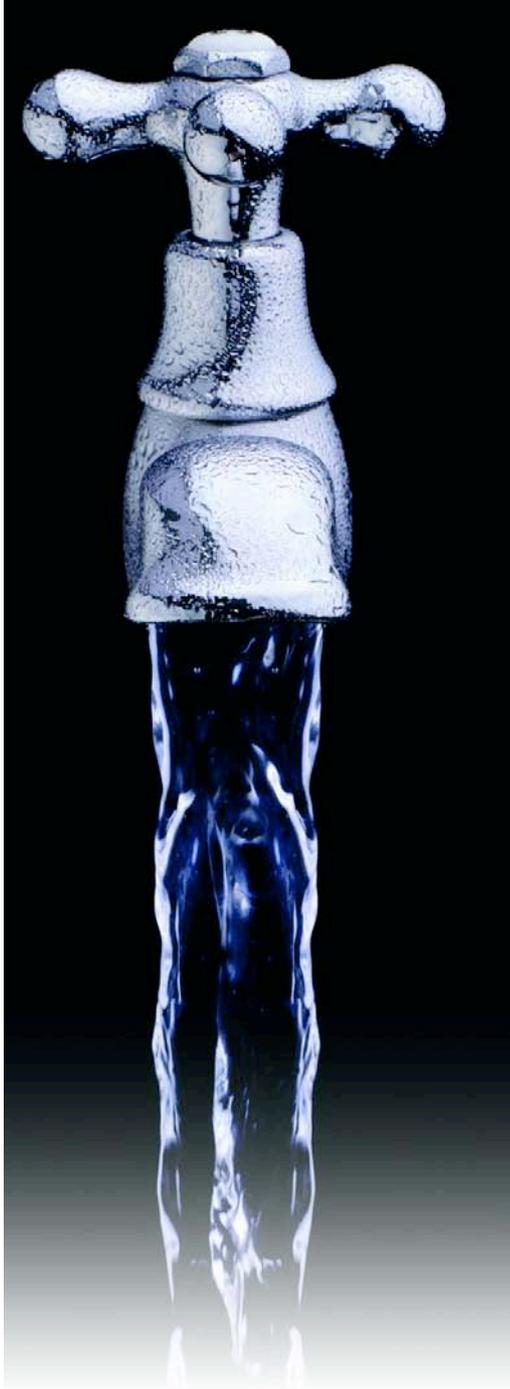




Tratamiento de Desinfección del Agua Potable

editorial
Canaleduca



Tratamiento de Desinfección del Agua Potable

Empleo de cloro, hipoclorito,
dióxido de cloro, cloraminas,
ozono y permanganato potásico.

Subproductos de la desinfección

Francisco Ramírez Quirós

Jefe de División en el Departamento
de Tratamiento del Agua. Canal de Isabel II

e d i t o r i a l
Canal e duca

Copyright de la edición: Canal de Isabel II

Coordinación de Diseño y Maquetación:
Subdirección de Comunicación y Relaciones Públicas

Imágenes: Miguel Ángel Gómez

Fotomecánica: Punto Verde S.A.

Impresión: Punto Verde S.A.

ISBN: 84-933694-3-8

Depósito legal: M-39304-2005

Índice

Introducción	8
Consideraciones en la selección del desinfectante	14
Evaluación y selección del desinfectante primario o principal ..	14
Selección del desinfectante residual o secundario	16
Cloración	20
Cloro, propiedades y características en su aplicación	20
Factores que influyen en la cloración	24
Reacciones del cloro en el agua	25
Demanda de cloro y break-point	28
Cloro residual en la red de distribución	30
Equipos e instalaciones de cloración.....	33
Efectos y primeros auxilios en las intoxicaciones con cloro	38
Absorción y neutralización del cloro en caso de fugas	39
Ficha de seguridad.....	45
Hipoclorito Sódico	48
Características, concentraciones y riqueza	48
Equipos dosificadores	51
Ficha de seguridad.....	52
Dióxido de cloro	54
Características y aplicación al agua potable	54
Generación de ClO ₂ “vía ácido clorhídrico”	59
Fichas de seguridad del clorito sódico	60

i

1

2

3

4

5

Cloraminas	66
Características y formación	66
Evolución de las cloraminas en el tiempo y con el pH	73
Poder oxidante y desinfectante de las cloraminas	75
Las cloraminas y la formación de trihalometanos en la red	77
Ventajas y desventajas en su empleo	78
Información toxicológica	81
Conclusión	81
Ficha de seguridad del amoníaco	83

6

Ozono	86
Características y aplicación a la desinfección del agua potable.....	86
Ozonizadores	89
Ventajas y desventajas de la ozonización	93
Ficha de seguridad.....	94

7

Permanganato potásico	98
Características y aplicación en el tratamiento del agua potable.....	98
Oxidación y eliminación del hierro y manganeso	100
Eliminación de olores y sabores.....	102
Reducción de trihalometanos y otros compuestos orgánicos	103
Demanda de permanganato de un agua	103
Ficha de seguridad.....	105

8

Subproductos de la desinfección	108
--	-----

9

Determinación del cloro, dióxido de cloro, clorito y cloramina en el agua potable	120
Método del DPD: Principio del método	120
Método del DPD: Reactivos utilizados.....	121
Determinación del cloro libre y combinado cuando no hay presencia de dióxido de cloro ni clorito.....	123
Determinación del cloro libre, cloraminas, dióxido de cloro y clorito	124
Observaciones	125

i

Introducción

INTRODUCCIÓN

Es ampliamente reconocido que el agua es uno de los principales medios por el que se transmiten microorganismos causantes de enfermedades y que la desinfección del agua, y más concretamente la cloración, ha sido uno de los más importantes logros en la protección de la salud pública. La filtración y la desinfección del agua potable con cloro han sido responsables de gran parte del 50% de aumento de la expectativa de vida que han experimentado los países desarrollados durante el siglo XX. A este respecto, la revista Life ha citado a la filtración y cloración del agua potable como “probablemente el más significativo progreso de salud pública del milenio”. La desinfección del agua se ha venido practicando desde hace siglos. Existen referencias históricas de que hace quinientos años antes de nuestra era, ya se recomendaba que el agua se hirviese.

En la actualidad se conocen bastante bien los procesos y fenómenos implicados en la desinfección del agua, que en definitiva se dirigen a la destrucción de organismos perjudiciales, es decir, los procesos de desinfección se han empleado con el fin de destruir o inactivar los organismos productores de enfermedades. La desinfección no implica necesariamente la destrucción completa de todos los organismos vivos, es decir, los procesos de desinfección del

agua no siempre acaban en el punto de esterilización (la esterilización se centra casi exclusivamente en la práctica médica).

En relación con la desinfección del agua, los organismos productores de enfermedades, incluyen las bacterias, una gran variedad de virus, protozoos intestinales y algunos otros microorganismos. Otros organismos que podemos considerar más bien molestos, desde el punto de vista estético, que causantes de enfermedades, son también afectados en los procesos de desinfección.

En lo que respecta a la desinfección, algunos de los organismos mencionados, incrementan su resistencia al desinfectante al encontrarse rodeados o incrustados en materiales en suspensión, algas, etc., y ser más inaccesibles a los desinfectantes químicos. Si en el agua existe presencia de materia orgánica y otras sustancias oxidables, quedará disminuida la cantidad de desinfectante disponible para realizar la desinfección.

En el cuadro 1 se muestran, como ejemplo, las dosis necesarias de varios de los oxidantes/desinfectantes más empleados en el tratamiento del agua, para oxidar el hierro y manganeso.

Cuadro 1. DOSIS DE OXIDANTE, GENERALMENTE EMPLEADO EN EL TRATAMIENTO DE AGUA, REQUERIDA PARA OXIDAR EL HIERRO Y MANGANESO

Oxidantes	Hierro (mg/mg Fe ⁺⁺)	Manganeso (mg/mg Mn ⁺⁺)
Cloro	0,62	1,27
Dióxido de Cloro	1,21	2,45
Ozono	0,43	0,88 (pH óptimo 8-8,5)
Permanganato Potásico	0,94	1,92

La hipótesis más aceptada sobre como destruye el cloro a los microorganismos, se centra en las alteraciones físicas, químicas y bioquímicas sobre la membrana o pared de las células y, por tanto, una vez destruida esta barrera protectora, terminan las funciones vitales de la célula, causando su muerte.

Los procesos de desinfección del agua que pueden emplearse, incluyen alguno de los siguientes tratamientos o una combinación de ellos:

- a) Tratamiento físico (por ejemplo por almacenamiento, aplicación de calor u otros agentes físicos).
- b) Radiación (radiación ultra violeta).
- c) Iones metálicos (por ejemplo cobre y plata).
- d) Álcalis y ácidos.
- e) Productos químicos tenso activos (por ejemplo los compuestos de amonio cuaternario).
- f) Los oxidantes (por ejemplo los halógenos como el cloro, el ozono, el permanganato, etc.)

g) Fotocatálisis heterogénea con TiO₂ como fotocatalizador (UV/TiO₂)

Son diversos los criterios que se tienen que considerar para valorar el desinfectante más adecuado, entre los que figuran:

- 1) Aptitud del desinfectante para destruir las diversas clases de organismos, en función de la temperatura y naturaleza del agua.
- 2) Capacidad del desinfectante para que, en las concentraciones empleadas para conseguir la desinfección, no comuniquen al agua características tóxicas o desagradables estéticamente.
- 3) Facilidad de aplicación técnica y económica.
- 4) Capacidad del desinfectante para permanecer en concentraciones residuales tales que eviten cualquier contaminación, como pudiera ocurrir en la red de distribución.
- 5) Adaptabilidad de técnicas de valoración prácticas, rápidas y exactas, que nos permitan conocer la concentración del desinfectante residual.

