



# Subproductos de la desinfección de aguas residuales con hipoclorito: cloratos y trihalometanos

Se ha estudiado la formación de subproductos de la desinfección (DBP), cloratos y trihalometanos, durante la regeneración del agua en diversas estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) de la Región de Murcia. La desinfección con hipoclorito adiciona cloratos al agua y genera trihalometanos, siendo el principal subproducto el cloroformo. No se ha detectado la formación de ácidos haloacéticos ni percloratos. Aunque las concentraciones no son muy elevadas, se dan una serie de recomendaciones para minimizar la formación de estos compuestos, con el objetivo de aumentar la seguridad para la salud humana y el medio ambiente en la reutilización de aguas destinadas a riego agrícola.

### Palabras clave

Agua regenerada, EDAR, clorato, hipoclorito, perclorato, subproductos de la desinfección, trihalometanos.

### BYPRODUCTS IN WASTEWATER DISINFECTION WITH HYPOCHLORITE: CHLORATES AND TRIHALOMETHANES

*The formation of disinfection byproducts (DBP), chlorates and trihalomethanes, during the regeneration of water in various waste water treatment plants (WWTP) of the Region of Murcia has been studied. Disinfection with hypochlorite adds chlorates and trihalomethanes to water, the main byproduct being chloroform. The formation of haloacetic acids and perchlorates has not been detected. Although the concentrations are not very high, a series of recommendations are given to minimize the formation of these compounds.*

### Keywords

*Disinfection, chlorate, disinfection byproducts, hypochlorite, reclaimed water, trihalomethanes, WWTP.*

### Agustín Lahora Cano

doctor en Biología, responsable del Departamento de Control de Vertidos de la Entidad de Saneamiento y Depuración de Aguas Residuales de la Región de Murcia (Esamur)

### Luis Miguel Ayuso García

doctor en Ciencias Químicas, jefe del Departamento de Medio Ambiente del Centro Tecnológico Nacional de la Conserva y Alimentación (CTC)

### Sofía Martínez López

graduada en Biotecnología, técnica del Departamento de Medio Ambiente del Centro Tecnológico Nacional de la Conserva y Alimentación (CTC)



## 1. INTRODUCCIÓN

Los subproductos de la desinfección (*disinfection byproducts*, DBP) son compuestos químicos que se generan durante el proceso de desinfección del agua y que pueden tener efectos negativos para la salud humana y el medio ambiente.

Se trata de contaminantes que son producidos en la propia estación depuradora de aguas residuales (EDAR), si esta cuenta con tratamientos de desinfección. No obstante, algunos DBP pueden estar presentes de forma puntual en los influentes de las EDAR.

En España, el Real Decreto 1620/2007 sobre reutilización de aguas depuradas establece los valores máximos admisibles para los diferentes usos del agua regenerada [1], incluyendo *Escherichia coli* y *Legionella spp.* si existe riesgo por formación de aerosoles. Como norma general, las aguas regeneradas destinadas a riego deben tener 0-1.000 UFC/100 mL de *E. coli*. Teniendo en cuenta que los valores para aguas depuradas con tratamiento secundario suelen estar comprendidos entre  $10^4$ - $10^6$  UFC/100 mL, es evidente que para alcanzar los niveles exigidos son imprescindibles los tratamientos de desinfección.

Por su parte, la Unión Europea (UE), en el marco de la economía circular, ha propuesto unos requerimientos mínimos de calidad para la reutilización de aguas residuales depuradas en riego agrícola [2, 3], que también incluyen parámetros microbiológicos, por lo que los DBP tendrán un interés creciente con el previsible aumento de la reutilización de aguas residuales, y más en los escenarios de sequía y escasez hídrica en los que nos movemos.

Así mismo, según la Organización Mundial de la Salud (OMS) [4], refi-

riéndose a aguas potables, para que la desinfección sea eficaz es conveniente una concentración residual de cloro libre  $\geq 0,5$  mg/L tras un tiempo de contacto de al menos 30 minutos a pH < 8,0.

Todos los desinfectantes químicos producen DBP preocupantes para la salud, orgánicos o inorgánicos. Los principales DBP son los trihalometanos (THMs) y los ácidos haloacéticos (HAA), pero la lista de DBP alcanza las 600 sustancias [5, 6]. En cuanto a los compuestos inorgánicos, los principales son los cloritos ( $\text{ClO}_2^-$ ), los cloratos ( $\text{ClO}_3^-$ ), los percloratos ( $\text{ClO}_4^-$ ) y los bromatos ( $\text{BrO}_3^-$ ).

La cantidad y tipo de DBP formados dependerá del desinfectante utilizado (**Tabla 1**) y de la presencia de precursores, así como de otros factores, como temperatura, pH, dosis de desinfectante y tiempo de contacto.

En la desinfección con cloro, el principal precursor de los DBP es la materia orgánica, en especial ácidos húmicos y fúlvicos. También son importantes los bromuros e ioduros, que pueden reaccionar para formar compuestos orgánicos halogenados. Los cloritos y cloratos se forman por deterioro de la disolución de hipoclorito o por el uso de dióxido de cloro.

Con el uso de ácido peracético solo se ha detectado la formación de aldehídos a bajas concentraciones [7, 8].

El ozono es un agente desinfectante con una eficacia muy alta, pero su coste es superior a otros métodos de desinfección [9]. Su uso también produce DBP, siendo el de mayor preocupación el bromato por sospecharse que es cancerígeno [10].

La desinfección con radiación UV no produce DBP. Sin embargo, no siempre es posible utilizar este tratamiento, ya que requiere una alta transmitancia, difícil de conseguir en algunas aguas residuales depuradas. Por otra parte, a veces es necesaria la persistencia del agente desinfectante durante el transporte y almacenamiento del agua, por lo que habrá que añadir un desinfectante químico como complemento a la luz UV. Con altas dosis de radiación UV se ha documentado la formación de compuestos orgánicos potencialmente tóxicos por degradación de pesticidas y otros contaminantes [11].

