

JORGE ARBOLEDA Y VALBUENA

25. Monitoring Clarification Process - Education Committee of AWWA-FWPCA, Jun. 1967.
26. Mysels, K.J., "Introduction to colloid chemistry", Interscience Pub. Inc. 1969, Cap. XX.
27. Palin, A.T., "Question box - Proc. of the Society of Water Treatment and Examination", Vol. 3, pag. 89, (1954).
28. Peterson, R.L., Engelbrecht, R.S., Austin, J.H., "Free living nematode removal by rapid sand filters" (1966), Proc. ASCE, Vol. 92:SA1, p.229-243.
29. Proceeding AWWA Seminar - Design of Pilot Plant studies (AWWA Conference, May 16, 1982).
30. Rao, N.V., "Hazard of viral diseases through water", (Sept. 1969), Jour. Indian AWWA, Vol. 1, No. 3, pag. 124.
31. Robeck, G.G., Clarke, N.A., Dostal, K.A., "Effectiveness of water treatment processes in virus removal" (Oct. 1962) Jour. AWWA Vol. 54:1275.
32. Subsey, M.D., Fujii, T., Hall, R.M., "Inactivation of Cell- Associated and Dispersed Hepatitis A Virus in water", Journ. AWWA, Vol 11:64. (Nov. 1991).
33. Syrotinski, S., "Microscopic water quality and filtration efficiency" Jour. AWWA, (April 1971), Vol. 63, pag. 237.
34. Task Group Report, "Progress to a filterability index test", Jour. AWWA, (Dic. 1959), Vol. 51, pag. 1539.
35. Tuepker, G.G., Clarke, N.a., Dostal, K.A., "Effectiveness of water treatment processes in virus removal", (Oct. 1962), Jour. AWWA, Vol. 54:1275.
36. Wen-Tung, Wei L., Engelbreich, Austin J.H., "Removal of nematode by rapid sand filtration" (Feb. 1969), Proc. ASCE, Vol. 95:SA1, p. 1-16.
37. Westerhoff, G., "Relationship between filter loading, filter performance, and water quality" (1972), Trabajo presentado al Congreso de la AWWA (Estados Unidos), Chicago, Sin Publicar.

11 Teoría de la desinfección del agua

EFICIENCIA BACTERIOLOGICA DE LOS PROCESOS DE CLARIFICACION

Los procesos de mezcla, coagulación, sedimentación y filtración remueven, con mayor o menor eficiencia, la mayoría de las bacterias y virus presentes en el agua.

Desde este punto de vista pueden ser considerados como procesos preparatorios para la desinfección, pues cumplen dos objetivos:

- a. Disminuyen la carga bacteriana del agua.
- b. Hacen más eficientes los métodos de desinfección.

Debe considerarse que los microorganismos son partículas coloidales y que como tales quedan sometidos a los mismos procesos de remoción que afectan a los otros coloides. Obsérvese la figura XI-1 en que se comparan los tamaños de los microfíbulos que se forman al comienzo del proceso de coagulación y que varían entre 1 y 4 (el 80% de las partículas que entran a los filtros son de ese tamaño), con los de las bacterias cuya dimensión suele variar entre 0.5 y 3.5. Es de esperarse que al progresar el aglutinamiento de las partículas, tanto las bacterias como los virus queden incorporados dentro del floc y sedimenten con él mismo. Se ha podido por eso recuperar gran cantidad de unos y otros en los lodos provenientes de sedimentadores, lo que hace a estos potencialmente peligrosos y su manejo por tanto, en especial durante la limpieza de los tanques debe hacerse con cuidado.

Los virus, a pesar de su pequeña dimensión, son también coloides cuyo tamaño va de 1 a 1000 mμ y por tanto están sometidos a las fuerzas electrostáticas y demás fenómenos asociados al proceso de coagulación. Sin embargo, la flocculación ortocinética inducida por los gradientes de velocidad (turbulencia) tienen poca importancia en su aglutinación, pues su dimensión es menor a 1 μ y por consiguiente predomina la flocculación pericinética debida al movimiento browniano o la alta concentración de sólidos que aumenta la oportunidad de los

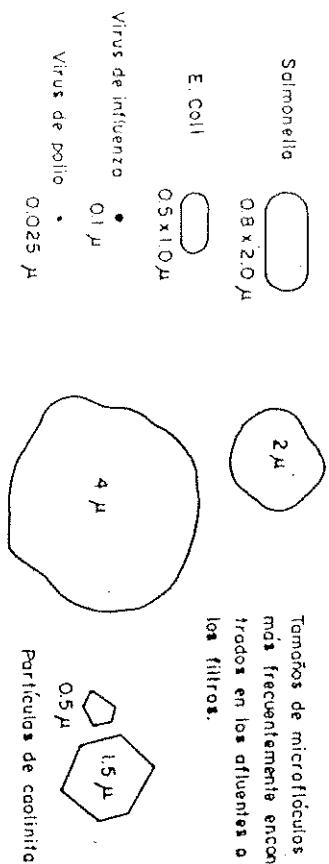


Fig. XI-1 Tamaños comparados de microflocos, bacterias y virus
contactos. Durante el proceso de filtración su eliminación se debe probablemente más a los mecanismos de difusión que a los gravitacionales.

a. Remoción producida por la coagulación-flocculación y sedimentación

Los procesos de coagulación-flocculación-sedimentación son altamente eficientes para la remoción de bacterias vegetativas, como lo muestran las curvas de la figura XI-2, dibujadas con los datos suministrados por Sastry y sus colaboradores (1969). En ellas se ve (dato que se repite en forma consistente a través de todo el estudio) que la remoción de bacterias es directamente proporcional a la remoción de turbiedad y que se pueden lograr remociones de hasta 99.7% cuando se obtiene una eficiencia muy alta en el proceso de coagulación y sedimentación.

Resultados similares se han obtenido con aguas sembradas con virus. Robbeck y colaboradores (1962) encontraron que al incrementar la dosis de sulfato de aluminio y dejar sedimentar, se podía obtener remociones de virus de hasta el 99%. Chandhuri y Engelbrecht (1970) demostraron que la coagulación con $Al_2(SO_4)_3$ y sedimentación removía del 98% al 99.9% de los colifagos T4 y MS2 presentes en el agua. Véase la figura XI-3.

Los polielectrólitos aniónicos y no iónicos pueden aumentar la remoción pero la presencia de cationes en el agua la disminuye. Sin embargo, concentraciones de calcio y magnesio de hasta 50 mg/l no interfieren con el proceso.

El pH tiene una gran importancia. Valores superiores a 11 producen la desnaturalización de la capa proteínica de los virus y la destrucción de los mismos. Por eso los procesos de ablandamiento, en especial cuando se usa el de cal-soda a pH superior a 11, producen inactividades del orden del 99.88%. La presencia de Mg (quizás por la formación de $Mg(OH)_2$) mejora notablemente la eficiencia.

Carlson y sus colaboradores (1968) han encontrado que las partículas de arcilla adsorben los virus con bastante rapidez. La inactivación de los mismos ocurre aparentemente en dos etapas. La primera corresponde a la formación de un complejo de virus e iones de aluminio y la segunda a la aglutinación y sedimentación del floc. Los iones de aluminio producen una reducción hasta el 98% de las partículas virales en concentraciones tan bajas como 0.00005 mg/l. El 90% de la adsorción de estos por las arcillas es por supuesto reversible. Por tanto los lodos producidos en los tanques sedimentadores son potencialmente peligrosos aún cuando exista preclarificación como se advirtió anteriormente.

b. Remoción producida por la filtración

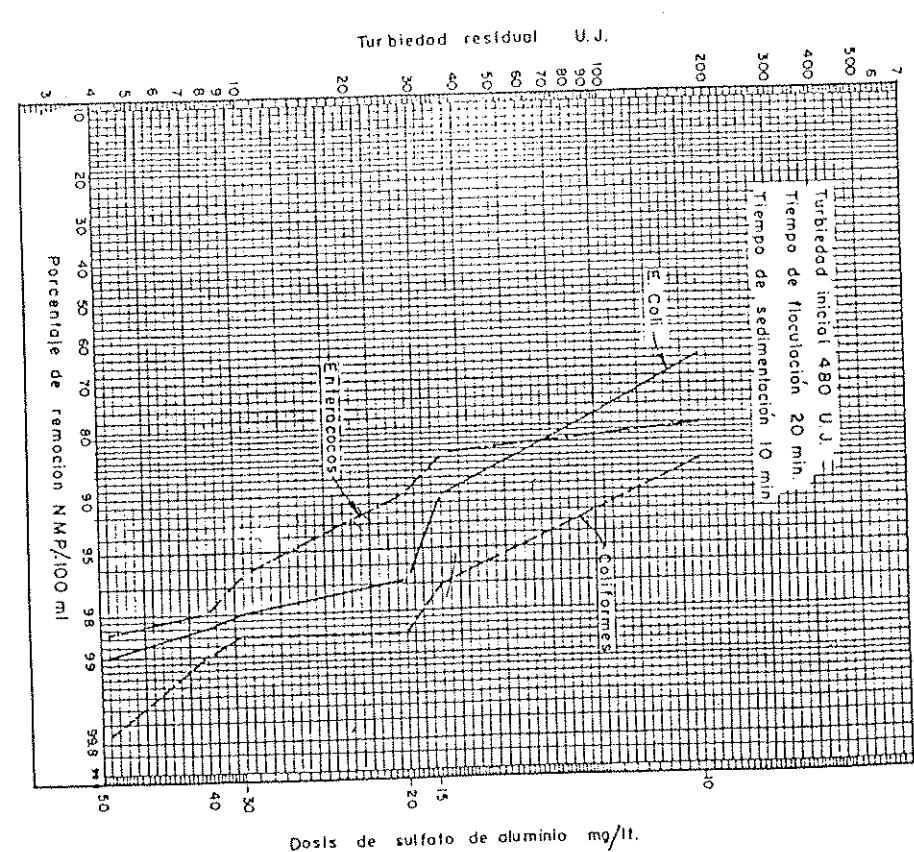
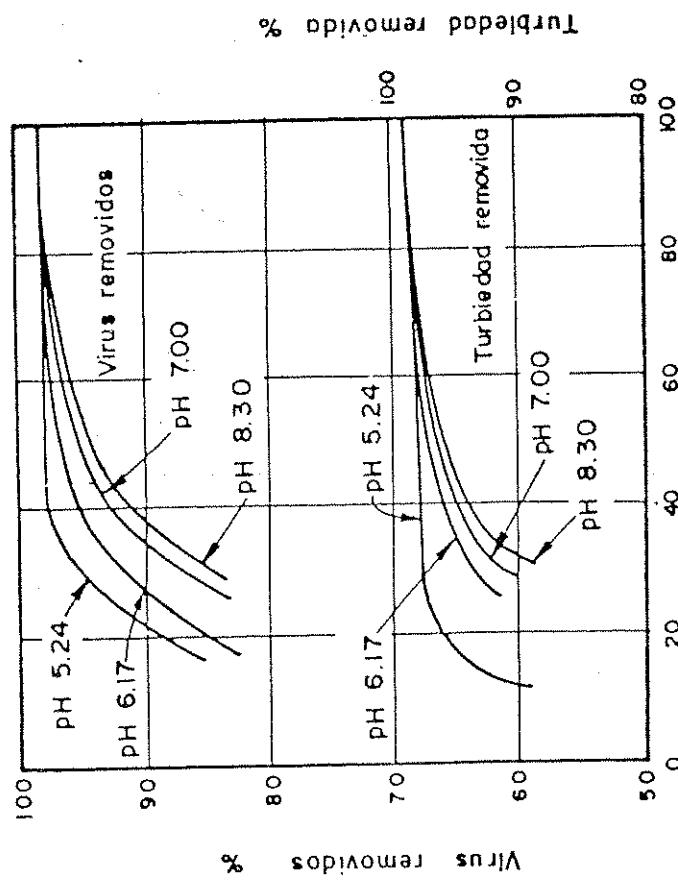


Fig. XI-2 Porcentaje de remoción de bacterias de una agua coagulada y sedimentada (según Sastry y colaboradores)

Estudios del mismo tipo, hechos sobre la filtración, han demostrado que si esta no va precedida de coagulación, aún cuando se use arena fina (0.28 mm) y bajas ratas (60 a $120 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$), se remueve sólo una pequeña proporción de los virus presentes en el agua (menos de 20%). Véase la figura XI-4. En cambio, cuando se inyecta una dosis adecuada de sulfato de aluminio en el afluente del filtro, se obtienen remociones hasta del 98% de los virus, aún cuando se trabaje con ratas de filtración altas de $3.40 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ y medios de arena y antracita. Es por eso conveniente agregar siempre algún coagulante al agua, inclusive en los casos en que debido a la baja turbiedad se hace filtración directa sin sedimentación previa.

Por otra parte, en el caso de la filtración en lechos de arena y arena y antracita, se ha observado también que la remoción de turbiedad va usualmente acompañada de remoción de los virus. Toda irrupción de turbiedad va usualmente acompañada de un incremento en la penetración de los virus, como lo muestra la figura XI-5



tornada de los trabajos de Robeck, Clarke y Dostal (1962). En ella se ve que cuando la turbiedad del filtrado aumentó de 0.1 UNT a más de 2.0 UNT, el paso de virus subió de 0 a 12%. El ayudante de filtración retardó la irrupción de turbiedad, pero en cuanto ésta se produjo, la penetración de los virus se produjo también.

c. Desinfección del agua

La desinfección del agua se refiere a la destrucción de los organismos causantes de enfermedades o patógenos presentes en ella. Los principales son:

- (a) Bacterias:
 - Salmonellas (tíficas y paratíficas)
 - Shigellas (disenteria)
 - Vibrio comma (cólera)
 - Yersinia (Yersiniosis)
 - E. Coli (Diarrreas)
- (b) Protozoarios:
 - Amoebas (endomebas histolíticas, quistes de amibas)
 - Giardia lamblia (giardiasis)
 - Cryptosporidium (cryptosporidiosis)

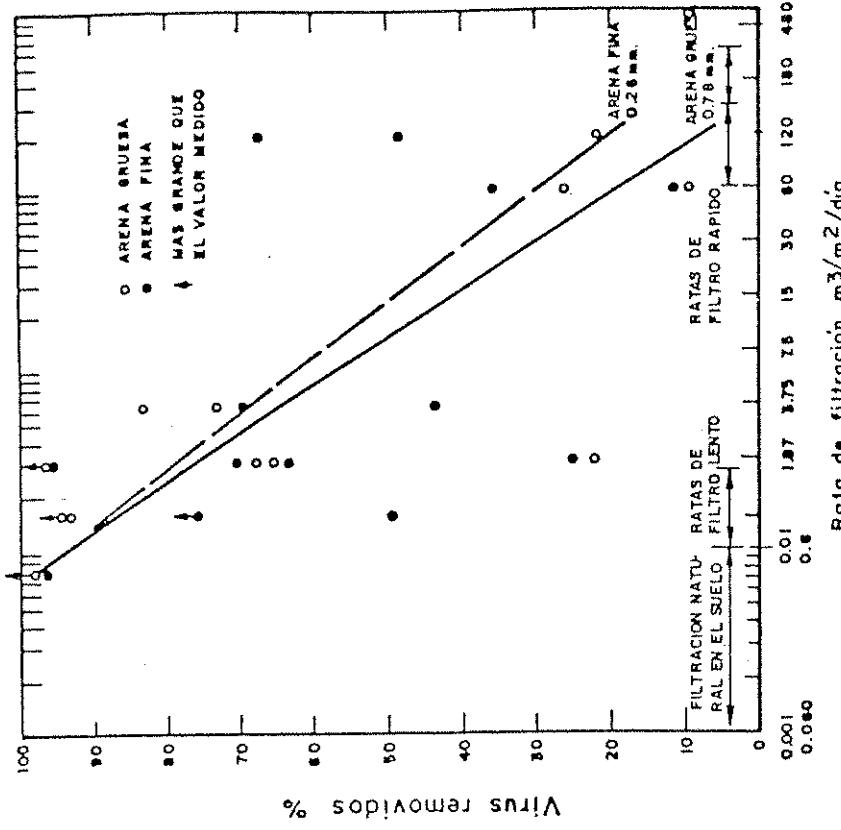


Fig. XI-4 Efecto de la tasa de filtración en la remoción de virus de polio I en arena limpia, gruesa y fina (sin coagulantes) (según G. Berg)

(c) Virus:

- Virus de la hepatitis infecciosa
- Virus de la poliomielitis
- Otros virus

(d) Tremátodos:

- Schistosoma manzoni (bilharziasis)
- Dracunculus Medinensis (Guzano de Guinea)
- Ascaris (Ascaridiasis)

Las condiciones que debe tener un desinfectante ideal para poder ser usado en las plantas de purificación son:

- Debe ser capaz de destruir los organismos causantes de enfermedades.
- Debe realizar esta labor a la temperatura del lugar y en un tiempo adecuado.
- No debe hacer el agua tóxica peligrosa para la salud o de sabor desgradable.
- Debe ser de fácil obtención, sencillo manejo y bajo costo.

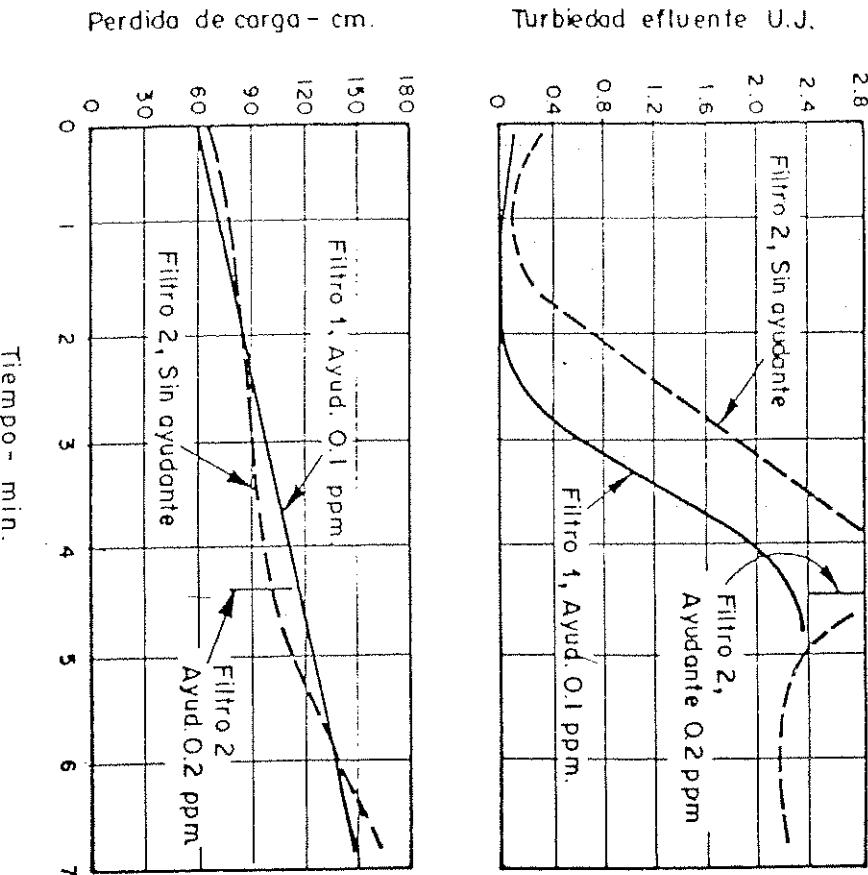
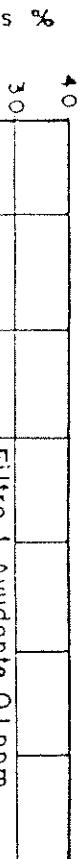


Fig. XI-5 Remoción de virus con ayudante de coagulación y sin él en filtros de arena y antracita. Dosis de sulfato de aluminio 10 mg/l, turbidez del agua cruda 40, tasa de filtración 350 m³/m²/d (Según Robbeck y Co.)

e. Su concentración en el agua debe poderse determinar prontamente.
f. Debe dejar un efecto residual, para que proteja el agua contra posteriores contaminaciones.

La efectividad de un proceso de desinfección se mide por el porcentaje de organismos muertos dentro de un tiempo, una temperatura y un pH prefijados. La resistencia de estos microorganismos varía, sin embargo, según sus características morfológicas.

Las esporas bacterianas son sin lugar a dudas las más resistentes, debido tal vez al estado de deshidratación parcial de su protoplasma.

Los quistes de protozoarios (quistes de amibas) le siguen en resistencia. Soportan pH tan altos como 13 y tan bajos como 1. Son hasta 160 veces más resistentes que las bacterias E. Coli y 9 veces más que los virus más duros a la desinfección con cloro libre. Son, sin embargo, muy susceptibles al calor, temperaturas de 50°C los destruyen en 2 minutos.

Los virus entericos (poliovirus, coxsackievirus y ecovirus) son también notables por su capacidad para soportar la desinfección debido a su falta de enzimas y otros sistemas sensitivos, pues están constituidos básicamente por ácido nucleico rodeado de una corteza proteínica. Pueden ser inactivados por el calor o ciertas sustancias químicas que son capaces de desnaturizar su corteza proteínica, la que sobre todo en los virus más pequeños está expuesta directamente a la influencia de los agentes exteriores.

Las bacterias vegetativas (coliformes, salmonellas, etc) son las más fáciles de eliminar. La respiración bacteriana se efectúa en la superficie de la célula, lo que las hace muy sensibles a los agentes desinfectantes (moléculas o cationes) los cuales tienen la oportunidad de reaccionar o sustituir compuestos vitales para ella.

Velocidad con que se realiza la desinfección

El proceso de desinfección del agua no es instantáneo sino que se realiza progresivamente, con más o menos velocidad a través del tiempo y se considera terminado cuando el 100% (99.99%) de los organismos que se trata de destruir han muerto. La forma como este proceso se realiza puede describirse matemáticamente, considerando que se trata de una reacción de primer orden y que por tanto el número de organismos destruidos en la unidad de tiempo es proporcional al número de organismos remanentes en el tiempo t considerado. En otras palabras, si n es el número de organismos y K la velocidad de la reacción:

$$-\frac{dn}{dt} = Kn \quad (XI-1)$$

Esto es la llamada ley de Chick.

Integrando el primer término de esta expresión entre n (número de organismos en el tiempo $t = 0$) y n' (número de organismos en el tiempo $t = t'$) y el segundo, entre $t = 0$ y $t = t'$, obtenemos:

$$\log n - \log n_0 = -Kt \quad (XI-2)$$

$$\frac{n}{n_0} = e^{-Kt} \quad (XI-3)$$

Tomando logaritmos en la expresión (XI-3):

$$t = -\frac{2.303}{K} \log \frac{n}{n_0} \quad (XI-4)$$

Por tanto, según este modelo, el tiempo necesario para matar un determinado tipo de organismos con un desinfectante es directamente proporcional al logaritmo de la relación de organismos remanentes (n) sobre organismos iniciales (n_0). En consecuencia, al graficar en papel semilogarítmico el tiempo de contacto vs. el porcentaje de organismos sobrevivientes, obtendremos una línea recta en los casos en que se cumple la Ley de Chick, como los muestra la figura XI-6.

Sin embargo, no siempre el proceso de destrucción de microorganismos es una reacción de primer orden, y por tanto se presentan frecuentemente desviaciones a la Ley de Chick. Por ejemplo, la eliminación de quistes de *E. histolytica* con cloro libre y yodo tiene una cinética de primer orden, pero la supervivencia de bacterias entéricas así como de algunos virus no sigue dicho comportamiento, pues la tasa de destrucción ($\log n/n_0$) aumenta o disminuye con el tiempo debido: (a) a la presencia de sustancias interferentes que impiden mantener un residual adecuado con ciertos desinfectantes; (b) a errores experimentales; (c) a distinta susceptibilidad de los organismos.