Casi todos los desinfectantes mencionados presentan alguna limitación que excluyen su aceptación en las operaciones de tratamiento en sistemas y abastecimientos públicos, por ahora y en general, el cloro es el producto más ampliamente utilizado en el proceso de desinfección del agua.

Todos los productos empleados en el tratamiento del agua, como oxidantes/desinfectantes, presentan ventajas y desventajas en su empleo, que de forma resumida se exponen en el cuadro 2:

Cuadro 2. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS DISTINTOS PRODUCTOS EMPLEADOS EN LA OXIDACIÓN/DESINFECCIÓN		
PRODUCTO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
CLORO	<ul style="list-style-type: none"> - Es el método más utilizado y conocido. - Oxida fácilmente al hierro, sulfuros y algo más limitado al manganeso. - Mejora generalmente la reducción del color, olor y sabor. - Es muy efectivo como biocida. - Proporciona un residual en el sistema de abastecimiento. - Mejora los procesos de coagulación y filtración. - Elimina el amonio, previa transformación en cloramina. 	<ul style="list-style-type: none"> - Forma subproductos halogenados, tanto con precursores procedentes del agua bruta como en la propia red. - En algunos casos. puede provocar problemas de olor y sabor, dependiendo fundamentalmente de la calidad del agua. - Requiere instalaciones para neutralizar las fugas de gas. - El cloro gas es peligroso y corrosivo. - En el caso de emplear uno de sus principales derivados como es el hipoclorito sódico, este se degrada en el tiempo y al estar sometido a la luz. - Es menos efectivo a pH alto
DIÓXIDO DE CLORO	<ul style="list-style-type: none"> - Oxida con facilidad al hierro, manganeso y sulfuros. - No genera subproductos halogenados (si está bien generado). - Es más efectivo que el cloro y las cloraminas para inactivación de virus, Cryptosporidium y Giardia. - Mejora los procesos de coagulación y filtración. - Elimina bien muchos de los olores y sabores procedentes de algas y compuestos fenólicos. - Su efectividad está poco influenciada por el pH. - Proporciona un residual en el sistema de abastecimiento. 	<ul style="list-style-type: none"> - Forma subproductos como cloritos y cloratos. - El gas es explosivo en una concentración del 10% en el aire. - La generación no apropiada, como exceso de cloro, puede formar subproductos halogenados. - No reacciona con el amoníaco, no eliminándolo por tanto del agua bruta. - Tiene que ser generado in situ.

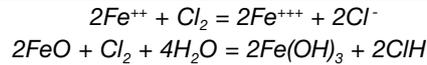
Cuadro 2 (cont.). VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS DISTINTOS PRODUCTOS EMPLEADOS EN LA OXIDACIÓN/DESINFECCIÓN

PRODUCTO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
CLORAMINAS	<ul style="list-style-type: none"> - No forman, como hace el cloro, subproductos clorados. - Son más estables como residual, especialmente la monocloramina, y de mayor duración en el tiempo que el cloro y el dióxido de cloro. - No reaccionan con la mayor parte de compuestos orgánicos que suelen causar olores y sabores. - Protegen la red en abastecimientos extensos contra recrecimientos bacterianos. - Son fáciles de preparar. 	<ul style="list-style-type: none"> - No oxidan al hierro, manganeso y sulfuros. - Tienen menor poder de desinfección que el cloro, dióxido de cloro u ozono. - El exceso de amoníaco puede originar en la red problemas de nitrificación. - Las monocloramina es menos efectiva como desinfectante a pH alto. - Tienen que ser, generalmente, generadas in situ. - Puede originar algunos subproductos como ácido dicloroacético y cloruro de cianogeno.
OZONO	<ul style="list-style-type: none"> - Oxida al hierro, manganeso y sulfuros. - Es más efectivo que el dióxido de cloro y cloraminas en la inactivación de virus, Cryptosporidium y Giardia. - Elimina y controla los problemas de olor, sabor y color. - No forma subproductos halogenados, a no ser que haya presencia de bromuros. - Requiere una concentración y tiempo de contacto menor para su labor de desinfección. - Su efectividad no está influida por el pH. 	<ul style="list-style-type: none"> - Puede producir subproductos, como bromatos, aldehídos y ácidos. - Requiere gran cantidad de energía en su generación, así como equipos más costosos. - Es muy corrosivo y tóxico. Puede formar óxido nítrico y ácido nítrico que causaran corrosiones en los equipos. - No proporciona residual en la red. - Desaparece con rapidez del agua, especialmente a altos pH y temperatura. - Tiene que ser generado in situ.
PERMANGANATO POTÁSICO	<ul style="list-style-type: none"> - Oxida y elimina a materias orgánicas precursoras de subproductos. - Oxida a sustancias que causan problemas de sabor y olor. - Es fácil de aplicar en cuanto a las instalaciones requeridas. - No forma los subproductos de los demás oxidantes. 	<ul style="list-style-type: none"> - Puede teñir el agua de un ligero color rosado si se dosifica en exceso. - Requiere largo tiempo de contacto. - Es tóxico e irritante de la piel. - No es un gran desinfectante.

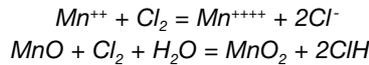
A continuación se indican las principales reacciones de oxidación del hierro y manganeso con los oxidantes (desinfectantes)

generalmente empleados en el tratamiento del agua.

CLORO

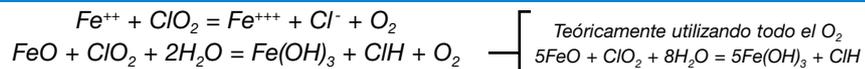


$$0,63 \text{ mg Cl}_2 / \text{mg Fe}^{++}$$



$$1,27 \text{ mg Cl}_2 / \text{mg Mn}^{++}$$

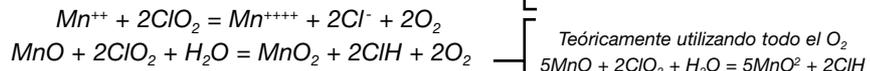
DIÓXIDO DE CLORO



$$1,21 \text{ mg ClO}_2 / \text{mg Fe}^{++}$$

Teóricamente utilizando todo el O₂
 $5\text{FeO} + \text{ClO}_2 + 8\text{H}_2\text{O} = 5\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{ClH}$

$$0,24 \text{ mg ClO}_2 / \text{mg Fe}^{++}$$

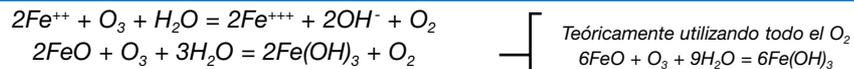


$$2,45 \text{ mg ClO}_2 / \text{mg Mn}^{++}$$

Teóricamente utilizando todo el O₂
 $5\text{MnO} + 2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 5\text{MnO}_2 + 2\text{ClH}$

$$0,48 \text{ mg ClO}_2 / \text{mg Mn}^{++}$$

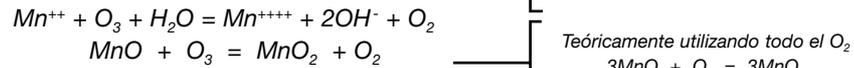
OZONO



$$0,44 \text{ mg O}_3 / \text{mg Fe}^{++}$$

Teóricamente utilizando todo el O₂
 $6\text{FeO} + \text{O}_3 + 9\text{H}_2\text{O} = 6\text{Fe}(\text{OH})_3$

$$0,14 \text{ mg O}_3 / \text{mg Fe}^{++}$$

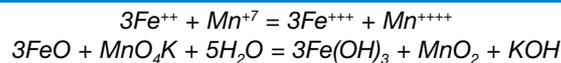


$$0,88 \text{ mg O}_3 / \text{mg Mn}^{++}$$

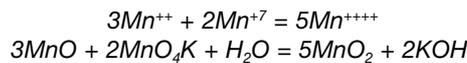
Teóricamente utilizando todo el O₂
 $3\text{MnO} + \text{O}_3 = 3\text{MnO}_2$

$$0,28 \text{ mg O}_3 / \text{mg Mn}^{++}$$

PERMANGANATO



$$0,94 \text{ mg MnO}_4\text{K} / \text{mg Fe}^{++}$$



$$1,92 \text{ mg MnO}_4\text{K} / \text{mg Mn}^{++}$$

1

Consideraciones en la selección del desinfectante

Evaluación y selección
del desinfectante
primario o principal

Selección del
desinfectante residual
o secundario

1

CONSIDERACIONES EN LA SELECCIÓN DEL DESINFECTANTE

La selección de un desinfectante y los pasos a seguir antes de su elección, dependen de una serie de condiciones propias de cada sistema de abastecimiento, pero siempre habrá que buscar o tender hacia tres finalidades:

- 1) Proporcionar agua libre de patógenos.
- 2) Evitar la producción de subproductos de la desinfección.
- 3) Mantener una calidad bacteriológica en la red de abastecimiento, evitando los recrecimientos bacterianos.

Los pasos a seguir en la selección de un desinfectante deben considerar tanto la evaluación y selección del desinfectante primario o principal como la del desinfectante secundario.

Evaluación y selección del desinfectante primario o principal

Desinfectante primario o principal es el primer desinfectante que se emplea en un sistema de tratamiento con el objetivo principal de conseguir el necesario C.t

(concentración y tiempo) que permita la desinfección microbiológica.

