

Utilidad práctica de diferentes reactivos aptos para potabilización de aguas

El RD 140/2003 de 7-2-2003 sobre calidad del agua de consumo humano fija niveles paramétricos para muchos compuestos orgánicos de síntesis así como para subproductos de desinfección generados en procesos de oxidación-desinfección de aguas prepotables (p.e., trihalometanos, plaguicidas, benzopirenos y afines, benceno, 1,2-dicloroetano, tricloroetano y tetracloroetano). Esta situación, no contemplada con tanta pormenorización en la derogada Reglamentación Técnico Sanitaria de 1990, representa un importante objetivo que se debe alcanzar por parte de todas las empresas de aguas de nuestro país. Para respetar estos niveles paramétricos en aguas de consumo se pueden emplear variadas estrategias. Además, la necesidad de contar con niveles eficaces de desinfectantes residuales en un agua de distribución hace que también deba prestarse atención a este tema. Respondiendo a lo anterior, este trabajo resume experiencias prácticas llevadas a cabo en EMACSA a fin de intentar resolver algunos de los principales problemas que se pueden presentar en el tratamiento de aguas: presencia de Fe, Mn y plaguicidas, limitación en la generación de THMs, y mantenimiento de niveles adecuados de desinfectante en red, para garantizar la salubridad y limpieza del agua de consumo humano de Córdoba.

R. Marín Galvín, M. de la Fuente Darder, M^a. del Mar González Jiménez - ECMASA

Teniendo en cuenta los requerimientos exigidos por el RD 140/03 sobre aguas de consumo humano para compuestos orgánicos de síntesis y subproductos de desinfección (tabla-1), así como las incidencias que podrían presentarse en cualquier ETAP derivadas de la pérdida de calidad del agua bruta prepotable disponible en un futuro para su tratamiento, se planteó una línea de estudio comparativo a largo plazo entre los reactivos más habitualmente empleados en potabilización de aguas, en dos ámbitos: a escala de laboratorio y a escala industrial.

En este sentido, los oxidantes-desinfectantes actualmente usados en las ETAPs de EMACSA son: Cl₂ (cloro) y KMnO₄ (permanganato potásico) además de ClO₂ (dióxido de cloro)

en la ETAP de Villa Azul (180.000 m³/día), así como cloraminas en la ETAP de Guadalupe (8.640 m³/día). A corto plazo también se implantará la cloraminación en la ETAP de Villa Azul, que además cuenta con dosificación discrecional de carbón activo en polvo. Por su parte, la ETAP de Guadalupe ha sido equipada con filtración sobre carbón activo granular desde 2004.

El trabajo en cuestión aportará ensayos comparativos entre los productos antes reseñados en base a su efectividad práctica frente a los problemas de potabilización más comunes que se pueden experimentar en la mayoría de las ETAPs de nuestra comunidad y que pueden resumirse en: tratamiento de aguas prepotables ricas en Fe, Mn, y compuestos orgánicos de síntesis,

generación de subproductos de desinfección (THMs) y persistencia de los desinfectantes en el agua tratada a lo largo del tiempo.

Finalmente, se aportarán datos reales de tratamientos aplicados a escala industrial (carbón activo, permanganato potásico y cloraminas) para conseguir mejoras en la calidad del agua producida en las ETAPs de Villa Azul y de Guadalupe.

PRUEBAS A ESCALA DE LABORATORIO

Reactivos empleados:

- Disoluciones de NaClO obtenidas por dilución del producto comercial de un 15% de riqueza en cloro activo.
- Disoluciones de ClO₂ obtenidas mediante reactor semiindustrial propiedad de Técnica de Fluidos y facilitado a EMACSA en base a un acuerdo para realización de pruebas de tratamiento con este reactivo, entre la anterior, EMACSA, Energía e Industrias Aragonesas y Brenntag. El equipo produce ClO₂ mediante reacción controlada entre disolución de HCl del 9% y de NaClO₂ del 7,5%, (v/v) generando una disolución de ClO₂ concentrada de unos 0,10 g/l de riqueza. A partir de ésta (guardada en oscuridad y a 4°C) se obtenían las usadas en los ensayos.

Tabla 1. Compuestos orgánicos limitados en el RD 140/03

Compuesto	Unidades	Valor paramétrico
Benceno	mg/l	1,0
Benzo(a)pireno	mg/l	0,01
1,2-dicloroetano	mg/l	3,0
Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos ⁽¹⁾	mg/l	0,10
Total plaguicidas	mg/l	0,50
Plaguicidas individuales	mg/l	0,10
Aldrín, Dieldrín, Heptacloro, Heptacloro epóxido	mg/l	0,03
THMs (trihalometanos) ⁽²⁾	mg/l	100
Tricloroetano+Tetracloroetano	mg/l	10

⁽¹⁾ Benzo(b)fluoranteno+benzo(ghi)perileno+benzo(k)fluoranteno+indeno(1,2,3-cd)pireno

⁽²⁾ Cloroformo+diclorobromometano+dibromoclorometano+bromoformo.

- Disolución de $KMnO_4$ obtenida mediante disolución de producto comercial puro.
- Disolución de cloraminas obtenidas mediante reacción (1/5) entre disolución de $NaClO$ comercial líquido y disolución de NH_3 .
- Suspensión de carbón activo en polvo en agua destilada, obtenida por pesada.

En todos los casos la concentración de las disoluciones de trabajo empleadas fue de 1 mg de producto activo por ml de disolución.

Técnicas empleadas para análisis de las aguas

Las determinaciones de los parámetros investigados de calidad de aguas siguieron las habituales técnicas en control de aguas: turbidimetría, espectrofotometría visible (Fe, Mn, color, cloro), oxidabilidad al permanganato potásico y cromatografía de gases (THMs y plaguicidas).