TABLA 1

### PRINCIPALES DESINFECTANTES Y SUBPRODUCTOS DE LA DESINFECCIÓN FORMADOS.

Desinfectante	DBP principal	Desinfección residual
Cloración ( $\text{HOCl}/\text{OCl}^-$ ) (hipoclorito/cloro)	Trihalometanos y ácidos haloacéticos, cloratos	Sí
Dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ )	Clorito y clorato	No
Cloraminción ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ )	Nitrosaminas, otros	Sí
Ácido peracético ( $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ )	Ácido acético, aldehídos	No
Ozono ( $\text{O}_3$ )	Aldehídos bromados, bromatos, otros	No
Radiación UV	No	No
Otros (oxidación avanzada, fotocatalisis)	Trihalometanos, cloratos	-

El déficit hídrico de la Región de Murcia hace que el agua regenerada sea un recurso imprescindible, con más 100 hm<sup>3</sup> al año de agua reutilizada en agricultura [12, 13, 14, 15], por lo que se presta especial atención a la desinfección [16, 17, 18, 19, 20] y el manejo del agua y los cultivos [21, 22], para el estricto cumplimiento del Decreto de reutilización.

Los DBP han sido muy estudiados en aguas potables, pero es necesario un mayor conocimiento en aguas residuales, donde la presencia de precursores, así como la cantidad de microorganismos a eliminar, es mayor que en aguas potables.

Esamur, en colaboración con el Centro Tecnológico Nacional de la Conserva y Alimentación (CTC), ha realizado un estudio para monitorizar la formación de DBP en la desinfección de aguas residuales urbanas de la Región de Murcia. El estudio se centra en trihalometanos y cloratos, ya que no se ha detectado la formación de ácidos haloacéticos, probablemente debido a que las aguas tienen pH neutro o básico. En este artículo se exponen los principales resultados obtenidos y se dan recomendaciones para controlar la formación de DBP y optimizar los tratamientos de desinfección, con el objetivo de aumentar la seguridad para la salud humana y el medio ambiente en la reutilización de aguas destinadas a riego agrícola.

## 2. METODOLOGÍA

Se ha realizado un amplio muestreo y análisis de cloratos, trihalometanos y ácidos haloacéticos en varias EDAR de la Región de Murcia que cuentan con tratamiento secundario y terciario, seguido de desinfección mediante radiación UV y cloración con hipoclorito sódico.

TABLA 2

**CARACTERÍSTICAS DE LA DOSIFICACIÓN DE HIPOCLORITO. NOTA: CRT = CLORO RESIDUAL TOTAL.**

EDAR	Caudal (m <sup>3</sup> /día)	Depósito (L)	pH	Riqueza (g/L)	Dosificación (mgCl/L)	CRT (mg/L)
EDAR 1	1.630	1.000	12,3	154	3,9	0,8
EDAR 2	2.860	2.000	12,5	149	5,5	2,1

TABLA 3

**CARACTERÍSTICAS DEL AGUA DEPURADA.**

EDAR	DBO <sub>5</sub> (mg/L)	DQO (mg/L)	pH	N amoniacal (mg/L)	Turbidez
EDAR 1	5,4	36	8,2	1,0	1,4
EDAR 2	7,3	31	7,6	1,1	2,5

En dos de ellas se ha realizado un seguimiento más pormenorizado, cuya duración ha sido la correspondiente a un ciclo completo del depósito de hipoclorito, de unos 20-25 días aproximadamente, durante la época estival. Las muestras se tomaron días alternos para observar la evolución del hipoclorito durante su almacenamiento. En la **Tabla 2** se muestra el caudal tratado, las características del hipoclorito al comienzo del experimento, la dosificación media y el cloro residual total medio.

En ambas EDAR el depósito de hipoclorito se encontraba en unas condiciones ambientales parecidas. Protegido por una caseta de chapa

o con depósito de doble pared pintado con una pintura que protege de los rayos solares (**Figura 1**). En ambos casos la temperatura media alcanzada fue similar, siendo para la disolución de hipoclorito 25 °C y para el agua 24 °C.

Las características del agua depurada, sobre la que se realiza la cloración, se muestran en la **Tabla 3**. La concentración de *E. coli* durante el estudio fue menor de 10 UFC/100 mL.

El destino del agua desinfectada es el embalse de la comunidad de regantes concesionaria del uso, donde se mezcla con agua de otras fuentes y es distribuida para el riego agrícola.

FIGURA 1. Depósitos de hipoclorito instalados en las EDAR.





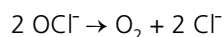
Se han medido cloratos, percloratos y trihalometanos en la entrada y salida de la EDAR, después del tratamiento secundario y después de la cloración. En la disolución de hipoclorito se han medido cloratos y percloratos. Se ha medido también la concentración de cloratos, trihalometanos y ácidos haloacéticos en distintas muestras tomadas en cauces, embalses de riego y en lodo deshidratado.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. CLORATOS

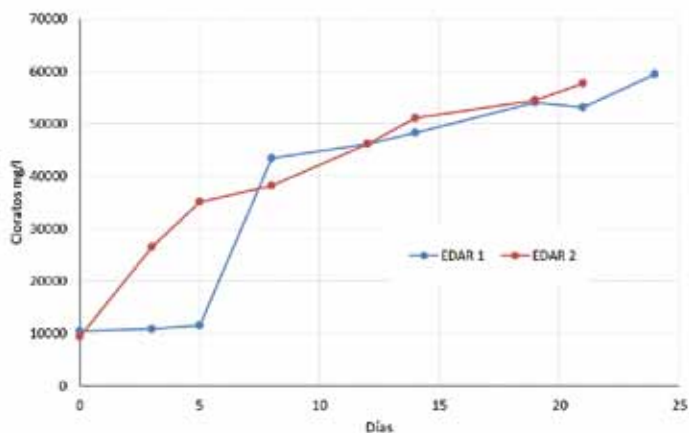
Los cloratos pueden estar presentes en fertilizantes y procesos industriales, pero aparecen principalmente por el uso de hipoclorito y dióxido de cloro en la desinfección del agua. El envejecimiento de soluciones de hipoclorito genera iones clorito y clorato, disminuyendo la concentración de cloro activo disponible. El perclorato se forma cuando el hipoclorito y los iones clorato reaccionan entre sí.

