Dichloroyodometano (DCIM)	Bromonitrometano (BNM)	Bromoacetoniros (BAN)	Ácidotrichloroacético (TCAA)
Valeraldehído (C5)	Tribromometano (TBM)	Bromocloronitrometano (BCNM)	Bromocloroacetoniros (BCAN)	Ácidobromocloroacético (BCAA)
Glyoxal (G)	Bromocloroyodometano (BCIM)	Dibromonitrometano (DBNM)	Dibromoacetoniros (DBAN)	Ácidodibromoacético (DBAA)
Metilglyoxal (MG)	Dibromoyodometano (DBIM)			Ácidobromodichloroacético (BDCAA)
Benzaldehído (BA)	Chlorodiyodometano (CDIM)			Ácidodichloroacético (DCAA)
3-Metilbenzaldehído (MBA)	Bromodiyodometano (BDIM)			Ácidotribromoacético (TBAA)
2-Etilbenzaldehído	Tryodometano (TIM)			Ácidomonoyodoacético (MIAA)
2,5-Dimetilbezaldehído (DMBA)				Ácidocloroyodoacético (CIAA)
				Ácidobromoyodoacético (BIAA)
				Ácidodiyodoacético (DIAA)

Tabla 3. Características fisicoquímicas del agua (valores medios): concentraciones en mg/L; conductividad en mS/cm. (1) a (6) puntos de muestreo establecidos

Primavera, Mayo 2013													
	°C	pH	Conduct.	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₃	N-KJ	Oxidab.	Cl ₂ com.	Cl ₂ libre	Cl ⁻	Br ⁻	
(1)	13,7	7,37	153	0,015	3,6	0,024	0,64	5,7	-	-	8,07	0,03	Bruta
(2)	-	7,44	154	0,008	3,4	0,031	0,69	5,9	-	-	-	-	Preoxid.
(3)	-	7,13	172	0,028	3,4	0,028	0,54	3,0	-	-	-	-	Decantac.
(4)	-	7,31	175	0,015	3,5	0,381	0,56	2,7	-	-	-	-	Filtro Are.
(5)	15,2	7,20	173	0,014	3,4	0,401	0,82	2,8	1,88	<0,15	15,9	0,06	Tratada
(6)	19,3	7,24	178										Red
Verano, Septiembre 2013													
(1)	17,5	7,19	168	<0,005	2,5	<0,02	0,7	4,6	-	-	7,6	<0,01	Bruta
(2)	-	7,14	168	<0,005	2,5	<0,02	0,37	4,4	-	-	-	-	Preoxid.
(3)	-	7,06	185	<0,005	2,8	<0,02	0,61	2,7	-	-	-	-	Decantac.
(4)	-	7,07	185	<0,005	2,7	<0,02	0,52	2,4	-	-	-	-	Filtro Are.
(5)	18,1	7,10	187	<0,005	2,7	0,412	0,68	2,3	1,87	<0,15	13,8	<0,01	Tratada
(6)	21,3	7,04	193	<0,005	2,6	0,403	0,58	2,1	1,56	<0,15	14	<0,01	Red
Otoño, Noviembre 2013													
(1)	13,9	7,36	198	<0,005	1,4	<0,02	0,36	3,9	-	-	8,3	0,02	Bruta
(2)	-	7,42	199	<0,005	1,4	0,026	0,53	4,0	-	-	-	-	Preoxid.
(3)	-	7,30	215	<0,005	1,5	0,022	0,56	2,3	-	-	-	-	Decantac.
(4)	-	7,40	215	<0,005	1,5	<0,02	0,61	2,2	-	-	-	-	Filtro Are.
(5)	16,3	7,41	216	<0,005	1,7	0,431	0,64	2,3	1,97	<0,15	15,7	0,04	Tratada
(6)	17,7	7,22	217	<0,005	1,5	0,427	0,66	1,8	1,59	<0,15	13,8	<0,01	Red
Invierno, Febrero 2014													
(1)	10,8	7,57	208	<0,005	1,1	0,030	0,46	3,5	-	-	9,4	<0,01	Bruta
(2)	-	7,57	209	<0,005	1,6	0,026	0,53	2,4	-	-	-	-	Preoxid.
(3)	-	7,38	221	<0,005	1,4	0,022	0,48	2,3	-	-	-	-	Decantac.
(4)	-	7,51	219	<0,005	1,1	0,025	0,58	2,3	-	-	-	-	Filtro Are.
(5)	13,1	7,41	225	<0,005	1,8	0,454	0,44	2,1	1,98	<0,15	13,2	0,01	Tratada
(6)	14,4	7,34	240	<0,005	1,9	0,428	0,58	2,4	1,62	<0,15	15,8	0,01	Red