El proceso de decisión empleado para determinar si el desinfectante consigue la inactivación microbiológica y no sobrepasa los límites establecidos de subproductos se representa en el diagrama 1, donde se reflejan los límites microbiológicos y de subproductos a conseguir o incluso mejorar estos límites. También se indican las posibles modificaciones a introducir en el proceso (cambio del punto de aplicación, aumento de la dosis o/y tiempo de contacto, cambio del pH, mejoras en la coagulación y filtración, etc.) e incluso aplicar un nuevo desinfectante si no se consiguen las metas deseadas, tanto microbiológicas como de formación de subproductos.

En la selección del desinfectante es fundamental conocer la concentración del carbono orgánico total (COT), ya que una alta concentración de COT inducirá a un alto potencial en la formación de subproductos y en este caso habrá que seleccionar un desinfectante que no origine subproductos o al menos lo haga en baja cantidad. Por otra parte, es importante

conocer también la concentración de bromuros, para descartar en el caso de altas concentraciones de estos, el empleo de fuertes oxidantes, como el ozono, que ori-

ginarían bromatos como subproducto.

A continuación se muestra el diagrama de flujo:

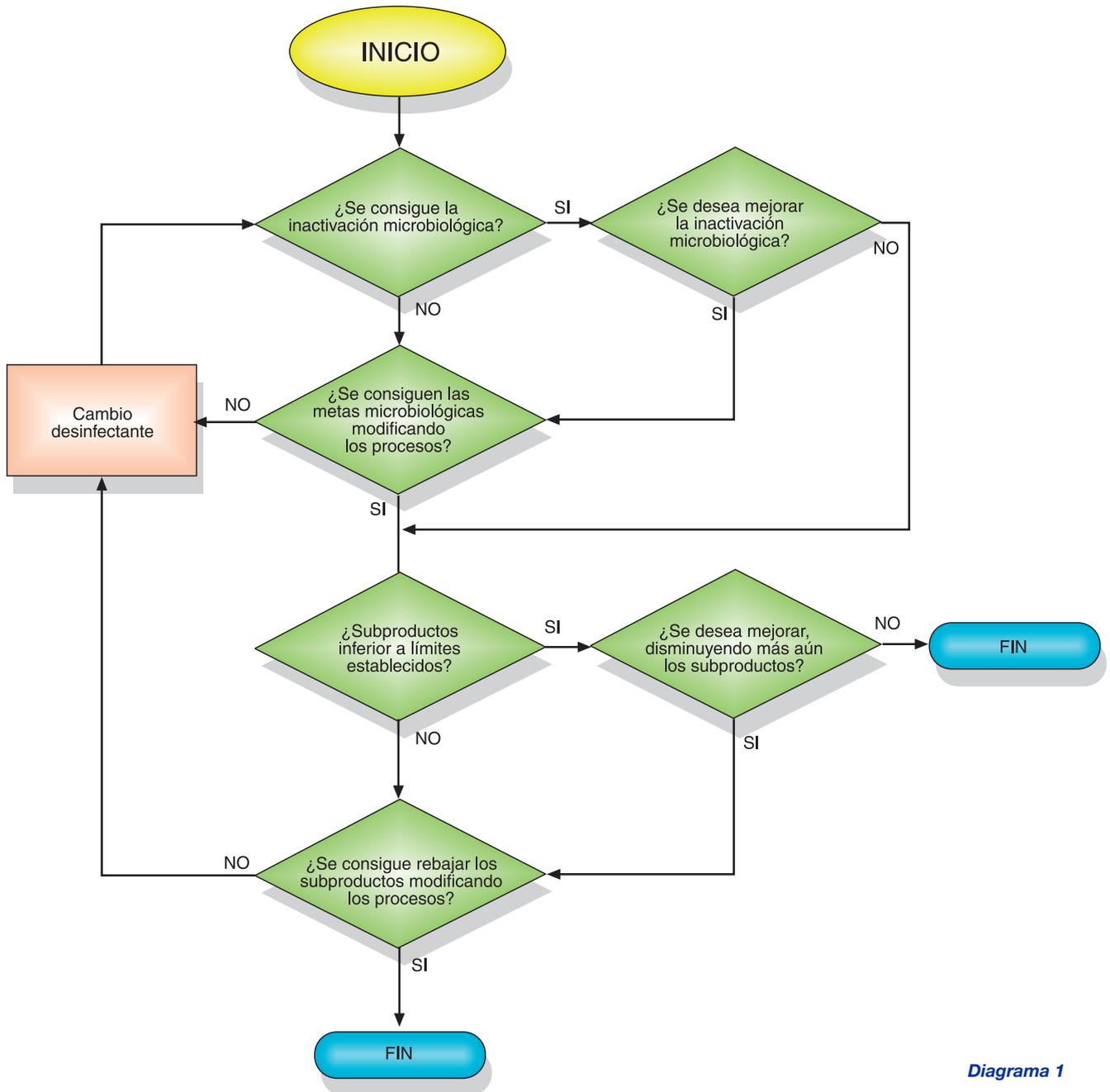


Diagrama 1



Selección del desinfectante residual o secundario

Desinfectante secundario es el desinfectante que se emplea en algunos sistemas de tratamiento y abastecimiento con el objetivo principal de mantener un desinfectante residual a lo largo del sistema de distribución, el empleo de uno u otro desinfectante secundario depende del desinfectante primario utilizado.

En la selección del desinfectante secundario hay que considerar tres parámetros, que pueden estar realmente o potencialmente presentes en el agua que sale de la planta:

1) Concentración de carbono orgánico asimilable (COA): Generalmente se produce cuando el contenido de carbono orgánico total del agua es elevado y ésta

ha sido tratada con un fuerte oxidante empleado como desinfectante principal, como puede ser el caso del ozono. En estos casos, es aconsejable la filtración biológica del agua o filtración con carbono activo en grano antes de salir de la planta de tratamiento.

2) Formación potencial de subproductos de la desinfección: Son los subproductos que se pueden formar en la red de distribución si se emplea cloro.

3) Tiempo de retención en el sistema de distribución: En los sistemas de distribución extensos pueden ser necesarias estaciones suplementarias de desinfección para mantener una concentración deseada del desinfectante residual a menos que se utilicen desinfectantes suficientemente estables como las cloraminas.

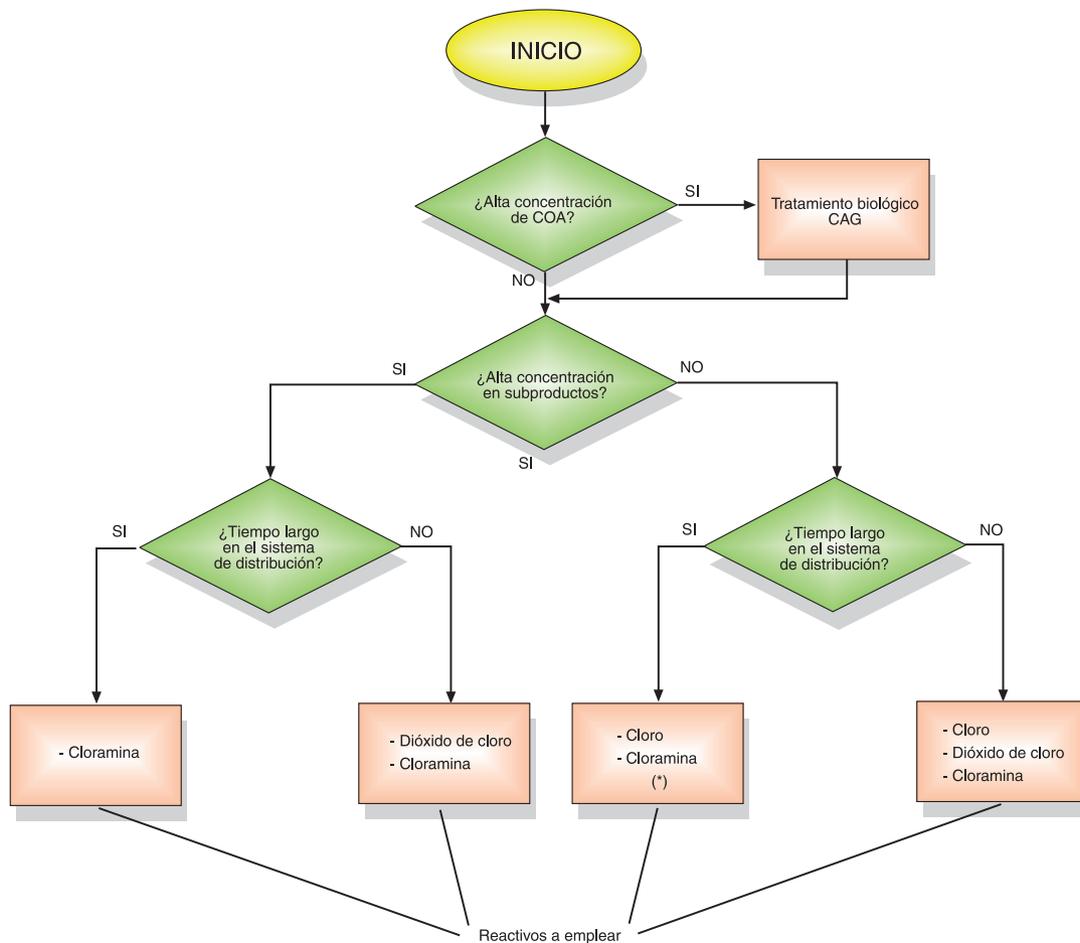
El diagrama de flujo correspondiente se muestra abajo (diagrama 2).

Aceptando el mantenimiento de un desinfectante residual, se debe minimizar este residual y los subproductos formados para lo cual es necesario y fundamental:

1) Tratar el agua para reducir la materia orgánica natural (MON) que sirve como precursor de los subproductos de la desinfección.

2) Tratar el agua para mejorar la estabilidad del desinfectante residual, ya que cuanto más estabilidad del residual, menos desinfectante será necesario.

