Comparación de estrategias de desinfección alternativas con la cloración convencional en la reducción de formación de trihalometanos

La cloración es el desinfectante más comúnmente utilizado en el tratamiento del agua potable, pero en presencia de materia orgánica este tratamiento genera subproductos de desinfección no deseados como los trihalometanos (THM). En este trabajo se estudia la capacidad para reducir estos subproductos con tres estrategias de desinfección diferentes: electrocloración con una nueva membrana cerámica de intercambio iónico, tratamiento con dióxido de cloro y ultrafiltración para reducir los precursores orgánicos. Las tres estrategias se comparan con la cloración convencional utilizando tres fuentes de agua diferentes: agua potable, agua salobre y agua residual urbana. Los resultados han puesto de manifiesto que la electrocloración no reduce la formación de THM, la desinfección con dióxido de cloro no los genera y el uso de membranas de ultrafiltración reduce la formación considerablemente.

Palabras clave
Hipoclorito, dióxido de cloro, ultrafiltración, electrocloración, subproductos de desinfección, THM.

COMPARISON OF ALTERNATIVE DISINFECTION STRATEGIES WITH CONVENTIONAL CHLORINATION TO REDUCE THE FORMATION OF TRIHALOMETHANES

Chlorination is the most common disinfectant used in drinking water treatment, but in the presence of organic matter this treatment can generate undesirable disinfection by-products such as trihalomethanes (THM). In this work it is studied the ability to reduce these by-products with three different disinfection strategies: electro-chloration with a new ceramic ion exchange membrane, treatment with chlorine dioxide and ultrafiltration to reduce organic precursors. The three strategies are compared with traditional chlorination using three different water sources: drinking water, brackish water and urban wastewater. The results have shown that electro-chlorination does not reduce the formation of THM, disinfection with chlorine dioxide does not generate them and the use of ultrafiltration membranes reduces the formation considerably.

Keywords
Hypochlorite, chlorine dioxide, ultrafiltration, electro-chlorination, disinfection byproducts, THM.

Ricardo Sandín Rodríguez
jefe de Proyecto del Departamento I+D+i de FCC Aqualia

Juan Arévalo Vilches
jefe de Proyecto del Departamento I+D+i de FCC Aqualia

Víctor Monsalvo García
jefe del Área de Ecoeficiencia del Departamento de I+D+i de FCC Aqualia

Frank Rogalla
director del Departamento de I+D+i de FCC Aqualia

Eva M. Maya
científica titular del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid - Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICMM-CSIC)

1. INTRODUCCIÓN

La desinfección es un proceso fundamental en la eliminación de microorganismos patógenos en el agua potable y en las aguas residuales, y la formación de subproductos de desinfección durante la cloración por reacción del cloro con la materia orgánica natural ha sido un tema de gran preocupación en las últimas décadas [1]. Hasta ahora se han identificado más de 1.000 subproductos de desinfección, siendo los trihalometanos (THM), ácidos haloacéticos, halonitrometanos, trihalometanos yodados, halocetonas, nitrosaminas, bromatos y cloritos los más estudiados. Sin embargo, en la directiva de agua potable de la Unión Europea solo los THM están regulados, siendo 100 µg/L la concentración máxima permitida [2].

La formación de subproductos de desinfección sigue reacciones químicas complejas y depende de varios factores: las características de la materia orgánica natural (estructura, tipo y concentración), el desinfectante utilizado (tipo y concentración), la temperatura, la concentración de bromuro presente en el agua, el pH y el tiempo de contacto entre desinfectante y agua tratada [3]. Se han identificado varios compuestos orgánicos como precursores de los THM, como los ácidos húmicos (los principales), los compuestos orgánicos de nitrógeno, las β dicetonas, las células de algas y el hidroxibenceno [4].

Los THM son una familia de compuestos químicos entre los que se encuentran: cloroformo ($CHCl_3$), bromodiclorometano ($CHCl_2Br$), dibromoclorometano ($CHClBr_2$) y bromoformo ($CHBr_3$). El cloroformo suele ser el más abundante, mientras que los THM bromados se forman solo cuando hay altos niveles de bromuro inorgánico presente en el agua tratada. La concentración de bromuro en la fuente de agua define la relación entre los THM clorados y bromados.