margen comprendido entre 3 y 6,5 mg/L de oxidabilidad.

Proceso de potabilización en la ETAP y orgánicos y SPD

Durante el año de estudio el tratamiento práctico llevado a cabo en la ETAP consistió en: preoxidación con ClO₂, coagulación-floculación seguida de decantación, empleando policloruro de aluminio (PAX XL-9), filtración sobre filtros rápidos de arena y por último, desinfección con cloraminas. Las dosis empleadas se recogen en la Tabla 3. Por otro lado, en la Figura 3 se pueden comparar todos los datos obtenidos de compuestos orgánicos y SPD estudiados en su conjunto, agrupados estacionalmente y por los puntos de muestreo establecidos.

Preoxidación

La dosificación de ClO₂ provocó el

incremento de todos los grupos de compuestos orgánicos, especialmente en primavera, descendiendo a partir de aquí hasta invierno. De los dos grupos de orgánicos presentes en agua bruta, los aldehídos-cetonas fueron mayoritarios en primavera (9,44 µg/L) descendiendo hasta invierno (4,24 µg/L, 3,12 µg/L y 1,63, respectivamente). En estas tres estaciones fueron los ác. haloacéticos el grupo mayoritario, con concentraciones entre 6,70 µg/L y 2,52 µg/L, y 5,91 µg/L en primavera. Además, el ClO₂ comenzaba a generar pequeñas cantidades de THM en niveles muy bajos: entre 0,56 µg/L en primavera y 0,12 µg/L en invierno. En el otro extremo, la adición de ClO₂ no generó halonitrometanos ni haloacetnitrilos en ningún caso.

Por compuestos orgánicos singulares, el formaldehído fue el mayoritario tras preoxidación en primavera (3,25 µg/L), entre los THM lo fue el cloroformo

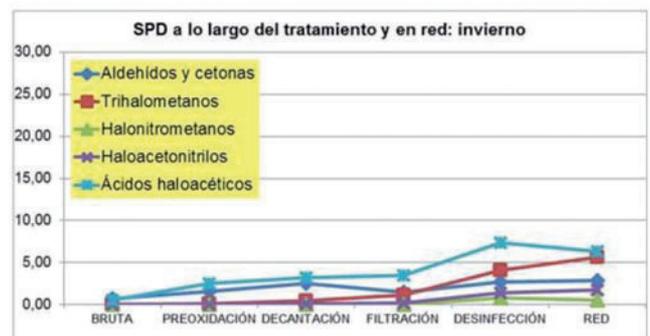
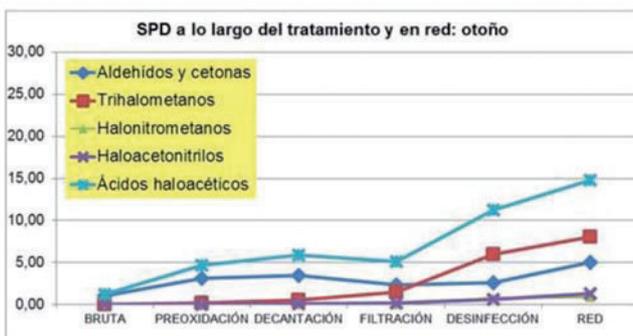
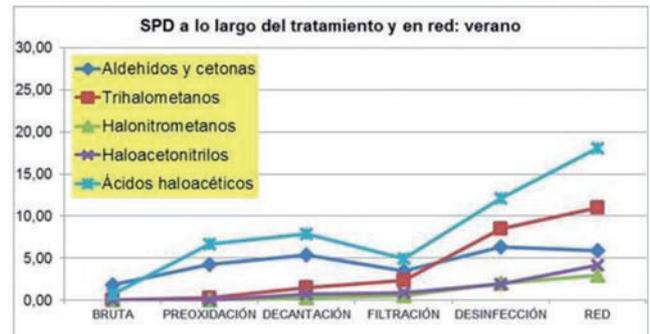
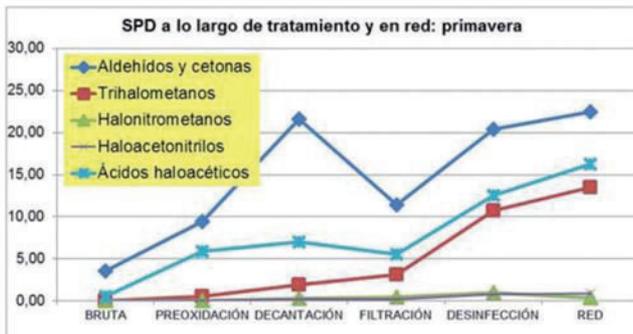
mo también en primavera (0,56 µg/L), mientras que entre los ác. haloacéticos, el dicloroacético fue mayoritario en otoño (1,98 µg/L).