Factores que influyen en la desinfección

Por ser la desinfección una reacción, depende de los siguientes factores:

1. Relación concentración-tiempo.
2. Temperatura.
3. Potencial hidrógeno o pH.
4. Número y tipo de organismos.

1. Relación concentración-tiempo

La eficiencia de la desinfección depende de la relación entre el tiempo de contacto y la cantidad de desinfectante dosificado. Una alta concentración necesitará menos tiempo para matar el 100% de los organismos que una concentración débil. Según sea el desinfectante decrecerá más o menos rápidamente el poder bactericida, a medida que se va disminuyendo la concentración.

El tiempo de contacto t necesario para matar un determinado número de organismos viene dado por la expresión de Watson:

$$t = \frac{K}{C^n} \quad (XI-6)$$

Donde,

K = Constante de la desinfección

C = Concentración del desinfectante, en mg/l

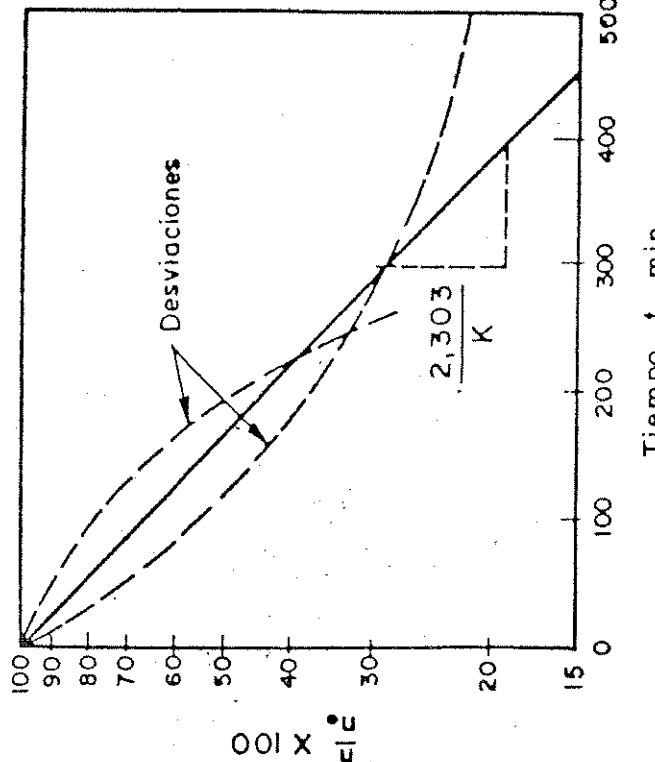
n = Coeficiente que expresa la eficiencia bactericida del desinfectante y que se conoce como el coeficiente de disolución

El valor de K ha sido evaluado para distintos microorganismos y desinfectantes, lo que permite conocer la relación concentración-tiempo necesario para realizar la desinfección.

2. Temperatura

Las bacterias pueden vivir sólo a determinadas temperaturas, generalmente entre 5°C y 80°C. Igualmente, estas influyen en la rapidez con que una sustancia reacciona.

Es lógico, por tanto, que la desinfección sea afectada por este factor. En términos generales, cuanto más caliente esté el agua tanto más eficiente y rápida



Se ha encontrado la siguiente expresión para relacionar la constante K a la temperatura considerada, con el valor de la misma a 20°C:

$$K = K_{20} (1 + \theta) T^{-20} \quad (XI-6)$$

Donde,

K = Constante de la desinfección a T °C

K_{20} = Constante a 20°C

T = Temperatura en °C

θ = Factor que varía entre 0.06 y 0.08

3. Potencial hidrógeno - pH

Las bacterias son altamente susceptibles al pH como a la temperatura. Los potenciales muy altos o muy bajos le son fatales. Como lo muestran las figuras XI-7 y XI-8, la E. Coli a pH = 12 y la Salmonella a pH = 1, sobreviven menos de 8 horas.

Los virus a un pH menor a 4 y mayor a 10 sobreviven solamente horas. El pH óptimo de los microorganismos está alrededor de 7.

En igual forma, la actividad de los desinfectantes químicos depende del pH del agua. Generalmente cada desinfectante presenta un rango de pH en el cual tiene su máxima efectividad, lo cual constituye su característica. A partir de este punto la eficiencia decrece para una misma dosis, un mismo tiempo de contacto y una misma temperatura.

4. Número y tipo de organismos

El número de organismos presentes en el agua no afecta el proceso de desinfección. La misma concentración y tiempo de contacto del desinfectante se necesitan para matar una gran cantidad de microorganismos que una pequeña, siempre y cuando la temperatura y el pH sean los mismos. El tipo de microorganismos en cambio sí influye notablemente en los resultados, pues la sensibilidad de cada especie varía según el desinfectante.

Modos de desinfección del agua

La desinfección la podemos dividir en natural y artificial.

La primera se refiere a la muerte progresiva de las bacterias, producida por agentes naturales tales como la luz solar, la sedimentación, la filtración en las capas arenosas del suelo, o la estabilización de la materia orgánica que disminuye la reserva de alimento para los microorganismos.

La desinfección artificial puede realizarse mediante agentes físicos o químicos. Los agentes físicos más importantes son: El calor y los rayos ultravioletas. Los agentes químicos más importantes son: Los halógenos (cloro, bromo y yodo), la plata ionizada y el ozono.

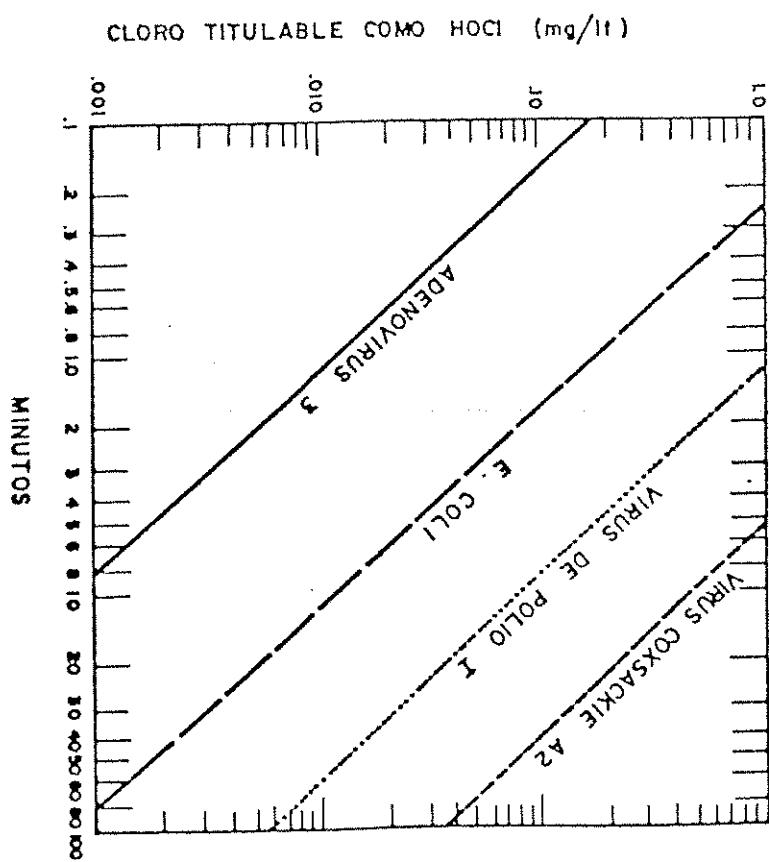


Fig. XI-7.a Relación entre concentración y tiempo en que el ácido hipocloroso (HOCl) destruye diferentes microorganismos a 0-6°C (según Berg)

DESINFECTANTES FÍSICOS

Rayos ultravioletas

Se hace pasar una lámina de agua delgada bajo una fuente de rayos ultravioleta. La penetración de los rayos, así como la eficiencia de la desinfección, depende de la turbiedad del líquido. Se usa principalmente en piscinas. No deja efecto residual, ni se puede determinar en el agua la cantidad aplicada en forma fácil. No es aconsejable para acueductos.

Calor

Es principalmente un sistema de desinfección doméstico no aplicable a plantas de purificación.

Quince o veinte minutos a temperatura de ebullición son suficientes para destruir cualquier microorganismo patógeno. El agua, sin embargo, adquiere un sabor peculiar debido a la expulsión de los gases por el incremento de temperatura.

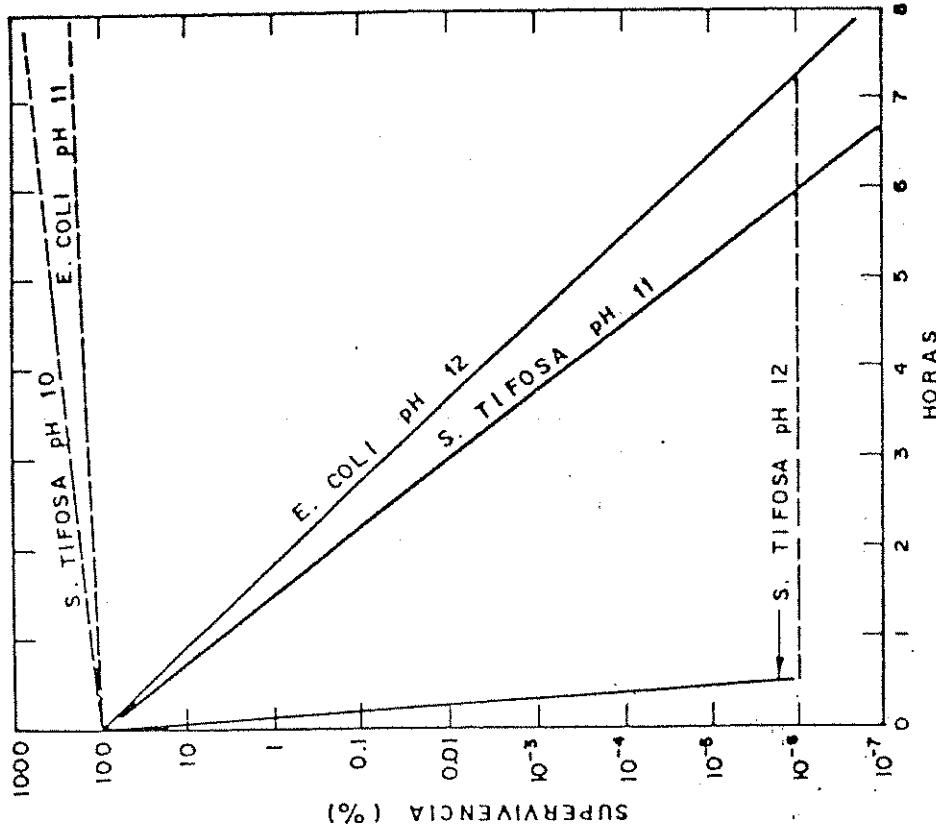


Fig. XI-7.b Supervivencia de *E. Coli* y *S. Tifosa* a diferentes pH (Según Chang)

Ordenes de ebullición del agua deben emitirse cada vez que se considere que existe un peligro para la salud.

DESINFECTANTES QUÍMICOS

Los desinfectantes químicos más importantes son los halógenos, la plata ionizada y el ozono. Entre los halógenos el más conocido de todos es el cloro, el cual por ser ampliamente utilizado lo vamos a estudiar en detalle.

DESINFECCION CON CLORO

La cloración es el proceso de desinfección que hasta el presente refina las mayores ventajas: es eficiente, fácil de aplicar y deja efecto residual que se puede medir por sistemas muy simples y al alcance de todos. Tiene, en cambio, la

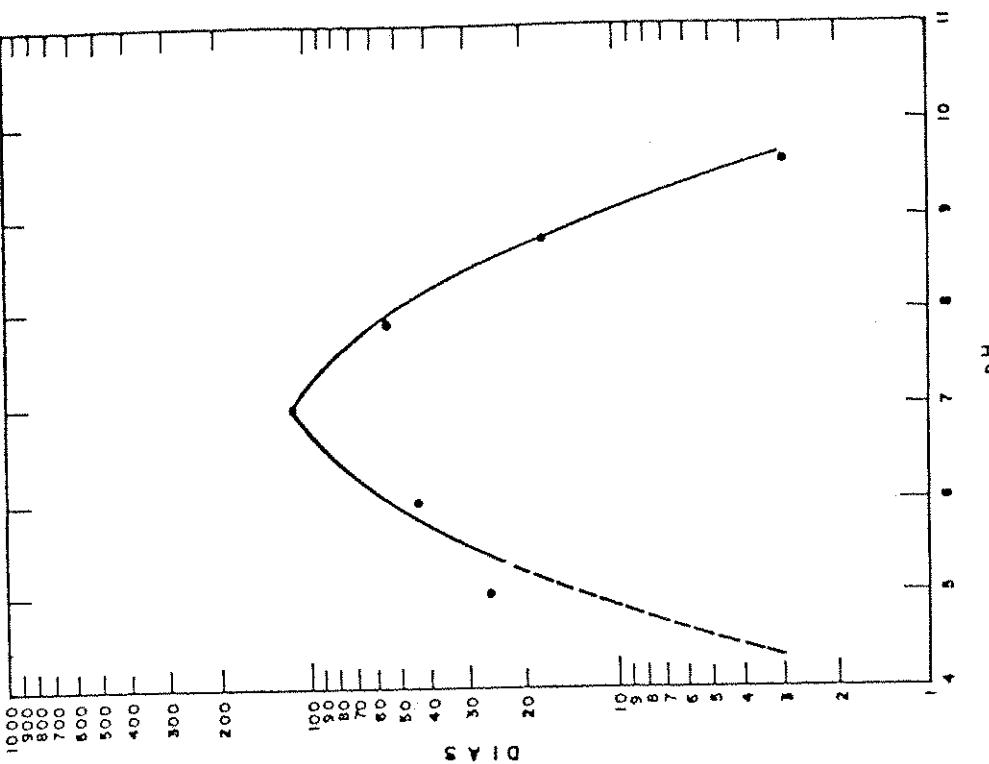


Fig. XI-8 Relación pH-tiempo para la destrucción del 99% de virus de polio a 25°C (según G. Berg)

desventaja de ser corrosivo y especialmente, en algunos casos, formar subproductos posiblemente peligrosos para la salud y producir sabor desagradable en el agua. El cloro, que es el elemento número 17, es un poderoso oxidante. Fue descubierto por Scheele en 1774 y empleado por primera vez en América como desinfectante del agua en 1908 por Johnson y Leal en Nueva Jersey. En condiciones normales de presión (1.033 kg/cm^2) y temperatura (0°C), el cloro es un gas verde¹, dos y media veces más pesado que el aire por lo cual se deposita en las partes bajas de las habitaciones.

¹ Cloro en griego significa verde.

Se produce en forma gaseosa desintegrande por electrólisis el cloruro de sodio NaCl (sal común) en sodio y cloro. Este último se comprime a 1.74 atm y se enfria a -4 ó -18°C hasta líquarlo, hecho esto se envasa en cilindros metálicos resistentes de 100, 150 y 2000 libras que lo conserven a alta presión.

Al abrir la válvula del cilindro la presión disminuye, parte del cloro líquido vuelve a su estado gaseoso y en esta forma es succionado por los aparatos llamados cloradores e inyectado al agua en solución. La presión en el recipiente depende de la temperatura y de la cantidad de cloro que contenga.

El cloro puede aplicarse también utilizando algunas de sus sales. Las más conocidas de estas son el hipoclorito de sodio y el hipoclorito de calcio que se expenden en polvo o en solución con concentraciones entre 12 y 70 %. El cloro y los hipocloritos producen reacciones similares en el agua y su eficiencia bactericida es idéntica. La única diferencia es que el cloro baja el pH y el hipoclorito lo sube ligeramente. El cloro se emplea principalmente en plantas medianas y grandes. El hipoclorito en plantas pequeñas, piscinas y pozos, pues los hipocloradores son más sencillos de manejar. El costo de la hipocloración, sin embargo, es más alto que el de la cloración con cloro gaseoso.

La tabla XI-1 incluye datos sobre las propiedades del cloro y los hipocloritos. La densidad y la viscosidad del cloro líquido varían con la temperatura como se puede ver en las figuras XI-9 y XI-10.

Por otra parte, la capacidad del agua para disolver el cloro es función de su temperatura. A mayor temperatura menor solubilidad, como se observa en la figura XI-11.

Tabla XI-1 Propiedades del cloro y sus derivados

Símbolo o fórmula	Cl_2	Cl_2	NaOCL	$\text{Ca}(\text{OCl})_2$
Peso molecular	70.90	70.90	74.45	142.99
Estado	Gas	Líquido	Líquido	Granular
Color	Verde	Verde	Amarillo	Amarillo
Peso específico (aire=1, agua= 1)	2.48	1.41	1.2	0.8
Punto de congelación	0°C y al (20°C)	- 100.98		
Punto de hielo/facación (ebullición)	- 34.5°C (1 atm)	- 35.5°C (1 atm)		
Cloro disponible	99.8 %	99.8 %	12 - 15 %	70%
Forma de empaque	Cilindros de 100, 150 y 2000 lb	Bariles	Bariles, sacos.	
Materiales que resisten el ataque:	Seco: hierro negro, cobre y acero. Húmedo: vidrio, plástico o caucho.	Cerámica, vidrio, plástico o caucho.	Cerámica, vidrio, plástico o caucho.	

Reacciones del cloro en el agua

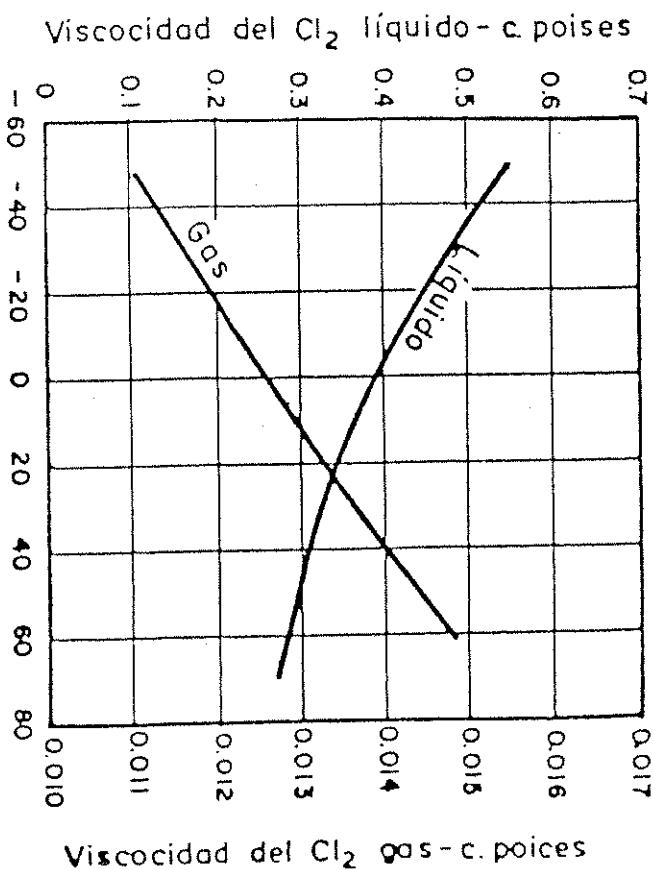
La química de la cloración es bastante compleja y aún no bien comprendida. Al agregar cloro al agua, lo primero que ocurre es que este se hidroliza reaccionando con el H_2O , luego se combina con el amoniaco presente y con la materia orgánica, así como con ciertas sustancias químicas para producir una gran diversidad de compuestos, algunos de los cuales tienen propiedades desinfectantes y otros no.

Básicamente podemos considerar dos tipos de reacciones:

Las de hidrólisis. En que el cloro interacciona con la molécula de agua para producir ácido hipocloroso HOCl e ión hipoclorito OCl^- . A estos compuestos se les llama cloro libre.

Las de oxidación-reducción. En que el cloro se combina:

a. Con el nitrógeno amoniacal para producir clorammina (NH_2Cl) y diclorammina (NHC_2Cl), a las cuales se les llama cloro combinado utilizables. También se puede producir tricloruro de nitrógeno, NCl_3 .



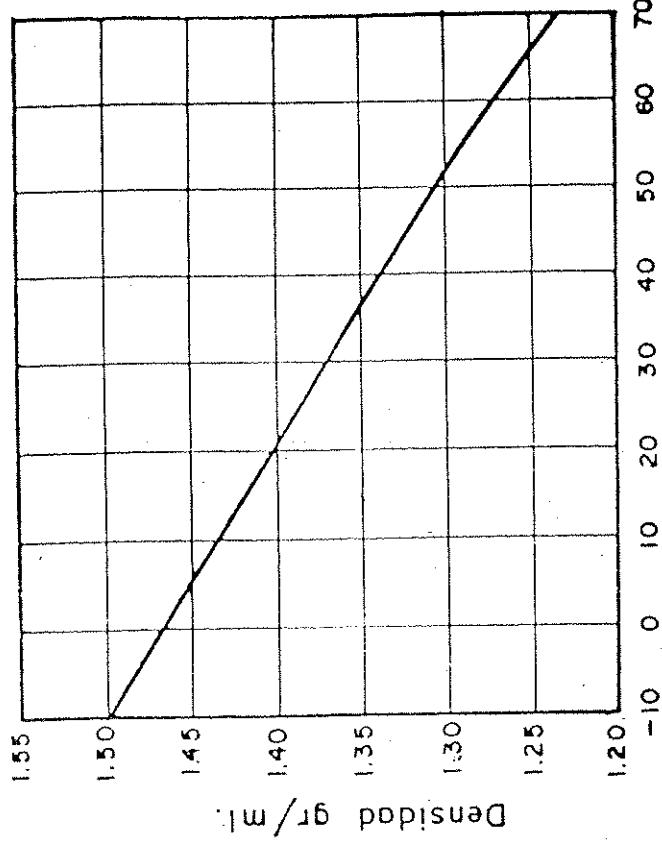


Fig. XI-10 Densidad del cloro líquido para distintas temperaturas

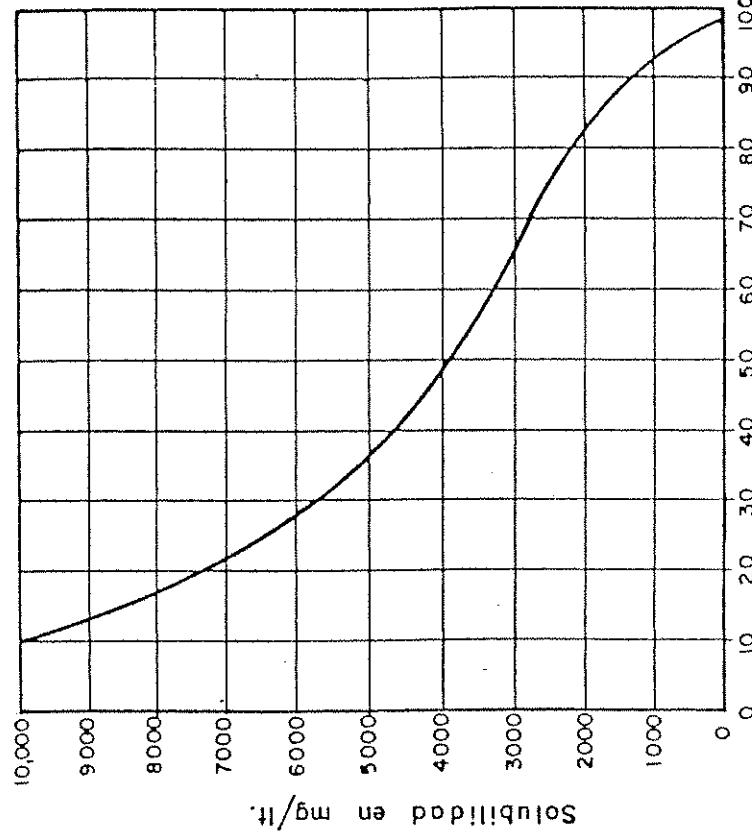
- b. Con los aminoácidos, materiales proteínicos y orgánicos y sustancias químicas (Fe^{++} , Mn^{++} , NO_2^- , H_2S), con los cuales produce distintos compuestos clorados que forman el cloro combinado no utilizable o demanda.