Se ha demostrado que la exposición a THM produce resultados adversos en la salud, como el cáncer de vejiga y otras enfermedades. $CHCl_3$, $CHClBr_2$ y $CHBr_3$ son cancerígenos, mientras que $CHBrCl_2$ ha sido identificado como mutágeno, alterando el ADN [5].

La cloración convencional puede realizarse utilizando cloro gas, hipoclorito de sodio o hipoclorito de calcio. En agua, estas especies se hidrolizan a ácido hipocloroso de acuerdo con las siguientes reacciones:

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + HCl$$

$$NaOCl + H_2O \rightarrow HClO + NaOH$$

$$Ca(OCl)_2 + H_2O \beta\rightarrow 2HClO + Ca(OH)_2$$

A su vez, el ácido hipocloroso se disocia en agua en un protón e ion hipoclorito:

$$HClO \leftrightarrow H^+ + OCl^-$$

En este trabajo, se compara la cloración convencional con tres estrategias diferentes para reducir los THM: electrocloración, tratamiento con dióxido de cloro y la reducción de los precursores de THM por ultrafiltración y posterior cloración.

La electrocloración o desinfección electroquímica consiste en la producción de cloro mediante la oxidación de iones de cloruro y podría sustituir el uso de otros compuestos de cloro, haciendo que el proceso de desinfección sea más rápido, seguro y fiable. Además, la solución de cloro generada en un sistema electroquímico es más eficiente para inactivar microorganismos bajo ciertas condiciones de pH. Los iones cloruro se oxidan a cloro en la superficie del ánodo mediante trasferencia de dos electrones. Posteriormente, el cloro existe como ácido hipocloroso y/o hipoclorito según el pH. A pesar de las grandes ventajas de este proceso, no hay suficientes estudios sobre la formación de subproductos cuando se emplea este método [6].

El tratamiento de agua con dióxido de cloro como medio de desinfección es especialmente efectivo contra virus resistentes al cloro y quistes de protozoos, aunque el dióxido de cloro generalmente no produce la cloración directa de la materia orgánica. Sin embargo, cuando se agrega dióxido de cloro al agua con alto contenido en bromuro, se produce reacción con la materia orgánica y se generan THM [7]:

$$ClO_2 + Br^- \rightarrow Br_2 + H_2O \rightarrow HBrO$$

$$HBrO + NOMs \rightarrow Br + THM$$

Finalmente, la última alternativa para disminuir los THM es reducir sus precursores, los ácidos húmicos. Varios estudios han puesto de manifiesto que las membranas de ultrafiltración son apropiadas para eliminarlos. Dependiendo del peso molecular de corte de la membrana se eliminará materia orgánica de diferente tamaño previamente al proceso de cloración [8].

Aunque los tres procedimientos se pueden utilizar para reducir los THM, no existe un trabajo comparativo con la cloración convencional, objetivo de este estudio.

2. MÉTODOS Y MATERIALES

2.1. MÉTODOS ANALÍTICOS

Los análisis de THM se llevaron a cabo mediante microextracción en fase sólida de polidimetilsiloxano (SPME)

acoplada a cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) [9]. La SPME es una tecnología innovadora de preparación de muestras sin disolventes, rápida, económica y versátil. El análisis cromatográfico se realizó en un cromatógrafo de gases Varian 400S, equipado con un inyector CombiPAL. La columna analítica era TRB-624, de 30 m x 0,25 mm x 1,4 µm (Teknokroma).

La concentración de dióxido de cloro e hipoclorito de sodio se midieron usando el método N, N-dietil-p-fenilendiamina (DPD) por espectrofotómetro Hach Lange. El método 10126 para el dióxido de cloro y el método 8021 para el hipoclorito se utilizaron respectivamente [10].

Para evaluar los precursores por ultrafiltración se empleó la cromatografía acoplada a la detección de carbono orgánico y nitrógeno (LC-OCD-OND) [11]. El peso molecular para las diferentes familias orgánicas es: biopolímeros (> 20.000 Da), ácidos húmicos (1.000 Da), *building blocks* (300-500 Da), ácidos de bajo peso molecular (< 350 Da) y moléculas neutras de bajo peso molecular (< 350 Da).