El hipoclorito ( $\text{OCl}^-$ ) es inestable y sufre dos modos independientes de autodescomposición en solución. En un modo, se forman oxígeno ( $\text{O}_2$ ) y cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) mientras que en el otro modo, se forman clorato ( $\text{ClO}_3^-$ ) y  $\text{Cl}^-$ .



Los cloratos inhiben la absorción de yoduro en la glándula tiroidea y pueden afectar su funcionamiento, también pueden dañar los glóbulos rojos. Los cloratos y percloratos han sido utilizados como herbicidas y desinfectantes, por lo que en algunos países de la UE son considerados plaguicidas y se aplica el límite de 0,01 mg/kg para alimentos. La Co-

**FIGURA 2.** Evolución del contenido de clorato en ambas EDAR en función del tiempo de almacenamiento.



misión Europea recomienda realizar un seguimiento de la presencia de perclorato en los abonos, el suelo, el riego y el tratamiento del agua en las situaciones en que estos factores sean relevantes [23].

Según la UE, el límite de cuantificación establecido para el análisis de la presencia de perclorato no debería exceder de 2  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de perclorato en los alimentos para lactantes y niños de corta edad, 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  en otros alimentos y 20  $\mu\text{g}/\text{kg}$  en las hierbas desecadas, especias, té e infusiones de hierbas y de frutas. En aguas potables su concentración será < 700  $\mu\text{g}/\text{L}$  de cloratos, cuando se use clorato o clorito para la producción de dióxido de cloro [24].

Las medidas de la evolución de clorato obtenidas en la disolución de hipoclorito se muestran en la **Figura 2**. La concentración de clorato aumenta a medida que aumenta el tiempo de almacenamiento desde aproximadamente 10.000 mg/L en la disolución inicial, hasta más de 50.000 mg/L al cabo de 20 días. En todos los casos, los análisis de percloratos dieron un resultado cuyo valor es inferior a 0,01 mg/L.

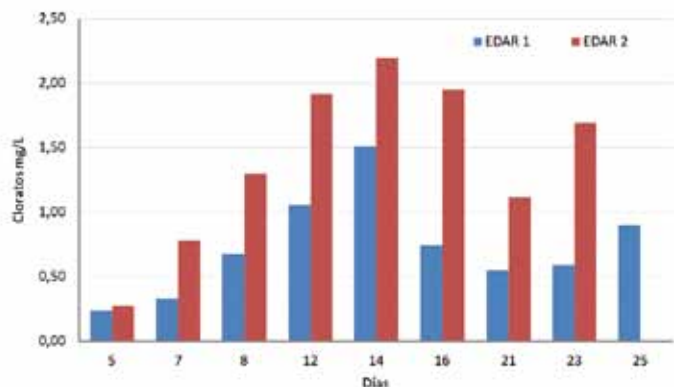
Además de la formación de clorato, se ha de tener en cuenta que la cantidad de cloro activo presente en

el hipoclorito se descompone gradualmente desde el inicio de su preparación, sobre todo en función del tiempo de almacenamiento, es decir, a medida que envejece el hipoclorito disminuye su riqueza, aproximadamente un 2% en el periodo considerado.

Debido a la elevada cantidad de cloratos presente en el hipoclorito, se añadirán cloratos al agua durante la etapa de desinfección por cloración.

Se han detectado cloratos en todas las muestras de aguas a la salida de la cloración. Los valores obtenidos en ambas depuradoras se muestran en la **Figura 3**, llegando en algunos casos a valores de hasta 2,2 mg/L. Además, se observa un contenido en clorato significativamente mayor en las aguas de la EDAR 2. Este hecho se debe a que en esta planta de agua residual se adiciona una cantidad mayor de hipoclorito en la etapa de cloración y, en consecuencia, hay una mayor incorporación de clorato, siendo la media de cloratos en el agua de salida de la EDAR 1 de 0,7 mg/L, mientras que en el agua procedente de la EDAR 2 duplica este valor, y la media de la cantidad de clorato del agua de salida es de 1,4 mg/L.

**FIGURA 3.** Contenido en cloratos en el agua desinfectada (mg/L).



Aunque no pueda ser tomado como valor guía, se supera el valor recomendado para aguas potables. Hay que tener en cuenta que estos resultados han sido obtenidos en verano que es la época más desfavorable para la formación de cloratos por las altas temperaturas y que el agua se almacena posteriormente en embalses, antes de su uso.

También se ha medido la concentración de cloratos y percloratos en otros puntos de muestreo. Los resultados se resumen en la **Tabla 4**.

La concentración de cloratos en los influentes a la entrada de las EDAR ha sido siempre inferior a 0,01 mg/L. Tampoco se ha detectado acumulación de cloratos en el lodo deshidratado (< 0,01 mg/kgMS). No se apreciaron contenidos cuantificables de percloratos en ninguna de las muestras analizadas.

Por tanto, las concentraciones de clorato se mantienen en valores muy bajos a lo largo del tratamiento secundario y aumentan tras la cloración, debido a la concentración de cloratos que contiene la disolución de hipoclorito, detectándose en estos casos la presencia de cloratos a la salida de las EDAR. Queda claro que los cloratos proceden del propio hipoclorito.

Teniendo en cuenta que el valor recomendado de cloratos en el

agua de consumo es < 0,7 mg/L, y que muchos países europeos solo admiten una concentración de cloratos en frutas y hortalizas < 0,01 mg/L y que estas aguas posteriormente serán utilizadas para riego en agricultura, es importante y necesario controlar la concentración de clorato e incluso evaluar si existe una translocación del ion clorato a la parte comestible del vegetal. Este aspecto está siendo objeto de un proyecto y algunas medidas puntuales de cloratos en material vegetal han estado por debajo de 0,01 mg/kg.