3) Hacer una cuidadosa elección del oxidante/desinfectante, siguiendo los criterios de máxima estabilidad, máximo control del biofilm, mínima toxicidad directa y mínima formación de subproductos.



(*) Si el tiempo de retención es muy largo, el empleo de dióxido de cloro no es aconsejable por requerir una dosis demasiado elevada, posiblemente superior a su límite de empleo.

Diagrama 2

Cuadro 3. COMPARATIVA DE LAS TRES PRINCIPALES ALTERNATIVAS PARA EL MANTENIMIENTO DE UN RESIDUAL

Oxidante	Estabilidad residual	Límite del residual mg/l (USEPA)	Control biofilm	Subproductos
Cloro libre	Muy buena	4	Buena	Mala
Dióxido e cloro	Buena	0,8	Buena	Buena
Cloraminas	Excelente	4	Muy buena	Muy buena

En el cuadro 3 se comparan las tres principales alternativas para el mantenimiento de un residual desde las perspectivas o criterios antes señalados; 1) Estabilidad del residual, 2) Toxicidad del residual (según límites de la USEPA), 3) Control del Biofilm y 4) Formación de subproductos.

De las tres sustancias indicadas, el cloro libre es el más utilizado pero su mal comportamiento en cuanto a la formación de subproductos limitará su empleo en el futuro a aguas con muy pocos precursores.

Las cloraminas y concretamente la monocloramina es una importante alternativa, siendo su principal desventaja el hecho de estar sujeta a una nitrificación en el sistema de distribución, por diferentes factores como alta temperatura, puntos muertos o retenciones excesivas donde el residual desaparece y el biofilm se elimina con dificultad y exceso de amoníaco. Hay que tener presente que las cloraminas no suelen emplearse en la desinfección primaria. Son más empleadas en Estados Unidos que en Europa, donde se emplea más el dióxido de cloro que, por su parte, presenta problemas debidos a su propia toxicidad y a la formación de clorito y clorato que se producen como sustancias oxidadas.

Aunque puede concluirse que no hay un desinfectante perfecto, el más adecuado y la cantidad a aplicar dependerá de las condiciones y circunstancias locales que al fin nos lleve a disponer de un agua con el más bajo olor y sabor al desinfectante y subproductos derivados de él, a la vez que se consiga la mayor efectividad de desinfección.

Dado el menor poder oxidante y de desinfección del cloro residual combinado, se suele emplear éste para una desinfección secundaria, después de aplicar la técnica de la cloración libre dentro del proceso de tratamiento hasta la etapa de filtración y a continuación, tras la filtración, se aplica amoníaco y más cloro, si es necesario, para lograr la concentración de cloro combinado (cloramina) deseada. Es decir, que después de destruir las cloraminas que pudieran haberse formado con el amoníaco o sustancias orgánicas nitrogenadas presentes en el agua bruta y satisfacer la demanda de cloro de este agua, quede aún cloro libre residual (cloración con cloro sobrante) que será transformado en cloro combinado al incorporar amoníaco.

2

Cloración

Cloro, propiedades
y características en
su aplicación

Factores que
influyen en la cloración

Reacciones del cloro
en el agua

Demanda de cloro
y break-point

Cloro residual en
la red de distribución

Equipos e instalaciones
de cloración

Efectos y primeros
auxilios en las
intoxicaciones con cloro

Absorción y
neutralización del cloro
en caso de fugas

Ficha de seguridad

CLORACIÓN

Cloro, propiedades y características en su aplicación como desinfectante

Es ampliamente conocido el hecho de que las grandes epidemias de la humanidad han venido por la vía de la contaminación del agua. Aunque en la actualidad han sido prácticamente dominados estos problemas, no quiere decir que hayan desaparecido los peligros que las diferentes contaminaciones del agua pueden originar. Es este el principal motivo que impulsa a aplicar continuamente los procesos técnicos más actuales y el empleo de nuevos productos para conseguir, mediante el tratamiento adecuado, un agua de calidad sanitaria óptima, teniendo en cuenta que

el agua, en sus diferentes fuentes de captación, está cada vez más deteriorada.

En el proceso de oxidación de las diferentes sustancias presentes en el agua y su desinfección, el producto más ampliamente utilizado es el cloro (en los pequeños abastecimientos se suelen emplear derivados del cloro). Si bien en algunas aguas no llega a lograrse el objetivo deseado, dada la presencia de diversas sustancias, con las que el cloro no es tan efectivo, o bien a que precisamente el cloro conduce, en su reacción con otras sustancias orgánicas, a la formación de compuestos orgánicos clorados muy cuestionados por su potencial perjuicio para la salud (por ejemplo los



trihalometanos). Estas circunstancias han llevado a la utilización de otros productos, que si bien no le sustituyen completamente, sí lo complementan, entre los que destacan principalmente el dióxido de cloro y el ozono.

Es importante y necesario conocer las características físico-químicas del cloro, para su eficaz y seguro manejo.

El «cloro seco» (entendiendo por tal el que contiene menos de 100 mg de agua por metro cúbico) es relativamente estable. A temperatura inferior a 100°C no ataca al cobre, hierro, plomo, níquel, platino, plata, acero y tántalo. Tampoco reacciona con algunas aleaciones de cobre y hierro, como «Hastelloy», «Monel» y numerosos tipos de aceros inoxidable.

El «cloro húmedo», por el contrario, es muy reactivo. Prácticamente ataca a todos los metales usuales. No así al oro, platino, plata y titanio. A temperaturas inferiores a 149°C el tántalo es inerte al cloro, bien sea seco o húmedo. Lo resisten bien algunas aleaciones de ferrosilicio.

Normalmente, el cloro tiene agua disuelta (no libre) hasta un máximo de 100 ppm a temperaturas mayores a 6°C. Por debajo de 5°C, el contenido de agua disuelta pasa a agua libre (hidratación del Cloro).

A esta temperatura, por reacción del cloro con el agua libre, comienza un proceso de corrosión interna del envase.

El cloro en los contenedores está licuado debido a la presión, por tanto un indicador de presión (manómetro) no es un buen

indicador del contenido en cloro de un recipiente. El contenido en cloro sólo se puede determinar por pesada.

La aplicación del cloro, directamente como tal, data de 1912 en EE.UU. En 1913, Wallace y Tiernan introducen unos equipos que permiten medir el cloro gas y formar una solución concentrada que es la que se aplica al agua a tratar. Desde entonces, la técnica de la cloración se ha ido perfeccionando y ampliando su adopción como práctica habitual en la desinfección

Cuadro 4. Propiedades del cloro

Número atómico

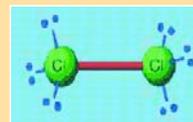
17

Cl

Cloro
35,453

[Ne] 3s² 3p⁵

Configuración
electrónica



Símbolo atómico

Nombre del elemento

Peso atómico

Color: Amarillo verdoso.

Olor: Sofocante.

Peso atómico: 35,457.

Peso molecular: 70,914.

Número atómico: 17.

Densidad del gas respecto del aire: 2,49.

Un litro de cloro gas (0°C, 1 atm) pesa: 3,214 g.

Un kg de cloro gas (0°C, 1 atm) ocupa: 311 l.

Un volumen de cloro líquido al vaporizarse origina: 457,6 volúmenes de gas.

Temperatura de ebullición (1 atm): - 34,1°C.

Temperatura de congelación (1 atm): - 101,0°C.

Viscosidad del gas a 20°C: 0,013 centipoises.

Viscosidad del líquido a 20°C: 0,34 centipoises.

Calor específico:

Gas (a 1 atm, 0°C-100°C):

Cp: 0,124 kcal/kg.°C.

Cv: 0,092 kcal/kg.°C.

Líquido (0°C-24°C) 0,226 kcal/kg.°C.

del agua. La desinfección es una de las principales fases del proceso de tratamiento del agua. Empleando el cloro en este proceso se contemplan dos etapas: precloración, realizada antes de la fase de coagulación-floculación, y poscloración o desinfección final, que suele ser la última etapa del tratamiento.

Aún cuando el principal objetivo de la cloración comenzó siendo, y aún lo es, la des-

trucción de gérmenes, dado su gran poder bactericida, no debe olvidarse que su elevado poder oxidante origina otros efectos también muy importantes, como pueden ser la contribución a la eliminación del hierro y manganeso, eliminación de sulfhídrico, sulfuros y otras sustancias reductoras, reducción de sabores existentes antes de la cloración o bien producidos por los compuestos de adición formados por el cloro, impedir el crecimiento de algas y otros mi-