2.2. TECNOLOGÍAS DE DESINFECCIÓN

2.2.1. Cloración mediante hipoclorito sódico

El hipoclorito de sodio empleado en el tratamiento convencional fue suministrado por Brenntag con un 15% de pureza y grado alimenticio.

2.2.2. Electrodesinfección

El sistema de electrodesinfección genera *in situ* y bajo demanda una corriente de ácido hipocloroso a partir de una solución de salmuera, es decir de cloruro sódico en agua y electricidad. Se aplica energía a una celda electroquímica y la molécula de cloruro sódico se disocia en sus iones correspondientes. El cloruro reacciona con los hidroxilos del agua formando ácido hipocloroso (**Figura 1**). El sistema de electrodesinfección evaluado emplea una nueva membrana cerámica de intercambio de iónica, plana, flexible, químicamente estable y con alta eficiencia energética.

FIGURA 1. Esquema del principio de la tecnología de electrodesinfección con membrana para la producción de ácido hipocloroso.

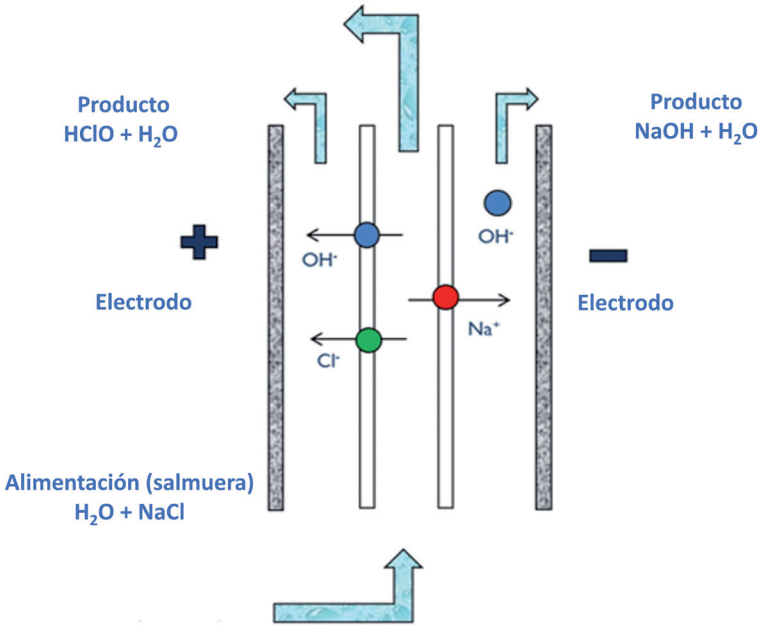
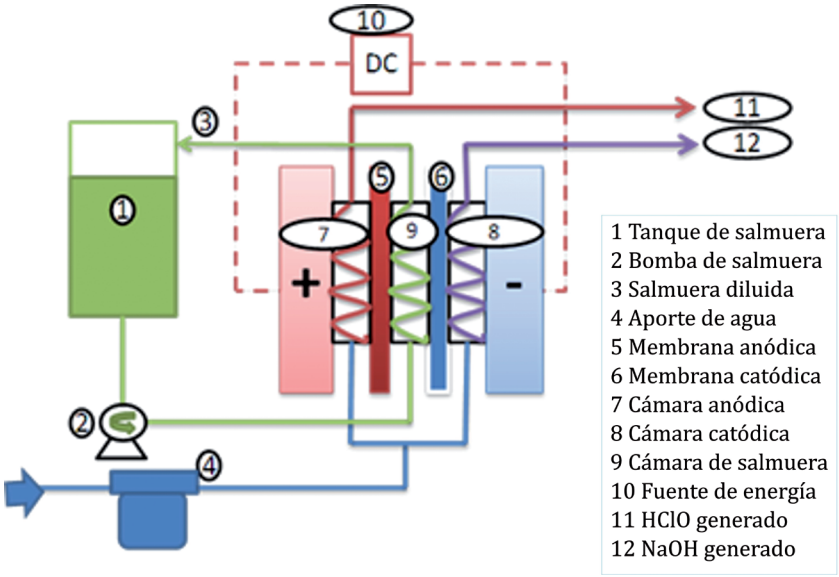


FIGURA 2. Esquema del principio de la tecnología de electrodesinfección con membrana para la producción de ácido hipocloroso.