Ensayos de tratamiento llevados a cabo

Los ensayos de jar-test, en general, siguieron el siguiente prontuario:

- Preparación de las disoluciones patrón de reactivos de tratamiento.
- Preparación de porciones de 1 litro de aguas desionizadas aditivadas con la sustancia a eliminar, o en su caso, empleo de aguas brutas pre-potables.
- Adición de reactivo: cada ml de las disoluciones añadidas a 1 litro de agua aditivada equivalía a una dosis en planta de 1 g/m^3 .
- Agitación rápida de la mezcla durante 2 minutos.
- Adición de dosis óptimas de coagulante (PAX-10TM) a fin de favorecer la decantación de coloides y materias en suspensión del agua.
- Agitación rápida de la mezcla durante otros 2 minutos y tras agitación lenta durante 10 minutos, una decantación de 4 horas.

Parámetro	Unidad	E. Guadalmellato	E. Guadalupe
Color	mg/l de Pt-Co	8	23
Turbidez	UNF	3,8	8,2
Materia orgánica	mg/l de O_2	3,6	6,7

- Extracción de alícuotas de agua del sobrenadante, filtración sobre papel de filtro y realización de análisis de los parámetros de interés.

Eliminación de hierro

Se prepararon ensayos con dos disoluciones de agua desionizada aditivada con Fe, una con 0,8 mg/l y otra con 1,0 mg/l de metal, añadido como compuesto inorgánico.

La primera disolución se sometió a ensayos de jar-test con dosis óptima de Cl_2 (3 g/m^3) y dosis crecientes de ClO_2 de 0,5 a 2,5 g/m^3 . Los resultados obtenidos indicaron que tanto con dosis de Cl_2 óptima (3 g/m^3) como a partir de 0,5 g/m^3 de ClO_2 se conseguían residuales de Fe de sólo 0,02 mg/l. Igual conclusión se obtuvo con el segundo ensayo que comparó diferentes dosis de Cl_2 (1, 2 y 3 g/m^3) y de ClO_2 (1, 2 y 3 g/m^3) adicionadas a un agua con 1 mg/l de Fe.

Eliminación de manganoso

Se prepararon también dos ensayos, uno comparando la efectividad de Cl_2 frente a ClO_2 en la eliminación de Mn de disoluciones de agua aditivada con 1,0 mg/l de Mn (añadido como compuesto inorgánico) y otro efectuando la comparación entre Cl_2 , ClO_2 y $KMnO_4$.

- En el primer ensayo se aplicaron dosis de Cl_2 de 2, 4 y 6 g/m^3 y dosis de ClO_2 de 1, 2 y 3 g/m^3 . Ninguna dosis de Cl_2 redujo el contenido en Mn residual a menos de 0,77 mg/l, mientras que con dosis de 3 g/m^3 de ClO_2 se consiguieron residuales de manganoso <0,05 mg/l.
- El segundo ensayo comparó diferentes dosis de Cl_2 (4, 5 y 6 g/m^3), ClO_2

(2, 2,5 y 3 g/m^3) y $KMnO_4$ (1, 1,5 y 2 g/m^3) frente a la eliminación de Mn. Los resultados obtenidos indicaron que el reactivo más eficaz en la eliminación de Mn fue el $KMnO_4$ que con dosis de 1 g/m^3 conseguía residuales <0,05 mg/l, seguido del ClO_2 que requería dosis de unos 2,5 g/m^3 para rebajar el residual de 0,05 mg/l. Se podían conseguir efectividades similares empleando dosis de 1,0 g/m^3 de $KMnO_4$ y de 2,5 g/m^3 de ClO_2 . Por último la simple cloración en ningún caso fue efectivo (figura-1).

Tratamiento de aguas enriquecidas con herbicidas triazínicos

A fin de comprobar si una oxidación potente podría ser efectiva en la eliminación de plaguicidas, se prepararon ensayos con agua aditivada con 0,88 $\mu g/l$ de simazina, un herbicida triazínico de uso en el olivar en Andalucía pero prohibido desde 2002.

Se añadieron a las disoluciones de agua con simazina dosis de 1,0 a 3,0 g/m^3 de ClO_2 , un potente oxidante químico. Tras coagulación-floculación la reducción más alta conseguida con el reactivo se dio a una dosis de 2,5 g/m^3 , con un residual de herbicida de 0,47 $\mu g/l$ (reducción del 47%) que no sería operativa en planta puesto que el nivel admisible para aguas de consumo es como máximo de 0,10 $\mu g/l$.

Como comparación a los resultados anteriores, se prepararon dos tandas de aguas aditivadas unas con 0,8 $\mu g/l$ de simazina y otras con 0,4 $\mu g/l$ de terbutilazina (otro herbicida triazínico). Realizados ensayos de adsorción con carbón activo comercial en polvo (dosis entre 5 y 25 g/m^3 en ambos casos), los

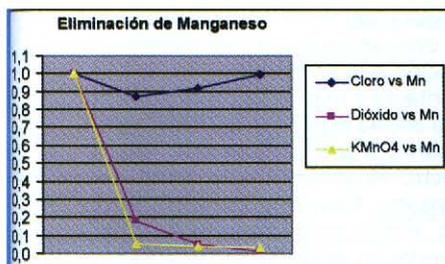


Figura 1: Eliminación de Mn con: Cl_2 (0,4, 0,5, 0,6 g/m^3); ClO_2 (0,2, 2,5, 3 g/m^3); y $KMnO_4$ (0,1, 1,5, 2 g/m^3).

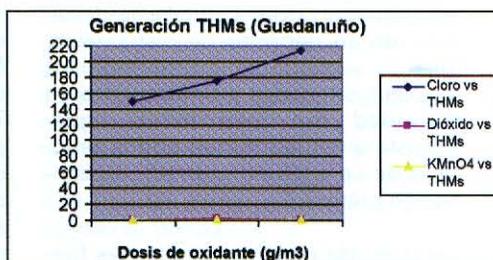


Figura 2: Generación de THMs en aguas de Guadalupe con: Cl_2 (5, 6, 7 g/m^3); ClO_2 (2, 2,5, 3 g/m^3); y $KMnO_4$ (1, 1,5, 2 g/m^3).