Por otra parte, se ha observado que la concentración de cloratos en los embalses destinados a riego agrícola es casi siempre < 0,01, con un valor puntual máximo de 0,09 mg/L (**Tabla 4**). Se desconoce la dinámi-

ca de los cloratos en los embalses a cielo abierto, pero parece claro que sufren una importante reducción en la que puede intervenir la actividad biológica [25].

También se han analizado cloratos en distintos cauces, habiéndose detectado una concentración de 9,7 mg/L en uno de ellos, en el que sus caudales provienen de retornos de riego, incluyendo rechazos de desalobradoras, de zonas con agricultura intensiva.

Con los datos obtenidos, se puede afirmar que durante la desinfección con hipoclorito del agua regenerada se adicionan cloratos al agua. Además, hay que tener en cuenta que a veces los agricultores también realizan una segunda cloración con hipoclorito para asegurar la ausencia de *E. coli*. También pueden existir otras fuentes de cloratos como los fertilizantes, principalmente los potásicos obtenidos de fuentes naturales, y los abonos orgánicos. Tampoco se pueden descartar fuentes naturales como el aire, los suelos y las aguas subterráneas.

Los tratamientos postcosecha y el procesado de los alimentos también puede ser una fuente de incorporación de cloratos por la desinfección del agua empleada en esos procesos [26].

Matriz	Nº	Máximo	Mínimo
Entrada EDAR (mg/L)	27	< 0,01	< 0,01
Lodo deshidratado (mg/kgMS)	18	< 0,01	< 0,01
Salida secundario (mg/L)	16	0,08	< 0,01
Salida cloración (mg/L)	19	2,20	< 0,01
Embalses de riego (mg/L)	13	0,09	< 0,01
Cauces (mg/L)	20	9,70	< 0,01



### 3.2. TRIHALOMETANOS

Los trihalometanos son subproductos halogenados que se forman durante la desinfección del agua al reaccionar el cloro con la materia orgánica y cuantitativamente son el grupo más importante de DBP, por lo que son indicadores adecuados de la mayoría de los subproductos de cloración. Se ha relacionado la exposición prolongada a THM con el riesgo de padecer cáncer.

La concentración máxima de THM en aguas depuradas no está regulada, pero es importante señalar que el cloroformo es una sustancia prioritaria y existe una norma de calidad ambiental (NCA) que establece la concentración media anual máxima en aguas superficiales en 2,5 µg/L [27] (Tabla 5).

Tampoco está regulada la concentración de THM en aguas regeneradas, pero para agua de abastecimiento el Real Decreto 140/2003 [24] fija una concentración máxima permitida de 100 µg/L (suma de cloroformo, bromodiclorometano, dibromoclorometano y bromoformo) y de 10 µg/L para tricloroeteno + tetracloroeteno.

La concentración final y tipos de subproductos dependen de la mate-

Nombre de la sustancia	Fórmula	NCA-MA (µ/L)
Cloroformo (triclorometano)	CHCl <sub>3</sub>	2,5
Bromodiclorometano	CHBrCl <sub>2</sub>	-
Dibromoclorometano	CHBr <sub>2</sub> Cl	-
Bromoformo	CHBr <sub>3</sub>	-

ria orgánica disuelta, sobre todo de las sustancias húmicas y los grupos fenólicos, que tienen un alto potencial de formación de THM. También influyen la concentración de bromuro, la temperatura, el pH y el tiempo de contacto [28]. Se han propuesto algunos modelos empíricos para la formación de los cuatro trihalometanos [5]:

$$\text{THM} = 0,0412[\text{TOC}]^{1,098} [\text{Cl}_2]^{0,152} [\text{Br}]^{0,068} [\text{Temp}]^{0,609} [\text{pH}]^{1,601} [\text{Time}]^{0,263}$$

THM4 (µg/L), TOC (mg/L), Cl<sub>2</sub> (mg/L); Br (µg/L), Temp (°C), Tiempo de contacto (horas)

Las aguas residuales a la entrada de la EDAR pueden contener trihalo-

metanos, en especial cloroformo en concentraciones incluso superiores a 2,5 µg/L que se forman cuando el cloro residual del agua potable y de otras cloraciones entra en contacto con la materia orgánica de las aguas residuales.

La Figura 4 muestra los resultados obtenidos en las dos EDAR a lo largo del tiempo de muestreo. A partir de los datos obtenidos se puede concluir que existe generación de trihalometanos en las aguas tratadas, siendo la especie predominante el cloroformo, por lo que se considera que éste es el principal subproducto de desinfección. El tricloroeteno y el tetracloroeteno, no han sido identificados en ninguna muestra de agua.

La presencia de pequeñas cantidades de bromuros en el agua provo-

FIGURA 4. Concentración de trihalometanos (µg/L).