La salmuera se introduce en la cámara central de una celda de tres cámaras que contiene dos membranas, un ánodo y un cátodo (**Figura 2**). Las cámaras del catolito y del anolito también se llenan de agua en circulación continua. El ácido hipocloroso se produce en el lado del ánodo y la sosa cáustica en el lado del cátodo.

2.2.3. Tratamiento con dióxido de cloro

El dióxido de cloro se genera utilizando el método estándar 4500-ClO2-B [12] y prepara por reacción de clorito sódico con ácido sulfúrico diluido. Las soluciones de reserva de dióxido de cloro se almacenaron en oscuridad a 5 ºC.

2.2.4. Eliminación de precursores de THM mediante ultrafiltración

La planta piloto utilizada en este estudio está equipada con membranas poliméricas de ultrafiltración sumergidas, instaladas en una planta piloto totalmente automatizada que trata hasta 2,4 m^3/h. La membrana fue suministrada por Koch Membrane Systems, fabricada en PVDF, con un tamaño de poro de 0,03 µm, operación de dentro-afuera y configuración fibra hueca.

El análisis de la materia orgánica se llevó a cabo con la técnica LC-DOC/DON. Esta técnica se utiliza habitualmente para evaluar la eficacia en la separación de la materia orgánica mediante ultrafiltración [13].

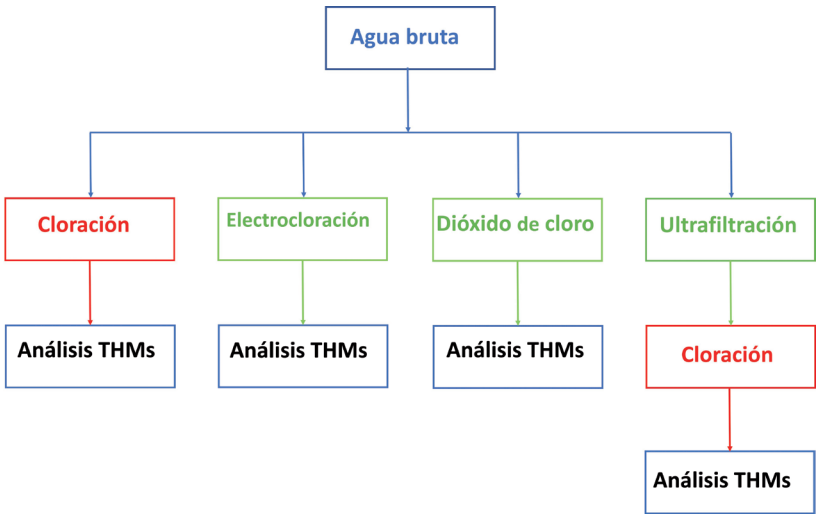
2.3. AGUAS TRATADAS

Dependiendo de las técnicas comparadas, se evaluaron muestras de agua de diferente origen: agua salobre para la desalinización, agua potable y agua residual urbana.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El objetivo de este trabajo es comparar la formación de THM a partir de tres tecnologías de desinfección diferentes: electrocloración, tratamiento con dióxido de cloro y eliminación de los precursores de THM por ultrafiltración y posterior cloración comparándolas con el método convencional de cloración (**Figura 3**).

FIGURA 3. Esquema de los protocolos de desinfección estudiados (verde) que se compararán con la cloración convencional (rojo).