Agua tras decantación

En decantación todos los grupos de compuestos estudiados se incrementaron, especialmente en primavera, con respecto al agua tras preoxidación (Figura 3). Nuevamente el grupo mayoritario fue el de aldehídos-cetonas cuyo nivel se fue reduciendo desde 21,60 µg/L en primavera hasta 2,56 µg/L en invierno. El segundo grupo en importancia continuó siendo el de ác. haloacéticos cuyo máximo contenido ocurrió en verano (7,86 µg/L) descendiendo a partir de aquí hasta invierno (3,24 µg/L) y aumentando después en primavera (7,06 µg/L).

Debe destacarse en el agua decantada dos grupos nuevos de SPD: los

Figura 3: Evolución estacional de los compuestos orgánicos (concentraciones en µg/L)





haloacetoneitrilos en valores muy bajos (0,73-0,14 µg/L) con un máximo en verano (0,73 µg/L); así como la ligera formación de halonitrometanos en primavera y verano (0,26 µg/L y 0,29 µg/L, respectivamente) pero no en otoño e invierno. Para los THM, se midieron niveles algo más altos que tras ClO₂ pero con niveles muy modestos, descendiendo desde primavera hasta invierno (1,96 µg/L a 0,44 µg/L).

Por otro lado, propionaldehído en primavera (7,95 µg/L), tricloronitrometano en verano (0,29 µg/L), dicloroacetoneitrilo en primavera (0,29 µg/L) y ácido dicloroacético en otoño (2,28 µg/L) fueron los compuestos mayoritarios singulares. En cuanto a THM, el cloroformo con 1,45 µg/L en primavera presentó el nivel más alto. Además, el incremento de compuestos orgánicos entre preoxidación y decantación osciló entre 2-0,5 veces para aldehídos-cetonas (más en primavera e invierno) mientras que los THM aumentaron 3-4 veces, con la mayor tasa en verano y la menor en otoño.

En este sentido, el incremento de SPD y orgánicos en decantación se ex-

plicaría atendiendo al tiempo de contacto adicional entre la materia orgánica residual del agua y el resto de oxidante presente en ella (1,5-2 h) que continuaría las reacciones de formación de SPD en este ambiente.

Agua tras filtración sobre arena

La filtración significó un notable descenso en todos los orgánicos investigados (Figura 3). Así, el nivel de aldehídos-cetonas (SPD mayoritarios en primavera, y segundo grupo en importancia el resto de muestreos) decreció desde 11,44 µg/L en primavera hasta 1,54 µg/L en invierno. Por otro lado, el contenido en THM osciló entre 3,11 µg/L (primavera) y

1,14 µg/L en invierno mientras el máximo nivel de halonitrometanos y haloacetoneitrilos se dio en verano y primavera (0,52-0,46 µg/L y 0,87-0,25 µg/L, respectivamente) no habiéndose detectado halonitrometanos en otoño-invierno. Además, los ác. haloacéticos mostraron menor variación estacional (5,55 µg/L en primavera y 3,46 µg/L en invierno) mientras que el agua filtrada, excepto en primavera, presentó más ác. haloacéticos que aldehídos-cetonas.