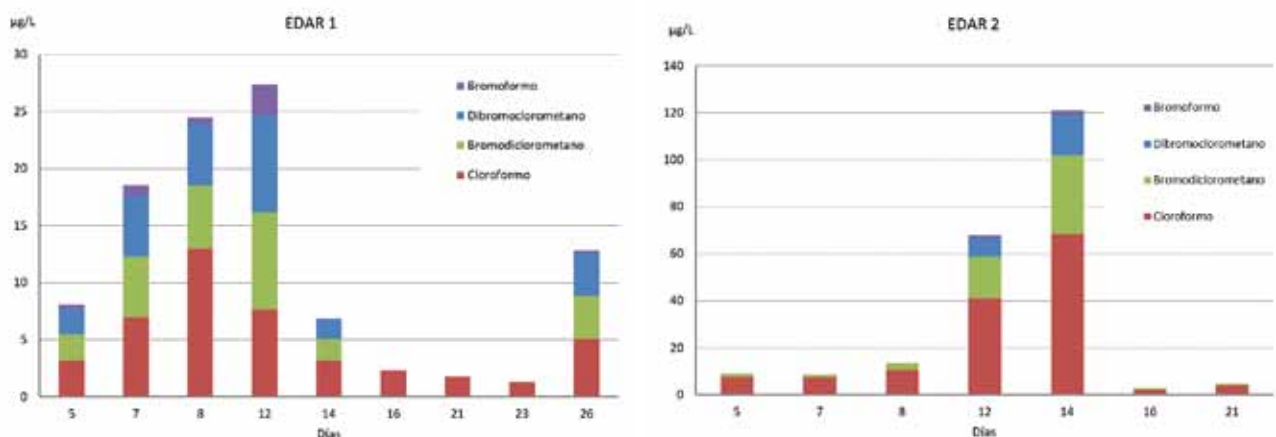


TABLA 6

## CONCENTRACIÓN DE CLOROFORMO EN DISTINTAS MATRICES.

Matriz	Nº	Máximo	Mínimo
Entrada EDAR (µg/L)	50	22,60	< 0,20
Lodo deshidratado (µg/kgMS)	10	< 25,00	< 25,00
Salida secundario (µg/L)	32	7,01	< 0,50
Salida cloración (µg/L)	32	68,48	1,58
Embalses de riego (µg/L)	20	7,44	< 0,50
Cauces (µg/L)	9	0,52	< 0,50

ca la generación de trihalometanos bromados. Se trata, en orden decreciente de frecuencia de aparición, del bromodiclorometano, el dibromoclorometano y el bromoformo, presentes en muchas de las aguas analizadas. Por lo tanto, el bromo reacciona con la materia orgánica presente en las aguas, conjuntamente con el cloro activo adicionado.

Al igual que en el caso de los cloratos, los trihalometanos muestran una presencia más elevada en la EDAR 2, consecuencia de la mayor cantidad de hipoclorito adicionado a las aguas para realizar la desinfección. No obstante, la cantidad de 100 µg/L para la suma de los cuatro trihalometanos, no se alcanza, salvo en casos puntuales.

También se ha analizado la presencia de THM en otras matrices, siendo en todos los casos el cloroformo el que se detecta en mayor concentración. En la **Tabla 6** se muestra un resumen de los resultados obtenidos para esta sustancia.

A diferencia de otros DBP, el cloroformo se encuentra en los influentes de las EDAR a concentraciones importantes, procedente del uso doméstico e industrial de la lejía. Además, no es totalmente eliminado mediante el tratamiento secundario. Dada su naturaleza química, no se acumula en los lodos.

Puntualmente, también se ha detectado cloroformo en los cauces naturales, aunque en este caso su concentración máxima queda muy por debajo del valor indicado en la NCA para las masas de agua.

El resto de los trihalometanos son minoritarios, no obstante, además de en la salida de cloración, se han detectado puntualmente a bajas concentraciones en la entrada de alguna EDAR y embalses de riego, pero no en cauces naturales.

Como ya se ha visto, la desinfección con hipoclorito de agua regenerada puede producir THM, especialmente cloroformo en concentraciones elevadas. Esta agua no se vierte a cauces, sino que es almacenada en los embalses y finalmente destinada al riego agrícola. Durante el almacenamiento del agua se observa una reducción de la concentración de cloroformo, debida a mecanismos físicos, químicos y biológicos. Además, esta agua es mezclada con aguas de otro origen antes de su aplicación a riego, con la consiguiente dilución.

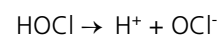
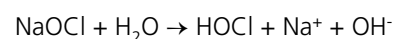
También se han analizado los ácidos haloacéticos (bromoacético, bromocloroacético, cloroacético, dibromoacético, dicloroacético y tricloroacético), que no han sido detectados en la salida de ninguna EDAR (< 10 µg/L), aunque en algún influente se ha encontrado ácido tricloroacéti-

co (12-16,4 µg/L) y ácido dicloroacético (14,4 µg/L). Estos resultados parecen indicar que estas sustancias, que están presentes en el ámbito doméstico, son eliminadas con el tratamiento de fangos activos y su formación en el proceso de desinfección del agua depurada es despreciable.

#### 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El cloro es un agente oxidante fuerte y reacciona con los compuestos reducidos presentes en el agua. Cuando se comienza a añadir cloro reacciona con hierro, manganeso, sulfuro y materia orgánica. A continuación, reacciona con el amonio para formar cloraminas. Si se continúa adicionando cloro, las cloraminas son oxidadas a tricloruro de nitrógeno, nitrógeno y óxido nitroso, aumentando el cloro libre cuando se alcanza el punto de ruptura o *breakpoint*.

El hipoclorito sódico reacciona con el agua mediante una hidrólisis y una ionización, generándose ácido hipocloroso e ion hipoclorito, que es lo que se llama cloro libre disponible:



Teniendo en cuenta las propiedades del cloro y las características del agua residual depurada, así como los resultados presentados, pueden identificarse varios factores claves que influyen en el proceso de cloración y en la formación de clorato en las soluciones de hipoclorito y THM [29]. Todo ello ha servido de base para realizar una serie de recomendaciones para aumentar la eficacia de la desinfección, minimizando la formación de subproductos de cloración. Estas medidas se han agrupado como se indica a continuación.