3.1. CLORACIÓN *VERSUS* ELECTROCLORACIÓN

3.1.1. Con agua salobre

Se tomó una muestra de agua salobre bruta de una planta desaladora y se llevó a cabo la desinfección convencional con hipoclorito de sodio y electrocloración (EC). Los dos desinfectantes se agregaron hasta alcanzar 1 ppm de Cl_2 libre. El THM predominante cuando se dosificaron ambos desinfectantes fue el bromoformo ($CHBr_3$) (**Figura 4**). Los compuestos clorados y bromados ($CHCl_2Br$ y $CHClBr_2$) se produjeron en una cantidad similar con ambos desinfectantes y el derivado clorado, el cloroformo ($CHCl_3$) se formó en muy poca cantidad y solo cuando se aplicó EC. En general, la cantidad total de THM fue mayor cuando se utilizó EC como desinfectante, lo que puso de manifiesto que esta técnica de desinfección no es más efectiva que la cloración convencional en la reducción de THM de agua salobre.

El predominio de compuestos bromados, tal y como se comentó en la introducción, se debe a la presencia de bromo en el agua salobre debido a la intrusión del agua de mar en el rio. El bromo reacciona con ácido hipocloroso produciendo ácido hipobromoso, que al estar en equilibrio con el anión hipobromito que tiene un efecto de halogenación más fuerte que el hipoclorito, este efecto produce THM bromados [14].

3.1.2. Planta de agua potable

Al igual que en el caso anterior, se llevaron a cabo las dos desinfecciones utilizando agua potable, hasta que nuevamente se alcanzó 1 ppm de Cl_2 libre. Los THM predominantes al desinfectar agua potable con estos dos métodos son derivados clorados, no detectándose bromoformo en ninguno de los casos (**Figura 5**). La ausencia de bromoformo se podría atribuir al bajo contenido en bromuro en el agua a tratar.

La cantidad de THM fue ligeramente mayor cuando se usó EC como desinfectante, lo que puso nuevamente de manifiesto que esta técnica de desinfección no es más efectiva que la cloración convencional en la reducción de THM de agua potable.

FIGURA 4. Análisis de THM después de la desinfección mediante cloración y EC en planta desaladora.

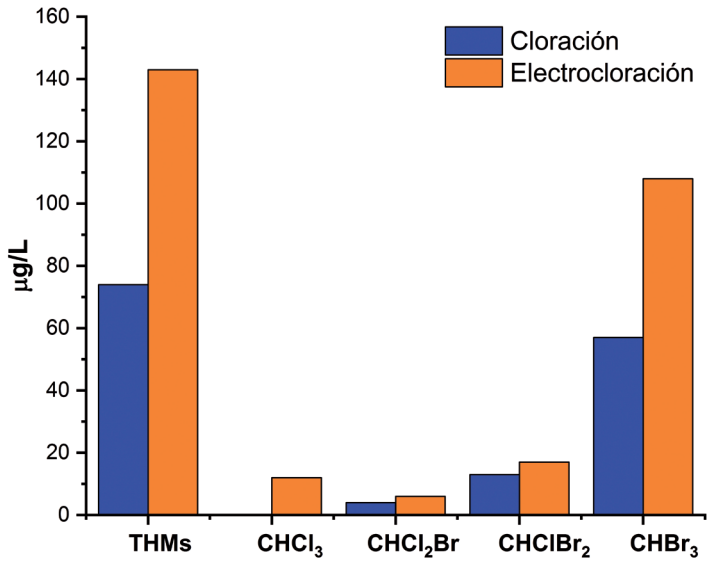
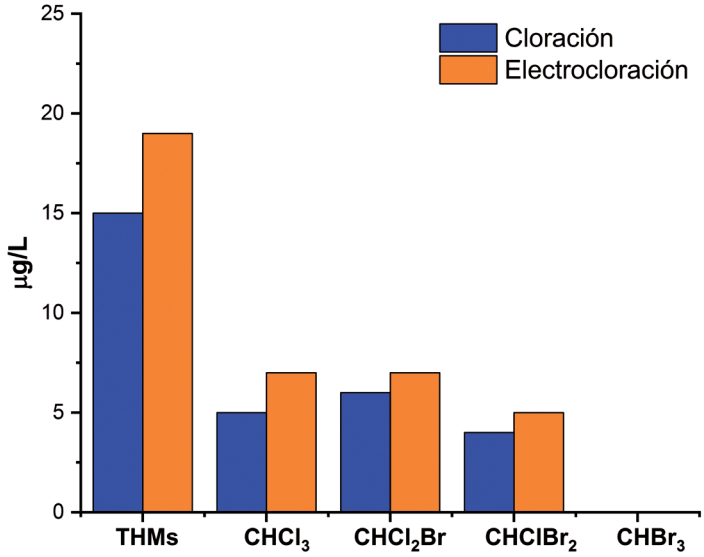


FIGURA 5. Análisis de THM después de la desinfección mediante cloración y EC en plantas de agua potable.