La discusión anterior la podemos sintetizar en el siguiente cuadro:

Tabla XI-2 Reacciones del cloro en el agua

Reacción	Hidrólisis		Oxidación - Reducción	
	Reacciona con:	H_2O	N amoniacal	Materia orgánica, Fe , Mn , SO_4^{2-} , H_2S , etc.
Produce:	$HOCl$, OCl^-	NH_4Cl , NH_4Cl_2 , NCI_3	Cloruros, HCl , NO_2 , etc.	
Se denomina:	Cloro libre	Cloro combinado	Demandada	

Cada uno de los compuestos anteriores tiene diferentes propiedades. Algunos son desinfectantes muy activos como el $HOCl$, otros muy ineficientes como el NH_2Cl y otros carecen de todo poder desinfectante, como son los cloruros inorgánicos y orgánicos producidos por la demanda

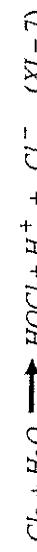


Temperatura del agua °C
Fig. XI-11 Solubilidad del cloro en el agua a distintas temperaturas

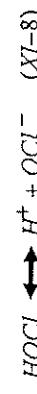
Reacciones hidrolíticas

El cloro residual se forma en dos etapas:

- (a) Hidrólisis, que se efectúa en fracciones de segundo:



(b) Disociación, en que el ácido hipocloroso, inestable parcialmente, se ioniza así:



Queda entonces en el agua parte del cloro residual como $HOCl$ y otra parte como OCI^- que resulta de la ionización del ácido hipocloroso. La proporción en que existe uno y otro depende directamente del pH y tiene mucha importancia porque el $HOCl$ es un bactericida poderoso, mientras que el OCI^- es un bactericida muy pobre, como se verá posteriormente.

De la ecuación (XI-8) resulta que la constante de ionización Ka es igual a:

$$Ka = \frac{(H^+) \times (OCI^-)}{(HOCl)} \quad (XI-9)$$

La constante Ka varía con la temperatura como se ve en la tabla XI-3:

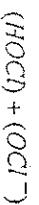
Tabla XI-3 valor de la constante Ka

Temperatura	0	5	10	15	20	25
$Ka \times 10^{-8}$	2.0	2.3	2.6	3.0	3.3	3.7

De la expresión (XI-9) obtenemos que:

$$(OCI^-) = \frac{Ka \times (HOCl)}{(H^+)} \quad (XI-10)$$

El cloro libre total C_T es igual a:



Reemplazando (OCI^-) por su valor (XI-10):

$$C_T = (HOCl) + \frac{Ka \times (HOCl)}{(H^+)} \quad (XI-11)$$

O sea:

$$C_T = (HOCl) \left(1 + \frac{Ka}{(H^+)} \right) \quad (XI-11)$$

O en otra forma:

$$\frac{(HOCl)}{C_T} = \frac{1}{1 + Ka/(H^+)} \quad (XI-12)$$

Como:

$$pH = \log \frac{1}{(H^+)} \text{ o } antilog \, pH = \frac{1}{(H^+)} = 10^{-pH} \quad (XI-13)$$

Reemplazando este valor en la fórmula (XI-12):

$$\frac{(HOCl)}{C_T} = \frac{1}{1 + Ka \cdot 10^{-pH}} \quad (HOCl) = \frac{C_T}{1 + Ka \cdot 10^{-pH}} \quad (XI-14)$$

Si queremos conocer el % de $HOCl$, haciendo C_T igual a la unidad, bastará multiplicar por 100 el resultado. De la fórmula (XI-14) se desprende que cuanto menor sea el pH habrá mayor concentración de $HOCl$.

La figura XI-12 (obtenida por la fórmula XI-14) muestra cómo está hecha la distribución de los compuestos a 20°C y a 10°C. En ella se puede leer que a un pH igual o mayor a 10 todo el cloro libre está en forma de ión hipoclorito y, en cambio, a un pH igual o inferior a 5.5 todo el cloro libre está en forma de ácido hipocloroso.

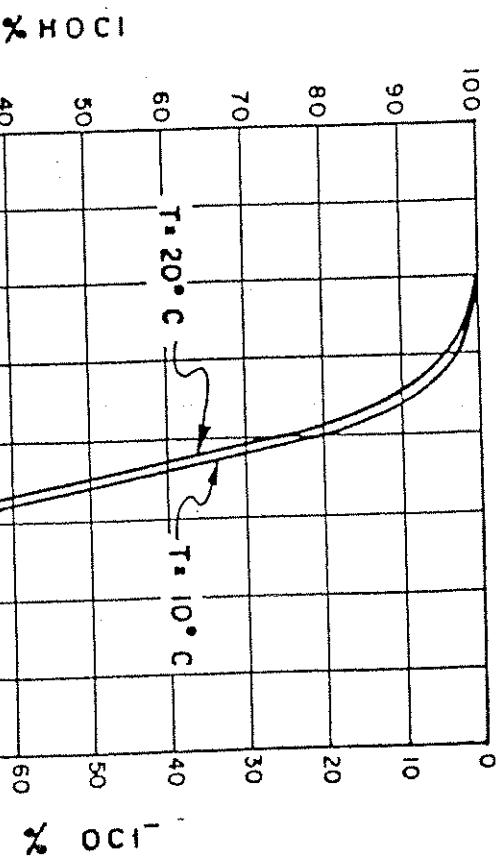


Fig. XI-12 Porcentaje de $HOCl$ y OCI^- para distintos valores del pH

Ejemplo 1

Si el pH del agua es 5 y su temperatura 20°C, ¿Cuál será el % de HOCl?

$$\% (\text{HOCl}) = \frac{100}{1 + 3.3 \times 10^{-8} \times 10^5} = \frac{100}{1.003} = 99.99\%$$

Ejemplo 2

Si el pH del agua es 8 y 20°C su temperatura, ¿Cuál es el % de HOCl y cuál el de OCl⁻?

$$\% (\text{HOCl}) = \frac{100}{1 + 2.0 \times 10^{-8} \times 10^7} = \frac{100}{1.20} = 83.4\%$$

$$\% (\text{OCl}^-) = 100 - 23 = 77\%$$

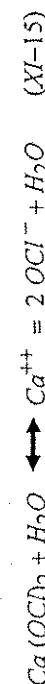
Ejemplo 3

¿Cuál será el % de HOCl para un agua a 0°C cuyo pH es neutro?

$$\% (\text{HOCl}) = \frac{100}{1 + 2.0 \times 10^{-8} \times 10^7} = \frac{100}{1.20} = 83.4\%$$

$$\% (\text{OCl}^-) = 100 - 83.4 = 16.6\%$$

Por lo explicado anteriormente se puede comprender que en soluciones diluidas y con un pH mayor de 3, no puede existir cloro molecular como Cl⁻ (gaseoso) en el agua, pues todo se hidroliza casi instantáneamente. Sin embargo en soluciones concentradas mayores de 1000 mg/l y bajos pH puede coexistir cloro molecular gaseoso (no hidrolizado) con cloro como HOCl. Véase la figura XI-13. En estos casos el cloro gaseoso tiene la tendencia a escapar. Esta es la razón por la cual la solución de cloro que se prepara en los cloradores se prefiere que no tenga una concentración mayor de 3500 mg/l para limitar a un 30% el cloro no disuelto y así evitar la corrosión de los objetos metálicos que puedan encontrarse en la zona del punto de aplicación, por el ataque de los llamados "humos de cloro". Las reacciones de los hipocloritos de calcio (Ca(OCl)₂) y de sodio (NaOCl) son enteramente similares a las del cloro gaseoso. Así:



La del hipoclorito de sodio:



Reacciones de oxidación-reducción

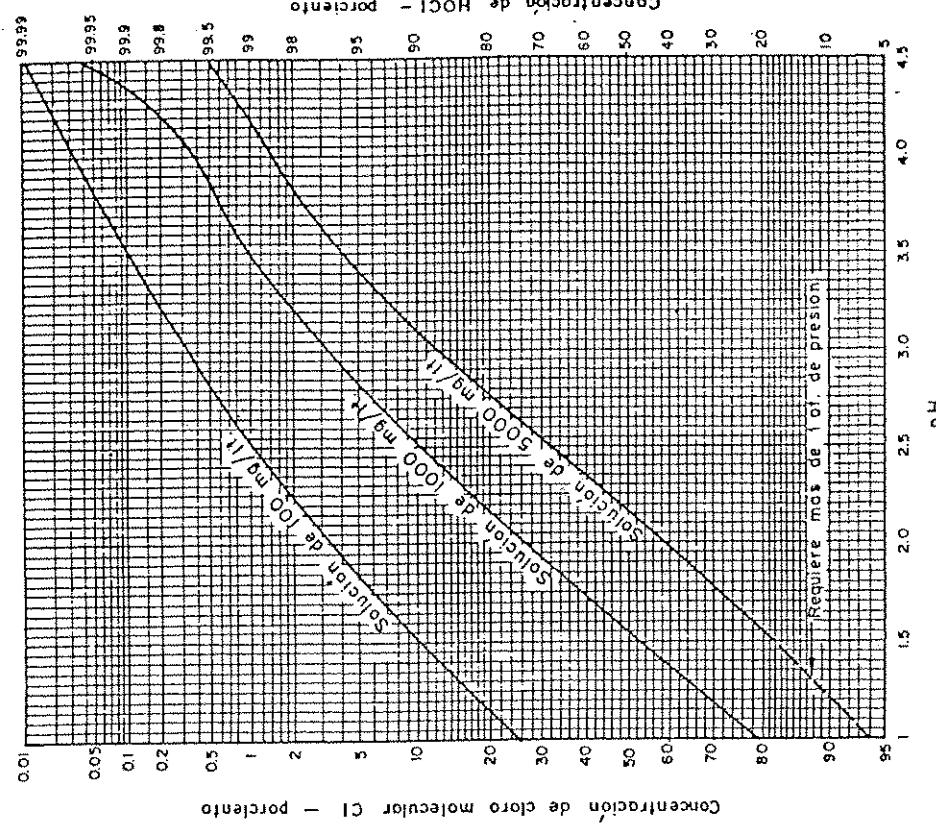
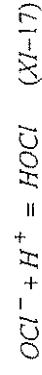


Fig. XI-13 Proporciones de cloro molecular y ácido hipocloroso en distintas soluciones de cloro a 25°C.



El ácido hipocloroso así formado establece un equilibrio con el ión hipoclorito, como en el caso del cloro gaseoso, el cual depende de la concentración de iones H⁺, esto es del pH.

En ambas reacciones aparece el ión hipoclorito OCl⁻, el cual reacciona con el hidrógeno para formar ácido hipocloroso. Así:

Siendo el cloro un fuerte oxidante puede reaccionar con muchas de las sustancias orgánicas e inorgánicas presentes en el agua y en especial con los compuestos nitrogenados.

En esta serie de reacciones, el cloro puede perder o ganar electrones, y según suceda una cosa u otra, los productos que se forman son utilizables como desinfectantes o no. Para entender mejor este punto, vamos a hacer algunas consideraciones sobre el átomo de cloro.

El átomo de cloro está compuesto por un núcleo de 17 protones y 18 neutrones (peso atómico 35.45), rodeado por un total de 17 electrones, distribuidos en tres niveles de energía, como lo muestra la figura XI-14.

Por tanto el átomo de cloro puede:

- Ceder uno o varios de los siete electrones periféricos para formar cloraminas (N^{-3} , H_2^{2+} , Cl^{+1} , N^{-3} , H^{+1} , Cl^{2+} , N^{-3} , Cl^{3+}). Obsérvese que en este caso trabaja con valencias positivas +1, +2 y +3.
- Aceptar un electrón para completar los ocho periféricos, como cuando forma cloruros (Na^{+1} , Cl^{-1} , H^{+1} , Cl^{-1}). En este caso actúa con valencia² negativa -1.

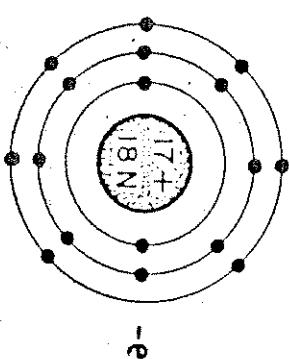


Fig. XI-14 Representación simplificada del átomo de cloro

En el primer tipo de reacciones, en que el cloro actúa con valencia positiva, se forman productos (cloraminas) que tienen propiedades desinfectantes bien definidas y un poder de oxidación suficiente como para combinarse con indicadores de cloro, tales como la ortotolidina y producir con ellos una coloración que permite conocer la concentración de cloro remanente en el agua.

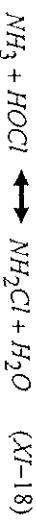
En el segundo tipo de reacciones, en que el cloro actúa con valencia negativa, se forman compuestos que no tienen propiedades desinfectantes y que no reaccionan con los indicadores de cloro y por tanto no aparecen como cloro residual cuando se hacen las determinaciones correspondientes. Esta proporción de cloro que aparentemente se ha "consumido", pues no es detectable como cloro residual ni utilizable como desinfectante, recibe el nombre de *diferencia entre el cloro aplicado y el cloro medido después de un determinado tiempo de contacto*.

Reacciones del cloro con el nitrógeno amoniacal

El cloro reacciona con el nitrógeno amoniacal para formar cloraminas. Las que más frecuentemente aparecen son la monocloramina NH_2Cl y la dicloramina NHC_2 . Ambas tienen un poder bactericida varias veces menor que el del ácido hipocloroso, pero en cambio son mucho más estables y por consiguiente su efecto

dura por más tiempo en el agua. En ciertas condiciones puede aparecer tricloruro de nitrógeno o tricloramina. Las cloraminas son tóxicas para los peces y son perjudiciales para los pacientes de diálisis. En Estados Unidos se ha fijado por eso una concentración máxima de 2.5 mg/l. El amoníaco no reacciona, según se cree, directamente con el cloro sino con el ácido hipocloroso, formado por hidrólisis del cloro, tal como se explicó previamente.

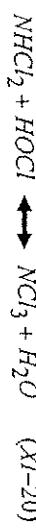
Las reacciones serían las siguientes:



A partir de la monocloramina se forma la dicloramina así:



Y a partir de la dicloramina se forma la tricloramina si:



La distribución en el agua entre uno y otro tipo de cloramina depende del pH de la temperatura y de la proporción que existe entre el cloro y el amoníaco expresado como nitrógeno.

Esta relación, que tiene gran importancia, se expresa así:

$$\frac{\text{Peso molécula de cloro}}{\text{Peso molécula de nitrógeno}} = \frac{2 \times 35.46}{14.008} \quad (CI) = 5(N)$$

Esto quiere decir que la proporción teórica que debe existir para que todo el cloro reaccione con el amoníaco debe ser de 5 a 1 en peso o sea que una parte de cloro reacciona con 5 partes de nitrógeno.

Para combinararse por ejemplo con 0.5 mg/l de amoníaco se necesitaría de acuerdo a esta norma $0.5 \times 5 = 2.5$ mg/l de cloro.

Para una relación Cl_2/N de 5 a 1 y pH superior a 9, prácticamente todo el residual está formado de monocloramina; entre pH=5 y pH=9 hay proporciones variables de mono y dicloramina; entre pH=5 y pH=4 todo el residual es dicloramina; y por debajo de 4.4 empieza a aparecer el tricloruro de nitrógeno. Véase la figura XI-15. El tricloruro de nitrógeno, sin embargo se produce no solo a pH=4.4 o inferior sino también a pH mayor cuando se clora con cloro libre en presencia de amonio libre o amonio combinado orgánico. Este compuesto tiene un mal olor característico y debe por eso evitarse que aparezca. Es además explosivo y ha causado, por eso, serios problemas en plantas de tratamiento. Cuanto más bajo el pH y más suba la concentración de cloro, tanto más NCl_3 se produce.

¹ El término valencia es ambiguo y los químicos prefieren no usarlo. En el presente caso creemos que ayuda a clarificar ideas.

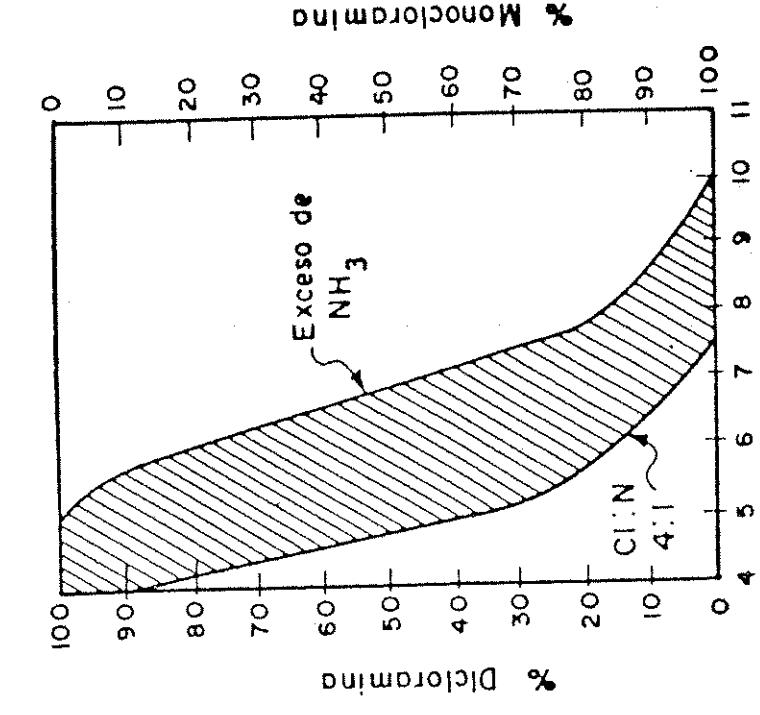


Fig. XI-15 Distribución de mono y dicloramina para diferentes pH

Reacciones del cloro con la materia orgánica y otros compuestos químicos

El cloro reacciona con el nitrógeno orgánico y con ciertas sustancias químicas perdiendo su poder oxidante para producir cloruros, ácido clorhídrico óxidos de nitrógeno, cloro-órganicos y una variedad de compuestos más, aún no bien identificados, lo que constituye la demanda.

El nitrógeno orgánico que está formado básicamente por proteínas, peptonas, aminoácidos y materia orgánica en general, reacciona muy lentamente durante días y aún semanas con el cloro. El nitrógeno amoniacal, en cambio y las sustancias químicas tales como los fenoles el hierro, el ácido sulfídrico el manganeso la alcalinidad reaccionan con relativa rapidez en menos de una hora.

Por tanto la demanda, en presencia de materia orgánica se va aumentando con el tiempo en forma progresiva, como lo muestra la figura XI-16 en la cual se ve que aminoácidos y materia orgánica en general, reacciona muy lentamente durante días y aún semanas con el cloro. El nitrógeno amoniacal, en cambio y las sustancias químicas tales como los fenoles el hierro, el ácido sulfídrico el manganeso la alcalinidad reaccionan con relativa rapidez en menos de una hora.

La figura XI-17a muestra la manera como reaccionan los distintos compuestos de nitrógeno. En ella se puede observar que el nitrógeno amoniacal desaparece antes de una hora. En cambio, el nitrógeno albuminoideo, que puede considerarse como la indicación de la concentración de proteínas y el nitrógeno total apenas si disminuyeron durante las 72 horas. Por su parte la demanda de cloro hizo bajar el cloro residual de 9 mg/l que fue la dosis aplicada a 3.35 mg/l al cabo de una hora,

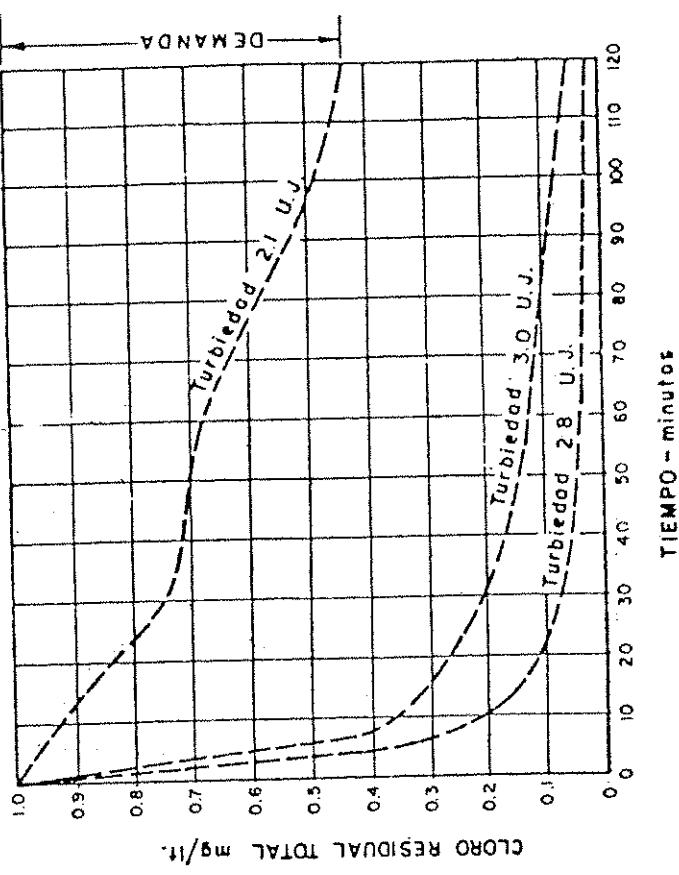
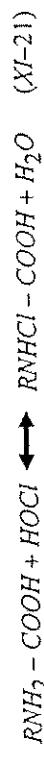


Fig. XI-16

y necesitó 71 horas más para consumir el resto de cloro. La reacción del cloro con las proteínas es lenta. La reacción con los aminoácidos puede expresarse así:



Algunos de los aminoácidos resisten la oxidación por el cloro y quedan como aminoácidos clorados, los cuales ademas de tener mal olor se teme que pueden ser tóxicos para peces y hombres. (Inga S. Gaffney). Aminoácidos tales como la glicina (NH_2CH_2COOH) y la cisteína ($NH_2CH_2SHCOOH$) son atacados por el $HOCl$, con oxidación del carbono más que del nitrógeno (White 1972).

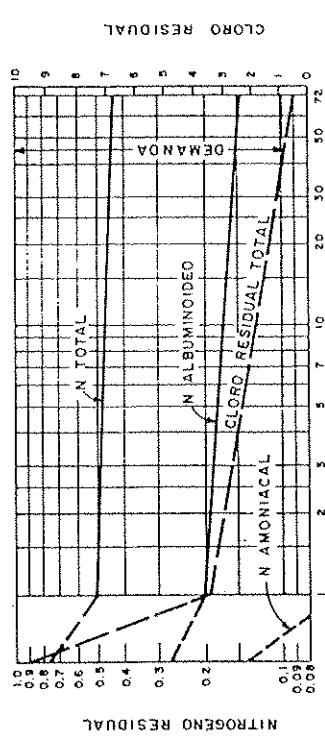


Fig. XI-17a Forma como se ejerce la demanda de cloro a través del tiempo para agua cruda del Lago de St. Clair (E.I.) según los datos tomados por Taras.