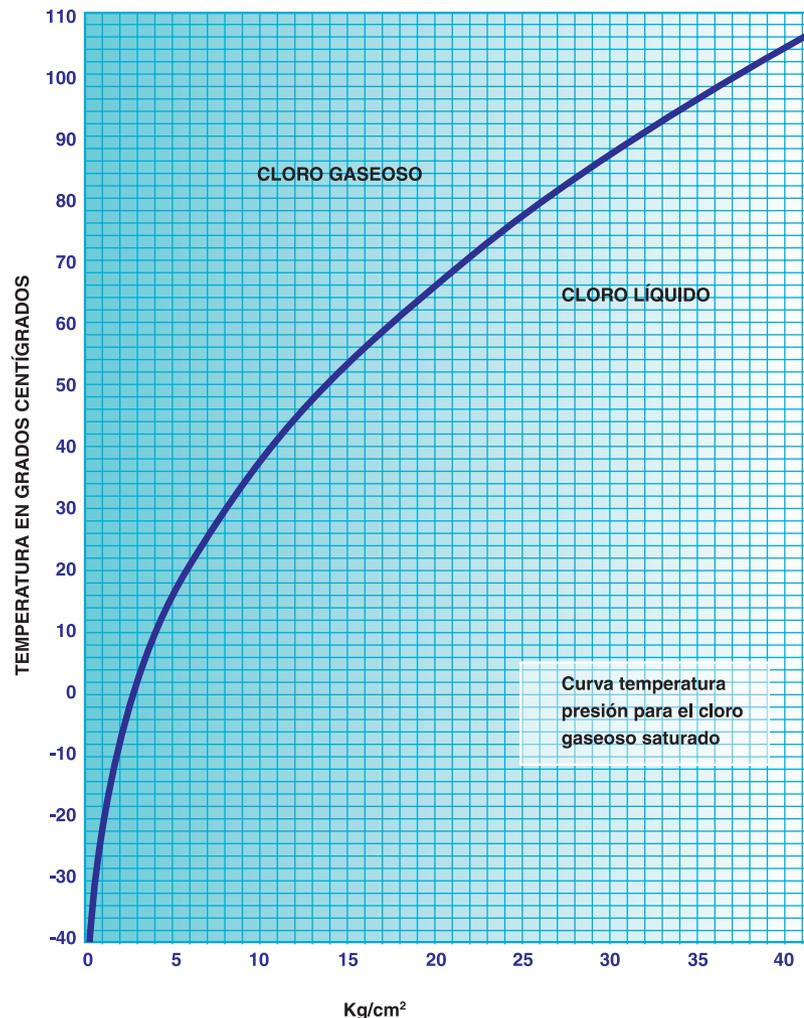


Gráfico 1.
Curva
temperatura-presión
para el cloro
saturado

croorganismos que interfieren en el proceso de coagulación-floculación y filtración, mantener los lechos filtrantes libres de posibles crecimientos de bacterias anaerobias, reducción del color orgánico, etc.

La desinfección del agua y más concretamente la cloración, está siendo objeto de polémica en los últimos años, como consecuencia, principalmente, de los subproductos de la desinfección, llegando a cuestionarse la necesidad de la propia desinfección en muchos casos. Las reglamentaciones de los países difieren bastante a este respecto, algunos incluso no requieren de forma expresa el empleo de desinfectantes en el tratamiento del agua, si bien es cierto que las calidades de las aguas en origen son muy distintas y más aún entre los diferentes países.

La reciente Directiva Europea relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano, no requiere de una forma directa el empleo de desinfectante, ni el mantenimiento de éste en la red de abastecimiento. La Directiva fija unas características microbiológicas mínimas que los distintos países miembros deberán mantener, siendo por tanto éstos los que decidirán el empleo o no de desinfectante para cumplir con los valores paramétricos exigibles.

Muchos países, dentro y fuera de la UE, debido a las características de sus aguas, generalmente superficiales, acuden a la desinfección, principalmente con cloro y mantienen una determinada concentración de residual en sus redes de distribución.

Esta desinfección puede traer consigo la generación de sustancias perjudiciales para la salud de los consumidores, conocidas como subproductos de la desinfección, con valores máximos fijados en la propia Directiva, y que han sido a veces el motivo para no emplear desinfectante o al menos replantearse su empleo. En cualquier caso, como la misma Organización Mundial de la Salud indica, no se debe comprometer o dejar en segundo término, una correcta desinfección, ante los efectos a largo plazo que originarían los subproductos de la desinfección.

Como quiera que en las redes de los sistemas de distribución es necesario, y a veces obligatorio en algunos países, el mantenimiento de un desinfectante residual, se expondrá y analizará posteriormente el empleo de las cloraminas como desinfectante secundario (postdesinfección), para mantener durante más tiempo una determinada concentración de cloro residual combinado en el sistema de abastecimiento y, dado que las cloraminas penetran más en el biofilm interno de la red, a la vez inactivar los microorganismos e inhibir su crecimiento.

Por otra parte, el empleo de las cloraminas generan menos subproductos de desinfección y presentan menos tendencia que el cloro a provocar olores y sabores en el agua tratada, sin olvidar algunos problemas ligados al empleo de las cloraminas, especialmente los fenómenos de nitrificación.

Factores que influyen en la cloración

Entre los principales factores que influyen en el proceso de desinfección y tratamiento del agua con cloro, figuran los siguientes:

- *Naturaleza, concentración y distribución de los organismos que se van a destruir, y de los productos resultantes de su reacción con el agua, así como de las sustancias disueltas o en suspensión presentes en el agua.*
- *Tipo y concentración del desinfectante empleado.*
- *Naturaleza y temperatura del agua objeto del tratamiento.*
- *Tiempo de contacto entre el cloro y el agua.*
- *pH del agua.*
- *Mezcla y dispersión a través de toda la masa de agua.*

Respecto a los anteriores factores, podemos decir, en lo que respecta a los organismos presentes en el agua, que estos pueden ser muy diversos y con unos requerimientos de cloro para su eliminación muy diferentes.

Para que la cloración resulte eficaz es necesaria una distribución homogénea del cloro en el agua y que la dosis sea adecuada, para obtener un agua tratada inocua. A partir de 0,1 a 0,2 ppm. de cloro libre residual en el agua, ya se percibe sabor, percibiéndose antes cuanto mayor sea la dureza y temperatura del agua.

Puede procederse a la dechloración o eliminación del cloro en el agua, mediante el empleo de sustancias reductoras, tales como el anhídrido sulfuroso, el hiposulfito sódico, etc... Utilizando cantidades apropiadas de estos productos se puede eliminar la cantidad de cloro deseada. También se puede eliminar el cloro filtrando el agua a través de carbón activo.

Entre las múltiples sustancias que pueden contener las aguas naturales, algunas influyen en gran medida en la eficacia de la cloración. Por ejemplo, en presencia de sustancias orgánicas, la acción desinfectante del cloro es menor. El amoníaco y otros compuestos orgánicos nitrogenados consumen cloro. El hierro y el manganeso reaccionan con el cloro aumentando la demanda de éste y, una vez oxidados, contribuyen a aumentar la turbiedad del agua.

Las bacterias y virus pueden quedar protegidos de la acción del cloro por los sólidos suspendidos en el agua; de aquí que la eficacia de la cloración se vea aumentada mediante la subsiguiente filtración y una posterior desinfección.

Respecto a la temperatura, la eficacia de cloración aumenta al aumentar aquélla, naturalmente siempre que las demás condiciones permanezcan invariables. A pesar de esto, ocurre que como en el agua a baja temperatura el cloro permanece más tiempo, puede llegar a compensarse la mayor lentitud de la desinfección con la mayor duración del cloro en el agua.

El tiempo de contacto es otro factor importante a tener en cuenta, ya que durante

este tiempo tienen lugar las reacciones entre el cloro y el agua y las sustancias en ella presentes. El tiempo de contacto mínimo suficiente para una cloración eficaz es, a su vez, función de la temperatura, pH, concentración y naturaleza de los organismos y sustancias presentes en el agua, así como de la concentración y estado en que se halle el cloro. Como mínimo, el tiempo de contacto debe de ser de diez a quince minutos.

Para que la acción de un desinfectante sea eficaz, hay que mantener una determinada concentración del desinfectante durante un período de tiempo, es decir, la expresión $C.t$, representaría la concentración del desinfectante final en mg/l (C) durante el tiempo mínimo de exposición en minutos (t). La expresión que nos muestra el efecto de la concentración del desinfectante sobre la velocidad de destrucción de bacterias, se expresa más correctamente por $C^n.t = \text{Constante}$.

El exponente n para el cloro varía entre 0.5 y 1.5, dependiendo de la temperatura y del pH.

El pH juega un papel de suma importancia y nos detendremos en él cuando tratemos de las reacciones del cloro en el agua.

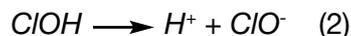
El tiempo de contacto para lograr un determinado grado de desinfección disminuye al aumentar la concentración y también al disminuir el pH.

Reacciones del cloro en el agua

Las reacciones que tienen lugar entre el cloro y el agua, aunque en principio parecen muy simples, no siempre lo son, ya que el agua objeto de la cloración no sólo es H_2O , sino que en ella hay diversas sales y materias orgánicas en solución y suspensión. Considerando sólo las reacciones de equilibrio que tienen lugar al reaccionar el cloro con el agua, que son reacciones de hidrólisis, se originan ácidos hipocloroso y clorhídrico:



El ácido clorhídrico es neutralizado por la alcalinidad del agua y el ácido hipocloroso se ioniza, descomponiéndose en iones hidrógeno e iones hipoclorito:



La constante de ionización del anterior equilibrio es:

$$[H^+] \cdot [ClO^-] / [ClOH] = K_i \quad (3)$$

La constante de ionización K_1 varía con la temperatura como se indica en el cuadro 5.

La constante de hidrólisis de la reacción (1) es de tal orden que no existe en el agua una concentración apreciable de Cl_2 a no ser que la concentración de H^+ sea elevada, es decir, que el pH del agua sea bajo, menor de 3, y haya una concentración total de cloruros mayor de 1.000 mg/l.