» La desinfección con dióxido de cloro o el tratamiento previo de agua con membranas de ultrafiltración reducen claramente los THM, siendo ambas alternativas muy eficientes y seguras para el tratamiento de agua potable

3.1.3. Planta de tratamiento de agua residual

Para la desinfección de aguas residuales, se añadió 1 ppm de Cl_2 a través de hipoclorito de sodio y de EC. En este caso (**Figura 6**), el único THM formado en la desinfección convencional es $CHCl_3$. Sin embargo, cuando se utilizó EC, se generaron THM bromados. Este efecto se produce porque el cloruro de sodio contiene bromuro como impureza que produce hipobromito de sodio, tal y como se ha detectado en ensayos similares empleando salmueras [15]. Nuevamente, la cantidad total de THM fue mayor cuando se utilizó EC como desinfectante.

La comparación de los resultados entre estas dos técnicas de desinfección ha puesto de manifiesto que la EC produce más THM en las tres muestras de agua analizadas y los THM generados son, además, muy diferentes, lo que demuestra que las fuentes de agua son un factor clave en la producción de THM. Así mismo, la presencia de bromuro en la salmuera empleada por EC produce que los THM predominantes sean los bromados cuando se desinfecta con esta tecnología.

3.2. CLORACIÓN *VERSUS* DESINFECCIÓN CON DIÓXIDO DE CLORO

Para comparar la formación de THM mediante estas técnicas, se seleccionaron tres estaciones de tratamiento de agua potable (ETAP) y tres pozos (**Tabla 1**).

Las tres plantas de tratamiento de agua potable utilizan agua que ya ha sido previamente clorada. Se realizó una nueva desinfección con 1 ppm de hipoclorito de sodio para la cloración convencional y 1 ppm de dióxido de cloro. La tendencia observada en los resultados obtenidos

de las tres muestras fue la misma. En el agua tratada con hipoclorito de sodio aumentó la cantidad de THM. Sin embargo, cuando se añadió dióxido de cloro, la cantidad deTHM disminuyó. Este hecho se atribuye a la evaporación parcial de los THM durante la dosificación de dióxido de cloro.

En cuanto a los tres pozos, se pudo observar inicialmente que en ausencia de desinfectante no existían THM. No obstante, ante la necesidad de desinfección se evaluó la concentración después de utilizar los dos métodos. En todas las muestras tratadas con hipoclorito, la cantidad total de THM aumentó, pero esos compuestos no se detectaron cuando se añadió dióxido de cloro.

Esto confirma que la desinfección con dióxido de cloro no genera THM ni en plantas ni pozos de agua potable, lo que pone de manifiesto que sería una técnica de desinfección más adecuada para estas aguas que la cloración convencional.

3.3. CLORACIÓN *VERSUS* TRATAMIENTO CON MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACIÓN

Tal y como se comentó en la introducción, otra estrategia para disminuir la formación de THM es reducir la materia orgánica presente en la muestra que los genera, para lo cual se empleó como estrategia la ultrafiltración.

En este caso se analizó agua de río antes (captación) y después de la filtración (permeado de ultrafiltración) (**Figura 7**). Tal y como puede observarse, todas las familias que componen la materia orgánica se han reducido por ultrafiltración. La mayor reducción se muestra en las moléculas con tamaños más grandes es decir biopolímeros y los ácidos húmicos, precursores mayo-

FIGURA 6. Análisis de THM en agua residual después de la desinfección mediante cloración y EC.