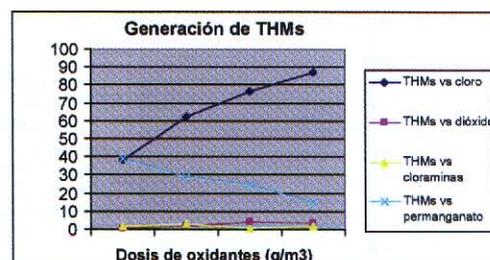


Figura 3: Generación de THMs en aguas de Guadalmellato con: Cl_2 (2, 4, 6, 8 g/m^3); ClO_2 (1, 2, 2,5, 3 g/m^3); Cloraminas (0,3, 0,5, 0,8, 1 g/m^3) y $KMnO_4$

resultados indicaron que con 15 g/m³ y con 10 g/m³ del adsorbente, respectivamente, se obtenían residuales de simazina y de terbutilazina inferiores a 0,10 µg/l para cada sustancia.

Generación de subproductos de desinfección (THMs)

Dado que la limitación en la generación de trihalometanos (THMs) es actualmente imperativa en la calidad de un agua de consumo, se han comparado las opciones de los oxidantes alternativos al cloro disponibles en EMACSA y su comportamiento en diferentes situaciones.

- Primero se estudió la generación de THMs en aguas brutas procedentes del embalse de Guadalmellato (fuente habitual de captación para la ETAP de Villa Azul) e independientemente en aguas brutas procedentes del embalse de Guadalupe (fuente habitual de captación para la ETAP de Guadalupe) tras floculación idónea y 4 horas de contacto agua-cloro (dosis óptima de cloro obtenida previamente) y agua-dióxido (varias dosis). La tabla-2 presenta datos de calidad de las aguas brutas empleadas. Para el agua de Guadalmellato, ninguna dosis aplicada de ClO₂ generó más de 10 µg/l, mientras que la dosis óptima de Cl₂ ya generaba casi 110 µg/l, es decir, diez veces más. Para el agua de Guadalupe, la dosis idónea de Cl₂ (6 g/m³) generó hasta 167 µg/l de THMs (de acuerdo con su más alto contenido en M.O. frente a la primera) mientras que los ensayos con ClO₂ siempre generaron cantidades inferiores a 4 µg/l. En conclusión, el uso del ClO₂ fue indiscutiblemente más favorable que el del Cl₂.
- Una segunda tanda de experiencias comparó la generación de THMs dosificando al agua del embalse de Guadalupe (la más desfavorable por su alta generación de THMs) dosis de 5, 6 y 7 g/m³ de Cl₂, 2, 2.5 y 3 g/m³ de ClO₂ y de 1, 1.5 y 2 g/m³ de KMnO₄ (figura 2). La cloración siempre generó residuales de THMs muy altos

(>150 µg/l, a dosis óptima). Por su parte, tanto ClO₂ como KMnO₄ generaron <5 µg/l de THMs: para dosis similares de ambos reactivos, el nivel de THMs fue prácticamente el mismo

- El tercer ensayo comparó los THMs formados en aguas brutas de Guadalmellato a la que se le dosificaron 2, 4, 6 y 8 g/m³ de Cl₂, 1, 2, 2.5 y 3 g/m³ de ClO₂, 0.3, 0.5, 0.8 y 1 g/m³ de cloraminas, y 0.2, 0.4, 0.5 y 0.7 g/m³ de KMnO₄

Los resultados indicaron que la efectividad de las cloraminas y del ClO₂ es muy alta y muy similar (5-10 µg/l de THMs formados, figura-3), mientras que el Cl₂ produce gran cantidad de THMs (incluso a bajas dosis, aumentando la generación con la dosis aplicada) y el KMnO₄ reduce la formación de THMs al aumentar su dosis, de forma que a partir de 0,7 g/m³ también consigue tasas de formación de THMs bajas, del orden de 15 µg/l.

Generación de THMs con oxidantes clorados, a lo largo del tiempo y con diferentes condiciones de ensayo

Para intentar una aproximación lo más realista posible a las tasas de generación de THMs en condiciones razonablemente similares a las experimentadas en la práctica, se han estructurado una serie de ensayos empleando los tres reactivos clorados habitualmente empleados en potabilización de aguas (Cl₂, ClO₂ y cloraminas) adicionados al agua bruta del embalse de Guadalmellato.

Los ensayos se han extendido hasta un máximo de 120 h (5 días) ya que éste es un período suficientemente largo a priori para la estancia de un agua de consumo en una red de distribución. Además, las experiencias se han dividido en dos series: (a) una manteniendo el agua dosificada con los oxidantes en recipientes abiertos, a la temperatura ambiente del laboratorio (15-20°C) y bajo iluminación solar no forzada, es decir, respetando el ciclo día/noche: esta situación podría simular la de un agua en un depósito de distribución; (b) en la segunda se mantuvieron los recipientes tapados y almacenados en oscuridad (sin intercambio agua-atmósfera): situación que podría simular la de un agua en una red de distribución pública.

Las dosis de reactivos empleadas fueron: 2, 4, 6 y 8 g/m³ de Cl₂; 1, 2, 2.5 y 3 g/m³ de ClO₂; y 0.3, 0.5, 0.8 y 1 g/m³ de cloraminas. Estas dosis guardan cierta correspondencia con las habitualmen-

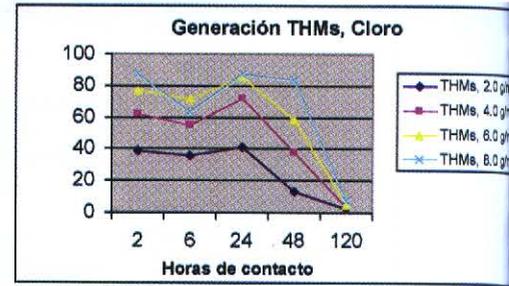


Figura 4: Generación de THMs en aguas cloradas, recipientes abiertos y luz natural.

te empleadas a escala industrial en ETAPs. Finalmente, los tiempos de contacto reactivo-agua se estandarizaron en unos ensayos a 2, 6, 24, 48 y 120 h, y en otros a 2, 24, 48 y 120 h.

Ensayos con cloro

Los ensayos con Cl₂ manteniendo los recipientes de aguas cloradas abiertos e iluminados (figura-4) indicaron que la formación de THMs se incrementa con la dosis aplicada, como en principio sería lógico: así, p.e., con 2,0 g/m³ se generaron 38 µg/l, frente a los 87 µg/l generados con 8,0 g/m³ de Cl₂, tras 2 horas de contacto. Tras 48 horas de contacto se redujo el contenido para la dosis más baja (13 µg/l para 2,0 g/m³) y se mantuvo para la más alta (83 µg/l para 8,0 g/m³).