A las temperaturas ordinarias del agua, la hidrólisis del cloro es prácticamente

completa en algunos segundos y la ionización del ácido hipocloroso es una reacción reversible instantánea. El sentido de esta reacción, es fácil ver que se encuentra dirigido por la concentración de iones hidrógeno, es decir por el pH. Por tanto, se puede decir que según sea el pH del agua, se obtendrán unos porcentajes diversos de ClOH y ClO⁻, porcentajes que pueden calcularse mediante la ecuación (3) y el cuadro 5 en la que figuran los valores de Ki partiendo de la relación:

$$\frac{[ClOH]}{[ClOH] + [ClO^-]} = \frac{1}{1 + \frac{[ClO^-]}{[ClOH]}} \quad (4)$$

Y deduciendo de la ecuación 3 que:

$$\frac{[ClO^-]}{[ClOH]} = \frac{K_i}{[H^+]}$$

sustituyendo en (4), resulta:

$$\frac{[ClOH]}{[ClOH] + [ClO^-]} = \frac{1}{1 + \frac{K_i}{[H^+]}} \quad (5)$$

Por ejemplo, a 20°C y pH = 7, el porcentaje de ClOH será según (5):

$$\frac{1}{1 + \frac{2,5 \cdot 10^{-8}}{10^{-7}}}$$

; de donde ClOH = 80%

En el gráfico 2 se muestran los porcentajes de distribución de ClOH y ClO⁻, o sus fracciones expresadas en cloro libre, a varios pH, calculados como en el ejemplo anterior. Entre pH 6 y pH 9.5, hay equilibrio entre el ácido hipocloroso sin disociar y disociado. Para pH mayor de 9.5, está prácticamente todo el ácido hipocloroso disociado en ión hipoclorito.

El ácido hipocloroso tiene mayor poder oxidante y bactericida que el ión hipoclorito, razón esta que es muy importante tener en cuenta, ya que, como hemos visto, la proporción de ácido hipocloroso e ión hipoclorito es función del pH, debiendo operarse, a ser posible, al pH más idóneo para lograr una más eficiente desinfección.

La eliminación de bacterias y otros microorganismos, disminuye por tanto al aumentar el pH, así por ejemplo, en el rango de pH 7 a 8, la velocidad de destrucción disminuye unas 5 veces al pasar de pH 7 a pH 8, por lo que para mantener el mismo ritmo de destrucción de bacterias, la concentración

Cuadro 5. PORCENTAJES DE ClOH Y ClO ⁻						
Temperatura °C	0	5	10	15	20	25
(Moles/l) Ki	1,5.10 ⁻⁸	1,5.10 ⁻⁸	2,0.10 ⁻⁸	2,2.10 ⁻⁸	2,5.10 ⁻⁸	2,7.10 ⁻⁸

de cloro debe mantenerse 5 veces más alta. El hecho de que la concentración de ClOH disminuya al aumentar el pH no supone que disminuya el contenido de cloro libre, sino que la velocidad de reacción es menor.

Puesto que la relación entre las concentraciones de HClO (ácido hipocloroso) y ClO^- (hipoclorito) permanece constante siempre que se mantenga el pH, si una porción de ácido hipocloroso se consume en la oxidación de la materia orgánica y

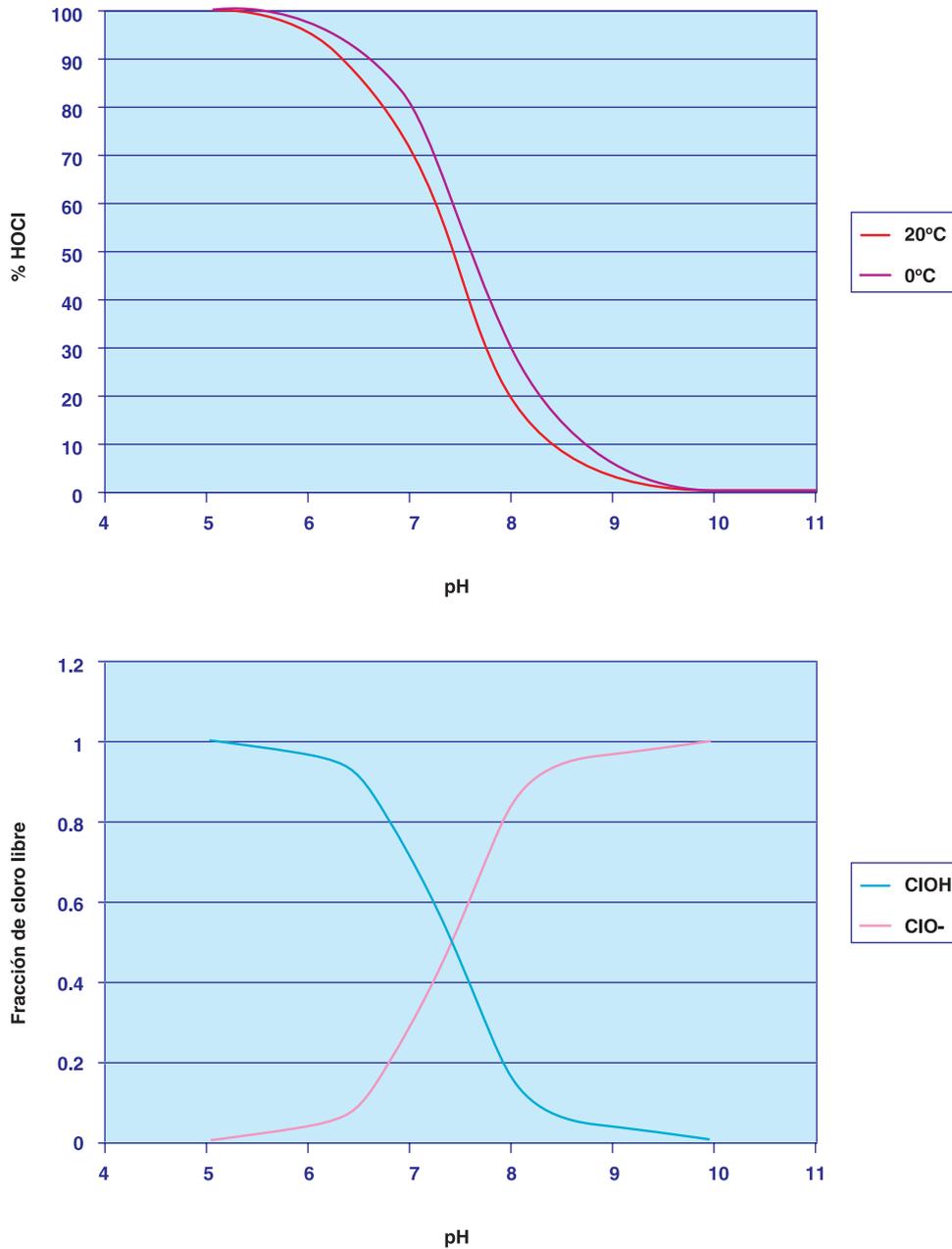


Gráfico 2.
Distribución del ClOH y ClO^- en función del pH

en la destrucción de las bacterias, parte del hipoclorito se combinará con los iones H^+ para formar ácido hipocloroso, manteniéndose la relación de concentraciones entre ambos. Lógicamente, se producirá una disminución del cloro libre.

Por otra parte, hay que tener presente que la eficacia relativa de los distintos desinfectantes que pueden emplearse en la desinfección del agua, a igualdad de factores tan importantes como el pH y la temperatura, es muy diferente. En el gráfico 3 se muestran estas diferencias.

Demanda de cloro y break point

La cantidad de cloro que debe utilizarse para la desinfección del agua, se determina generalmente mediante el método de la demanda de cloro y el de breakpoint.

Al incorporar el cloro al agua reacciona con las sustancias que ésta contiene, quedando menos cloro en disposición de actuar como desinfectante. Entre estas sustancias destacan el manganeso, hierro, nitritos, sulfhídrico y diferentes materias orgánicas, las cuales, además de consumir cloro, producen compuestos orgánicos clorados que pueden ser la causa de olores y sabores desagradables. Otra sustancia presente a veces en el agua y que reacciona de una forma muy particular con el cloro es el amoníaco. En este caso, se forman compuestos denominados cloraminas, las cuales poseen poder desinfectante, aunque en menor grado que el cloro.

Si se continúa añadiendo cloro en exceso, de manera que reaccione con todas las sustancias presentes, llegará un momento en que el cloro sobrante aparecerá como cloro residual libre, que es el que

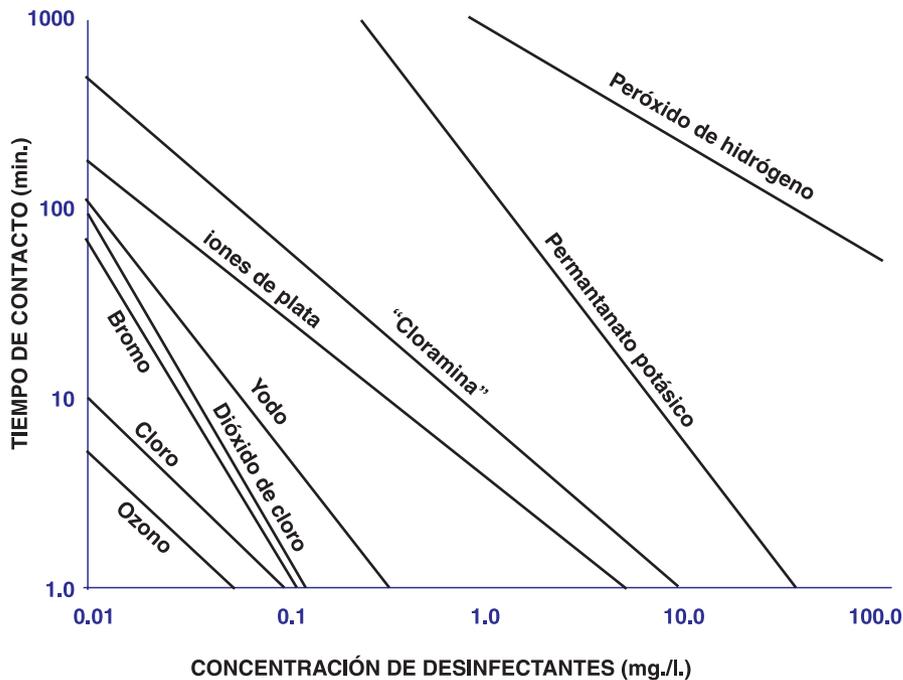


Gráfico 3.
Eficacia relativa de los diferentes desinfectantes químicos ante *E. Coli* a un pH de 7.5 y una temperatura de 5°C

realmente actúa ahora como agente desinfectante.