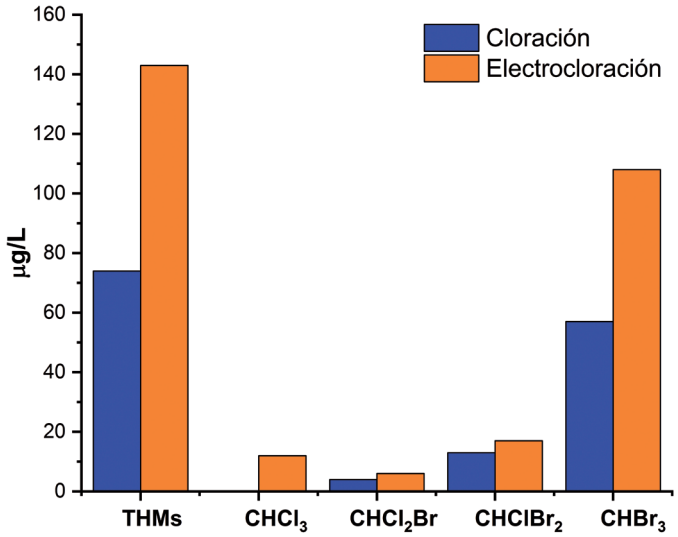


TABLA 1

ANÁLISIS DE THM EN AGUA PREVIA Y POSTERIORMENTE DE LA DESINFECCIÓN CON NACLO Y CLO_2.

	[THM] µg/L		
Lugar	**Sin desinfectante**	**1 ppm NaClO**	**1 ppm ClO_2**
ETAP 1	46	74 ± 1	41 ± 1
ETAP 2	43	70 ± 1	34 ± 1
ETAP 3	68	81 ± 1	52 ± 1
Pozo 1	0	8 ± 1	0
Pozo 2	0	9 ± 1	0
Pozo 3	0	10 ± 1	0

FIGURA 7. Distribución de materia orgánica.

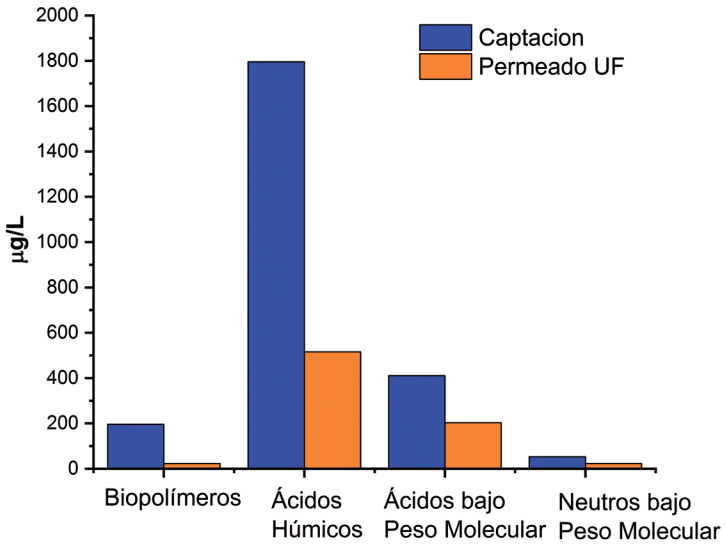
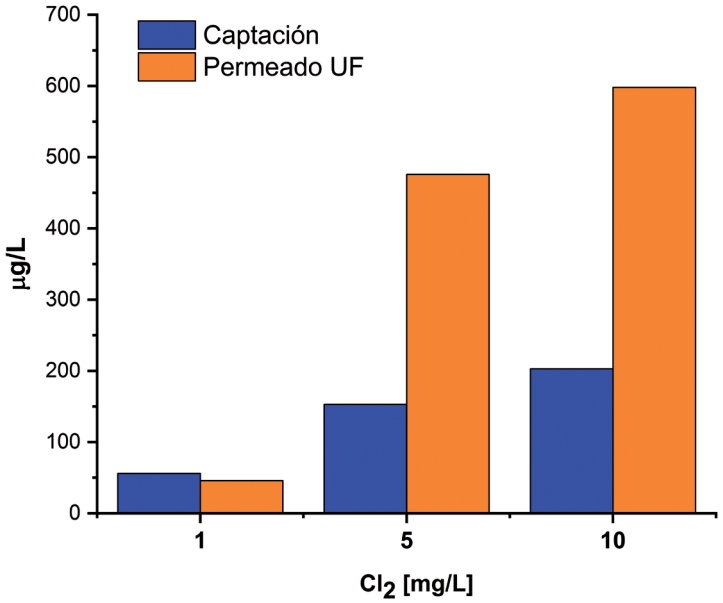