Además, la máxima tasa de formación para todas las dosis se observa a las 24 h de contacto, reduciéndose significativamente a partir de este tiempo y especialmente tras 48 h. Finalmente, para todas las dosis aplicadas y cinco días de contacto agua-cloro, los niveles de THMs medidos fueron mínimos. Esta secuencia podría explicarse por la desaparición progresiva en el agua del cloro residual y podría estar asociada a la alta volatilidad de los THMs previamente formados o a reacciones indeterminadas de fotodescomposición de aquéllos.

Los resultados obtenidos con cloración manteniendo los recipientes de aguas cerrados y en oscuridad, indican tasas de generación de THMs más altas que en el caso anterior, con un máximo de formación que se mantiene en las 24 h de contacto y más altos contenidos en THMs: así, 45 µg/l para 2,0 g/m³ y 103 µg/l para 8,0 g/m³ después de 24 h de contacto. Finalmente, tras cinco días de contacto, los niveles de THMs en las aguas, si bien eran inferiores a 20 µg/l para todas las dosis, fueron apreciablemente más altos que los obtenidos en el otro ensayo. Se deduce, pues, que efectivamente puede existir una cierta fotodescomposición de THMs frente a

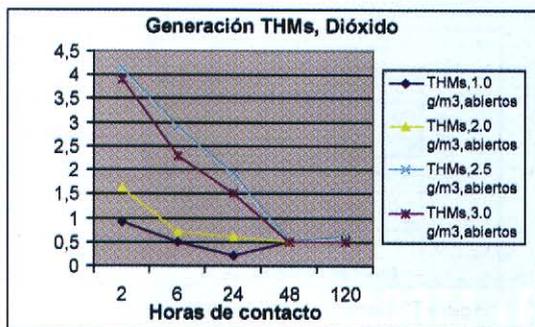


Figura 5: generación de THMs con dióxido de cloro y recipientes abiertos.

la luz solar, lógicamente no observada en oscuridad.

Como conclusión de los ensayos con Cl_2 , parece apreciarse un ligero incremento de formación de THMs en los recipientes mantenidos en oscuridad, lo que podría indicar que en las redes de distribución de aguas (recipientes cerrados y oscuridad) existe una mayor tendencia a su formación y una mayor persistencia a unas más altas concentraciones residuales de estos que en las aguas en depósitos (recipientes abiertos y luz natural). En todos, además, tras 48 h en adelante se observan importantes descensos en los niveles de los THMs medidos. No obstante, en la generación de THMs en redes de distribución no debe olvidarse la contribución decisiva al proceso, del biofilm que recubre habitualmente las tuberías de aguas.

Ensayos con dióxido de cloro

Se prepararon dos ensayos con aguas a las que se dosificaron 1, 2, 2.5 y 3 g/m^3 de ClO_2 y en los que se siguió el prontuario comentado en el punto anterior.

Las aguas mantenidas en recipientes a temperatura ambiente, abiertos y con iluminación solar no forzada (respetando los ciclos día/noche) ofrecieron los datos más altos de generación de THMs (figura-5). Se aprecia que la situación es distinta a la experimentada con Cl_2 . Existe una más alta formación de THMs al aumentar las dosis de ClO_2 pero en el caso más desfavorable, la generación de THMs totales apenas superó los 4 $\mu g/l$, y de la misma forma que lo observado para los ensayos de cloración, a medida que se incrementaba el tiempo de contacto se reducían los niveles de THMs: así, tan sólo tras 24 h estos también eran inferiores a 4 $\mu g/l$.

Finalmente, los ensayos realizados en recipientes en oscuridad, después de 24 h en adelante ofrecieron niveles de THMs siempre inferiores a 4 $\mu g/l$ para cualquier dosis aplicada. En resumen, se puede concluir que la formación de THMs vía ClO_2 era dos órdenes de magnitud más baja que la formada por cloración.

Ensayos con cloraminas

De forma similar a lo indicado en los dos apartados anteriores, se prepararon tres series de ensayos con aguas a las que se añadieron dosis de cloramina total de 0.3, 0.5, 0.8 y 1.0 g/m^3 . Todos los resultados obtenidos en los ensayos con cloramina y aguas mantenidas tanto en recipientes a temperatura ambiente, abiertos y con iluminación solar no forzada (respetando los ciclos día/noche), como recipientes en oscuridad, y con independencia de las dosis empleadas, siempre generaron muchos menos THMs que con cloro y alguna cantidad más que los generados por dióxido (figura-6).

En este sentido, la generación de THMs en ningún apenas superó los 5 $\mu g/l$, ni a la dosis más alta de las empleadas. Sin embargo, hay diferencias respecto al ClO_2 : la primera es que en situaciones de oscuridad los niveles residuales de THMs son ligeramente superiores a los formados por ClO_2 pero siempre mínimos. También se detecta una clara tendencia de reducción de THMs con el tiempo de contacto: es decir, la formación de subproductos es máxima tras dos horas de contacto y existe una disminución de THMs con el tiempo. Así, en redes de distribución parecería en principio que los niveles de THMs en aguas sometidas a cloraminación se mantendrían ligeramente más altos que con dióxido. No obstante, la situación siempre se mostró sustancialmente más favorable que para la cloración de aguas.

Comparación entre oxidantes clorados. Resumiendo todas las experiencias anteriores puede establecerse una comparación entre la máxima generación de THMs para cada oxidante en función de dosis y tiempo de actuación, y en las dos situaciones estudiadas, es decir, aguas a temperatura ambiente, luz natural y en recipientes abiertos, y aguas en oscuridad, con las dosis ya indicadas anteriormente (figura-6).