La reacción con los fenoles es la siguiente:



En esta reacción se produce clorofenol que tiene un sabor muy desagradable en el agua.

El cloro libre también puede reaccionar con otra serie de compuestos orgánicos para formar un sinúmero de subproductos de la cloración (SPC), algunos de los cuales se han identificado como cancerígenos, mutagénicos, teratógenos o tóxicos. En la tabla adjunta se puede ver una selección de ellos, hecha por Jolley y Wilson (1977) para efluentes de aguas negras cloradas, lo que podría ser similar a aguas crudas altamente contaminadas usadas a veces para suministro de algunas ciudades en América Latina.

Tabla XI-4 Compuestos cloro-organicos presentes en efluentes de aguas negras cloradas. Concentraciones estimadas en microgramos por litro (ppb). (Según Jolley y Wilson 1977)

HIDROCARBUROS ALIFATICOS	ACIDOS AROMATICOS Y ESTERES
Cloroformo	2-Clorobenzoico (ácido), 0.3 ppb
Dibromoclorometano	3-Chlorobenzoico (ácido), 0.6 ppb
Diclorobutano, 27 ppb	4-Chlorobenzoico (ácido), 1 ppb
3-Chloro-2-methylbut-1-en 285 ppb	3-Chloro-4-hydroxybenzoico ácido 1 ppb
Cloroctoclohexano, 20 ppb	4-Chloroanisolico (ácido), 1 ppb
Clorocyclohexano	4-Chlorohenylacético (ácido), 0.4 ppb
Tetraclorocetano	5-Chlorosalicylico (ácido), 0.2 ppb
Pentaclorocetano	Tricloropropato
Hexaclorotano	Tetracloropropato
HIDROCARBUROS AROMATICOS	
o-Diclorobenceno, 10 ppb	Tetracloracetona 11 ppb
p-Diclorobenceno, 10 ppb	Pentacloracetona 30 ppb
Cloroetylbenzeno, 21 ppb	Hexacloracetona 30 ppb
Diclorobenzene	FENOLES
Triclorobenzene	4-Chloro-3-methylfenol, 2 ppb
Tetraclorobenzene	2-Chlorofenol, 2 ppb (4)
Pentaclorobenzene	3-Chlorofenol, 0.5 ppb
Dicloroetylbenzeno, 20 ppb	4-Chlorofenol, 1 ppb (4)
Tricloroetylbenzeno, 12 ppb	4-Chlororesorcinol, 1 ppb
Clorcumeno	Triclorofenol
Triclorocumeno	Tetraclorofenol, 30 ppb
Diclorotolueno	NUCLEOSIDOS
Triclorometylesilreno 10 ppb	5-Chlorouridina, 2 ppb
PURINAS	
	ALCOHOL
8-Clorocatéina, 2 ppb	Cloro- α -metylbenzyl (alcohol)
6-Cloro-2-amino purina, 1 ppb	Dicloro- α -metylbenzyl (alcohol), 10 ppb
8-Chloroxantina, 2 ppb	Tricloro- α -metylbenzyl (alcohol) 50 ppb
PYRIMIDINAS	
	AMINAS
5-Chlorouracil, 4 ppb	N-Metiltricloroarilina 10 ppb

De esos subproductos de la cloración (SPC) deben destacarse los compuestos halogenados o haloformos, que se producen al reaccionar los halógenos: cloro, bromo y yodo con la molécula del metano CH_4 . La tabla XI-5 presenta la fórmula de 10 de dichos compuestos los cuales han adquirido gran importancia desde que el químico Rook en 1974 descubrió su presencia en ríos de Holanda.

En la actualidad los haloformos reciben el nombre de trihalometanos ($THMS$) y su significación se debe a sus posibles efectos cancerígenos. Los más comunes en las aguas potables son: El cloroformo, $CHCl_3$; el bromoformo $CHBrCl_2$; bromodiclorometano $CHBrCl_2$; dibromoclorometano $CHBrCl_2$. En la práctica los ($THMS$) se producen por la reacción del cloro con los siguientes elementos orgánicos:

Plantas: Ácidos fulvicos y humicos productores del color, productos de degradación de la materia orgánica (resorcinol ácido vanílico, ácido siríngico) pigmentos de plantas (clorofila floroacetofenona, etc.).

Algas: Biomasa de algas, amino ácidos y pirimidinas (triptofanos).

Hombre: Desechos industriales (fenoles).

A los anteriores compuestos se los llaman precursores, de forma que la reacción se establece de la siguiente manera:



Obsérvese que es el cloro libre el que reacciona con los precursores. De manera que cuando en el agua existe suficiente amoníaco para reaccionar con el cloro y lo que se producen son cloraminas, la concentración de $THMS$ generados es muy baja o inexistente.

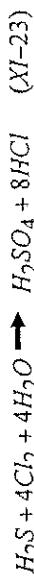
Por otra parte debe tenerse en cuenta que:

- La velocidad de la reacción del $HOCl^-$ con los precursores es lenta y por lo general demora varias horas. De aquí que la concentración de $THMS$ aumenta con el tiempo (Ver figura XI-1-7)
- El incremento de la temperatura acelera la reacción, y por tanto la producción de $THMS$.
- A mayor pH la formación de $THMS$ se hace más rápidamente y es más alta.
- Entre más grande sea la concentración de ácidos humicos mayor es la producción de $THMS$.

Tabla XI-4 (Cont.) Compuestos cloro-organicos presentes en efluentes de aguas negras cloradas. Concentraciones estimadas en microgramos por litro (ppb). (Según Jolley y Wilson 1977)

ETHERES	AMINO ACIDOS
Triclorodimetoxibenzeno	Clorato de tyrosina, 3 ppb
Tetraclorometoxitolueno, 40 ppb	ACIDOS GRASOS
Diolometoxitolueno, 32 ppb	Ácidos grasos clorados
Tricloroanisolo	
Tetracloroanisolo	
Pentacloroanisolo	

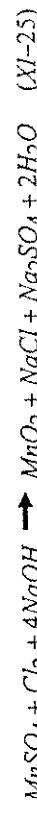
Las reacciones con los compuestos inorgánicos son más simples. Con el ácido sulfhídrico es como sigue:



Por consiguiente 8.32 mg/l de cloro se requieren para oxidar 1 mg/l de ácido sulfhídrico. Obsérvese que en esta reacción el cloro se ha utilizado para formar HCl . La reacción con el hierro se puede expresar así:



De acuerdo con esta reacción cada mg/l de hierro que se quiera remover requiere 0.64 mg/l de cloro y consume 0.9 mg/l de alcalinidad. Aquí el cloro se ha reducido para formar un cloruro ($CaCl_2$). La reacción con el manganeso es como sigue:



De acuerdo con esta reacción se necesita 1.3 de mg/l de cloro libre para oxidar 1 mg/l de manganeso y se consumen en la reacción 3.4 mg/l de alcalinidad. Al igual que en las otras, aquí el cloro ha pasado a formar un compuesto con valencia negativa ($NaCl$).

El fenómeno del punto de quiebre

De lo expuesto anteriormente se puede deducir que si repartimos una muestra de agua en una serie de porciones (digamos 10) y le agregamos a cada una de ellas cantidades progresivas de cloro (supongamos desde 1 mg/l hasta 10 mg/l) no vamos a encontrar una relación directa entre cantidad de cloro aplicado y cantidad de cloro medido como residual.

Por el contrario si analizamos todas las porciones después del mismo tiempo de contacto (por ejemplo $t = 1h$) y graficamos la dosis de cloro vrs. el cloro residual, encontraremos una curva de forma ondulada en la que se observa que inicialmente al ir incrementando la dosis de cloro va aumentando el residual (en proporción directa menos lo que se consume en demanda) hasta llegar a un punto en que la curva empieza a descender, y a mayor cantidad de cloro aplicado se obtiene menor residual. Se llega en esta forma a un valor mínimo (punto de quiebre), a partir de cual la curva vuelve a ascender y el residual aumenta de nuevo en proporción directa a la dosis de cloro aplicada.

Esta curva, llamada curva de punto de quiebre, tiene distinta configuración según sea la concentración de nitrógeno (orgánico e inorgánico) presente en el agua. Vamos a considerar cuatro casos:

Caso 1: Si no existe ningún tipo de nitrógeno, el cloro residual aumenta en proporción directa al cloro aplicado y no se presenta punto de quiebre. Todo el cloro residual aparecería como cloro libre ($HOCl, OCl^-$).

Caso 2: Si existe nitrógeno amoniacal, pero no nitrógeno orgánico (véase la figura XI-18.1), el cloro que se aplique reaccionará con el $HOCl$ de acuerdo con la ecuación (XI-17) para formar monocloramina mientras exista un exceso de amoníaco (zona I). En cuanto se alcanza la relación equimolar (véase la figura XI-19) (1 mol de Cl^- por 1 mol de N), al seguir agregando cloro la monocloramina se va transformando en dicloramina que transmite un característico mal sabor al agua. A su vez, la dicloramina va reaccionando con el exceso de cloro y produciendo nitrógeno (N_2) y óxidos de nitrógeno (NO, NO_2), que son gases que

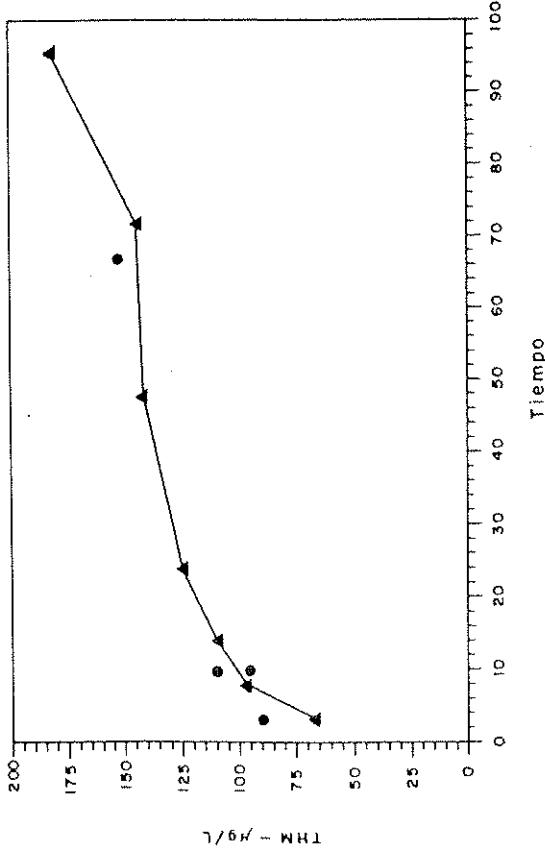


Fig. XI-17.b Crecimiento de los trihalometanos (THMs) con el tiempo en la Planta de filtración de Diemer (1982) según Koch y colaboradores. Observese que los THMs crecen de manera similar a como lo hace la demanda.

Tabla XI-5 Compuestos halógenos que teóricamente se pueden formar en la cloración del agua (Trihalometanos)

Cl				
1. H - C - Cl		6. H - C - Cl		
Cl	Trichloromethane		Br	Bromochloro-iodomethane (CHClBrI)
Cl	Chloroform CHCl ₃			
Br				
2. H - C - Br		7. H - C - Br		
Br	Dibromochloromethane CHBr ₂ Cl		Br	Dibromoiodomethane CHBr ₂ I
Cl	Bromodichloromethane CHBr ₂ Cl		Cl	Chlorodifluoromethane CHClF ₂

Br				
3. H - C - Br		8. H - C - Br		
Br	Tribromomethane (CHBr ₃)		Br	Bromodifluoromethane CHBrF ₂
Cl				
4. H - C - Br		9. H - C - Br		
Br			Br	Bromodifluoromethane CHBrF ₂
Cl	Dichloroiodomethane CH ₂ Cl ₂ I		Cl	Chlorodifluoromethane CHClF ₂
Br			Br	Tribromomethane (CHBr ₃)
5. H - C - Cl		10. H - C - Cl		
Cl	Dichloroiodomethane CH ₂ Cl ₂ I		Cl	Chlorodifluoromethane CHClF ₂

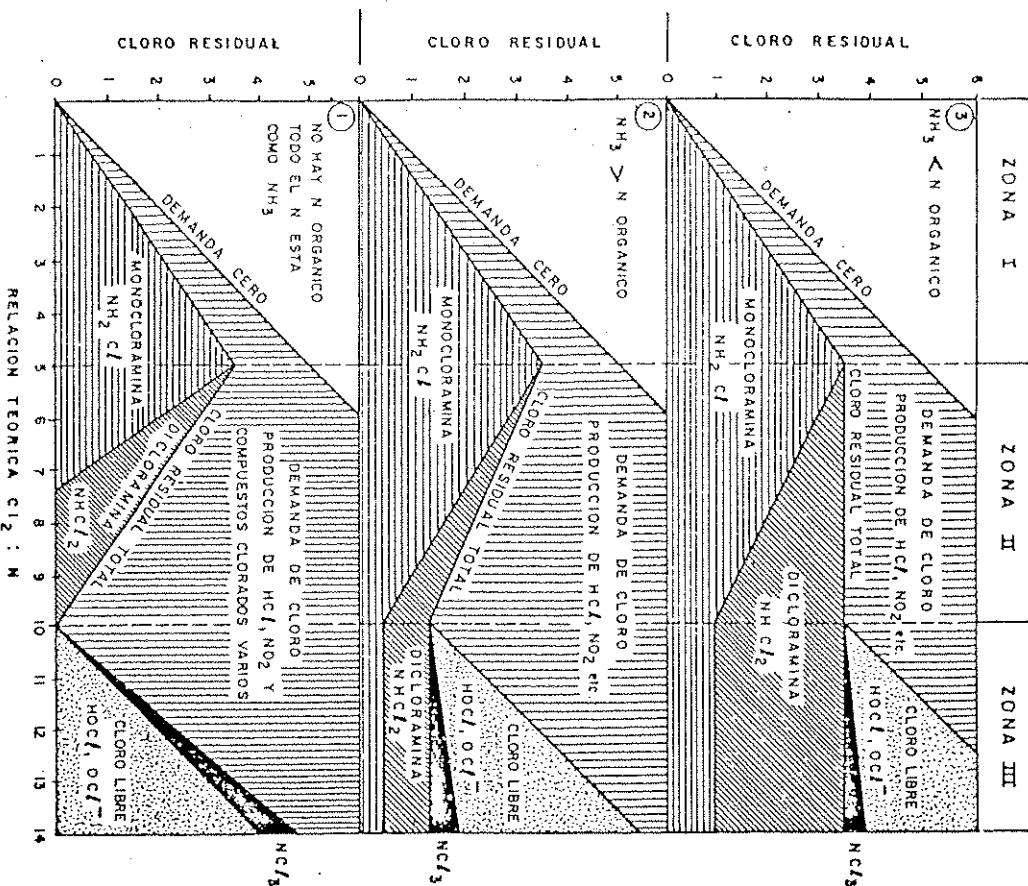


Fig. XI-18 Curva de punto de quiebre para distintas concentraciones de nitrógeno orgánico y amoniacal

se escapan o nitratos (NO_3^-) y ácido clorhídrico (HCl) que no son detectados como cloro residual y que por tanto hacen que vaya disminuyendo éste a medida que la dosis de cloro va aumentando (zona II).

Según los autores, reacciones de este tipo pueden ocurrir durante la destrucción de las cloraminas:

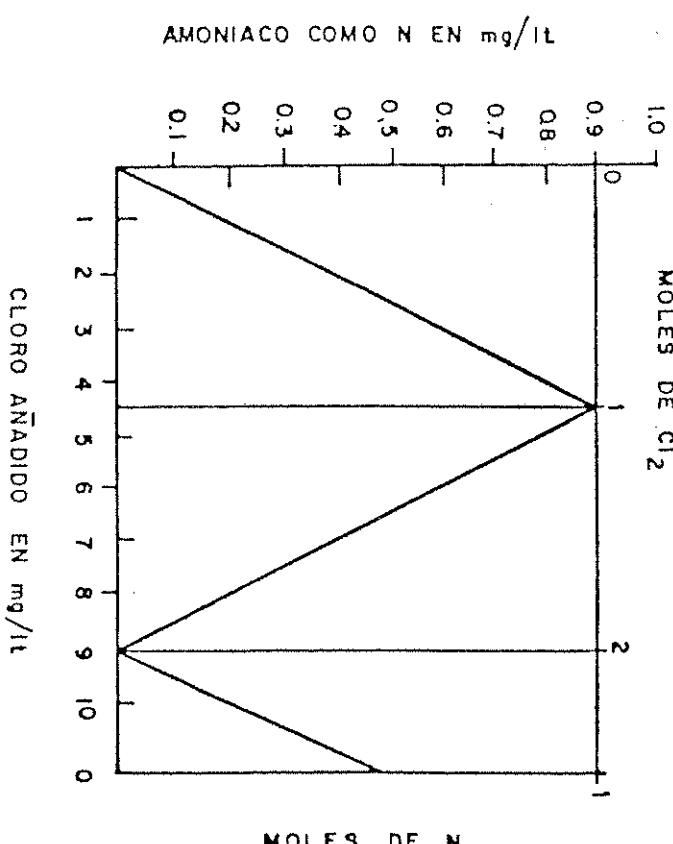
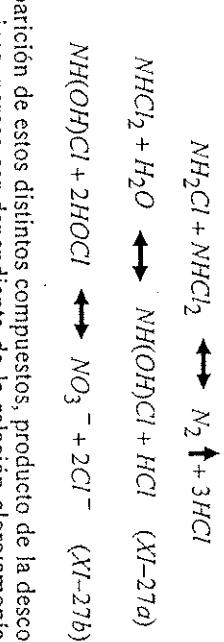


Fig. XI-19 Relación técnica cloro-nitrógeno en la curva de punto de quiebre.



La aparición de estos distintos compuestos, producto de la descomposición de las cloraminas, parece ser dependiente de la relación cloro:amoníaco. Stasink y colaboradores (1974) hallaron que el 99% del gas producido durante la reacción del punto de quiebre era nitrógeno molecular.

Este proceso continúa hasta que todos los compuestos de cloro:amoníaco han desaparecido lo cual ocurre, al menos en teoría, a una relación molar $Cl_2:N=2:1$ (10:1 al peso), que es cuando no se encuentra más residual de cloro (punto de quiebre).

A partir de este punto empieza a aparecer cloro libre como $HOCl$, OCl^- , según sea el pH y pequeñas cantidades de tricloruro de nitrógeno NCl_3 , de acuerdo con la ecuación (XI-20).

Debe tenerse muy presente que el $HOCl$ sólo puede existir cuando todo el NH_3 ha sido destruido, o sea en la zona III de la curva, y nunca en las zonas I o II.

Caso 3: Si existen proporciones apreciables pero similares de nitrógeno amoniacal combinado con nitrógeno orgánico (véase la figura XI-18.2) el cloro residual

En la planta de purificación completa también, como en el caso anterior, al final se produce un remanente de NH_3 , NH_4^+ y NH_2^- que no es trastornado por el cloro, ni con bajas altas. Por tanto la concentración de cloro libre que se forma después del punto de quiebre es en este caso menor que el que existe cuando hay amoníaco solo en el agua.

Caso 4: Si la concentración de nitrógeno orgánico es apreciable y mayor que la de nitrógeno amoniacal (véase la figura XI-18.3), el cloro residual en el punto de quiebre es alto y la curva puede tener una pendiente casi continua, pues se forman notables cantidades de cloramidas que no desaparecen con el aumento de cloro.

Tal condición presenta los siguientes inconvenientes:

- El cloro residual libre como $HOCl$ y OCl^- que se obtiene después del punto de quiebre tiende a ser bajo, por lo que hay que aumentar las dosis de cloro para producir una completa oxidación del sabor y olor en el agua.
- La demanda se ejerce muy lentamente, lo que produce una disminución progresiva de la dosis de cloro residual que dificulta su control en el sistema de distribución pues su concentración se hace impredecible.
- Aun con pH alto la reacción entre el cloro libre y las proteínas tiende a producir tricloruro de nitrógeno, el que además de dar mal sabor al agua corrode los materiales metálicos expuestos a dicho gas y es explosivo. Aún cuando todo el NCI_3 haya sido removido en la planta, nuevamente puede formarse en la red al ir complejándose la lenta reacción entre las proteinas y el cloro libre. El NCI_3 se produce en ese caso más lentamente que cuando hay nitrógeno amoniacal pero en forma más continuada y por más largo tiempo lo que dificulta su remoción.

Problema similar se presenta según Tuepker (1969) cuando se trata de encontrar la curva de punto de quiebre para un agua con muy alto pH (>9), como la que proviene de las plantas de ablandamiento, en la que todo el cloro libre se encuentra como OCl^- . En este caso la reacción puede necesitar un tiempo largo para completarse como lo muestra la figura XI-20, en que se necesitaron 18 horas para que la curva tomara su forma definitiva.

Debe por último observarse que, debido a la complejidad del fenómeno, la ubicación del punto de quiebre en la curva no necesariamente está a una relación al peso de 10:1 $Cl_2:N$, como lo predice la teoría. Se han encontrado relaciones desde 5:1 hasta 25:1. De to-

dos formas, cuando más nitrógeno amoniacal existe una mayor dosis de cloro requerida para llegar al punto de quiebre, como lo muestra la figura XI-21 tomada de Harvill, Morgan y Mauzy (1942).

Si el contenido de nitrógeno es muy pequeño, el punto de quiebre se puede sobrepassar con muy bajas dosis de cloro y obtener $HOCl$ y OCl^- con facilidad.

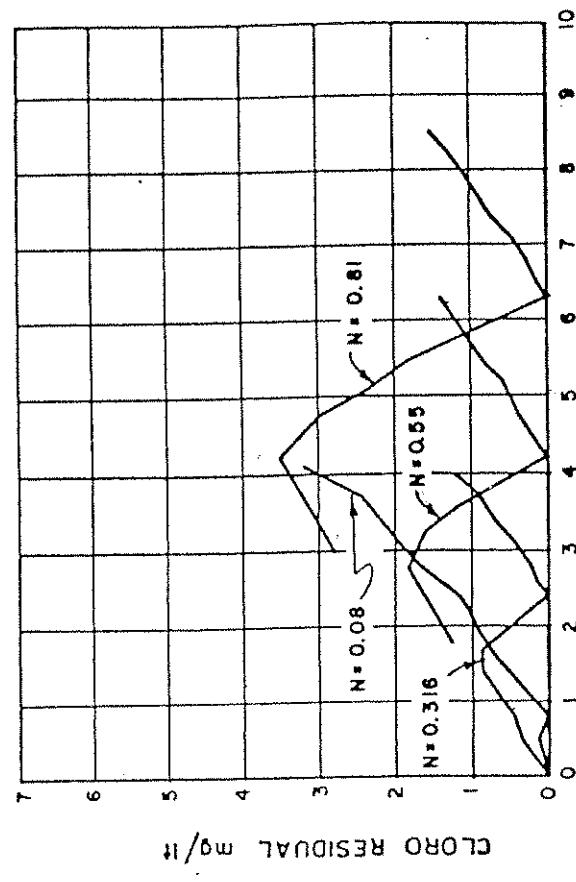


Fig. XI-21 Curvas de punto de quiebre para distintas concentraciones de N en el agua (según Harvill y colaboradores).