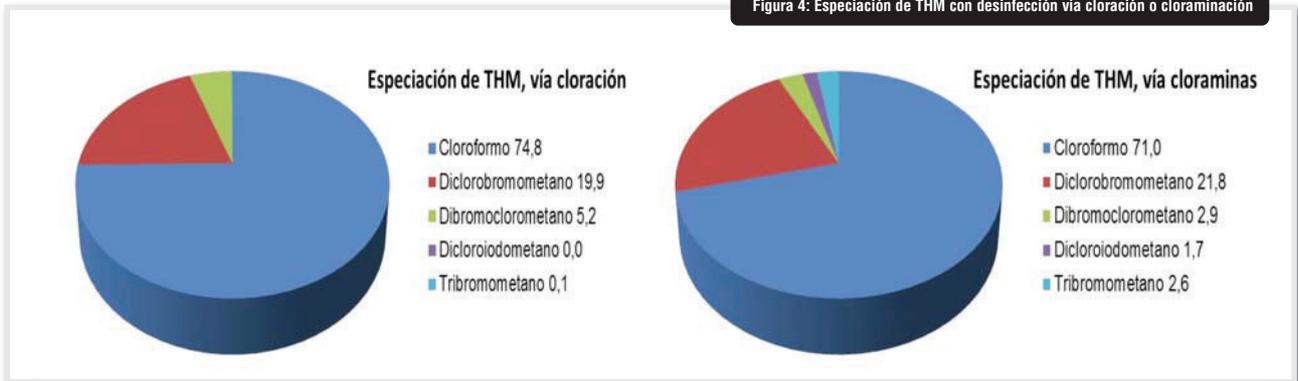
Por compuestos singulares, el glioxal fue el aldehído-cetona mayoritario (3,45 µg/L, primavera), entre los THM lo fue el cloroformo (2,35 µg/L, también en primavera), el ác. bromocloroacético lo fue entre su grupo (3,00 µg/L, en

Tabla 4. Máximos de SPD (µg/L) medidos en nuestro estudio y estándares de referencia

Compuesto	(A)	(B)	Referencia
Total Ácidos haloacéticos	12,51	16,22	60 (EE.UU)
Ác. monocloraacético	1,29	1,70	150 (Australia - Nueva Zelanda)
Ác. dicloroacético	3,40	4,05	50 (EE.UU); 100 (Australia-Nueva Zelanda)
Ác. tricloroacético	0,48	0,58	100 (EE.UU)
Dicloroacetoneitrilo	1,95	4,20	90 (guía OMS)
Formaldehído	5,80	5,70	900 (guía OMS); 500 (Australia - Nueva Zelanda)



Figura 4: Especiación de THM con desinfección vía cloración o cloraminación



verano), mientras tricloronitrometano (0,52 µg/L) y dicloroacetoni-trilo (0,87 µg/L) ambos en verano, fueron mayoritarios en sus grupos.

Globalmente, los aldehídos-cetonas se redujeron un 50-70% desde agua decantada, y los haloacéticos lo hicieron entre el 60-80%, aunque incrementándose muy ligeramente en invierno (0,14 µg/L hasta 0,17 µg/L); por último, los haloacetoni-trilos aumentaron un 20-60% en toda la secuencia (más en primavera y otoño) mientras los halonitrometanos lo hicieron el 80% en primavera y verano, no detectándose en otoño-invierno.

Como comentario, durante la filtración se experimentan fenómenos de: (1)adsorción de compuestos sobre el lecho filtrante (con cierta capacidad adsorbente por el conocido proceso de envejecimiento –o “ripening”-); (2)evaporación de compuestos volátiles; (3)oxidaciones moderadas de compuestos por trazas de oxidante aún presente en el agua. La prevalencia de cada uno de estos fenómenos determinará la evolución al alza o a la baja de los diferentes orgánicos y SPD.