## 4.1. CARACTERÍSTICAS DEL AGUA DEPURADA

Las características del agua residual depurada influyen de manera muy importante en la desinfección, por lo que, en primer lugar, habrá que conseguir el mayor grado de depuración posible para que la dosis de desinfectante necesaria sea más reducida. Las características que más influyen en la desinfección son:

### 4.1.1. Sólidos en suspensión

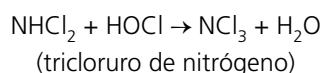
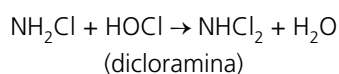
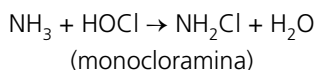
La concentración de sólidos, así como su tamaño y distribución, es uno de los factores que más influye en la desinfección, ya que los microorganismos pueden refugiarse en el interior de las partículas, quedando fuera del alcance del agente desinfectante, requiriéndose una mayor dosis, que aportará una mayor concentración de cloratos al agua y una mayor formación de THM. Para una óptima desinfección, casi siempre es necesario aplicar a las aguas residuales tratamientos terciarios de decantación y filtración antes de la cloración.

### 4.1.2. Materia orgánica

La materia orgánica (DBO, DQO, TOC) reacciona con el cloro aumentando su demanda y, por tanto, la cantidad de cloratos que se añaden al agua. Por otra parte, la materia orgánica es el principal precursor de los DBP, en especial de los THM, aunque la interferencia depende de su estructura química, siendo los compuestos húmicos los principales precursores. Por tanto, son importantes las medidas para reducir la materia orgánica mediante tratamientos terciarios, uso de carbón activo, ultrafiltración, etc. En cuanto a los compuestos precursores específicos, como fenoles, pueden provenir de vertidos industriales, por lo que una adecuada disciplina puede ser positiva.

### 4.1.3. Compuestos nitrogenados

Los nitratos no tienen prácticamente ningún efecto, mientras que los nitritos y los compuestos orgánicos nitrogenados, como los aminoácidos son oxidados por el cloro. El amonio se combina con el cloro para formar cloraminas (cloro combinado), la monocloramina tiene poder de desinfección, aunque reacciona lentamente y precisan de un tiempo de contacto muy alto para lograr la desinfección. No obstante, se puede plantear la cloraminación como sistema de desinfección, por lo que habrá que potenciar la presencia de monocloramina, trabajando con la mayor concentración de cloro combinado posible.



La cloración de efluentes bien nitrificados con bajas concentraciones de amonio ( $\text{NH}_3\text{-N} < 5 \text{ mg/L}$ ) produce grandes cantidades de trihalometanos, mientras que las concentraciones de amonio altas ( $\text{NH}_3\text{-N} > 5 \text{ mg/L}$ ) inhiben la formación de THM.

### 4.1.4. pH

El ácido hipocloroso tiene un poder de desinfección hasta 100 veces mayor que el ion hipoclorito y la distribución de estas dos sustancias depende del pH y la temperatura, por lo que el agua a clorar debe mantenerse por debajo de  $\text{pH} = 8$  para que el porcentaje de ácido hipocloroso sea elevado y conseguir mayor desinfección con una menor dosificación de hipoclorito.

### 4.1.5. Bromuros

La presencia de bromuro influye significativamente en la concentración y tipo de THM que se forman. La distribución de las especies de THM depende principalmente de la relación bromuro/cloro. Como en la mayoría de los casos se producen conjuntamente, se consideran como un grupo denominado trihalometanos totales (THMT). Este grupo está formado, como ya se ha comentado, por el cloroformo, el bromodiclorometano, el dibromoclorometano y el bromoformo.

## 4.2. CLORACIÓN

Aunque es posible calcular la demanda de cloro de las aguas residuales depuradas, su composición y caudal no son constantes, por lo que se debe disponer de sistemas de dosificación adecuados para mantener la consigna de desinfección en cada momento. Se debe medir el cloro residual después del tiempo de contacto, ajustando la dosis de forma manual o preferiblemente con sistemas automáticos que tengan en cuenta las variaciones entre el caudal diurno y el nocturno, variaciones horarias, descarga de bombeos, etc.

Una medida adecuada para controlar la cantidad de hipoclorito dosificada durante la cloración es utilizar el potencial redox o potencial de oxidación-reducción (ORP). Se trata de un valor eléctrico medido en voltios o milivoltios relacionado con los procesos de oxidación y reducción en el agua. La OMS adoptó en 1971 un valor 650 mV como adecuado para el agua potable, considerando que, si se mantiene dicho valor durante 30 minutos, el agua está adecuadamente desinfectada. De esta forma, la instalación de sistemas de dosificación de agentes oxidantes, controlados por una señal de proceso proporcional a la medida del potencial redox



del agua tratada, permitiría asegurar una correcta desinfección del agua mediante un sistema de bajo coste de instalación y mantenimiento.

La mezcla del agua con el desinfectante debe ser lo más homogénea posible y el hipoclorito debe ser dosificado acompañado de un régimen turbulento, conseguido con resaltos hidráulicos, o mezcladores dotados de bombas u otros elementos que faciliten la disolución del desinfectante en el agua.

El tiempo de contacto debe ser el adecuado, asegurando que el diseño de las instalaciones evite las zonas muertas y funcione con una velocidad del agua adecuada. En caso necesario se pueden habilitar varios puntos de inyección de hipoclorito o realizar una precloración a la salida de los decantadores secundarios.

La radiación ultravioleta del sol causa disociación del cloro y cataliza la reacción de los trihalometanos, por lo que se pueden tomar medidas para reducir la insolación, cubriendo la zona de los tratamientos.

#### 4.3. MANEJO DEL HIPOCLORITO

Las soluciones de hipoclorito contienen clorato y su concentración se va incrementando durante el almacenamiento en función del tiempo, temperatura y otros factores [30].

Se deben evitar tiempos de almacenamiento prolongados, y usar soluciones de hipoclorito frescas cuando sea posible. Con el tiempo, el hipoclorito se descompone naturalmente para producir oxígeno, clorato y perclorato, como se ha visto anteriormente. Los tiempos de almacenamiento más cortos minimizan la formación de estos contaminantes en la solución de hipoclorito. Además, una solución fresca contiene una concentración más alta de hipoclorito, reduciendo así la cantidad de solución requerida

para obtener el cloro residual y, por tanto, incorpora menos cantidad de clorato a las aguas.