FIGURA 8. Análisis de THM en cloración convencional directa del agua de río y tras filtrado con membrana de ultrafiltración.



ritarios de los THM. Esas dos familias de compuestos son las mayores en términos de peso molecular y están presentes en forma particulada y coloidal, y pueden eliminarse fácilmente mediante exclusión por tamaño e interacción con la membrana. La reducción es menos pronunciada en las familias de compuestos de bajo peso molecular debido lógicamente a que su pequeño peso molecular hace más difícil la eliminación por exclusión de tamaño y se retienen principalmente por interacciones químicas con materiales de membrana.

Después de la caracterización del agua de captación y del permeado de ultrafiltración se llevó a cabo la cloración con 1, 5 y 10 ppm de hipoclorito de sodio. Los resultados recogidos en la **Figura 8** muestran que los THM obtenidos utilizando agua permeada de UF fueron mucho más bajos que en el agua captada de río clorada directamente. Estos resultados concuerdan con estudios publicados que establecen que, al reducir la cantidad de materia orgánica presente en la muestra de agua, la producción de subproductos clorados se reduce en gran medida debido a la menor cantidad de precursores que pueden ser halogenados [16].

4. CONCLUSIONES

La desinfección por electrocloración no redujo la cantidad de THM para ninguna de las muestras de agua analizadas en comparación a la cloración convencional con hipoclorito de sodio. Además, la electrodesinfección produce mayor cantidad de THM bromados debido a la cantidad de bromuro presente en la salmuera empleada en esta técnica. Como era previsible, diferentes composiciones de agua producen distintos THM, pero en todos los casos estudiados la electrocloración produjo una mayor concentración de THM. La desinfección con dióxido de cloro o el tratamiento previo de agua con membranas de ultrafiltración reducen claramente los THM, siendo ambas alternativas muy eficientes y seguras para el tratamiento de agua potable.

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo financiero proporcionado por la Comisión Europea a través del proyecto ECO/13/630560 Cleanwater realizado en el Departamento de I+D+i de FCC Aqualia.

Bibliografía

[1] Journal of Hazardous Materials, núm. 170 págs, 58-65 (2009).

[2] Microchemical Journal, núm. 149, págs 104-108 (2019).

[3] Desalination, núm. 345, págs. 85-93, (2014).

[4] Desalination and Water Treatment, núm. 57, págs. 26.494-26.500 (2016).

[5] Journal of Industrial and Engineering Chemistry, núm. 57, págs 1-14 (2018).

[6] Desalination, núm. 270, págs. 9-22 (2011).

[7] Chemosphere, núm. 218, págs. 540-550 (2019).

[8] Separation and Purification Technology, núm. 149, págs. 381-388 (2015).

[9] ISO 27108:2010: Water Quality. Determination of selected plant treatment agents and biocide products-Method using Solid Phase Microextraction (SPME) followed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS).

[10] Chlorine Dioxide (0 to 5 mg/L) Method 10126. DPD Method. USEPA accepted for reporting for drinking water analysis. Chlorine, Free and Total, Low Range (0,02 to 2.00 mg/L Cl2) Method 8021. DPD Method. USEPA accepted for reporting for drinking water analysis.

[11] Journal of Membrane Science, núm. 554, págs. 83-89 (2018).

[12] Standard methods for drinking water and wastewater analysis. Madrid (1992).

[13] Journal of Hazardous Materials, núm. 96, págs. 1-12 (2003).

[14] Desalination, núm. 216, págs. 1-76, (2007).

[15] Desalination and Water Treatment, núm. 51, págs. 318-327 (2013).

[16] Water Science & Technology, núm. 1, págs. 221-223 (2001).

» Diferentes composiciones de agua producen distintos THM, pero en todos los casos estudiados la electrocloración produjo una mayor concentración de THM