Agua tras desinfección con cloraminas

La cloraminación (Cl₂+NH₃) incrementó todos los niveles de los orgánicos y SPD. Así, los THM se situaron entre 10,69 µg/L en primavera y 4,12 µg/L

en invierno (muy por debajo del límite vigente establecido -100 µg/L-) siendo el cloroformo el THM mayoritario (7,95 µg/L) seguido del bromodichlorometano (2,20 µg/L) ambos en primavera.

Comparando el uso de cloro o de cloraminas como desinfección final del agua en nuestro ETAP y dado que la cloración (llevada a cabo hasta 2.009) rendía unos niveles medios de ~70 µg/L de THM totales, y que los valores actuales se sitúan en el entorno de la decena de µg/L, la situación ha mejorado notablemente, variando algo la especiación de los THM generados (Figura 4).

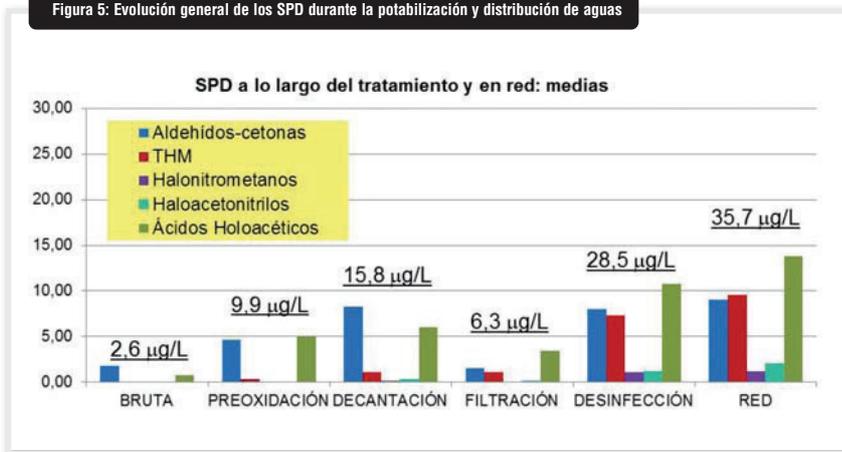
Con relación al resto de SPD, salvo en primavera, con una mayor ocurrencia de

aldehídos-cetonas (20,40 µg/L) en los demás muestreos los haloacéticos fueron dominantes con concentraciones muy similares (12,51 µg/-11,21 µg/L) a excepción de invierno en que se redujeron hasta 7,39 µg/L. Con respecto a halonitrometanos y haloacetoni-trilos, también se incrementaron tras desinfección, alcanzando 2,0 µg/L en primavera y reduciéndose hasta invierno, con 0,78 µg/L los primeros; para los haloacetoni-trilos, sus niveles fueron más altos en verano e invierno (1,95 µg/L y 1,43 µg/L, respectivamente) que en primavera y otoño (0,79 µg/L y 0,66 µg/L). Por compuestos singulares, el ác. dicloroacético fue el mayoritario (3,40 µg/L, invierno).





Figura 5: Evolución general de los SPD durante la potabilización y distribución de aguas



Como resumen, la desinfección incrementó los THM 3-4 veces, entre 2-2,5 veces los ác. haloacéticos, entre 4 veces (verano) y el doble (primavera) los halonitrometanos, y entre 8 veces (invierno) y el doble (verano) los haloacetoniros. Asimismo, todas las concentraciones de SPD en el agua tras desinfección estaban muy alejadas de los niveles de las normativas o recomendaciones internacionales que los consideran (Tabla 4-A) lo cual aporta un plus adicional de seguridad de cara al consumidor.

Para finalizar este apartado, se testaron varias correlaciones entre los SPD mayoritarios y oxidabilidad, N-Kjeldahl y °TC del agua, no encontrándose significancias salvo una tendencia al aumento de THM y ác. haloacéticos con la temperatura.

Agua en red tras 24 h de tiempo de residencia

La tendencia general fue la de incremento de los todos los orgánicos testados (Figura 3) tras 24 h de estancia en red del agua. Así, los THM aumentaron un 30-40% en todas las estaciones del año, con niveles entre 13,47 µg/L en primavera y 5,67 µg/L en invierno, siendo el cloroformo el THM mayoritario (9,98 µg/L, primavera) seguido del bromodiclorometano (3,40 µg/L, verano):

estos valores fueron muy inferiores a los medidos por adición de Cl₂, con valores medios entonces de ~110 µg/L en aquel caso, y nuevamente, una reducción vía cloraminación del 85%.