Utilizar hipoclorito con baja concentración de metales. La presencia de determinados metales de transición (níquel, cobre, hierro, manganeso y cobalto) tienen un efecto catalítico en la descomposición del hipoclorito, por lo que se recomienda usar hipoclorito de buena calidad, con concentración total de metales inferior a 1 mg/L.

Controlar la concentración de bromo en el agua. El bromo es un constituyente natural del agua. El hipoclorito utilizado en la cloración puede provocar que el bromo se oxide a ácido hipobromoso, que al reaccionar con precursores orgánicos generará THM [31].

Diluir las soluciones de hipoclorito almacenadas. La descomposición de hipoclorito y la consecuente formación de clorato y perclorato dependen de la concentración de hipoclorito y la fuerza iónica. Una mayor fuerza iónica y concentración de hipoclorito conducen la reacción hacia una mayor producción de clorato y perclorato, al tiempo que aumentan la velocidad de descomposición del hipoclorito. Diluyendo la solución de hipoclorito en un factor de 2, la formación de perclorato disminuye en un factor de 7 debido al efecto combinado de la concentración y la fuerza iónica [30].

Almacenar la solución de hipoclorito a temperaturas más bajas. Las temperaturas elevadas aceleran la descomposición química y consecuente formación de clorato y perclorato. Por cada 5 °C reducidos en la temperatura de almacenamiento se reduce la formación de perclorato en un factor de 2 aproximadamente. Esto puede conducir a que haya diferencias estacionales en cuanto

a niveles no solo de clorato y perclorato, sino también de THM. Las concentraciones de trihalometanos también se ven favorecidas con la temperatura, y estudios revelan que éstas pueden aumentar más de 100% cuando se aumenta la temperatura de 5 °C a 30 °C [30, 32].

Controlar el pH de las soluciones de hipoclorito almacenadas a pH 11-13 incluso después de la dilución. El almacenamiento de soluciones de hipoclorito concentrado a valores de pH menor de 11 no es recomendable debido a la rápida descomposición de hipoclorito y la consiguiente formación de clorato. Cuando el pH es mayor de 13, la formación de perclorato aumenta debido al efecto de fuerza iónica. Por otro lado, se ha de tener en cuenta que la formación de THM se favorece a valores de pH elevados [30, 32].

Sustituir el uso del hipoclorito o producirlo *in situ*. Se puede utilizar hipoclorito cálcico, teniendo en cuenta que comenzarán a formarse cloratos una vez disuelto en agua, por lo que se deben utilizar disoluciones frescas. Existen tecnologías para la producción de hipoclorito *in situ* mediante la conversión electrolítica de salmueras [33]. Se debe considerar el uso de tecnologías de desinfección alternativas, como ozono o radiación ultravioleta, y más si se tiene en cuenta que el hipoclorito es escasamente efectivo en la eliminación de virus y *Clostridium*, que es un requerimiento de la nueva normativa europea.

Resulta posible la eliminación de los DBP después de su formación, aunque no es económicamente viable. No obstante, los THM son volátiles y su concentración se puede reducir mediante aireación.

El cloro residual tiene efectos tóxicos potenciales para la vida acuática [34], por lo que no debe clorarse si



el vertido se realiza a una masa de agua, o bien se debe realizar una dechloración previa al vertido.

## 5. AGRADECIMIENTOS

A los jefes de planta y demás personal de las EDAR por su continua y amable colaboración durante el desarrollo del presente estudio. A Manuel Abellán, Carlos Lardín y Pedro Simón, del Departamento de Explotación de Esamur, por la revisión y aportaciones a este trabajo.