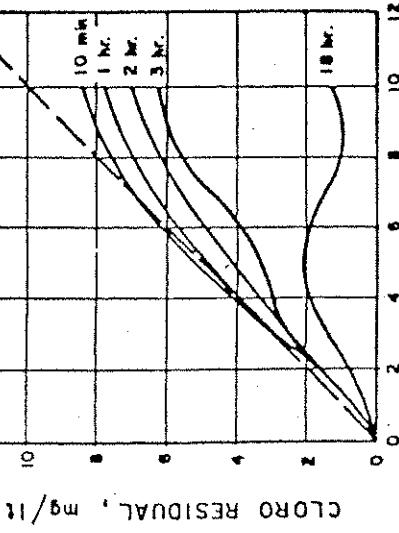


Fig. XI-20 Variaciones de la curva de punto de quiebre para los tiempos de contacto indicados. Planta de ablandamiento de St. Louis Country, EE.UU. (según Tuepker)

La eficiencia de la desinfección con cloro debe analizarse desde tres punto de vista:

- De acuerdo con el tipo de microorganismo que se intenta destruir.
- De acuerdo con el compuesto de cloro que se forma en el agua.
- De acuerdo con el tiempo de contacto del cloro en el agua.

Se ha visto que los diferentes microorganismos (esporas, quistes, virus o bacterias) tienen distinta sensibilidad a los desinfectantes. En general las esporas son más resistentes que los quistes y estos más que los virus o bacterias. A su vez cada uno de dichos microorganismos se comporta en forma diferente, según su especie.

Por otra parte, los cuatro compuestos básicos que se forman en el agua con el cloro - ácido hipocloroso ($HOCl$), ion hipoclorito (OCl^-), monocloramina (NH_2Cl) y dicloramina ($NHCl_2$) tienen diferente poder desinfectante.

Por último el porcentaje de organismos destruidos es función del tiempo de contacto.

Por tanto vamos a analizar la eficiencia de la cloración teniendo en cuenta los tres factores mencionados.

Eficiencia de la cloración en la destrucción de bacterias

La forma como los compuestos clorados atacan a los organismos bacterianos ha sido objeto de bastantes estudios. Se ha observado que el cloro actúa en concentraciones muy bajas (0.1 a 2.0 mg/l) y por eso Green y Stumpf (1946) sugirieron que tal cosa solo podría explicarse considerando que era el sistema enzimático de la célula el que quedaba en alguna forma afectado, por ser este muy sensible a bajos niveles de substancias inhibidoras. Según ellos los compuestos clorados reaccionan con los grupos sulfhídricos presentes en las enzimas celulares paralizando el proceso metabólico de oxidación de la glucosa y en especial interfiriendo en la transformación del ácido triosefósforico en ácido fosfoglicérico, con lo que la actividad enzimática de la célula queda irreversiblemente destruida. La deshidrogenasa triosefósforica está presente en casi todos los organismos, inclusive bacterias, en muy pequeñas cantidades y eso explicaría por qué bajas concentraciones de cloro pueden ser efectivas.

Quedaria, sin embargo por explicar por qué otros compuestos oxidantes no son igualmente efectivos. Fair y colaboradores (1948) sugieren que eso se debe a la actividad de la membrana celular la cual tiene un comportamiento selectivo que permite el paso de determinadas sustancias e impide el de otras. El $HOCl$ por que pequeño tamaño molecular y su neutralidad eléctrica puede atravesar dicha membrana más fácilmente que otros compuestos (por ejemplo el OCl^- que es electronegativo) lo que lo haría mucho más eficiente. Por tanto la desinfección se haría en dos etapas:

1. Penetración de la membrana celular por el compuesto.

2. Reacción con las enzimas celulares (dehidrogenasa triosefósforica).

La destrucción de las esporas por el cloro se produce de manera diferente que la de las formas vegetativas, pues aquellas no poseen la capacidad de oxidar la glucosa o su viabilidad no depende de dicha capacidad. De allí su mayor resistencia a la desinfección la cual puede también ser causada por la impermeabilidad de su capa protectora que impide la difusión de los compuestos clorados hacia el interior de la célula.

Por otra parte se ha estudiado muy profundamente la resistencia que las distintas especies bacterianas tienen a la desinfección con cloro.

Tomney y otros, en 1828 y 1930, estudiaron la dosis mínima de cloro necesario para matar 503 diferentes especies de bacterias, entre las cuales 21 especies eran de *Salmonella* tifosa, 33 de *Escherichia coli* y 41 de *Aerobacter aerogenes*. Usando agua destilada como medio, encontraron que 0.1 mg/l de cloro libre era suficiente para matar en 15 a 30 todos las especies de *Escherichia coli* en el mismo tiempo; 0.20 mg/l, los 9 restantes. Los resultados con aerobacterias aerogénas fueron similares a los obtenidos con las escherichias. Resulta de aquí que más cloro fue necesario para matar a las bacterias coliformes que para eliminar la *Salmonella*

tifosa, lo que tiene una significación práctica pues implica que la destrucción de las bacterias coliformes es seguro indicio de la eliminación de las bacterias patógenas.

Por su parte, Butterfield y colaboradores (1946 1948, 1943), en una serie de estudios han examinado cuidadosamente la resistencia de los coliformes y las bacterias patógenas a la desinfección con cloro libre y con cloraminas.

Los resultados de sus estudios están consignados en las curvas de la figura XI-22 en las cuales para cada pH se puede leer la cantidad de cloro residual (cloro libre o cloraminas) que fue necesario para matar el 99.99% de las bacterias analizadas. El experimento fue hecho a temperatura entre 20 y 25°C, con diferentes tiempos de contacto desde 5 hasta 60 min. Las bacterias usadas fueron: *Escherichia coli*, *Aerobacter aerogenes* y algunas especies de *Pseudomonas pyocyanneae*, *Enterobacter tifosa* y *Shigella disenteriae*.

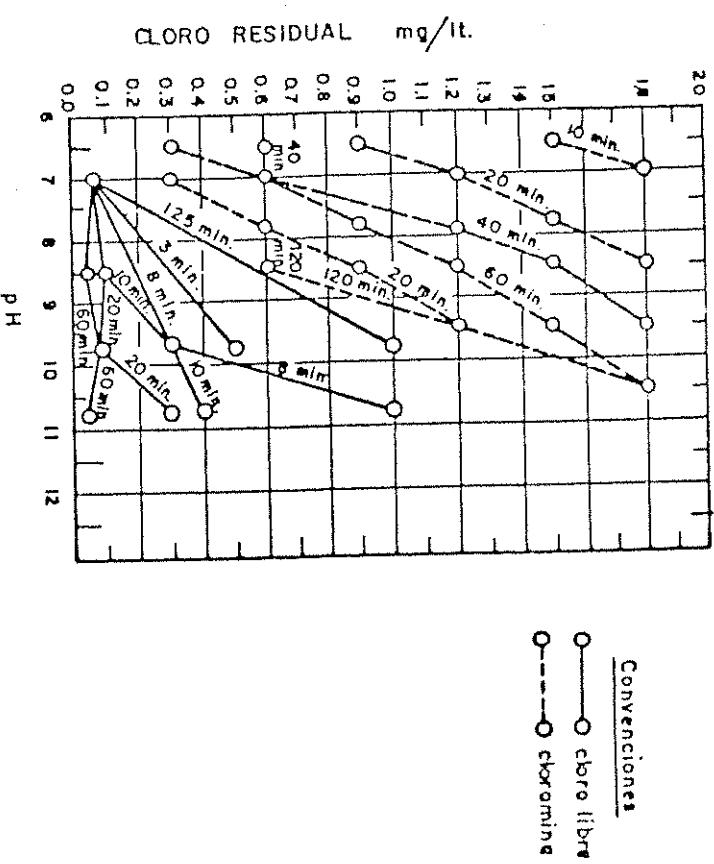


Fig. XI-22 Propiedades bactericidas del cloro libre y las cloraminas según C.T. Butterfield

Se ve claramente que el cloro libre fue mucho más eficiente para matar los diferentes tipos de bacterias que las cloraminas, pues se necesitaron dosis más altas y mayor tiempo de contacto para completar el proceso de desinfección.

Los números en el gráfico representan los minutos para matar el 100% de *Escherichia coli* con cloro libre y cloraminas a temperaturas de 20-25°C. Puede también observarse que la eficiencia del cloro libre disminuye al aumentar el pH. Por ejemplo con 3 minutos de tiempo de contacto para un pH de 7, se necesitaron 0.05 mg/l de cloro para matar el 100% de las bacterias; en cambio para el mismo tiempo de contacto y pH=9.8, se necesitaron 0.45 mg/l (8 veces

OCl^- y 2.5 mg/l de monocloramina. O sea que dentro de las condiciones de estos más). Esto se debe a que a pH=7 la proporción de $HOCl$ es del 75% y de OCl^- del 25%; en cambio, a pH=9.8 todo el cloro libre está en la forma de ClO^- , compuesto que es definitivamente más ineficiente.

Más claramente se puede estudiar el comportamiento de los distintos compuestos de cloro en las curvas de Berg (1964) presentadas en la figura XI-23; en las que se muestra la relación entre tiempo de contacto y dosis de ácido hipocloroso, ion hipoclorito y monocloramina para destruir el 99% de las bacterias E. Coli. En dicha figura se observa que para un mismo tiempo de contacto (diganos de 30 min) se necesitaron para matar las bacterias E. Coli 0.035 mg/l de $HOCl$; 0.5 mg/l de monocloramina para matar las bacterias E. Coli a 2-6°C.

Esto se debe a que a pH=7 la proporción de $HOCl$ es del 75% y de OCl^- del 25%; en cambio, a pH=9.8 todo el cloro libre está en la forma de ClO^- , compuesto que es definitivamente más ineficiente.

Eficiencia de la cloración en la destrucción de protozoarios

Los protozoarios amibas, giardia lamblia y cryptosporidium principalmente pueden estar como quistes o en forma vegetativa. En el primer caso son más resistentes a la desinfección que en el segundo, pero en ambos son más difíciles de destruir que las bacterias.

Observese la figura XI-24 en la que se puede ver el tiempo mínimo de contacto necesario para matar el 99% de los quistes de entamoeba histolitica con cloro libre, a 2-5°C de temperatura.

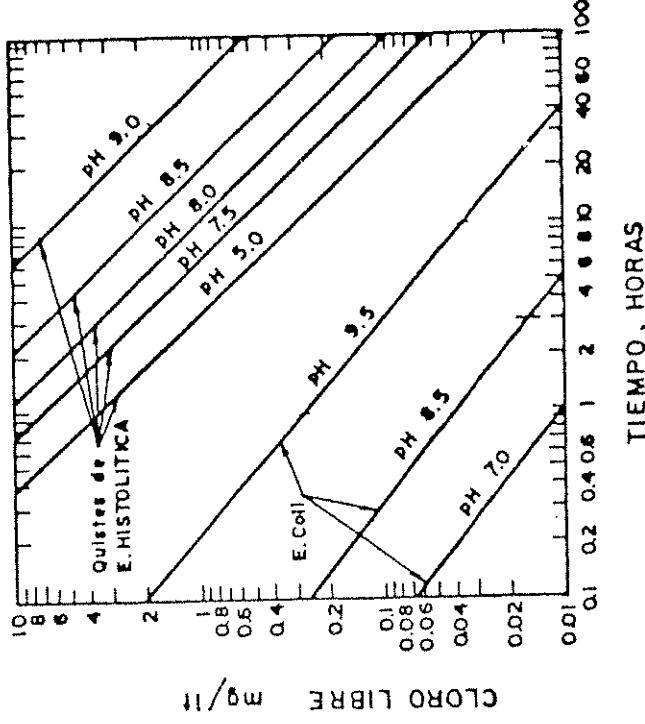


Fig. XI-24 Concentración del cloro libre necesario para matar el 99.99% de los quistes de *E. histolitica* y de *E. Coli* (según Chang) T=2-5°C.

Del estudio de dicha figura se puede concluir que:

- Para dosis de cloro libre de 2 mg/l y pH igual a 7.5 se necesita no menos de 4 horas de tiempo de contacto para poder matar los quistes de amibas.
- En cambio para pH=9 y la misma dosis de cloro libre, se requieren 30 horas, lo que indica que el aumento de pH disminuye notablemente la capacidad cisticida del cloro.
- Por tanto, si se tiene un pH superior a 7.5, es muy difícil matar los quistes de *E. histolitica*, pues se necesitarían dosis muy altas y tiempos de contacto muy largos. Afortunadamente debido a su tamaño las amibas, giardias y criptosporidiums pueden ser eficientemente removidas en los procesos de

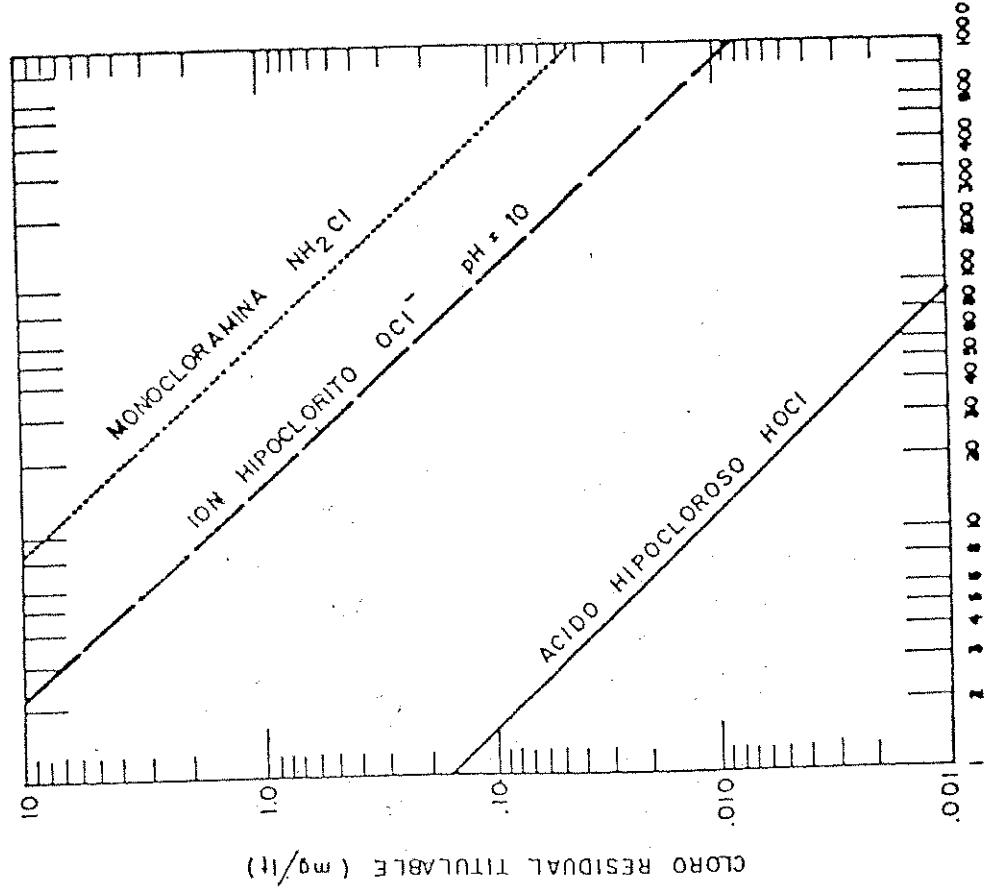


Fig. XI-23 Relación entre concentración y tiempo para destruir el 99% de *E. Coli* a 2-6°C (según G. Berg)

filtración, cuando se obtienen efluentes de baja turbiedad inferiores a 0.5 UNT.

Eficiencia de la cloración en la destrucción de virus

Un buen número de investigadores han venido estudiando la contaminación viral de las aguas y la eficiencia de la cloración a este respecto. Se ha encontrado más de 100 especies diferentes de virus de origen entérico presentes en las heces humanas de personas infectadas, entre los que se encuentran los de la poliomelitis y los de la hepatitis infecciosa. Véase la tabla XI-6. La epidemia de esta última enfermedad que se presentó en Nueva Delhi en 1955-56, demostró que un agua que aparentemente cumple con los requisitos internacionales de calidad puede ser portadora de enfermedades.

Tabla XI-6. Virus de importancia en el agua y enfermedades que se le atribuyen

Nombre del grupo	Enfermedades que le atribuyen
Poliomavirus	Poliomielitis paralítica, meningitis
Coxsackie A	Meningitis, herpangina
Coxsackie B	Meningitis, pleurodinitis, miocarditis infantil
Echovirus	Meningitis, enfermedades respiratorias, erupciones
Adenovirus	Enfermedades respiratorias
Reovirus	Enfermedades respiratorias, enteritis
Hepatitis infecciosa	Hepatitis infecciosa

La forma como el cloro actúa sobre las partículas virales no ha sido investigada suficientemente. Se cree que el $HOCl$ ataca la envoltura proteínica de los virus reaccionando con ella. Esto explicaría la relativa lentitud con que se hace la desinfección, pues la interacción entre el cloro y las proteínas, como se vió anteriormente, progresó muy despacio.

Los estudios de Carlson y colaboradores (1968) han dejado en claro que si bien un residual de cloro libre de 0.5 mg/l es suficiente para matar bacterias entericas, como se demostró anteriormente produce muy poco efecto en los virus de polio.

Así mismo, Kelly (1969) pudo hallar este tipo de virus en el efluente de una planta de tratamiento de aguas residuales que había sido tratado con 0.5 mg/l de cloro libre.

Resultados similares han sido hallados consistentemente por casi todos los investigadores. Berg, en 1964, investigó en forma más específica el comportamiento de $HOCl$ sobre virus comparados con bacterias E. coli y obtuvo los resultados que se incluyen en la figura XI-25.

Al estudiar dichos datos se ve que las distintas especies de virus presentaron diferente sensibilidad al cloro. Los adenovirus 3 fueron destruidos con facilidad, en cambio, los virus de polio I y los coxsackie A2 fueron mucho más resistentes que las bacterias E. coli. Para 10 min de tiempo de contacto, los virus de polio fueron 10 veces más resistentes y los coxsackie 40 veces más resistentes que las bacterias E. coli.

De la discusión anterior se deduce que en plantas de potabilización, debe confiarse más en la reducción de la población viral producida por el proceso de coagulación-flocculación-sedimentación-filtración, como se explicó al principio de este capítulo, que en la aplicación de cloro, a no ser que se tomen precauciones

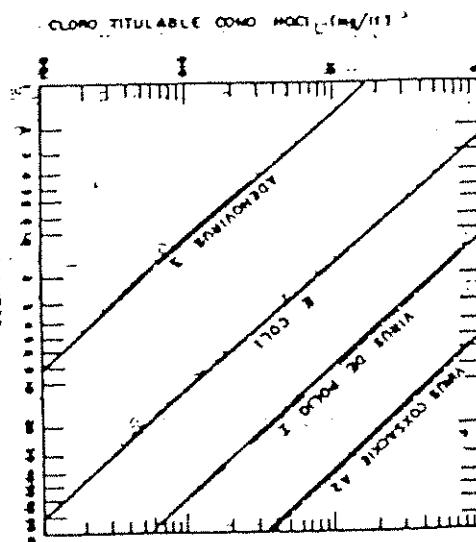


Fig. XI-25 Relación entre concentración y tiempo en que el ácido hipocloroso ($HOCl$) destruye diferentes microorganismos a 0-6°C (según Berg).

(1991) quienes hallaron que: "el efecto protector de las células asociadas con virus de hepatitis A era más pronunciado para cloro libre y deceleraba hasta 10 veces la cinética de la inactivación a pH entre 6 y 8 y hasta 5 veces a pH de 10". Por fortuna la concentración de virus en el agua es baja, pues aún en agua negra es una cien milésima parte de la de las bacterias coliformes.

OTROS DESINFECTANTES QUÍMICOS

Yodo

El los últimos años se ha venido hablando del yodo como posible alternativa para el cloro. Chang y Morris (1953), Black (1968) y otros han realizado estudios sobre la yodación. El I_2 es el halógeno de mayor peso atómico y que por su bajo poder de oxidación resulta el más estable. Sus residuales por eso se conservan por mucho más tiempo que los de cloro. El yodo (como el cloro) al mezclarse con agua se disocia formando ácido hipoyodoso HOI . Así:



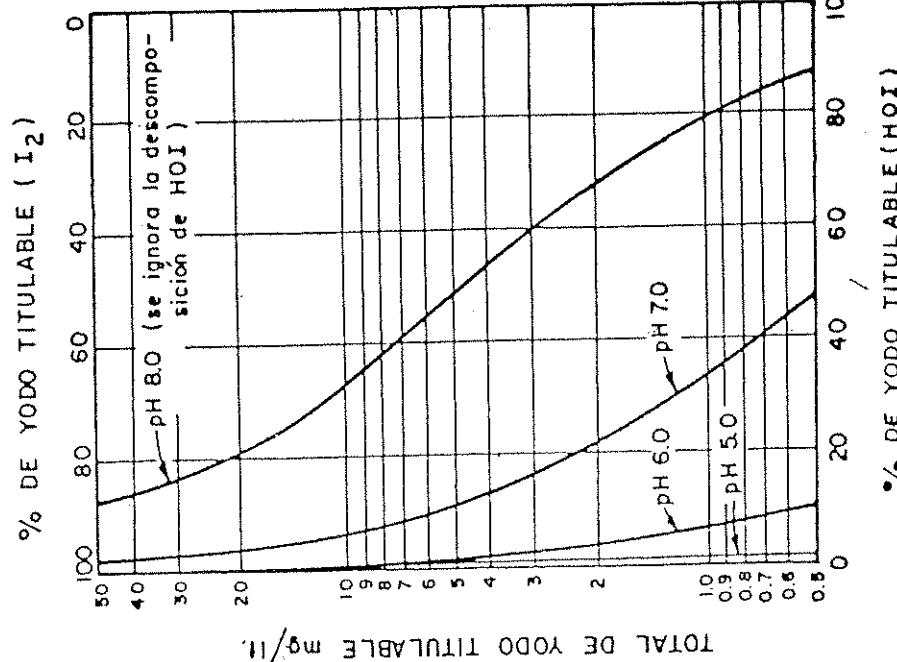
$$\frac{I}{HOI} = K \quad (XI-29)$$

El valor de K depende del pH y la concentración, como lo muestra la figura XI-26.

especiales para hacerla altamente eficiente. La coagulación-flocculación-sedimentación y filtración solas, sin embargo, no garantizan la destrucción de todos los virus patógenos, como lo demostró Neefe (1947) y sus colaboradores quienes usaron voluntarios humanos a los cuales les dieron a beber agua sin clorar sometida a dichos procesos, pero que se había infectado previamente con virus de hepatitis. El 43% de los voluntarios contrajo la enfermedad.

Cabe advertir que los virus se hacen más resistentes al cloro cuando van asociados con células o partículas orgánicas como lo determinaron Subsey y colaboradores

(1991) quienes hallaron que: "el efecto protector de las células asociadas con virus de hepatitis A era más pronunciado para cloro libre y deceleraba hasta 10 veces la cinética de la inactivación a pH entre 6 y 8 y hasta 5 veces a pH de 10".

Fig. XI-26 Distribución del I_2 y HOI a 20°C y a los pH indicados (según Chang).

El yodo no forma yodaminas con el amoníaco. Si bien no reacciona con los fenoles como el cloro, el I_2 produce un sabor medicinal en el agua en concentraciones mayores a 1 mg/l. Un estudio realizado en Chile por Unda y sus colaboradores (1968) demostró que concentraciones por debajo de 0.5 mg/l son aceptables para la mayoría de los consumidores. Una dosis de 0.5 mg/l según Chang, produce la muerte de 99.99% de E. Coli en un minuto, de virus poliomielítico tipo I, en 10 minutos y de quistes de amibas en 100 minutos; lo cual se compara ventajosamente con el cloro, dado que el yodo resulta igualmente eficiente para destruir coliformes, más efectivo para matar amibas y un poco menos para inactivar virus. Véase la figura XI-27.