Por otra parte, los aldehídos-cetonas en el agua de red no experimentaban profundas variaciones salvo en otoño, en que se doblaban con relación al agua tras desinfección; las concentraciones oscilaron entre 22,55 µg/L en primavera y 2,85 µg/L en invierno. Ade-

más, los halonitrometanos se redujeron a la mitad en primavera e invierno, mientras se incrementaron entre el 10-50% en verano y otoño, con valores entre 3,00 µg/L (verano) y 0,40 µg/L (primavera). Para los haloacetoniros, se incrementaron en red siempre, entre un 20% (primavera e invierno) y el doble (verano y otoño), con oscilaciones en sus niveles entre 4,20 µg/L (verano) y 0,91 µg/L (primavera).

En cuanto a los ác. haloacéticos, oscilaron entre 18,03 µg/L (verano) y 6,32 µg/L (invierno) con valores más homogéneos en primavera y otoño (16,22 µg/L y 14,77 µg/L, respectivamente). En este caso, su contenido se incrementó con relación al agua tras desinfección entre un 30-50%, salvo en invierno en que se redujo ligeramente.

Finalmente, de las correlaciones intentadas para orgánicos y SPD vs oxidabilidad, N-Kjeldahl y °TC, lo más significativo fue que cada °C de aumento de temperatura suponía un aumento de 1,8 µg/L de ác. haloacéticos y 1,4 µg/L de THM. Además, los nive-





les de SPD en agua tras 24 h en red permanecían muy alejados de los marcados en estándares internacionales (ver tabla 4).

Comportamiento general de orgánicos y SPD en la potabilización-distribución del agua

La evolución general se resume en la Figura 5. El más alto contenido de orgánicos siguió la secuencia descendente: primavera>verano>otoño>invierno. Además, el grupo mayoritario de orgánicos en primavera fueron aldehídos-cetonas, seguidos de ác. haloacéticos, mientras que en el resto de estaciones la situación se invirtió siendo los haloacéticos los mayoritarios seguidos de aldehídos-cetonas. Asimismo, los THM se convirtieron en el segundo grupo mayoritario en desinfección y agua en red, en todas las estaciones salvo en primavera.

Globalmente la potabilización supone el aumento de aldehídos-cetonas y ác. haloacéticos hasta decantación, con la paralela generación de THM, haloacetoneitrilos y halonitrometanos, en este orden. La filtración sobre arena reduce todos los orgánicos, a excepción de THM; finalmente la desinfección provoca nuevos incrementos de todos los orgánicos, que posteriormente, en la red continúan aumentando sus niveles pero de forma mucho más moderada.

Así, se parte de un contenido original de orgánicos bajo en agua bruta, apenas 3 µg/L, que tras la preoxidación con ClO₂ se incrementa 3,5 veces hasta los 10 µg/L a causa de reacciones químicas entre oxidante y materias orgánicas del agua. Tras la decantación se da un aumento de un 40% en el global de orgánicos que alcanzan en agua decantada los 16 µg/L: este aumento puede deberse a oxidaciones diferidas de materias orgánicas con restos de oxidante presente.

Por su parte, la filtración a través de arena comporta un descenso de un 60% en los orgánicos, hasta los 6 µg/L: aquí intervendrían fenómenos de adsorción sobre el lecho filtrante de los orgánicos, así como otros fenómenos de evaporación de especies volátiles.

La cloraminación final aumenta 4,5 veces el contenido de orgánicos, por nuevas reacciones oxidantes entre materias orgánicas-reactivo aplicado: así el nivel de orgánicos se sitúa en algo menos de 30 µg/L. Por último, el agua en la red de distribución continúa el típico incremento de orgánicos, de un 25% tras 24 h de estancia en red, con una concentración algo inferior a 40 µg/L, y en cuyo incremento tiene una afección significativa el aumento de la temperatura del agua.