Se deduce, pues, que la cloración de aguas mantenidas durante 24 h en oscuridad genera la mayor cantidad de THMs. A partir de las 24-48 h pare-

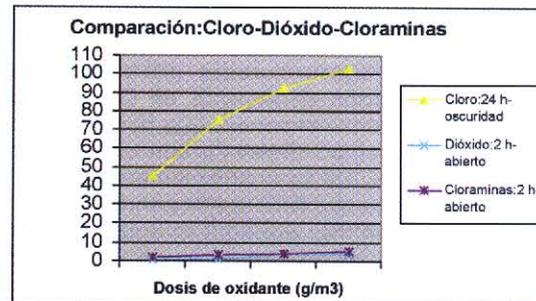


Figura 6: generación de THMs con: Cl_2 (2,4,6,8 g/m^3); ClO_2 (1,2,2.5,3 g/m^3); Cloraminas (0.3,0.5,0.8,1 g/m^3).

ce existir una dinámica de desaparición de THMs propiciada por reacciones indeterminadas con el Cl_2 libre presente, o simplemente por difusión física de especies hacia el exterior. Tanto en el caso de la cloraminación como con ClO_2 la tasa más alta de formación se observó a las 2 h y en recipientes abiertos, lo cual puede indicar que las cinéticas de generación de THMs para estos reactivos son sensiblemente más rápidas que para el Cl_2 .

Estas evidencias llevan a concluir que, en general, y en las condiciones habituales de las redes de distribución de aguas (cerradas y en oscuridad) se pueden dar las condiciones más favorables para la formación de THMs con cloración, si bien la formación se completa prácticamente en las primeras 24 horas. Por el contrario, parecería deducirse en principio que los depósitos de almacenamiento de aguas tratadas con ClO_2 y cloraminas (abiertos y con tenue irradiación solar natural) serían ligeramente más favorables para la formación de THMs que las redes de distribución.

De todas formas, la formación de THMs para dosis similares en el orden práctico de oxidantes clorados fue de unos 45 $\mu g/l$ para 2 g/m^3 de Cl_2 , y de menos de 5 $\mu g/l$ tanto para dosis de 2 g/m^3 de ClO_2 como dosis de 1 g/m^3 de cloraminas. No obstante, estos datos siempre deberán validarse en las situaciones concretas que se puedan experimentar en cada ETAP y con cada agua bruta prepotable.

Persistencia del desinfectante

Para garantizar la inocuidad microbiológica de un agua de consumo debe estudiarse la persistencia del desinfectante usado en las condiciones más próximas posibles a las reales para una red de distribución: para ello se realizaron experiencias con agua bruta del embalse de Guadalquivir dosificada con Cl_2 , ClO_2 y cloraminas.

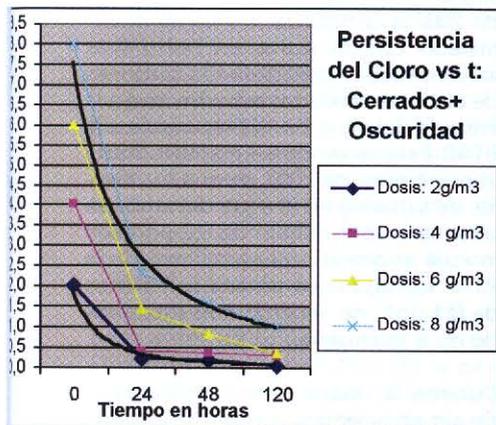


Figura 7: Mantenimiento de cloro residual en el tiempo.

la luz solar, lógicamente no observada en oscuridad.

Como conclusión de los ensayos con Cl_2 , parece apreciarse un ligero incremento de formación de THMs en los recipientes mantenidos en oscuridad, lo que podría indicar que en las redes de distribución de aguas (recipientes cerrados y oscuridad) existe una mayor tendencia a su formación y una mayor persistencia a unas más altas concentraciones residuales de estos que en las aguas en depósitos (recipientes abiertos y luz natural). En todos, además, tras 48 h en adelante se observan importantes descensos en los niveles de los THMs medidos. No obstante, en la generación de THMs en redes de distribución no debe olvidarse la contribución decisiva al proceso, del biofilm que recubre habitualmente las tuberías de aguas.

Ensayos con dióxido de cloro

Se prepararon dos ensayos con aguas a las que se dosificaron 1, 2, 2.5 y 3 g/m^3 de ClO_2 y en los que se siguió el prontuario comentado en el punto anterior.

Las aguas mantenidas en recipientes a temperatura ambiente, abiertos y con iluminación solar no forzada (respetando los ciclos día/noche) ofrecieron los datos más altos de generación de THMs (figura-5). Se aprecia que la situación es distinta a la experimentada con Cl_2 . Existe una más alta formación de THMs al aumentar las dosis de ClO_2 pero en el caso más desfavorable, la generación de THMs totales apenas superó los 4 $\mu g/l$, y de la misma forma que lo observado para los ensayos de cloración, a medida que se incrementaba el tiempo de contacto se reducían los niveles de THMs: así, tan sólo tras 24 h estos también eran inferiores a 4 $\mu g/l$.

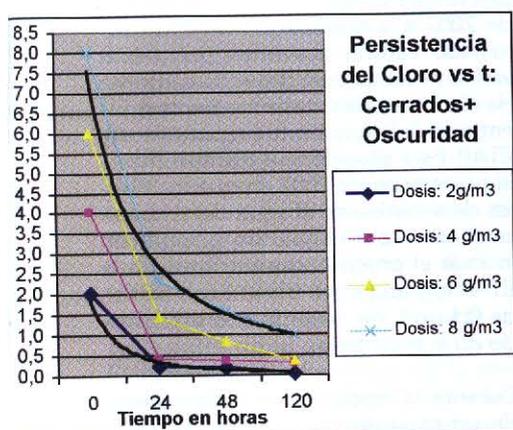


Figura 7: Mantenimiento de cloro residual en el tiempo.

Finalmente, los ensayos realizados en recipientes en oscuridad, después de 24 h en adelante ofrecieron niveles de THMs siempre inferiores a 4 $\mu g/l$ para cualquier dosis aplicada. En resumen, se puede concluir que la formación de THMs vía ClO_2 era dos órdenes de magnitud más baja que la formada por cloración.