La mayor dificultad en su uso está en el precio pues es varias veces más costoso que el cloro y en que se desconoce hasta el momento los efectos fisiológicos que pueda producir su ingestión continua, en especial en el funcionamiento de la tiroide. El estudio realizado por Black en diferentes instituciones del Estado de Florida, y que se realizó por un lapso de 43 meses, no es todavía concluyente sobre este punto. (Black, 1968).

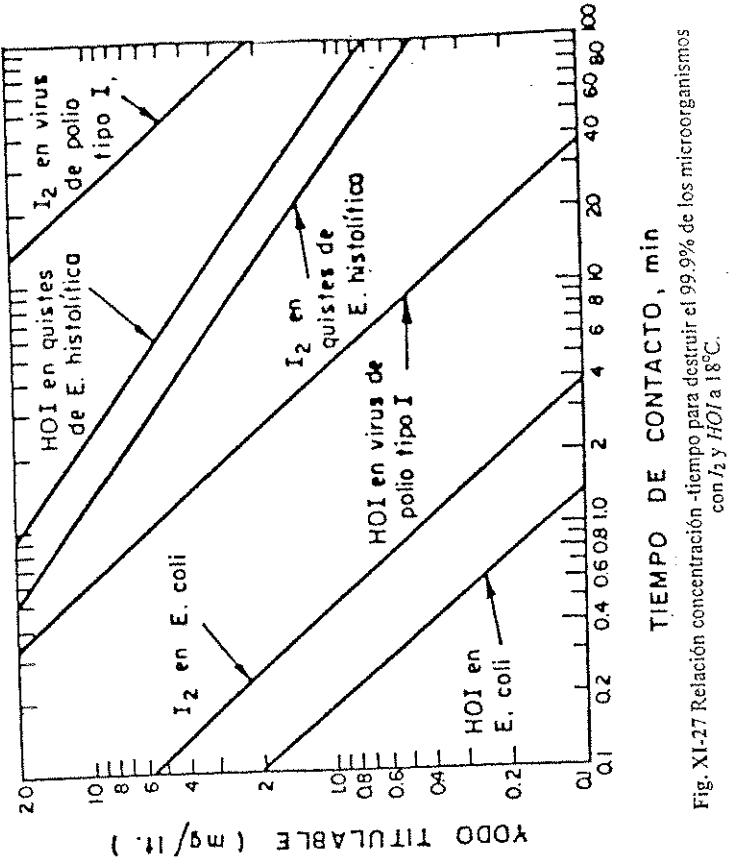


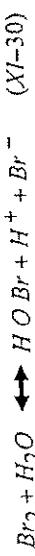
Fig. XI-27 Relación concentración-tiempo para destruir el 99.9% de los microorganismos con I_2 y HOI a 18°C.

Por tanto, mientras no se realicen más investigaciones sobre los efectos fisiológicos del yodo, este seguirá usándose preferencialmente para desinfección de piscinas y para emergencias. Se ha comprobado que dos gotas por litro de solución de yodo al 7% desinfecta el agua en un período de contacto de 15 min. Siendo la tintura de yodo un medicamento encontrado en caso de catástrofes, resulta especialmente adecuado como método de desinfección en tales circunstancias, ya sea para uso personal o para uso colectivo en abastecimiento de aguas municipales.

Bromo

El bromo, al igual que los otros halógenos, tiene propiedades desinfectantes, reacciona con el amoníaco para formar brominas y presenta un fenómeno de punto de quiebre a una relación teórica $Br:N$ de 17:1 según Brooke (1951).

Al hidrolizarse en el agua forma ácido hipobromoso:



Si bien la eficiencia del bromo es comparable a la del cloro y el yodo en la destrucción de microorganismos, su costo es más alto que el de dichos compuestos y su manejo (en especial el del bromo líquido) crea problemas. Por eso su uso se ha limitado a la desinfección de piscinas pues produce menor irritación de los ojos que el cloro.

Plata ionizada

Los iones de plata son un desinfectante utilizado en algunos países europeos especialmente en plantas de purificación para usos industriales. El sistema conocido como Katadyn si bien es más caro que la cloración, deja efectos residuales.

Algunas veces se le utiliza en filtros domésticos de porcelana porosa con relativo éxito.

Ozono

El ozono es en la actualidad tanto por su costo como por su eficiencia como desinfectante, el más serio competidor del cloro.

El ozono (forma alótropa del oxígeno elemental que en lugar de dos moléculas tiene tres) es un gas de olor característico que se puede sentir después de las tempestades. El equipo necesario para producirlo es bastante costoso y de difícil mantenimiento. Se ha usado preferentemente en plantas de tratamiento de aguas potables en Europa (Niza, París, Leningrado) y en desinfección de líquidos cloacales en los Estados Unidos, por cuanto no deja efecto residual y por consiguiente no interfiere con el ecosistema de los ríos y embalses donde dichos líquidos cloacales son descargados.

Sus propiedades se describen en la tabla XI-7.

Tabla XI-7 Propiedades del ozono

Peso molecular	48
Densidad gr/l	2.144
Punto de ebullición °C	-112.6
Punto de congelación °C	-249.7

El ozono se produce haciendo pasar aire seco entre los electrodos de un generador. Entre dichos electrodos hay un material aislante que transporta la electricidad por inducción tal como vidrio.

Los voltajes requeridos son de 110 voltios para generadores pequeños y 220/440 para generadores grandes. Este voltaje es elevado a 25,000 voltios con frecuencias de 1,000 Hz. Aproximadamente el 2% del oxígeno presente en la corriente de aire se transforma en ozono.

El ozono se desintegra rápidamente en el agua de forma que los residuales solo permanecen por corto tiempo. La velocidad con que esto ocurre se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$\log \frac{C_0}{C} = \alpha (t - t_0) \quad (XI-31)$$

En donde,

C_0 = Concentración de ozono aplicado

C = concentración después del tiempo t

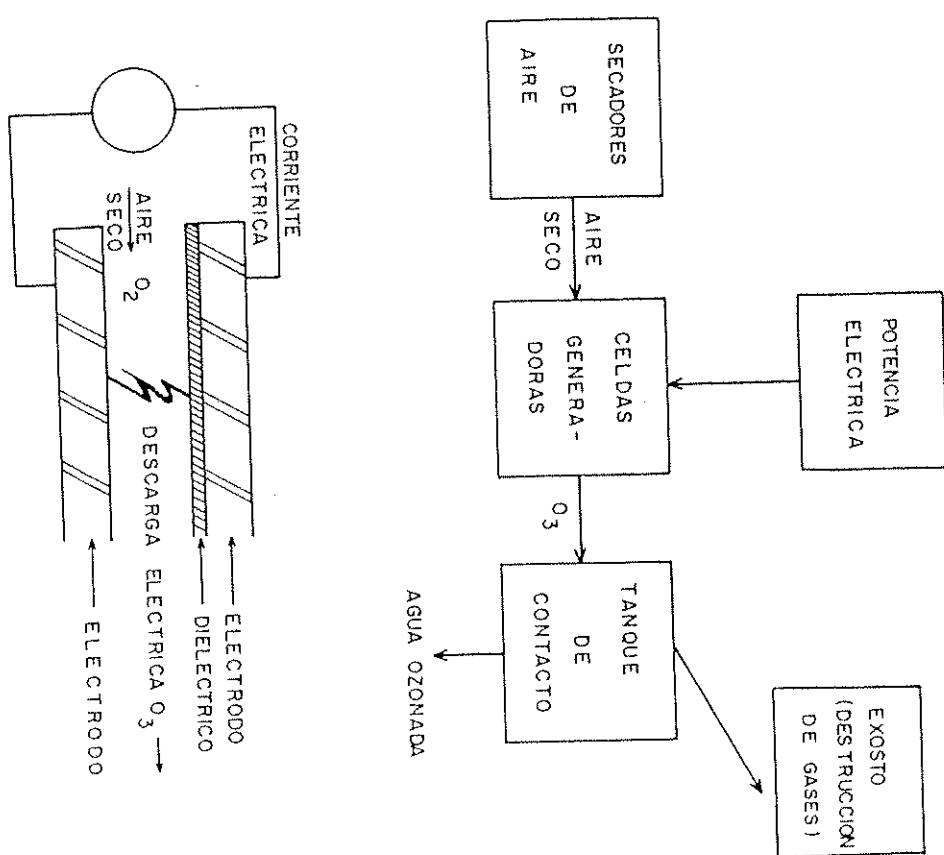
t = Tiempo

t_0 = Tiempo inicial

α = Coeficiente de destrucción, el cual varía entre 0.1 y 0.3

Según Harris (1972) las dosis de ozono necesarias para desinfectar el agua cambian según la calidad de estas así:

1. Aguas subterráneas de buena calidad con baja turbiedad y contenido mineral. 0.25 a 0.5 mg/l
2. Aguas superficiales de buena calidad bacteriológica y el ozono aplicado después de la filtración. 2 a 4 mg/l
3. Aguas superficiales contaminadas y con el ozono aplicado después de la filtración. 2.5 a 5 mg/l



DETALLE DE LAS CELDAS GENERADORAS

Fig. XI-28 Generación de ozono

Debido a la rapidez con que el ozono mata los microorganismos los pequeños tiempos de contacto no crean mayor problema.

Por su gran poder de oxidación, el ozono puede ser usado no solo para desinfección, sino para otros procesos tales como oxidación de hierro y manganeso, decoloración y remoción de sabor y olor.

Su principal desventaja en plantas de tratamiento es la de que cantidades tan pequeñas como 0.05 mg/l de manganeso y 0.1 mg/l causan dificultades pues producen precipitación y flotación de las partículas minerales oxidadas.

Debe advertirse, por último, que el ozono en el aire es un compuesto muy tóxico y que en concentraciones mayores de 1.0 mg/l respiradas durante un cierto tiempo, induce daños en el sistema respiratorio. Concentraciones de 9 mg/l producen congestión y edema pulmonar que puede requerir varios meses para su recuperación. En animales de laboratorio se han notado, además, lesiones al miocardio debidas a la inhalación de ozono.

Una de las grandes ventajas del ozono es que no produce trihalometanos. Sin embargo los productos de la oxidación son por lo menos tan numerosos como los del cloro y se conoce mucho menos de su efecto sobre la salud.

No debe olvidarse, que los generadores de ozono son equipos altamente sofisticados, inadecuados para países en desarrollo que demandan un gran consumo de energía eléctrica cuyo suministro requiere ser confiable las 24 horas del día.

Dióxido de cloro

El dióxido de cloro es un gas que fué descubierto por Davy (1778-1829) al hacer reaccionar el ácido sulfúrico o clorídrico con el clorato de potasio. En la actualidad, debido a su carácter explosivo, dicho gas no se transporta, sino que se produce en el sitio donde se piensa aplicar, por medio de la cloración del clorito de sodio así:

Los equipos de cloro utilizados son los mismos que para la cloración pero debe agregársele el generador de ClO_2 como se ve en la figura XI-29.

La principal ventaja del dióxido de cloro es que no produce THMs . Sin embargo, para que esto ocurra es indispensable que no quede exceso de cloro en el agua que pueda reaccionar con los precursores. Para evitar explosiones debe mantenerse una concentración de ClO_2 inferior al 10% en el aire y a 30 gr/l en el agua.

En algunos casos el dióxido de cloro se aplica como pretratamiento, debido a que tiene una buena capacidad para destruir los fenoles y clorofenoles, eliminando así el mal sabor del agua. También es un buen oxidante del hierro y el manganeso.

Su principal desventaja es la de que los cloratos y cloritos que en el proceso se producen tienen, posiblemente, efectos tóxicos a largo plazo cuya significación no ha sido aún establecida. Se cree que inducen anemia hemolítica, motivo por el cual se ha fijado un límite de 1.0 mg/l para el ClO_2 aplicado.

Comparación de la actividad germicida de los desinfectantes químicos

Según sea el tipo de microorganismos que se quiera eliminar, cada desinfectante químico tiene una efectividad distinta en base a la cual deberá estimarse los tiempos de contacto necesarios. La tabla XI-8 presenta una comparación de la efectividad de diferentes compuestos de cloro y de otros desinfectantes, para matar o inactivar el 99% de organismos tales como bacterias entéricas, quistes de amibas, virus y esporas bacterianas.

En dicha tabla se puede apreciar que el HOCl es 100 veces más eficiente que el OCl^- para matar bacterias entéricas y 500 veces más que lo monoclóramina, pero 20 veces menos que el ozono.

La monoclóramina resulta el desinfectante más ineficiente para matar bacterias, virus y esporas bacterianas, pero es más eficiente que el OCl^- para matar quistes de amibas. Recuérdese que la capacidad cistícidial del cloro disminuye drásticamente al aumentar el pH.

El ozono es el desinfectante más eficiente de todos los compuestos químicos estudiados.

Tabla XI-8 Actividad germicida de los desinfectantes químicos
Concentración en mg/l requerida para matar o inactivar 99% de los organismos listados en 10 min a 5°C (según Morris)

Desinfectante	Bacterias entéricas	Quistes de amibas	Virus	Esporas bacterianas
H_2	---	3.7	6.3	---
O_3	0.01	1.0	0.10	0.20
ClO_2 (pH 6.7)	0.4 - 0.75	---	0.2 - 0.7	---
HOCl como Cl_2	0.02	10	0.40	10
OCl^- como Cl_2	2	10	>20	>10
NH_2Cl como Cl_2	5	20	10^3	4×10^2
Cl libre, pH 7.5	0.04	20	0.8	20
Cl libre, pH 8	0.1	50	2	50

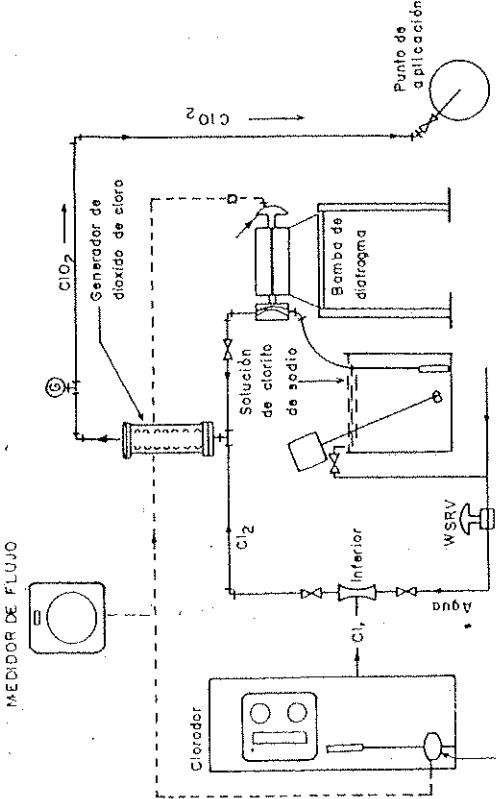


Fig. XI-29 Aplicación de dióxido de cloro

Recrecimiento de bacterias en las tuberías

Debe tenerse muy presente que la desinfección del agua no implica su esterilización. Aún en el caso de que se logren remociones bacteriales del orden de 99,99% algunos organismos quedan, que, de encontrar un medio favorable, vuelven a desarrollarse, incluso en presencia de cloro residual. Se han encontrado, por eso, coliformes a la salida de los tanques de almacenamiento en las tuberías matrices donde el cloro residual libre alcanza valores de 1 a 2 mg/l (Le Chavalier M. W. y colaboradores, 1992; White, 1986). Estas bacterias, con otros microorganismos forman cápsulas o películas, que no solo bajan el C de las tuberías, sino que protegen los organismos patógenos.

Experimentos realizados en modelos han demostrado que dosis tan altas como 2.5 a 3.5 mg/l de cloro libre aplicadas durante dos semanas, a dichas películas, no han disminuido la viabilidad bacterial en la biomasa. Dosis de 4.0 mg/l de monocloramina, en cambio, redujeron por completo las bacterias del hierro presentes en ella en dos semanas.

De lo anterior se deduce que la película biológica es sumamente resistente a la desinfección, y es a veces, la causa de que aparezcan coliformes en la red de distribución que no se detectan a la salida de la planta.

Lo ideal sería, por eso, producir agua biológicamente estable. Esta condición parece venir asociada con la concentración de materia orgánica presente en los efuentes de los filtros y más específicamente con el carbono orgánico total (COT) y con el orgánico asimilable (COA) que ellos tengan.

Los autores antes citados consideran que con valores inferiores 0.1 mg/l de COA, el recrecimiento bacterial se reduce notablemente. Para obtener aguas con tan bajas concentraciones de orgánicos, se pueden utilizar diferentes métodos.

En primera instancia la remoción del COA se debe hacer produciendo efuentes en los filtros, con muy bajos contenidos de partículas (turbiedades del orden de 0.1 UNT). El carbono orgánico asimilable, puede, también, adsorverse por medio de carbón activado granular ya sea en polvo, o con filtros profundos de carbon activado granular solo. Lo más eficiente es esta última solución, aunque es bastante costosa. En algunas plantas, de Estados Unidos y Europa, se está usando, por eso, después de la filtración convencional, una nueva filtración con este tipo de filtros. Su mayor problema es la necesidad de reactivar el carbón, periódicamente, cuando se agota su capacidad de adsorción, lo cual tiene un costo elevado.

Se puede, además, intentar la reducción de orgánicos en los efuentes por medio de la preoxidación con ozono, o cloro de estos compuestos. Sin embargo, la preozonización no solo no los disminuye sino que los aumenta, el cloro libre no los reduce en forma notable y en cambio produce trihalometanos. Las cloraminas, aplicadas como post desinfección parecen ser la mejor opción, quizás porque siendo más estables, permanecen más tiempo en la red, o por su mayor capacidad de atacar la peligra biológica (Neden y colaboradores, 1992). Lo notable del caso es que siendo el ozono un coadyuvante de la flocculación y filtración, incrementa el COA, quizás debido al aumento que produce en el material biodegradable del agua inducido por su alta capacidad de oxidación de la materia orgánica.

MÉTODOS DE APLICACIONES DEL CLORO

El cloro puede aplicarse de tal forma que el compuesto predominante sea:

- (a) Acido hipocloroso ($HClO$)
- (b) Ión hipoclorito (ClO^-)

- (c) Monocloramina (NH_2Cl)
- (d) Dicloramina ($NHCl_2$)
- (e) Una combinación de las sustancias anteriores.

Como cada una de estas sustancias o combinación de sustancias tienen un poder bactericida diferente, el término cloro residual es indeterminado, mientras no se especifique de qué compuesto se está hablando. Véase la figura XI-30. En ella se presentan tres casos que aclaran estos conceptos.

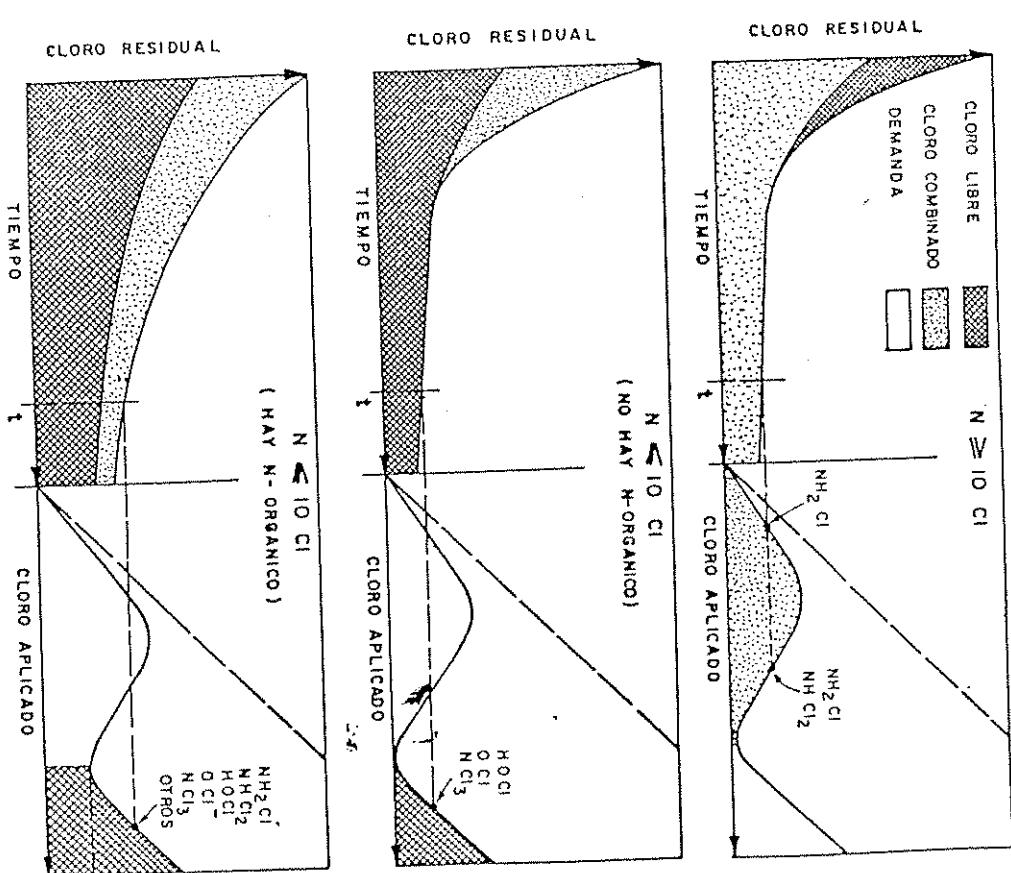


Fig. XI-30 Diferentes compuestos de cloro que se forman según el tiempo y la relación cloro/nitrógeno

Caso 1: La relación C/N es igual o menor que 10:1. En estas circunstancias existe un exceso de nitrógeno, y a medida que progresa la demanda todo el cloro residual se convierte en cloraminas. Cloro libre sólo puede haber en los primeros momentos. Según sea la cantidad de cloro que se ponga y el pH, el residual puede quedar como NH_2Cl o $NHCl_2$ o una combinación de ambos.

Caso 2: La relación C/N es mayor o igual que 10:1 y no hay materia orgánica. Por tanto falta N para reaccionar con el cloro y en consecuencia las cloraminas, si acaso se forman, es solo en los primeros momentos pues rápidamente son destruidas por el exceso de cloro a medida que pasa el tiempo y la demanda aumenta. El residual queda como $HOCl$ y OCl^- según el pH. Puede aparecer algo de tricloruro de nitrógeno.

Caso 3: La relación C/N es mayor o igual que 10:1 y existe bastante materia orgánica. Al igual que en el caso anterior, existe un exceso de cloro pero se forman cloraminas orgánicas que no pueden ser destruidas por él. El residual queda, por tanto, en la forma de cloro libre ($HOCl$ y OCl^-) y cloro combinado (cloraminas orgánicas).

Estimación de la dosis de cloro

La dosis de cloro ideal que se aplique al agua debe ser la necesaria para destruir todos los organismos presentes en ella, antes de que sea consumida por la población.

La aplicación de esta norma, aparentemente simple presenta dos problemas básicos:

- El término "organismos patógenos" involucra microorganismos tales como bacterias, virus, quistes y esporas que tienen distinta resistencia al cloro.
- La necesidad de destruir dichos microorganismos antes de que el agua llegue al consumidor implica una relación entre cantidad aplicada clase de compuesto desinfectante producido y tiempo disponible.