La demanda de cloro es la diferencia entre la dosis de cloro añadida y el contenido de cloro residual, al cabo de un tiempo de contacto, suficiente para completar las reacciones antes expuestas.

El control perfecto de la desinfección, se efectúa mediante los correspondientes exámenes bacteriológicos del agua, pero para un control más rápido del contenido en cloro libre y combinado de un agua tratada, se determina la concentración de cloro residual mediante el método del DPD, o bien por yodometría y valoración con tiosulfato sódico; también, en instalaciones importantes suelen emplearse instrumentos automáticos de medida permanente, mediante determinaciones colorimétricas o determinaciones amperométricas.

El cloro presente en el agua tratada, que se conoce como «cloro residual», puede presentarse como «cloro residual libre» o como «cloro residual combinado».

El cloro residual libre está constituido esencialmente por el ácido hipocloroso y el ión hipoclorito, y el cloro residual combinado lo forman generalmente las cloraminas.

Para que el cloro residual libre esté presente en un agua tratada con cloro, después del suficiente tiempo de contacto, es necesario que la cloración se lleve a cabo mediante una dosis lo suficientemente elevada de cloro, hecho conocido como «dosificación con cloro sobrante», «cloración por el punto crítico» o «cloración al breakpoint», con lo cual el cloro oxidará

todas las sustancias que estén en disposición de ser oxidadas, se combinará, destruirá y eliminará otras, como por ejemplo las cloraminas, y después de todo esto, aún quedará un exceso de cloro libre residual. La dosis de cloro a la cual comienza a aparecer el cloro libre residual es la llamada dosis de breakpoint. Indicaremos ahora, y después ampliaremos, que algunas de las sustancias orgánicas cloradas formadas con el cloro libre son causa de preocupación des-de el punto de vista sanitario.

Teóricamente, en un agua totalmente pura, al ir adicionando cloro, la concentración residual medida del mismo sería igual al cloro incorporado. Pero esto no ocurre así en aguas que no son completamente puras, que es el caso general. Entonces, al ir adicionando cloro y después de haberse oxidado las diversas sustancias que ya indicamos y formado las cloraminas, si había presente amoníaco y otros compuestos clorados de adición, si medimos ahora el cloro residual, se observará que éste no corresponde al añadido, sino que es menor, llegando incluso a un punto en que, en lugar de ir aumentando la concentración de cloro residual, ésta disminuye. La explicación de este descenso se justifica por el hecho de que una vez formados los diversos derivados orgánicos del cloro y las cloraminas, llegan a destruirse mediante la adición de más cloro, formándose otros compuestos que no suministran cloro residual. Cuando se han destruido estos compuestos clorados, comienza a aparecer el cloro residual libre y, a medida que se añade cloro al agua, aumenta la concentración de cloro residual libre, pudiendo subsistir a la vez una pequeña concentración de cloro residual combinado, debido a

compuestos que no han sido destruidos totalmente. Se considera que cuando el 85% o más del cloro residual del agua está en forma libre, la desinfección se ha realizado al breakpoint.

En el gráfico 4 queda mostrado de forma clara lo anteriormente expuesto. El breakpoint es la dosis correspondiente al mínimo de la curva. Este punto no lo presentan claramente las aguas con poca materia orgánica o compuestos nitrogenados.

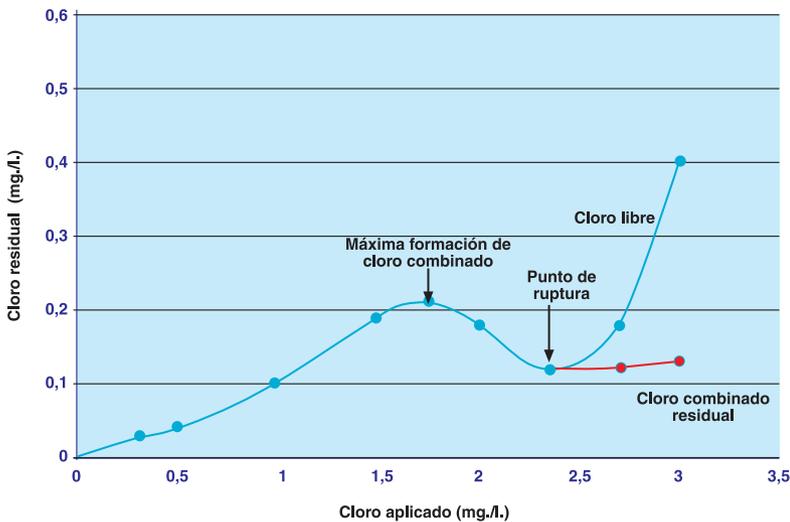


Gráfico 4.
Evolución del cloro residual en la cloración de un agua natural

Cuando se realiza una cloración al breakpoint, no sólo es el ClOH que persiste al terminar las reacciones (cloro residual libre) el que se utiliza para la desinfección, sino que también se está utilizando, en parte, para la desinfección, el ClOH que existe durante el desarrollo y consecución del breakpoint. Esta disponibilidad temporal de ClOH es función del pH, temperatura y concentración de cloro y amoníaco.

Cloro residual en la red de distribución

El consumo de cloro en el agua de una red de distribución se debe, por una parte, al consumo del cloro por la propia agua (sustancias presentes en ella y otras condiciones físicas) y por otra, al consumo que se produce en la interfase con las paredes de las conducciones.

En el agua, el consumo depende principalmente de la temperatura y del contenido en materias orgánicas disueltas (COT).

En la interfase con las paredes, el consumo de cloro se produce por la interacción con los productos de corrosión y por los depósitos y biomasa fijada en las paredes. La disminución del cloro residual en una masa de agua, viene expresada por la ecuación exponencial siguiente:

$$C(t) = C_0 \cdot e^{-kt}$$

$C(t)$ = Concentración de cloro (mg/l.) en el tiempo t .

C_0 = Concentración inicial de cloro (mg/l)

t = Tiempo de reacción.

Es decir, hay una disminución exponencial de cloro residual con el tiempo.

La constante K puede ser calculada por la siguiente ecuación:

$$K = \frac{\ln(C_0/C_t)}{T}$$

Un tiempo de exposición mínimo es necesario para que la concentración de cloro aplicado garantice la desinfección.

Para un agua correctamente pretratada, se debe mantener un C.t del orden de 15 (mg.min/l), por ejemplo 0,5 mg/l de cloro libre durante 30 minutos, ó 0,25 mg/l durante 1 hora.

Como ejemplo comparativo, se muestran valores C.t para diversos desinfectantes:

Cloro = 15
(0,25 mg/l durante 60 minutos)

Ozono = 1,6
(0,40 mg/l durante 4 minutos)

ClO₂ = 10
(0,30 mg/l durante 30 minutos)

Monocloramina = 100
(0,80 mg/l durante 120 minutos)

En el gráfico 5 se representa un esquema de la cinética de la disminución del cloro en el agua de una vasija inerte y en una canalización (red).

Las dos técnicas de cloración generalmente empleadas son la cloración residual libre y la cloración residual combinada (más la primera que la segunda).

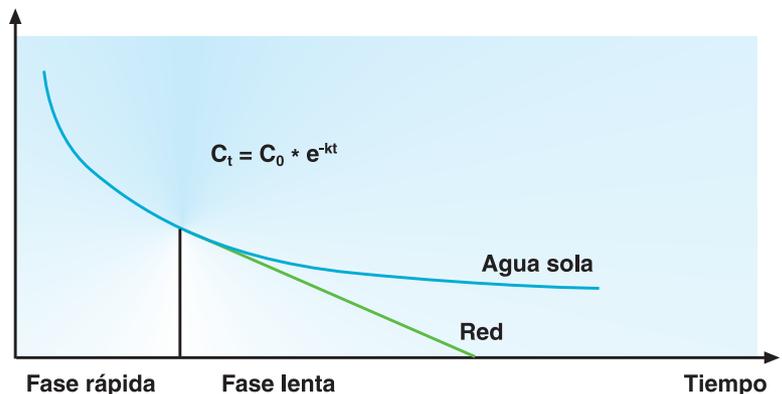
La técnica de la cloración residual libre supone la aplicación de cloro al agua para conseguir que, ya sea directamente o bien después de la destrucción del amoníaco, quede un cloro residual libre, tanto a la salida de la planta como en la red de abastecimiento.

La técnica de la cloración residual combinada implica la reacción del cloro con el amoníaco presente o añadido (sin llegar a la destrucción de éste) y mantener este cloro residual combinado en la red.

Empleando cloro como oxidante/desinfectante primario, se ha comentado que la formación de THMs y otros subproductos se ve favorecido con el aumento de la dosis de cloro y con el aumento del tiempo de contacto agua-cloro. Por otra parte, se sabe que para una efectiva desinfección (cloración) hay que mantener una adecuada concentración de cloro libre residual durante un determinado tiempo de contacto. El producto de la concentración de cloro libre en mg/l y el tiempo de contacto en minutos, es decir C.t., es un indicador del potencial de desinfección en el proceso de cloración.

Está comprobado que los contenidos de THMs a la salida de las estaciones de tratamiento se incrementan posteriormente en muchos casos, ya en la red, debido principalmente al mayor tiempo de contacto del cloro con la materia orgánica que sale de la estación y con las sustancias orgánicas que forman el biofilm de la red.

Gráfico 5.