Ensayos con cloraminas

De forma similar a lo indicado en los dos apartados anteriores, se prepararon tres series de ensayos con aguas a las que se añadieron dosis de cloramina total de 0.3, 0.5, 0.8 y 1.0 g/m^3 . Todos los resultados obtenidos en los ensayos con cloramina y aguas mantenidas tanto en recipientes a temperatura ambiente, abiertos y con iluminación solar no forzada (respetando los ciclos día/noche), como recipientes en oscuridad, y con independencia de las dosis empleadas, siempre generaron muchos menos THMs que con cloro y alguna cantidad más que los generados por dióxido (figura-6).

En este sentido, la generación de THMs en ningún apenas superó los 5 $\mu g/l$, ni a la dosis más alta de las empleadas. Sin embargo, hay diferencias respecto al ClO_2 : la primera es que en situaciones de oscuridad los niveles residuales de THMs son ligeramente superiores a los formados por ClO_2 pero siempre mínimos. También se detecta una clara tendencia de reducción de THMs con el tiempo de contacto: es decir, la formación de subproductos es máxima tras dos horas de contacto y existe una disminución de THMs con el tiempo. Así, en redes de distribución parecería en principio que los niveles de THMs en aguas sometidas a cloraminación se mantendrían ligeramente más altos que con dióxido. No obstante, la situación siempre se mostró sustancialmente más favorable que para la cloración de aguas.

Comparación entre oxidantes clorados. Resumiendo todas las experiencias anteriores puede establecerse una comparación entre la máxima generación de THMs para cada oxidante en función de dosis y tiempo de actuación, y en las dos situaciones estudiadas, es decir, aguas a temperatura ambiente, luz natural y en recipientes abiertos, y aguas en oscuridad, con las dosis ya indicadas anteriormente (figura-6).

Se deduce, pues, que la cloración de aguas mantenidas durante 24 h en oscuridad genera la mayor cantidad de THMs. A partir de las 24-48 h pare-

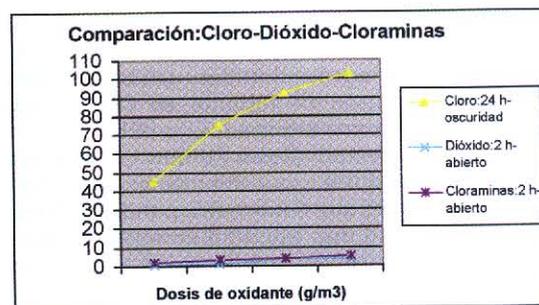


Figura 6: generación de THMs con: Cl_2 (2,4,6,8 g/m^3); ClO_2 (1,2,2.5,3 g/m^3); Cloraminas (0.3,0.5,0.8,1 g/m^3).

ce existir una dinámica de desaparición de THMs propiciada por reacciones indeterminadas con el Cl_2 libre presente, o simplemente por difusión física de especies hacia el exterior. Tanto en el caso de la cloraminación como con ClO_2 la tasa más alta de formación se observó a las 2 h y en recipientes abiertos, lo cual puede indicar que las cinéticas de generación de THMs para estos reactivos son sensiblemente más rápidas que para el Cl_2 .

Estas evidencias llevan a concluir que, en general, y en las condiciones habituales de las redes de distribución de aguas (cerradas y en oscuridad) se pueden dar las condiciones más favorables para la formación de THMs con cloración, si bien la formación se completa prácticamente en las primeras 24 horas. Por el contrario, parecería deducirse en principio que los depósitos de almacenamiento de aguas tratadas con ClO_2 y cloraminas (abiertos y con tenue irradiación solar natural) serían ligeramente más favorables para la formación de THMs que las redes de distribución.

De todas formas, la formación de THMs para dosis similares en el orden práctico de oxidantes clorados fue de unos 45 $\mu g/l$ para 2 g/m^3 de Cl_2 , y de menos de 5 $\mu g/l$ tanto para dosis de 2 g/m^3 de ClO_2 como dosis de 1 g/m^3 de cloraminas. No obstante, estos datos siempre deberán validarse en las situaciones concretas que se puedan experimentar en cada ETAP y con cada agua bruta prepotable.

Persistencia del desinfectante

Para garantizar la inocuidad microbiológica de un agua de consumo debe estudiarse la persistencia del desinfectante usado en las condiciones más próximas posibles a las reales para una red de distribución: para ello se realizaron experiencias con agua bruta del embalse de Guadalmellato dosificada con Cl_2 , ClO_2 y cloraminas.

Cloro

Las aguas cloradas exhibieron una variación decreciente en Cl₂ residual de forma exponencial o potencial con el tiempo (figura-7), con coeficientes de ajuste razonablemente altos, descenso que tiene mayor pendiente (descenso más acusado) en aguas en recipientes abiertos y lo es menos en aguas en recipientes en oscuridad.

De acuerdo las recomendaciones de la Autoridad Sanitaria Andaluza (Programa de Vigilancia Sanitaria y Calidad del Agua), que marca un nivel mínimo de Cl₂ residual libre en el agua de 0,2 mg/l, recogemos un resumen de los tiempos en que se mantuvieron estos residuales en función de las dosis empleadas en los ensayos:

Dosis de cloro, g/m ³	2,0	4,0	6,0	8,0
Horas (0,2 mg/l de cloro), recipientes abiertos	16	18	88	94
Horas (0,2 mg/l de cloro), recipientes oscuridad	38	>120	>120	>120

En las condiciones más similares a las redes de distribución (es decir, recipientes cerrados y en oscuridad) se mantuvieron residuales de unos 0,2 mg/l para dosis aplicadas de 4 g/m³ en adelante durante más de cinco días. En las condiciones más similares a los depósitos de almacenamiento de aguas en redes (es decir, recipientes abiertos y ciclo natural de luz) la persistencia de cloro libre en niveles que garantizasen una adecuada desinfección residual del agua sólo se mantendrían unas 18 horas para dosis de 4 g/m³, pero con dosis más altas de cloro este tiempo se incrementaría notablemente.

Finalmente indicar que la extrapolación de las regresiones matemáticas encontradas realizando estudios concretos en aguas específicas podrían informar sobre las pautas a seguir para garantizar residuales sanitariamente viables de cloro en cualquier agua de consumo.