Por tanto, para poder determinar la dosis de cloro es indispensable fijarse una meta, la cual debe tener en cuenta los siguientes parámetros:

- Organismos que se intenta destruir u organismo índice (coliformes, coxsackies, E. histolitica o Giardia Lamblia) cuya eliminación se considera como indicativa de que todos los patógenos han muerto.
- Tiempo disponible entre el momento en que se aplica el cloro al agua y el momento en que ésta es consumida.
- Cantidad de cloro que económicamente se debe agregar para destruir el organismo índice en el tiempo de contacto disponible.

- Clase de desinfectante que se forma en el agua ($HOCl$, OCl , NH_2 , Cl , etc.) según sea el pH y el contenido de nitrógeno y materia orgánica de ella.

Anteriormente se usaron como organismos índice los coliformes, partiendo del principio de que estos son más resistentes que las salmonellas y shigellas patógenas. Sin embargo, al tomar dicho microorganismo como índice, no se considera la presencia de virus y protozoarios cuya resistencia es varias veces mayor que la de aquéllos. Las nuevas normas de los Estados Unidos exigen la inactivación del 99.9% de la Giardia Lamblia y el 99.99% de los virus.

El valor CT concentración-tiempo

El valor CT según la Agencia para la Protección del Ambiente de los Estados Unidos (EPA), es el producto de la concentración residual del desinfectante expresada en mg/l por el tiempo de contacto expresado en minutos y por tanto tiene la dimensión de mg/l/min. La concentración se toma al final del periodo, y el tiempo en tuberías, es el volumen dividido por el flujo (tiempo de detención) y en reactores, el determinado en pruebas de trazadores cuando el 90% del trazador ha salido del reactor. Según Teefy y Singer (1990) esta norma reciente da una margen de seguridad exagerado, pues produce una inactivación de Giardias mucho mayor del 99.9 requerido. La expresión 99.9% equivale a decir que va hasta 3 escalas (3-log) en el papel de probabilidad y 99.99 que va hasta 4 escalas (4-log). Un valor de 99% equivaldría a 1 escala en el papel de probabilidades.

El parámetro Ct se deriva de la ley de Chick (fórmula XI-6), de la cual se deduce la llamada ley de Watson dada anteriormente así:

$$t = \frac{K}{C^n} \quad (XI-6)$$

De donde:

$$C = \left(\frac{K}{t} \right)^{1/n} \quad y \quad K = C^n t \quad (XI-33)$$

El valor de n es una constante empírica que cuando es mayor de 1 significa que la concentración es el factor dominante y cuando es menor de 1, que el tiempo t de exposición es más importantes que la concentración.

En cambio cuando $N=1$ C y t tienen la misma importancia y en ese caso, a igualdad de Ct , la desinfección tiene la misma eficiencia. La constante n es la pendiente de la recta que aparece al graficar en papel logarítmico para cierto grado de inactivación que puede ser de dos, tres o cuatro órdenes de magnitud (99%, 99.9% o 99.99%) el tiempo t y la concentración C , como se explicó al estudiar la ley de Chick al comienzo del capítulo.

Para el caso corriente n tiende a 1 aunque varía mucho (por ejemplo entre 0.90 y 1.59 para Giardia, virus y cloro libre y distintos valores para otros casos) y de esta manera Ct para un sistema debería ser equivalente a Ct para otro sistema. Basada en esta premisa y en el hecho de que tal factor es de común uso en los modelos de desinfección, las autoridades norteamericanas establecieron la norma de que toda agua potable que requiera cloración debe cumplir con un cierto valor de Ct .

Este valor se puede obtener por cálculo con la ecuación de Watson o con las tablas elaboradas por la Agencia de Protección del Ambiente de los Estados Unidos, algunas de las cuales se incluyen más adelante (XI-10 y XI-11) y otras en los apéndices al final del libro.

¹ Para visualizar el significado real de las escalas de remoción basta considerar que si se tienen 100 organismos por litro, habría 100.000 por litro; y si se remueven el 99% de ellos permanecen: 100.99 = % o sea 1000 organismos, si en cambio se remueven 99.99% quedarían 0.1% o sea 100 organismos y si por último, se remueven 99.999 restarían 10 organismos por destruir. May, pues, una gran diferencia entre una y otra escala de remoción.

Para determinarlo por cálculo, se pueden utilizar los valores de K y n que fueron evaluados en el pasado en varios estudios por Chang, Clarke y Berg, quienes hallaron para n un valor de 0.86 y para K los valores incluidos en la tabla XI-9.

Tabla XI-9 Valor de K para desinfección con $HOCl/OCI^-$ y NH_2Cl ($n = 0.86$)

Organismo	$HOCl$	OCI^-	NH_2Cl
E. Coli	0.24	15.6	66.0
Virus del poliomielitis	1.20	--	--
Virus coxsackie A2	6.30	--	--

El valor de K para cloro libre es función del pH, debido a la reacción de disociación del ácido hipocloroso que produce $HOCl$ y OCI^- . Véase la figura XI-31. Estos valores podrían usarse para calcular de manera directa la dosis de cloro.

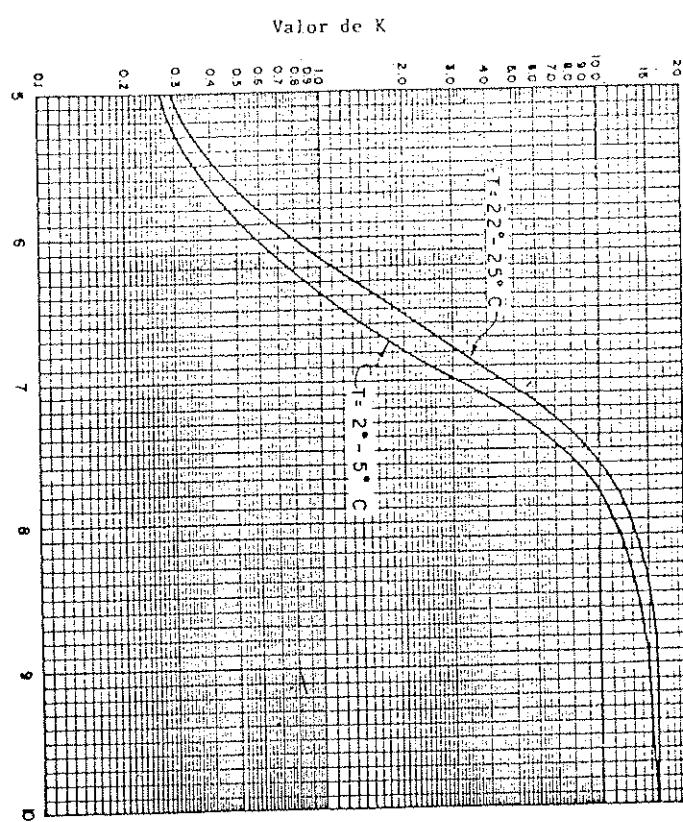


Fig. XI-31 Variación con el pH y la temperatura de los valores de K para la destrucción de coliformes con cloro libre

Sin embargo, el empleo de esta fórmula involucra las siguientes aproximaciones:

- 1- Completa ausencia de retromezcla en el sector;
- 2- Los microorganismos y los desinfectantes están uniformemente distribuidos en el líquido;
- 3- Existe una mezcla completa entre el desinfectante y el líquido;
- 4- La concentración del desinfectante es constante en el tiempo;
- 5- La tasa de inactivación es dependiente

del número de organismos sobrevivientes; 6- La tasa de inactivación es directamente proporcional a la concentración C ; 7- La extensión de la inactivación es proporcional a la potencia n de la concentración.

Ejemplo:

Se desea clorar el efluente de una planta de filtración. Se ha calculado que entre el momento que se aplica el cloro al agua y el momento en que ésta va a ser consumida, en las horas de máxima demanda, transcurren 60 min. El contenido de nitrógeno amoniacal es de 0.2 mg/l. El pH del agua es 8.0 y la temperatura 22°C. Se quiere saber qué dosis de cloro deberá ser aplicada para garantizar la destrucción de los organismos coliformes. El punto de quiebre está a una relación $CI:N = 8.5:1$.

Respuesta:

Primer hipótesis: Vamos a clorar con cloro libre.

Para pH=8, organismos coliformes y cloro libre, $K = 12.3$ (tomado de la figura XI-31).

$$C = \left(\frac{K}{t} \right)^{1/n} = \left(\frac{12.3}{60} \right)^{1/0.86} = 0.158 \text{ mg/l de cloro libre}$$

Para obtener cloro libre necesitamos sobrepassar el punto de quiebre y, por tanto aplicar por lo menos $8.5 \times 0.2 = 1.7 \text{ mg/l}$ de cloro. En consecuencia, la dosis de cloro que deberá ponerse para obtener 0.185 mg/l de cloro libre deberá ser, aproximadamente:

$$1.70 + 0.158 \approx 1.9 \text{ mg/l}$$

Segunda hipótesis: La cloración se hace con cloro combinado.

En este caso para organismos coliformes, y monochloramina, $K = 66$ (tomado de la tabla XI-9)

$$C = \left(\frac{66}{60} \right)^{1/0.86} 6 = 1.12 \text{ mg/l}$$

La aplicación de una dosis de cloro combinado (véase la figura XI-32) de 1.12 mg/l no es posible, pues no hay suficiente nitrógeno en el agua para que reaccione con el cloro. Si se quiere mantener residuales combinados habría que agregar amoniaco al agua, utilizando el proceso llamado cloraminación, que se describirá posteriormente, el cual más exactamente debiera llamarse de monochloraminación pues lo que se produce en él es la monochloramina, ya que la dicloramina es de mal sabor.

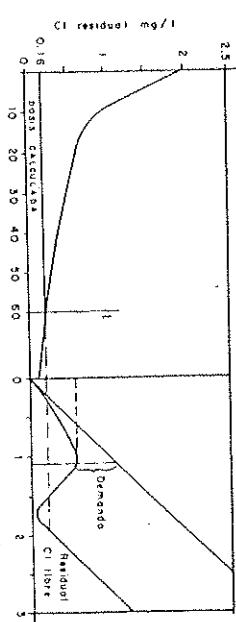


Fig. XI-32 Determinación de la dosis de cloro

Lo importante en las recientes normas americanas es el haber reconocido que la desinfección es un fenómeno caracterizado por la concentración de determinado desinfectante en un tiempo dado, y que por tanto entre más débil sea este o menor la dosis, mayor debe ser el tiempo de contacto, para producir la inactivación de los patógenos que se quieren destruir.

Las tablas suministradas por la EPA para los valor C_t que aparecen en las figuras XI-10 y XI-11, así como las que aparecen en los apéndices parten de los siguientes supuestos:

- Toda agua superficial está contaminada con protozoarios y virus entericos.
- Los procesos de tratamiento (coagulación-sedimentación-filtración) remueven parte de los protozoarios y virus entericos cuando los hay en el agua cruda. La EPA acepta hasta un máximo de 2.5 logs (99.5%) de remoción por este concepto o sea que la cloración debe remover 0.5 a 1.5 logs solamente.
- La concentración efectiva para calcular el C_t es la que existe al final del periodo de detención.

Estos supuestos, si bien están del lado de la seguridad, obligan a darle una desinfección muy exigente a todas las aguas en especial por cuanto, como lo anitan Teefy y Singer (1990), el tiempo de detención que hay que tomar es bastante menor que el teórico y la concentración es la final, sin tener en cuenta que al comienzo es mucho más alta. El tiempo en que existe esta mayor concentración, no se considera. El otro problema que hay en la aplicación de estas normas, es el que implican clorar sobre el punto de quiebre, para obtener siempre cloro libre. Se requiere, por eso de un tratamiento muy cuidadoso de partículas y contaminantes en el agua, que pueden aumentar la demanda. Obviamente el cloro libre es un desinfectante mucho más activo para todos los patógenos como se puede ver la tabla XI-12. La AWWA ha fijado como meta mantener 0.5 mg/l de cloro libre a 2.0 mg/l de cloro combinado una vez satisfecha la demanda. Pero acepta como nivel de operación 1.0 mg/l de cloro combinado en cualquier punto de la red de distribución, o cantidades detectables de cloro libre.

Tabla XI-10 Valores de C_t para la inactivación de quistes de Giardia con cloro libre a 5, 10 y 20°C dados por EPA*

Cloro libre mg/l	pH	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0
0.4	1.6	117 - 88	146 - 109	179 - 134	216 - 162	258 - 194	305 - 229	357 - 268
0.4	1.8	92 - 69	114 - 86	140 - 105	169 - 127	202 - 152	239 - 179	280 - 210
0.6	1.6	98 - 74	123 - 92	150 - 113	182 - 136	217 - 163	257 - 193	300 - 225
0.8	1.0	104 - 78	129 - 97	158 - 119	191 - 144	229 - 171	270 - 203	316 - 237
1.0	1.2	108 - 81	134 - 101	165 - 123	199 - 149	238 - 178	281 - 211	329 - 247
1.2	1.4	111 - 83	139 - 104	170 - 128	206 - 154	245 - 184	290 - 218	339 - 255
1.4	1.6	114 - 86	142 - 107	175 - 131	211 - 158	252 - 189	298 - 224	349 - 269
1.6	1.8	119 - 90	149 - 112	183 - 137	221 - 166	264 - 198	311 - 234	365 - 273
2.0	2.0	122 - 91	152 - 114	186 - 140	225 - 169	269 - 201	317 - 238	371 - 279
2.2	2.2	124 - 93	154 - 116	189 - 142	229 - 172	273 - 205	323 - 242	378 - 283
2.4	2.4	126 - 94	157 - 117	192 - 144	232 - 174	277 - 208	328 - 246	383 - 288
2.6	2.6	127 - 96	159 - 119	195 - 146	235 - 177	281 - 211	332 - 249	389 - 292
2.8	2.8	129 - 97	161 - 121	197 - 148	239 - 179	285 - 214	337 - 253	394 - 296
3.0	3.0	131 - 98	163 - 122	200 - 150	242 - 181	288 - 216	341 - 256	399 - 299

Tabla XI-11 Valores de C_t para la inactivación de quistes de Giardia con cloro libre a 5, 10 y 20°C dados por la EPA*

Cloro libre mg/l	pH	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0
0.4	1.2	56 - 42	69 - 52	85 - 64	103 - 77	123 - 92	145 - 109	170 - 127
1.4	1.4	57 - 43	71 - 53	87 - 66	106 - 79	126 - 95	149 - 112	174 - 131
1.6	1.6	59 - 44	73 - 55	89 - 67	108 - 81	129 - 97	153 - 114	179 - 134
1.8	1.8	60 - 45	74 - 56	91 - 68	110 - 83	132 - 99	156 - 117	182 - 137
2.0	2.0	61 - 46	76 - 57	93 - 70	112 - 84	134 - 101	159 - 119	186 - 130
2.2	2.2	62 - 46	77 - 58	95 - 71	114 - 86	137 - 102	161 - 121	189 - 142
2.4	2.4	63 - 47	78 - 59	96 - 72	116 - 87	139 - 104	164 - 123	192 - 144
2.6	2.6	64 - 48	79 - 60	97 - 73	118 - 88	141 - 106	166 - 125	194 - 146
2.8	2.8	65 - 48	80 - 60	99 - 74	119 - 90	142 - 107	168 - 126	197 - 148
3.0	3.0	65 - 49	81 - 61	100 - 75	121 - 91	144 - 108	170 - 128	199 - 150

* Estos valores de C_t producen una inactivación mayor de 99.99% de los virus entéricos

Para países en vía de desarrollo podrían utilizarse las tablas de la EPA haciendo C_t igual a la concentración aplicada y t igual al tiempo teórico de detención (volumen/gasto).

Esto implicaría que por ejemplo: para una temperatura de 20°C y una dosis inyectada de 1.0 mg/l el C_t debiera ser de 89 mg/l/min si el pH es de 8.0 y que por tanto el tiempo de contacto debiera ser de 89/1 = 89 min. Si la dosis aplicada fuera de 2 mg/l para las mismas condiciones el tiempo debiera ser de 89/2 = 45 min, en el supuesto que el único tratamiento sea la cloración.

Cuando existen procesos de coagulación-sedimentación-filtración previos estos equivalen a 2 logs y por tanto la desinfección debe remover 1 log. Pueden en este caso utilizarse las tablas del Apéndice. Para 1 log y 1 mg/l de cloro se requeriría: 27 min.

Tabla XI-12 Rangos de valores C_t para la inactivación de diversos microorganismos por distintos desinfectantes de 5 °C según Hoff (1986)

Microorganismos	Desinfectantes			
	Cloro libre pH 6 to 7	Cloraminas pH 8 to 9	Dióxido de cloro pH 6 to 7	Ozone pH 6 to 7
E. Coli	0.34 - 0.05	95 - 180	0.4 - 0.75	0.02
Pollo I	1.1 - 2.5	768 - 3740	0.2 - 6.7	0.1 - 0.2
Rotavirus	0.01 - 0.05	3806 - 6476	0.2 - 2.1	0.006 - 0.06
Phage F	0.08 - 0.18	---	---	---
G. Lamblia cysts				
G. muris cysts				

Si antes de llegar al primer consumidor no se alcanza ese período de contacto caben cuatro alternativas:

1. Cambiar el punto de aplicación al comienzo de los decantadores o antes de los filtros, para utilizar el tiempo de detención de estos, si no hay color en el agua u otros precursores de THM_S .
2. Construir una cámara de contacto después de la filtración.
3. Colocar tabiques dentro del tanque de almacenamiento para usarlo como tanque de contacto, siempre y cuando se fije un nivel de agua mínimo en él.
4. Una combinación de estas alternativas.

EL CLORO Y LOS COMPUESTOS ORGANICOS

Debido al posible efecto perjudicial que algunos subproductos de la cloración (en especial los trihalometanos) pueden acarrear a la población, los métodos de aplicación del cloro se determinan hoy en día, no solo teniendo en cuenta la mayor efectividad en la destrucción de organismos patógenos, sino la menor producción de órgano-clorados y trihalometanos potencialmente peligrosos.

La Agencia para la Protección del Ambiente de los Estados Unidos ha fijado para ellos un límite máximo permisible de 0.1 mg/l en el agua de consumo humano. Esta norma, si bien discutible y discutida, implica tomar una serie de precauciones durante la cloración.

Los trihalometanos pueden ser clasificados de diferentes maneras así:

- a. $THMS$ instantáneos que son los que se producen tan pronto como se agrega el cloro al agua.
- b. $THMT_S$ terminales que son los que se determinan en la red de distribución después de un tiempo t en que se han desarrollado completamente.
- c. $PFTHMS$ o potencial de formación de trihalometanos que es el incremento que sufren los THM durante el almacenamiento y se calculan restando de los $THMT_S$ los $THMS$ instantáneos.

La figura XI-33 esquematiza estos conceptos para mayor claridad.

La determinación analítica de los $THMS$ es relativamente sofisticada pues requiere del uso de cromatografía de gas o medidores especializados que se venden comercialmente.

La cantidad de $THMS$ que se producen depende de la concentración total de precursores presentes en el agua, la cual se relaciona con la concentración del carbono orgánico total.

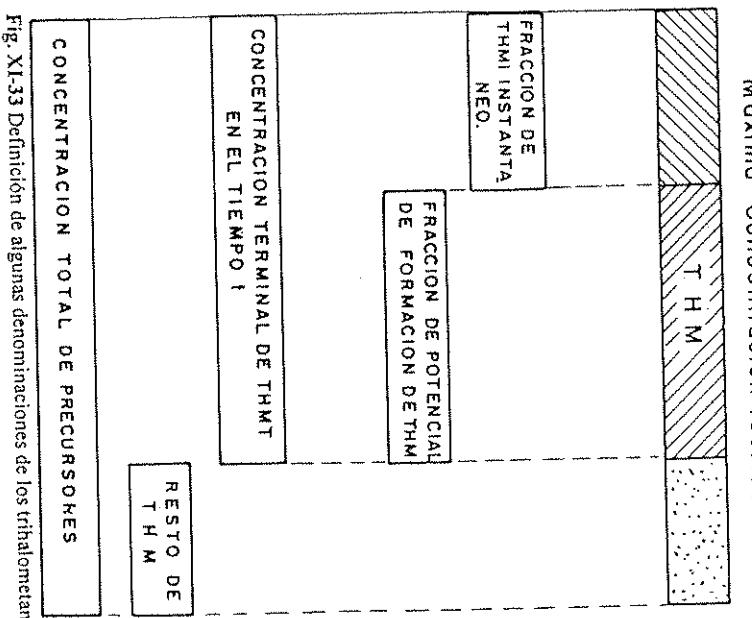


Fig. XI-33 Definición de algunas denominaciones de los trihalometanos

La eliminación de los $THMS$ se puede hacer de varias maneras así:

1. Removiendo los subproductos después de que se han formado.
2. Reduciendo la concentración de orgánicos o la demanda en el agua antes de clorar.
3. Cambiando el cloro por otros desinfectantes alternativos que no producen $THMS$ o minimizan su producción.

1. Remoción de los subproductos formados

- a. $THMS$ instantáneos que consiste en: a) adsorber los $THMS$ que se hayan formado en lechos de carbón activado granular, reemplazando en los filtros los lechos convencionales por dicho material; b) agregar carbón activado en polvo; c) eliminar por aireación los compuestos orgánicos volátiles en torres especiales.

Estos procedimientos tienen muchos inconvenientes; la filtración en carbón activado granular es difícil de operar y costosa por cuanto se necesita extraer periódicamente todo este medio filtrante, regenerarlo en hornos a alta temperatura y volverlo a colocar. Con frecuencia, además, se presentan problemas de crecimientos bacterianos dentro de los granos del lecho. La aplicación continua de carbón activado en polvo es costosa y produce grandes volúmenes de lodos. Además no remueve todos los orgánicos clorados sino algunos de ellos. Por último la aireación forzada extrae sólo los orgánicos volátiles y debe evitarse la transferencia de los contaminantes al aire para lo cual conviene usar carbón activado granular. Por tanto en lo posible hay que evitar que se produzcan los trihalometanos en las plantas de tratamiento.

2. Reducción de la concentración de orgánicos antes de clorar

- Resulta buena práctica bajar la concentración de orgánicos, lo que implica bajar la demanda en el agua antes de aplicar cualquier oxidante fuerte porque esto implica bajar la concentración de precursores. La dificultad radica en como hacer esta reducción. Existen varias alternativas.
 - Cuando se puede y hay área disponible, la construcción de embalses de pretratamiento, con uno o varios días de periodo de detención puede ser útil, siempre y cuando se controle el crecimiento de algas.
 - En algunos casos se logran oxidar los orgánicos inyectando compuestos no clorados como el ozono, el permanganato de potasio o el peróxido de hidrógeno. Si es posible tener un embalse para pretratamiento la aplicación de tales oxidantes resulta muy efectiva.
 - Otro proceso bastante conveniente es predesinfectar con un compuesto no productor de $THMs$ como el ozono o el dióxido de cloro, efectuar luego un tratamiento muy eficiente de coagulación, sedimentación y filtración y por último agregar el cloro.
 - En muchas plantas ha dado resultado intercambiar los puntos de aplicación de la pre y postcloración, por ejemplo colocar la precloración después de la sedimentación y antes de la filtración o suprimirla la precloración por completo cuando los $THMs$ son producidos solamente por los ácidos húmicos del color pero no hay problemas ni de algas en los tanques ni alta contaminación bacterial. En este caso se debe realizar un muy eficiente proceso de remoción de partículas por medio de la coagulación-flocculación.
 - Agregar carbón activado en polvo para adsorver los precursores orgánicos volátiles o tratar de eliminarlos por aireación, antes de clorar.