### Bibliografía

- [1] Camacho, A.; et al. (2010). Guía para la Aplicación del R.D. 1620/2007 por el que se establece el Régimen Jurídico de la Reutilización de las Aguas Depuradas. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, Madrid.
- [2] Alcalde-Sanz, L.; Gawlik, B.M. (2017). Minimum quality requirements for water reuse in agricultural irrigation and aquifer recharge - Towards a water reuse regulatory instrument at EU level, EUR 28962 EN. Publications Office of the European Union, Luxembourg.
- [3] European Commission (2018). Proposal for a regulation of the European Parliament and of the Council on minimum requirements for water reuse. Brussels.
- [4] OMS (2006). Guías para la calidad del agua potable [recurso electrónico]: incluye el primer apéndice. Vol. 1: Recomendaciones. Tercera edición. Ginebra.
- [5] Westerhoff, P. (2006). Chemistry and treatment of disinfection byproducts in drinking water. *Southwest Hydrology*, págs. 20-33.
- [6] Krasner, S.; Westerhoff, P.; Chen, B.; Rittmann, B.; Amy, G. (2009). Occurrence of disinfection byproducts in United States wastewater treatment plant effluents. *Environmental Science & Technology*, núm. 43, págs. 8.320-8.325.
- [7] Dell'Erba, A.; Falsanisi, D.; Liberti, L.; Notarnicola, M.; Santoro, D. (2007). Disinfection by-products formation during wastewater disinfection with peracetic acid. *Desalination*, núm. 215, págs. 177-186.
- [8] Simón, P.; Lardín, C.; Torres, J. C.; Martín, M.; Castro, M.P. (2011). Comparación entre el ácido peracético y el hipoclorito sódico para desinfectar las aguas regeneradas para uso agrícola. *Tecnología del Agua*, núm. 329, págs. 28-35.
- [9] Abellán, M.; Lardín, C.; Morales, E.; Martínez, J.L.; Santos, J.M.; Ibáñez, M.; Hernández, F. (2013). Eliminación de contaminantes emergentes en aguas residuales mediante oxidación avanzada con ozono y ultrasonidos. *Tecnoaqua*, núm. 4, págs. 22-28.
- [10] Wert, E.C.; Rosario-Ortiz, F.L.; Drury, D.D.; Snyder, S.A. (2007). Formation of oxidation byproducts from ozonation of wastewater. *Water Research*, núm. 41, págs. 1.481-1.490.
- [11] Liberti, L.; Notarnicola, M.; Petruzzelli, D. (2003). Advanced treatment for municipal wastewater reuse in agriculture. UV disinfection: parasite removal and by-product formation. *Desalination*, núm.152(1-3), págs. 315-324.
- [12] McCann, B. (2012). Wastewater reuse brings life back to Spain's Segura river. *Water*, núm. 21, págs. 28-33.
- [13] Pérez, A.; Gil, E.; Gómez, J.M. (2014). Las aguas residuales regeneradas como recurso para los regadíos de la demarcación hidrográfica del Segura (España). *Boletín de la Asociación de Geógrafos Españoles*, núm. 64, págs. 151-175.
- [14] Ródenas, M.Á.; Albacete, M. (2014). The River Segura: reclaimed water, recovered river. *Journal of Water Reuse and Desalination*, núm. 4(1), págs. 50-57.
- [15] Navarro, T. (2018). Water reuse and desalination in Spain – challenges and opportunities. *Journal of Water Reuse and Desalination*, núm. 8(1), págs. 1-16.
- [16] Lardín, C.; Pacheco, S. (2010). Manual para la identificación y recuento de huevos de helmintos parásitos en las aguas residuales urbanas. Esamur, Murcia.
- [17] Maciá, A.; Sánchez, A.; Morales, E.; Pastor, L.; Simón, P.; Lardín, C. (2015). Estudio de la irradiancia de las lámparas UV a lo largo del tiempo. *Tecnoaqua*, núm. 20, págs. 64-72.
- [18] Simón, P.; Lardín, C.; Vergara, L.; Polo, P.M.; Pérez, P.; Rancaño, A. (2009). Efecto del pretratamiento con ultrasonidos sobre la desinfección de agua depurada. *Tecnología del Agua*, núm. 309, págs. 44-53.
- [19] Simón, P.; Lardín, C.; Pacheco, S. (2010). Recuento e identificación de huevos de helmintos en aguas residuales urbanas de la Región de Murcia. *Tecnología del Agua*, núm. 316, págs. 30-36.
- [20] Simón, P.; Lardín, C.; Domínguez, L.; Prats, D.; Vicente, J.A.; González, R.; Morales, J. (2015). Eliminación de contaminantes emergentes y contaminación fecal mediante fotocatalisis solar soportada en la EDAR de Beniél (Murcia). *Futureenviro*, abril, págs. 1-4.
- [21] Lopez-Galvez, F.; Allende, A.; Pedrero-Salcedo, F.; Alarcón, J.J.; Gil, M.I. (2014). Safety assessment of greenhouse hydroponic tomatoes irrigated with reclaimed and surface water. *International Journal of Food*

*Microbiology*, núm. 191, págs. 97-102.

[22] Lopez-Galvez, F.; Gil, M.I.; Pedrero-Salcedo, F.; Alarcón, J.J.; Allende, A. (2016). Monitoring generic *Escherichia coli* in reclaimed and surface water used in hydroponically cultivated greenhouse peppers and the influence of fertilizer solutions. *Food Control*, núm. 67, págs. 90-95.

[23] DOUE (2015). Recomendación (UE) 2015/682 de la Comisión, de 29 de abril de 2015, relativa al seguimiento de la presencia de perclorato en los alimentos.

[24] BOE (2003). Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.

[25] Coates, J.D.; Michalidou, U.; Bruce, R.A.; O'Connor, S.M.; Crespi, J.N.; Achenbach, L.A. (1999). Ubiquity and diversity of dissimilatory (per) chlorate-reducing bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, núm. 65(12), págs. 5.234-5.241.

[26] Gil, M.I.; Marín, A.; Andujar, S.; Allende, A. 2016. Should chlorate residues be of concern in fresh-cut salads?. *Food Control*, núm. 60, págs. 416-421.

[27] BOE (2015). Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental.

[28] Camargo, M.; Cruz, L.E. (1999). Sustancias húmicas en aguas para abastecimiento. *Revista Ingeniería e Investigación*, núm. 44, págs. 63-72.

[29] Crites, R.W.; Tchobanoglous, G. (2000). Sistemas de manejo de aguas residuales. McGraw-Hill, Santafé de Bogotá.

[30] Standford, B.D.; Pisarenko, A.N.; Snyder, A.A.; Gordon, G. (2011). Perchlorate, bromate, and chlorate in hypochlorite solutions: Guidelines for utilities. *American Water Works Association*, núm. 103(6), págs. 1-13.

[31] Sun, Y.X.; Wu, Q.Y.; Hu, H.Y.; Tian, J. (2009). Effect of bromide on the formation of disinfection by-products during wastewater chlorination. *Water Research*, núm. 43, págs. 2.391-2.398.

[32] Olmedo-Sánchez, M.T. (2008). Subproductos de la desinfección del agua por el empleo de compuestos de cloro. *Efectos sobre la salud. Higiene y Sanidad Ambiental*, núm. 8, págs. 335-342.

[33] Marcó, J. (2014). Generadores de cloro por electrólisis de salmuera con tecnología de célula de membrana. *Tecnoaqua*, núm. 5, págs. 108-114.

[34] Pignata, C.; Fea, E.; Rovere, R.; Degan, R.; Lorenzi, E.; de Ceglia, M.; Schilirò, T.; Gilli, G. (2012). Chlorination in a wastewater treatment plant: acute toxicity effects of the effluent and of the recipient water body. *Environmental Monitoring and Assessment*, núm. 184, págs. 2.091-2.103.

**likitech** **Franklin Electric**

## EQUIPOS DE PRESIÓN

**Equipos de presión a medida**  
**Con 2 o 3 electrobombas E-Tech:**  
 Verticales (EV)  
 Monobloc (EM)  
 Horizontales (EH)

**Opción de variador LKD**  
**integrado en electrobomba:**  
 LKD 4000L  
 LKD 4500L

[www.likitech.com](http://www.likitech.com)