Dióxido de Cloro

Se han repetido las secuencias de experiencias arriba reseñadas para el caso de la aplicación de ClO₂. Al igual que con el Cl₂ se observa una variación decreciente con el tiempo de forma potencial o exponencial esencialmente similar a la de la figura-7 y con coeficientes de ajuste razonablemente altos.

Si bien no existen niveles residuales de ClO₂ en aguas establecidos por la Autoridad Sanitaria Andaluza, conside-

rando un poder oxidante de unas 2-2,5 veces superior del ClO₂ frente al cloro y aplicando el residual de 0,2 mg/l para aquél, podemos aplicar razonablemente un criterio conservativo de que residuales de 0,1 mg/l de ClO₂ pueden garantizar la inocuidad microbiológica de un agua. En este caso, recogemos un resumen de los tiempos en que se mantuvieron estos residuales en función de las dosis empleadas en los ensayos:

Dosis de ClO ₂ , g/m ³	1,0	2,0	2,5	8,0
Horas (0,1 mg/l de ClO ₂), recipientes abiertos	48	>120	>120	>120
Horas (0,1 mg/l de ClO ₂), recipientes oscuridad	>120	>120	>120	>120

Así, en las condiciones más similares a las redes de distribución (es decir, recipientes cerrados y en oscuridad) se midieron residuales de unos 0,10 mg/l, para cualquiera de las dosis aplicadas tras 120 h de contacto, no variando apreciablemente estos resultados si se trataba de recipientes abiertos, es decir, la situación más parecida a la de los depósitos de almacenamiento de aguas en redes.

Al igual que se indicó con el Cl₂, la extrapolación de las ecuaciones matemáticas encontradas podrían informar sobre las pautas a seguir para garantizar residuales sanitariamente viables de dióxido de cloro en aguas de consumo.

Cloraminas

Se han repetido las secuencias de experiencias arriba reseñadas para dosificación de cloraminas. La generación de éstas se ha realizado respetando una relación entre amoníaco y cloro de (1/5). Las medidas de los residuales en todos los casos se han expresado como cloro total.

Al igual que con Cl₂ y ClO₂, en las dos situaciones estudiadas se observa una variación decreciente con el tiempo, pero en este caso los ajustes obtenidos varían desde ajustes lineales a bajas dosis a líneas polinómicas complejas a dosis más altas (en la figura-8 se incluyen en línea negra alguna extrapolación realizada).

En todo caso, la presencia en el agua de cloro total persiste durante un tiempo mucho más largo. Así, de todas las experiencias llevadas a cabo el mínimo valor de cloro total residual fue de 0,39 mg/l para dosis de 0,3 g/m³ de cloraminas (equivalentes a 1,5 g/m³ de cloro total) en recipientes abiertos después de 120 h de tratamiento.

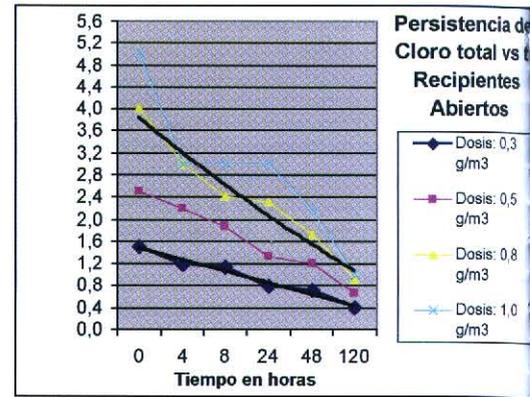


Figura 8: Mantenimiento de cloro total en el tiempo.

Aplicando las recomendaciones de la Autoridad Sanitaria Andaluza sobre residuales de cloro total en aguas de 0,4 mg/l para garantizar la inocuidad microbiológica de un agua, con cualquiera de las dosis aplicadas se cumpliría este criterio, con lo que las cloraminas serían los desinfectantes clorados más persistentes.

Por último, la extrapolación de las ecuaciones matemáticas encontradas podrían informar sobre las pautas a seguir para garantizar residuales sanitariamente viables de cloraminas en aguas de consumo.

PRUEBAS A ESCALA INDUSTRIAL

Eliminación de Simazina mediante carbón activo en polvo

Durante el primer trimestre de 2002 se detectó en el agua bruta del embalse de Guadalmellato la aparición de cantidades de un herbicida triazínico, en concreto simazina. En este sentido y tras los correspondientes ensayos de tratamiento a escala de laboratorio con diferentes muestras comerciales de carbón activo se optó a partir de abril de 2002 a la dosificación de un determinado carbón activo en polvo (tras varias pruebas con distintos carbonos de distintas calidades adsorbentes) a la entrada del agua bruta prepotable a la ETAP. Esta situación se mantuvo hasta el noviembre de 2002 en que los niveles de simazina en el agua del embalse se situaron por debajo de 0,2 µg/l con lo cual el proceso convencional de la ETAP lograba agua tratada con menos de 0,1 µg/l, de acuerdo a lo establecido en la normativa.

Durante la época referida los niveles de simazina en agua bruta alcanzaron los 0,8-0,9 µg/l, con mínimos de 0,3 µg/l y valores medios de 0,41 µg/l. La

adición de carbón activo en polvo se realizó a la entrada de la ETAP mediante un sistema de tornillo sin fin y aplicación del producto puro oscilando las dosis empleadas entre 4 y 10 g/m³, con una dosis media en todo el período de 7 g/m³, regulándose éstas en función del contenido de herbicida en agua bruta y a fin de que el residual en simazina del agua tratada fuese siempre <0,1 µg/l. En este sentido, los valores medios de simazina en agua tratada se situaron en 0,08 µg/l con una tasa práctica de eliminación del herbicida en la ETAP del 80% o de 0,33 µg/l de simazina retirada del agua bruta.

Los resultados obtenidos a escala industrial indicaron que la estrategia seguida fue la adecuada produciéndose agua tratada de acuerdo a la normativa vigente. Por último, indicar que el sobre coste del tratamiento aplicado fue de alrededor de 7,5 € por cada 1.000 m³ de agua tratada.