3. Cambiar el desinfectante

Desgraciadamente no existe ningún desinfectante alternativo que, a igualdad de costo, pueda competir en eficiencia con el cloro. Si lo hubiera ya lo habría reemplazado. Todos los desinfectantes alternativos son o más costos o menos eficientes. Hay que tener en cuenta que la cloración se hace primariamente para destruir los organismos patógenos y la aparición de subproductos potencialmente dañinos es un problema colateral que no hay que enfatizar demasiado, pues la peligrosidad de tales subproductos no está debidamente establecida.

Los desinfectantes alternativos son los siguientes:

Ozono. El más eficiente bactericida y viricida pero requiere equipos muy caros,

De acuerdo con Miller (1978), citado por Singley (1987) las condiciones para que se pueda utilizar ozono en un agua son:

1. La temperatura debe ser baja para evitar crecimientos bacterianos posteriores en la red.
2. El agua no debe contener hierro para prevenir crecimiento de las bacterias del hierro.
3. El agua no debe tener amoniaco para eliminar los crecimientos de microbacterias.
4. El carbón orgánico total debe estar por debajo de 1.0 mg/l a fin de minimizar su uso como alimento por microproycesadores.
5. El tiempo de residencia medio en la red de distribución debe ser menos de doce horas para minimizar el recrecimiento de bacterias.

A las anteriores condiciones debiera agregarse:

1. Que haya un suministro de energía confiable durante las 24 horas del día, que nunca o casi nunca se interrumpe y si lo hace sea por muy corto tiempo.
2. Que exista en la planta, personal técnico altamente calificado para manejar los equipos.
3. Que se agregue cloro al final del proceso con el fin de mantener en la red desinfectante residual.

El ozono, por eso sirve preferencialmente como método de oxídar la materia orgánica presente en el agua cruda. En los países europeos, sin embargo, se suele aplicar como sistema de desinfección terminal lo que a veces, da origen a recrecimientos bacterianos en la red, como se explicó antes, además de que no deja residual.

Dióxido de cloro. Es tal vez el desinfectante alternativo más popular después del ozono para aguas que contengan grandes concentraciones de precursores que puedan dar origen a trihalometanos. Existen, sin embargo, limitaciones sanitarias (ya explicadas) que reducen la máxima dosis aplicable a 1 mg/l.

Como ocurre con el ozono el principal empleo del ClO_2 es la oxidación de la materia orgánica presente en el agua cruda por reducción, tanto del carbono orgánico total como de los malos olores y sabores. Es pues una forma de pretratamiento, siempre y cuando se use la cloración como desinfección terminal.

El mayor inconveniente para su empleo es su costo por cuanto el clorito de sodio suele ser caro. Por otra parte la operación de los equipos requiere precauciones especiales, debido a que el ClO_2 es un gas explosivo.

Cloramidas y cloro libre. La cloramidación consiste en aumentar el N natural del agua, agregándole amoniaco a razón de 0.25 partes de N por parte de Cl_2 aplicado. De esta manera todo el cloro residual se transforma en monocloramida. Este procedimiento tiene las siguientes ventajas:

- a. Produce un residual más estable que el cloro libre, el cual se conserva por largo tiempo en la red de distribución previniendo los crecimientos bacterianos dentro de ella, en especial en los puntos muertos.
- b. Previene la formación de sabores desagradables en el agua (especialmente el sabor del clorofenol) cuando se agrega primero el amonio y luego el cloro, pues éste reacciona más rápidamente con el NH_4 que con los otros.

- c. La monocloramina en sí es insípida y se pueden por eso usar dosis relativamente altas.

Sin embargo, tiene los siguientes inconvenientes:

- Es muy mal desinfectante. En ciertas condiciones puede ser hasta 100 veces menos efectivo para la destrucción de bacterias patógenas que el cloro libre.
- No está desprovista de toxicidad. Se recomienda no exceder una concentración de 2.5 mg/l.
- Para poder compensar su bajo poder de oxidación se requieren largos períodos de contacto.

Una solución para utilizar el alto poder desinfectante del cloro libre sin producir trihalometanatos (cuando existen precursores en el agua) es retardar la formación de cloraminas agregando primero el cloro con dosis suficiente para sobrepasar el punto de quiebre (con producción de $HOCl$) y luego, entre uno y diez minutos después, agregar el amoníaco, para detener la reacción del cloro con los precursores. En este caso debe garantizarse que la cloración, durante el tiempo inicial se hace sobre el punto de quiebre.

Desde el punto de vista sanitario, éste es el método más aconsejable pues con él se obtiene un residual estable que puede ejercer su acción desinfectante garantizando la destrucción de los microorganismos patógenos en el menor tiempo.

Tiene la ventaja adicional de que generalmente (aunque no siempre) destruye el sabor y olor del agua, pues oxida la materia orgánica.

Interferencias en la cloración

La eficiencia de la cloración puede quedar total o parcialmente interferida por una variedad de agentes físicos y químicos tales como: La turbiedad, los nemátodos, la temperatura y el contenido de calcio y fenoles en el agua.

a. Turbiedad

El efecto que la turbiedad, y en general las partículas flotantes en el agua, tenga en la eficiencia de la desinfección resulta de la tendencia del *E. Coli* y otros microorganismos a crecer en colonias y encapsularse en los microfragmentos de materias fecales o depositarse dentro de las partículas orgánicas y minerales, adecuadas, haciendo más lenta la acción del cloro, el cual tendría que difundirse hasta el interior de la masa de dichas partículas, antes de poder llegar hasta ellos. Esto haría necesario aumentar el tiempo de contacto o la concentración para obtener resultados satisfactorios. Esta es una de las razones para exigir que las turbiedades efluentes de los filtros sean bajas del orden de 0.5 mg/l.

b. Nemátodos

Las aguas superficiales contaminadas con descargas de desechos domésticos están a veces infestadas de gusanos flotantes y es especial de nemátodos que según se ha demostrado pueden contener en su tracto intestinal bacterias y virus patógenos. El cloro, aún en altas dosis, no destruye los nemátodos y debido a su motilidad, la mayoría de ellos pueden pasar con relativa facilidad a través de los medios filtrantes, aún cuando temporalmente quedan retenidos en ellos. Wen-Tung

Wei (1969) y colaboradores, sin embargo, demostraron que si los nemátodos están muertos, el 96% son removidos por los filtros.

c. Temperatura

Las bajas temperaturas deben considerarse también como una interferencia para la cloración, como se puede constatar al estudiar las tablas XI-10 y XI-11. Los valores de C_t aumentan significativamente al bajar la temperatura.

d. Calcio

El contenido de calcio del agua parece que perjudica la eficiencia de la desinfección aun en concentraciones pequeñas, del orden de 1 mg/l. La razón para esto no está clara. Se ha sugerido que los iones bivalentes de Ca^{++} pueden ser adsorbidos por las bacterias, cuya carga es negativa, y formar costras protectoras alrededor de ellas.

e. Potencial hidrógeno

Los altos pH del agua (>9) no sólo desaceleran las reacciones químicas entre el cloro y el amoníaco, sino que además inducen la formación de compuestos clorados de baja efectividad. Debe por eso alcalinizar el agua después de la cloración y no antes de ella.

f. Fenoles

La interferencia, sin embargo, que es más detectable por el público y que por eso suele dar origen al mayor número de quejas es el fenol.

Este reacciona con el cloro para formar compuestos tales como 2-clorofenol, 2,4-diclorofenol a 2,6-diclorofenol - los cuales comunican un típico sabor a yodoformo al agua que se puede detectar en concentraciones muy pequeñas, del orden de 0.002 mg/l. Esto quiere decir que 2 gr podrían darle mal gusto a un tanque de almacenamiento de 1000 m³.

La intensidad del sabor del clorofenol cambia con el pH y el tiempo, como lo muestra la figura XI-34. Para la misma concentración de fenol (0.050 mg/l), a menor dosis de cloro (0.2 mg/l), mayor intensidad del olor, el cual permanece a elevados niveles por largo tiempo. En cambio a mayor dosis (1.0 mg/l) el olor se produce más rápidamente pero permanece por menos tiempo. Esto puede deberse al incremento en la velocidad de la reacción, al aumentarse la concentración de cloro en el agua.

Por otra parte, la intensidad del sabor, medido como número incipiente, es mayor a medida que aumenta el pH. De lo anterior se deduce que para evitar este problema se puede:

1. Clorar a pH bajo. El pH favorable está entre 7 y 8. Por encima de 8 los olores persisten por más tiempo.
2. Poner previamente amoníaco en el agua ya que la reacción del cloro es más rápida con este compuesto que con los fenoles. Esto es viable sólo cuando el agua es poco contaminada o se dispone de largos períodos de contacto.

Si ninguno de los métodos anteriores da resultado, debe recurrirse al carbón activado, que puede utilizarse en dos formas: En polvo o granular.

La primera es la forma más corriente de usarlo. Se emplean dosis entre 10 y 100 mg/l según la intensidad del olor que se quiera corregir y se puede aplicar antes de la sedimentación o antes de la filtración, en cuyo caso se aumenta considerablemente la carga de los filtros.

BIBLIOGRAFIA

1. Berg, G., "Integrated approach to problems of viruses in water", Jour. of San. Eng. Div., Proc. ASCE, 97 (SA6):267, (Dic. 1971).
2. Berg, G., "Virus transmission by the water vehicle - III - Removal of viruses by water treatment procedures". Health Lab. Science, 3:170, (Jul. 1966).
3. Berg, R.W. & Sprout, O., "Virucidal effects of chlorine in wastewater". J. WPCF 39:1835, (Nov. 1967).
4. Black, A.P.; Thomas, W.C., Jr.; Kinman, R.N.; Bonner, W.P.; Keim, M.A.; Smith, J.J., Jr. & Jabero, A.A., "Iodine for disinfection of water". J. AWWA, 60:69, (Ene. 1968).
5. Brooke, M., "The Break point bromination", Jour. AWWA, 43:847, (Oct. 1951).
6. Buelow, R.W. & Walton, G., "Bacteriological quality and residual chlorine". J. AWWA, 63:28, (Ene. 1971).
7. Burtschell, R.H.; Rosen, A.A.; Middleton, F.M. & Morris, B.E., "Chlorine derivatives of phenol causing taste and odor". J. AWWA, 51:205, (Feb. 1959).
8. Butterfield, C.T. & Wattie, E., "Influence of pH and temperature on survival of coliforms and enteric photogenic when exposed to chloramine". Public Health Report, 61:157, (Feb. 1946).
9. Butterfield, C.T. "Bactericidal properties of chloramines and chlorine in water", Public Health Report, 63:934, (Jul. 1948).
10. Butterfield, C.T.; Wattie, E.; Megregian, S. & Chambers, C.W., "Influence of pH and temperature on the survival of coliforms and enteric pathogens when exposed to free chlorine. Public Health Reports, 58:1837, (Dic. 1943).
11. Cáceres O., "Manual para la desinfección de agua mediante cloración". Perú, Ministerio de Salud, Dirección General de Servicios Integrados de Salud, 1971.
12. Carlson, G.F., Jr.; Woodard, F.E.; Wentworth, D.F. & Sproul, O.J., "Virus inactivation on clay particles in natural waters". J. WPCF, 40:R89, (Feb. 1968).
13. Chambers, C.W.; Chambers, L.A. & Kabler, P., "New Colloidal silver disinfectant". Industrial Eng. Chem., 45:2569, (Nov. 1953).
14. Chang, S.L. & Morris, J.C., "Elemental iodine as a disinfectant for drinking water". Ing. Eng. Chem., 45:1009, (1953).
15. Chang, S.L., "Waterborne viral infections and their prevention". Bol. OMS, 38:401, (1968).
16. Chang, S.L., "Modern concepts of disinfection". J. Sang. Eng. Div. ASCE, Proc. ASEC, 97 (SA5), (1971).
17. Chauduri, M. & Engelbrecht, R.S., "Removal of viruses from water by chemical coagulation and flocculation". J. AWWA, 62:563, (Sept. 1970).
18. Clarke, N.A. Berg, G.; Kabler, P.W. & Chang, S.L., "Human enteric viruses in water: source, survival and removability". Londres, International Conference on Water Pollution Research, (Set. 1962).

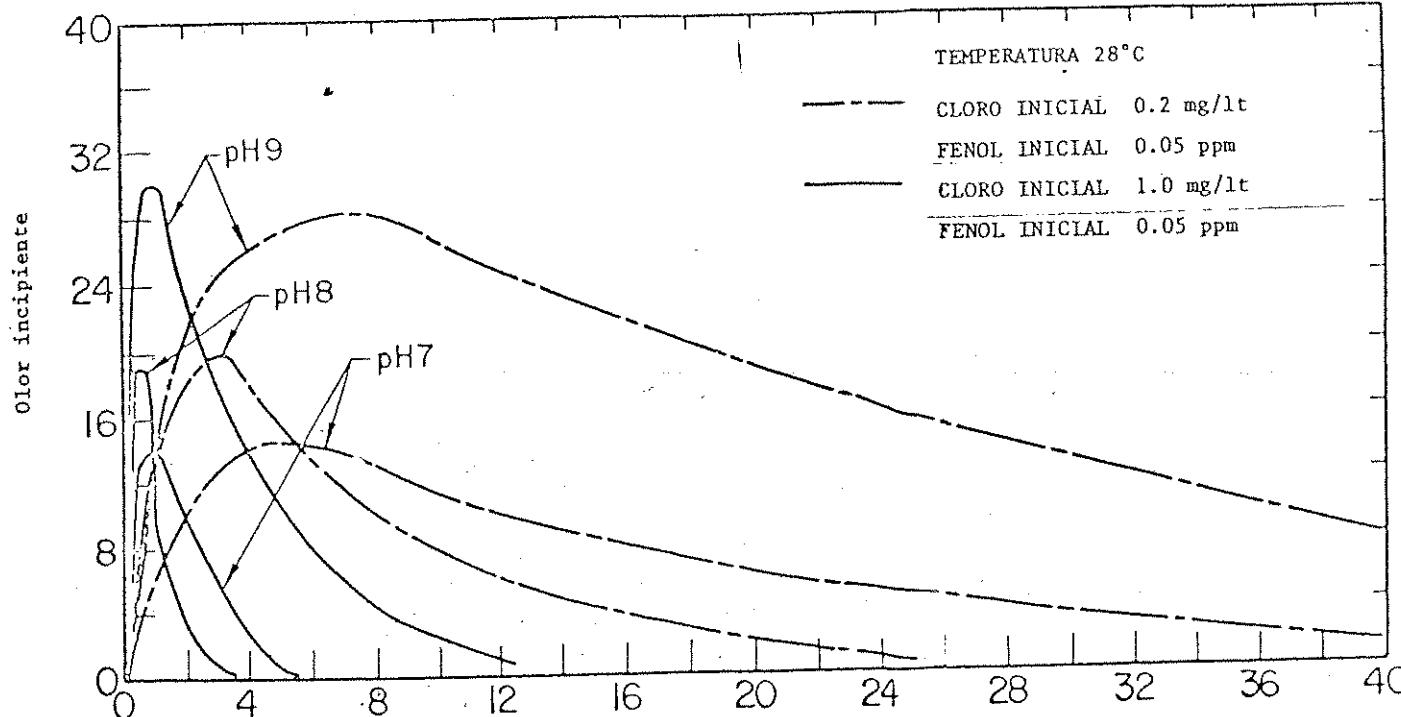


Fig. XI-34 Olor incinerante del fenol colocado (según Lee)

19. Clarke, N.A. & Kabler, P.W., "The inactivation of purified coxsackie virus in water by chlorine". The Am. J. of Hygiene, 59:119, (Ener. 1954).

20. Clarke, N.A.; Stevenson, R.E. & Kabler, P.E., "Survival of coxsackie virus in water and sewage". J. AWWA, 48:677, (Jun. 1956).

21. Cleasby, J.L., "Disinfection of small water supplies". Iowa Eng. Experimental Station, Iowa State University.

22. Dennis, J.M. - 1955 - 1956. "Infectious Hepatitis Epidemic in Delhi, India". J. AWWA, 51:1288, (Oct. 1959).

23. Desinfection for small communities water supply. Nasapur (India), Central Public Health Institute.

24. Environment Ontario's refresher on Chloration, Water Pollution Control. April (p. 52), May (p. 16), June (p. 15), July (p. 20), Aug (p. 20), Sep (p. 38), Oct (p. 32), 1973.

25. Fair, G.M.; Geyer, J.C. & Okun, D.A., "Water and wastewater engineering". Vol. 2, 1968.

26. Fair, G.M.; Morris, J.C.; Chang, S.L.; Weil, I. & Burden, R.P., "The behavior of chlorine as a water disinfectant". J. AWWA, 40:105, (Oct. 1948).

27. Geldreich, E.E., "Microbiological quality in potable waters". Course on water and sewage desinfection. Brasil, Univ de Sao Pablo, (Dic. 1970).

28. Geldreich, E.E., "Microbiological quality in potable waters. Course on Water and Sewage Desinfection". Brasil, Univ de Sao Pablo, (Dic. 1970).

29. Gomella, C., "Ozone practices in France". J. AWWA, 64:39, (ene. 1972).

30. Green, D.E. & Stumpf, P.K., "The mode of action chlorine". J. AWWA, 38:1301, (Nov. 1946).

31. Griffin, A.E., Chloration - a ten year review. J. NEWWA, 68, (Jun. 1954).

32. Hamm, V.A., "Desinfection of drinking water with ozone". J. AWWA, 34:275, (Feb. 1942).

33. Harvill, C.R.; Morgan, J.H. & Mauzy, H.L., "Practical application of ammonia-induced break point chlorination". J. AWWA, 64:182, (Mar. 1972).

34. Harris, C.W., "Ozone desinfection". J. AWWA, 34:275, (Feb. 1942).

35. Ingols, R.S. & Gaffney, P.E., "Biological studies of halophenols". Oklahoma Industrial Waste Conference. Oklahoma State University, (Nov. 1964).

36. Jolley, R.L. y Willson W., "Chloro organica in surface water sources for potable water". Proceedings AWWA. Seminar on Desinfection. (May. 8, 1977).

37. Jolley, R.L., Water Chloration. Environmental Impact and Health Effects. Vol. I, Ann Arbor Science, Publishers Inc. (1978).

38. Kabler, P.W.; Clarke, N.A.; Berg, G. y Chang, L.S., "Viricidal efficiency of disinfectants in water. Public Health Reports, 76:565, (Jul. 1961).

39. Kabler, P.W., "Relative resistance of coliform organisms and enteric pathogens in desinfection of water with chlorine". J. AWWA, 43:553 (Jul. 1951).

40. Kelly, S. & Sanderson, W.W., "The effect of sewage treatment on viruses". Sewage and Industrial wastes, 31:683, (Jun. 1959).

41. Koch B., Krassmer S. W. y otros. "Predicting the formation of DBPs by simulated distribution system. Journ AWWA, Vol 83, pag. 62 (Pct. 1991).

42. Lee, C.F. Kinetic of reactions between chlorine and phenolic compounds. Principles and applications of water chemistry. Wiley & Son, Inc. N.Y. 1967.

43. Manwaring J.F.; Chaudhuri, M.; Engelbrecht, R.S. "Removal of viruses by coagulation and flocculation". J. AWWA, 63:298, (May. 1971).

44. McLean, D.M.; Crown, J.R. y Laak, R., "Virus dispersal by water". J. AWWA, 58:920, (Jul. 1966).

45. Moore, A.W.; Megregian, S. & Ruchhoeft, C.C., "Some chemical aspects of ammoniumchlorine treatment of water". J. AWWA, 35:1329, (Oct. 1943).

46. Murin, C.J., "Water research association. "Activated carbon in water treatment. Papers and proceedings of the Conferences at the University of Reading. (Aug. 1973).

47. Neefe, J.R., Ttokes, J., Baty, J.B. & Reinhold, J.G., "Disinfection of water containing causitives agent of infection (epidemic) hepatitis". J. AWWA, 23:1076, (1947).

48. Paz, A., "Primera planta potabilizadora con ozono". Trabajo presentado al VII Congreso Nac. de Ing. Civil, Guadalajara (Mexico), (1967).

49. Reid, L.C. & Carlson, D.A., "Chlorine disinfection of low temperature waters. Journal of environment Engineering Division. Proceedings of ASCE, 100:339. (Apr. 1974).

50. Robeck, G.G.; Clarke, N.A. & Dostal, K.A., "Effectiveness of water treatment processes in virus removal". J. AWWA, 54:1275 (Oct. 1962).

51. Sastry, C.A., Abbo, K.M., Kare, G.K. & Rao, M.N., "Removal of bacteria from water by coagulation". Environmental Health. India, 1969.

52. Sastry, C.A., Abbo, K.M. & Rao, M.N., "Incidence of coliforms and enterococci in natural waters". Environmental Health, 11:32, India, 1969.

53. Singley E., "Taller International sobre actualización en desinfección del agua". ACODAL Seccional Valle del Cauca. Memoria. (1988).

54. Somerville, R.C. & Rempel, G., "Ozone for supplementary water treatment". J. AWWA, 64:377, (Jun. 1972).

55. Sproul, O.J., "Virus inactivation by water treatment". J. AWWA, 64:31, (Ene. 1972).

56. Stainuk, W.N. Hetling L.J. & Shuster, W.W. "Nitrogen removal by catalytic aided breakpoint chlorination. Journal WPCF, 26:1976. (Aug. 1974).

57. Taras, M.J., "Effect of free residual chlorination on nitrogen compounds in water". J. AWWA, 53:47, (Ene. 1953).

58. Taras, M.J., "Preliminary studies on the chlorine demand of specific chemical compounds". J. AWWA, 42:462, (May. 1950).

59. Teefy, S.M. y Singer, P.C. Performance and Analysis of Tracer Test to determine Compliance of a Desinfection Scheme with SWTR. J. AWWA 82:12, pag. 88, (Dic. 1989).

60. Thayer, S.E. & Sproul, O.J., "Virus inactivation in water softening precipitation processes". J. AWWA, 58:1063, (Ag. 1966).

61. Thorup, R.T., Nixon, F.P., Wentworth, D.F. & Sproul, O.J., "Virus removal by coagulation with polyelectrolytes". J. AWWA, 62:97, (Feb. 1970).

62. Tuepker, J.L., "Chloration of high pH waters; Panel Discusión". Ann AWWA, Mtg, San Diego, California (1969).

63. Ueda, F. y colaboradores. Yodación de agua potable, experiencia chilena. Trabajo presentado al XI Congreso Interamericano de Ing. San. (1968).

64. Varios autores. "Treatment Techniques for Controlling Trihalomethanes in Drinking Water AWWA. (1982).

65. Viruses in Water, Committee Report, J. AWWA, 61:491, (Oct. 1969).

66. Walters, J.V. & Holcomb, R.R., "Isolation of euteric pathogen sewage borne nematodes. Presented at 5th annual meeting of the Society of Nematologists. Daytona Beach, Florida, (Aug. 1966).

67. Walton, G., "Effectiveness of water processes. Public Health Service. Pub. 898, Robert Taft San. eng. Center, Cincinnati, Ohio, (1961).

68. Walton G., "Relación de tratamiento method to limits os foliform organism in water". J. AWWA, 48:1281, Oct. 1956.

69. Wattie, E. & Butterfield, C.T., "Relative resistance of Escherichia coli and *Escherichia typhosa* to chlorine and chloramines". Public Health Reports, 59:1661, (Dic. 1944).

70. Weber, G.R., Effect of concentration and reaction (pH) on germicidal activity of chloramine". Public Health Reports, 65:503, (Abril 1950).