CONCLUSIONES

Investigados 46 compuestos orgánicos a lo largo de una línea de potabilización y distribución de aguas de consumo, la mitad no fueron detectados en ninguna fase del estudio realizado. De los cinco grupos de orgánicos investigados (aldehídos-cetonas, ác. haloacéticos, THM, halonitrometanos y haloacetoneitrilos) sólo los dos primeros fueron detectados en agua bruta.

La evolución de orgánicos dentro de la ETAP (preoxidación-decantación-filtración sobre arena-desinfección) implicó el incremento general de compuestos hasta la fase de decantación, descendiendo sus niveles tras filtración sobre arena, e incrementándose nuevamente tras desinfección y, en menor medida, en el agua de red.

La potabilización aplicada supuso la generación de cantidades muy moderadas de THM (5-13 µg/L) y mucho más bajas de halonitrometanos (0,4-3 µg/L) y haloacetoneitrilos (0,9-4 µg/L) con las tasas más altas de incidencia en primavera y verano. Además, los niveles de THM generados con el sistema de ClO₂ (pre-

oxidación) y cloraminas (desinfección) exhibieron valores un 85% más bajos que los alcanzados con el sistema de cloración (preoxidación y desinfección).

Por su parte, de los orgánicos ya presentes en el agua bruta, los aldehídos-cetonas se incrementaron entre 4-6 veces en el agua de red, exhibiendo asimismo niveles moderados, entre 2 y 20 µg/L; para los ác. haloacéticos, el incremento fue el mayor de los testados, entre 10-25 veces, pero también con concentraciones muy modestas, entre 6 y 18 µg/L. Finalmente, todos los orgánicos existentes en el agua de red, incluidos los THM, presentaron niveles muy bajos y muy alejados de los estándares internacionales consultados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- H. Hong, Y. Xiong, M. Ruan, F. Liao, H. Lin and Y. Liang. Factors affecting THMs, HAAs and HNMs formation of Jin Lan Reservoir water exposed to chlorine and monochloramine. *Sci. Total Environ.*, 444 (2013) pp.196-204.
- R. Marín Galvín. Eliminación de compuestos fitosanitarios en abastecimientos de agua de Andalucía con tecnologías de carbón activo. *Revista: RETEMA*, 175 (2014) pp. 8-18.
- R. Marín Galvín, I. Montesinos González y M. Gallego Fernández. Generación de subproductos de desinfección en el proceso de potabilización de aguas. *Actas de las XXXIII Jornadas Técnicas de la Asociación Española de Abastecimientos de Agua y Saneamiento (AEAS)* (2013) pp. 435-445.
- M. J. Rodríguez, G. Rodríguez, J. Serodes, y R. Sadiq. Subproductos de la desinfección del agua potable: formación, aspectos sanitarios y reglamentación. *Interciencia*, nov. (2007), vol. 32 (11), 749-756 (y ref. citadas).
- M. J. Rodríguez, J. Serodes, P. Levallois and F. Proulx. Chlorinated disinfection by-products in drinking water according to source, treatment, season, and distribution location. *J. Environ. Eng. Sci.*, 6 (2007) pp. 355-365 (y ref. citadas).
- V. Uyak, K. Ozdemir and I. Toroz. Seasonal variations of disinfection by-products precursors profile and their removal through surface water treatment plants. *Sci. Total Environ.*, 390 (2008) pp. 417-424 (y ref. citadas).
- J. Wei, B. Ye, W. Wang, L. Yang, J. Tao and Z. Hang. Spatial and temporal evaluations of disinfection by-products in drinking water distribution systems in Beijing, China. *Sci. Total Environ.*, 408 (2010) pp. 4600-4606.

28
AÑOS DE
TRAYECTORIA
1987 - 2015

RETEMA

Revista Técnica de Medio Ambiente

www.retema.es

Nº 183 | MAYO/JUNIO 2015



REPORTAJE
Smart Water
Santander

I+D+i en el
tratamiento
de aguas

PubliREPORTAJE
SADYT, 20 años de
trayectoria en el sector

Depuración de
aguas en pequeños
municipios

REPORTAJE
Saneamiento de las
Marismas de Santoña