Reducción de THMs con permanganato potásico

El empleo de permanganato potásico en cabecera de proceso a fin de minimizar la producción de THMs es una técnica empleada habitualmente en la ETAP de Villa Azul desde 2003. Siempre que la calidad del agua bruta disponible sometida al tratamiento convencional aplicado haya supuesto generación de cantidades de THMs indeseables, se utiliza la permanganización como primer proceso de tratamiento en la ETAP: las dosis usadas siempre son muy bajas, entre 0,35 y 0,4 g/m³ y la adición se realiza como producto puro en polvo. Con estas dosificaciones se consigue habitualmente la producción de agua tratada con contenidos de THMs a la salida de la ETAP entre 25 µg/l y 60 µg/l, y valores medios de 40 µg/l.

Por su parte, el agua de la red de distribución (Córdoba cuenta con más de 1.000 km de red de aguas de consumo) presenta contenidos medios de 75 µg/l con puntas que en los lugares más desfavorables no sobrepasan puntualmente los 115 µg/l. Debe indicarse que los aumentos de THMs en red son provocados por reacción entre microcantidades de materias orgánicas diversas del agua o del biofilm de las tuberías y el cloro residual añadido en el proceso de esterilización a que se somete el agua antes de su expedición a la red. Finalmente, el sobre coste de la permanganización del agua para reducción de THMs en la misma se puede cifrar en unos 1,1 € por cada 1.000 m³ de agua tratada.

Reducción de THMs mediante cloraminación

La cloraminación de aguas procedentes del embalse de Guadalupe tratadas en la ETAP existente a pie de presa, se llevó a cabo entre mayo de 2003 y noviembre de 2004 con dos objetivos: reducir la formación de THMs a lo establecido por la norma (con cloración se superaban los 150 µg/l en muchas ocasiones) y comprobar la persistencia del cloro total en el agua de la red de distribución para seguir garantizando de este modo la inocuidad microbiológica de la misma. Durante estas fechas el contenido en Mn y Fe del agua bruta era muy bajo (inferior en los dos casos a 0,1 mg/l) con lo cual el agua no requería un tratamiento de oxidación enérgico, que no podría ser llevado a cabo mediante la cloraminación sino con otros oxidantes más fuertes como ya se indicó en apartados anteriores de este trabajo.

La generación de cloraminas empleó una relación óptima de 1/4 a 1/5 (cloro vs amoníaco) usando cloro gas y amoníaco en disolución, obteniéndose los mejores resultados con la segunda. Las aportaciones prácticas de amoníaco y cloro durante el período reseñado oscilaron entre 0,36 g/m³+2,2 g/m³ (amoníaco-cloro) y 0,48 g/m³+2,5 g/m³, con una dosis media de 0,4 g/m³ de amoníaco más 2,0 g/m³ de cloro. Cuando el agua bruta prepotable contenía cantidades apreciables de amoníaco en origen (>0,1 mg/l) el aporte de amoníaco comercial se reducía en la misma cuantía. Siempre la adición de cloraminas se produjo en cabecera de proceso.

Con las dosis expuestas más arriba, el agua tratada a la salida de la ETAP presentó niveles de cloro total comprendidos entre 1,1 mg/l y 1,9 mg/l, con valores medios de 1,5 mg/l. El agua tratada, además, siempre presentó contenidos de amoníaco residual inferiores a 0,3 mg/l y de nitritos inferiores a 0,050 mg/l. Por su parte, el agua de la red de distribución en los puntos finales de la misma, con un tiempo de residencia estimado entre 3 y 4 días, mantenía niveles de cloro total superiores en todo momento a 0,1 mg/l y contenidos residuales de amoníaco y nitritos inferiores a 0,050 mg/l en ambos casos. Tampoco se detectaron incidencias microbiológicas durante el período de dosificación de cloraminas: los recuentos de coliformes totales y Escherichia Coli por cada 100 ml de muestra fueron siempre 0.

En cuanto a los niveles de THMs, en salida de planta los valores medios se

situaron en 60 µg/l, con oscilaciones entre 30 µg/l y 80 µg/l, y en la red de distribución los valores medios medidos fueron de 75 µg/l, con valores punta de 120 µg/l. Se puede comprobar que se cumplía perfectamente con lo establecido en la normativa. Finalmente, el coste práctico del tratamiento de cloraminación (generado con disolución de NH₃ y Cl₂ gas) aplicado se estimó en 1,5 € por cada 1.000 m³ de agua tratada.

CONCLUSIONES

- La cloración es eficaz en la eliminación de Fe en aguas aditivadas con 1,0 mg/l del metal.
- La eliminación práctica de Mn en aguas aditivadas con 1,0 mg/l del metal es óptima con dosis de KMnO₄ de sólo 1,0 g/m³, consiguiéndose también con dosis de 2,5 g/m³ de ClO₂, y siendo totalmente inviable con Cl₂.
- La eliminación de herbicidas triazínicos sólo es realmente efectiva con el uso de carbón activo.
- La generación de THMs es máxima en aguas cloradas, más baja con KMnO₄ y mínima con ClO₂ y cloraminas. Así, el Cl₂ genera unas 15-20 veces más THMs que el ClO₂ y las cloraminas, y unas 6 veces más que el KMnO₄ (a dosis óptimas).
- La generación de THMs en aguas sometidas a cloración es máxima después de 24 h de contacto agua-cloro y aumenta con la dosis aplicada, descendiendo su nivel tras cinco días de contacto. Además, existen más altos niveles de THMs en las aguas cloradas mantenidas en oscuridad.
- La generación de THMs tanto con ClO₂ como con cloraminas es muy baja, aumentando con la dosis aplicada, siendo máxima a las 2 h de la dosificación, y reduciéndose su nivel desde aquí en adelante. En los dos casos, al cabo de cinco días el residual de THMs fue mínimo.
- El desinfectante más persistente de los empleados (es decir, más altos residuales y a más largo plazo) en las condiciones más próximas tanto a las redes de distribución de aguas como a los depósitos de almacenamiento es la cloramina, seguida del ClO₂ y finalmente el menos persistente sería el Cl₂.
- Los ensayos realizados a escala industrial indican que el carbón activo es capaz de eliminar cantidades importantes de herbicidas triazínicos en aguas, y que tanto el KMnO₄ como las cloraminas pueden ayudar a minimizar la producción de THMs en aguas tratadas.