La desinfección debe realizarse en la estación de tratamiento y no contar con el tiempo que el agua ha de estar en la red para que se garantice el producto C.t., de forma que el primer consumidor de agua de la red beba un agua perfectamente desinfectada.

Se presenta entonces el dilema de si mantener o no una determinada concentración de cloro residual para prevenir posibles recontaminaciones, recrecimiento del biofilm y otros objetivos que posteriormente se indicaran. La necesidad de mantener un residual está también siendo cuestionada. Esta necesidad depende en gran medida de las condiciones locales y circunstanciales climáticas y geográficas en general, y en cuanto a la cantidad o concentración a mantener, depende mucho de la tradición y aceptación de los consumidores.

Si se opta por mantener un desinfectante residual en la red, cloro libre, habría que volver a reclarar el agua y mantenerla así durante el largo período de estancia de los grandes y extensos sistemas de distribución, es decir, aumentando dos de los factores (C y t) que potencian la formación de THMs. La incapacidad del cloro para mantener una concentración residual consistente y estable en los sistemas de distribución extensos, le limita como un adecuado desinfectante secundario.

Entonces, ¿sería conveniente buscar una alternativa al cloro libre que, además de no formar estos subproductos, sea más estable y, por tanto, su concentración se mantenga casi constante desde que el agua sale de la estación de tratamiento, hasta que llega al consumidor más alejado?

Aparece entonces la solución del cloro residual combinado, en forma de cloraminas, como una eficaz alternativa.

La desinfección del agua potable no conduce a una completa esterilización, es decir, a una completa eliminación de patógenos y no patógenos. Por tanto, y aceptando la presencia de nutrientes, son posibles los recrecimientos de bacterias y otros microorganismos. Aunque el proceso de tratamiento aplicado al agua sea correcto, algunos organismos pueden sobrevivir a este tratamiento y pasar al sistema de distribución junto a pequeñas fracciones de sustancias orgánicas que inducen a la formación del biofilm. Este biofilm a su vez puede proporcionar una cierta protección a los microorganismos patógenos, protección que será dificultada si se emplea cloro residual en la red.

Pueden aducirse varias razones en favor del mantenimiento de un desinfectante residual en el sistema de distribución:

- 1) *Controlar y minimizar el recrecimiento del biofilm.*
- 2) *Reducir el riesgo de una contaminación por intrusión desde el exterior al interior del sistema de distribución.*
- 3) *El uso de cloro residual y su control continuo, servirá como indicador de roturas de un sistema de distribución y puede ser usado para detectar intrusiones más rápidamente que una monitorización microbiológica y además, su análisis continuo abarca o afecta a prácticamente todo el volumen de agua del sistema.*

4) Estabilizar la calidad del agua en el sistema, no sólo en cuanto a controlar la formación de biofilm y recrecimiento bacterianos, sino también reducir los fenómenos de corrosión de la red, la corrosión es un factor importante en la reducción del cloro residual.

Equipos e instalaciones de cloración

Tanto para la dosificación del cloro, como para la del amoníaco, se emplean equipos similares, aunque, naturalmente, y dado el diferente comportamiento químico de estas dos sustancias, se introducen algunas diferencias, principalmente en cuanto a la naturaleza de los materiales de la instalación.

El cloro que se emplea en las instalaciones de cloración, en estaciones de tratamiento, suele suministrarlo la industria en botellones de 50 kg y tanques o bidones de 1.000 kg, en los cuales el cloro está a presión en fase líquida en equilibrio con la parte gaseosa. Estos bidones tienen dos tomas: la parte superior, por la que se puede extraer el cloro gas directamente (las posibilidades de vaporización de un contenedor son del orden de 1,5 % y por hora de su contenido) y la parte inferior, por la que se extraerá el cloro líquido cuando el consumo es más elevado, requiriendo en este caso la instalación el empleo de evaporadores que, en realidad, son unas cubas de acero en cuyo interior se encuentran en equilibrio el cloro líquido y el cloro gas y por el exterior están rodeadas por una cuba de agua calentada por resistencias eléctricas, con los correspondientes mecanismos de regulación.

El cloro gas que sale del evaporador pasa a un filtro para que queden retenidas las pequeñas impurezas que puedan acompañar al cloro y no lleguen a la válvula reguladora ni a los cloradores. Esta válvula se encarga de reducir adecuadamente la presión del gas a la salida del evaporador, para conseguir que el cloro se mantenga en forma gaseosa en el resto de la instalación e impedir una relicuación del cloro y que llegue en estado líquido al clorador, lo que provocaría su deterioro.

Los cloradores o clorómetros, a donde llega el cloro gas que sale de los evaporadores (o directamente procedente de los contenedores en el caso de pequeñas instalaciones, que no requieren evaporador), regulan la cantidad de cloro a dosificar. El principio de funcionamiento de los cloradores se basa en la transmisión del vacío creado por la circulación de agua a través de un inyector a una válvula diferencial, que mantiene una presión diferencial constante en un regulador de caudal, con válvula de orificio de sección variable, para regular el caudal. Por su parte, el cloro a presión llega a una válvula reguladora de presión, hasta quedar a una presión inferior a la atmosférica y, de aquí, a un rotámetro para medir el caudal. El cloro pasa a la válvula de presión diferencial y a continuación al inyector, donde se mezcla con una corriente de agua auxiliar, obteniéndose un agua fuertemente concentrada (entre 1 y 3 gr/l) que es la que se envía al agua objeto de la cloración. El clorador descrito, completado con los correspondientes manómetros y válvulas de seguridad y drenaje, así como el esquema completo de una instalación de cloración clásica, se represen-

tan en las figuras 1 y 2 y el esquema de extracción de cloro líquido con empleo de evaporador en la figura 3.

Un clorador más simple para instalar generalmente sobre el propio contenedor de

cloro, que en este caso suele ser en la parte superior de una botella, lo constituye un regulador similar al descrito y que consta fundamentalmente de una válvula de entrada de cloro gas, una cámara con una membrana o diafragma, que es desplazada

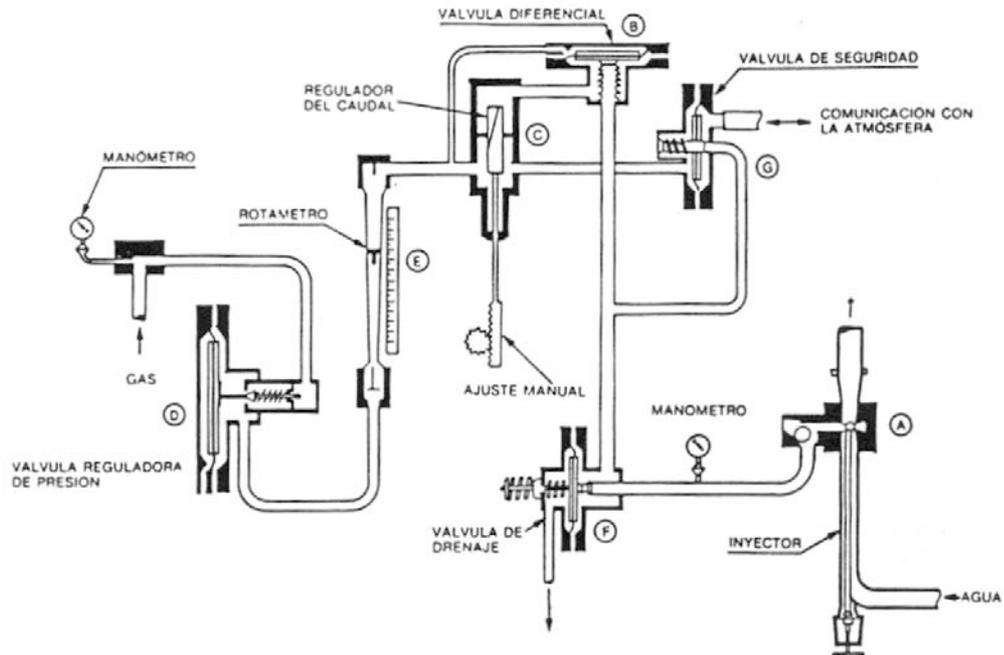


Figura 1
Esquema funcional de un clorador

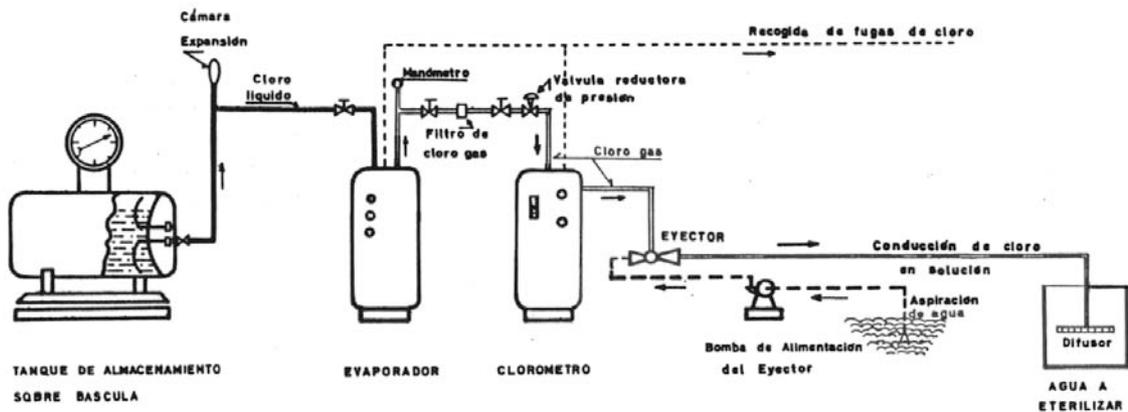


Figura 2.
Esquema de una instalación de cloración

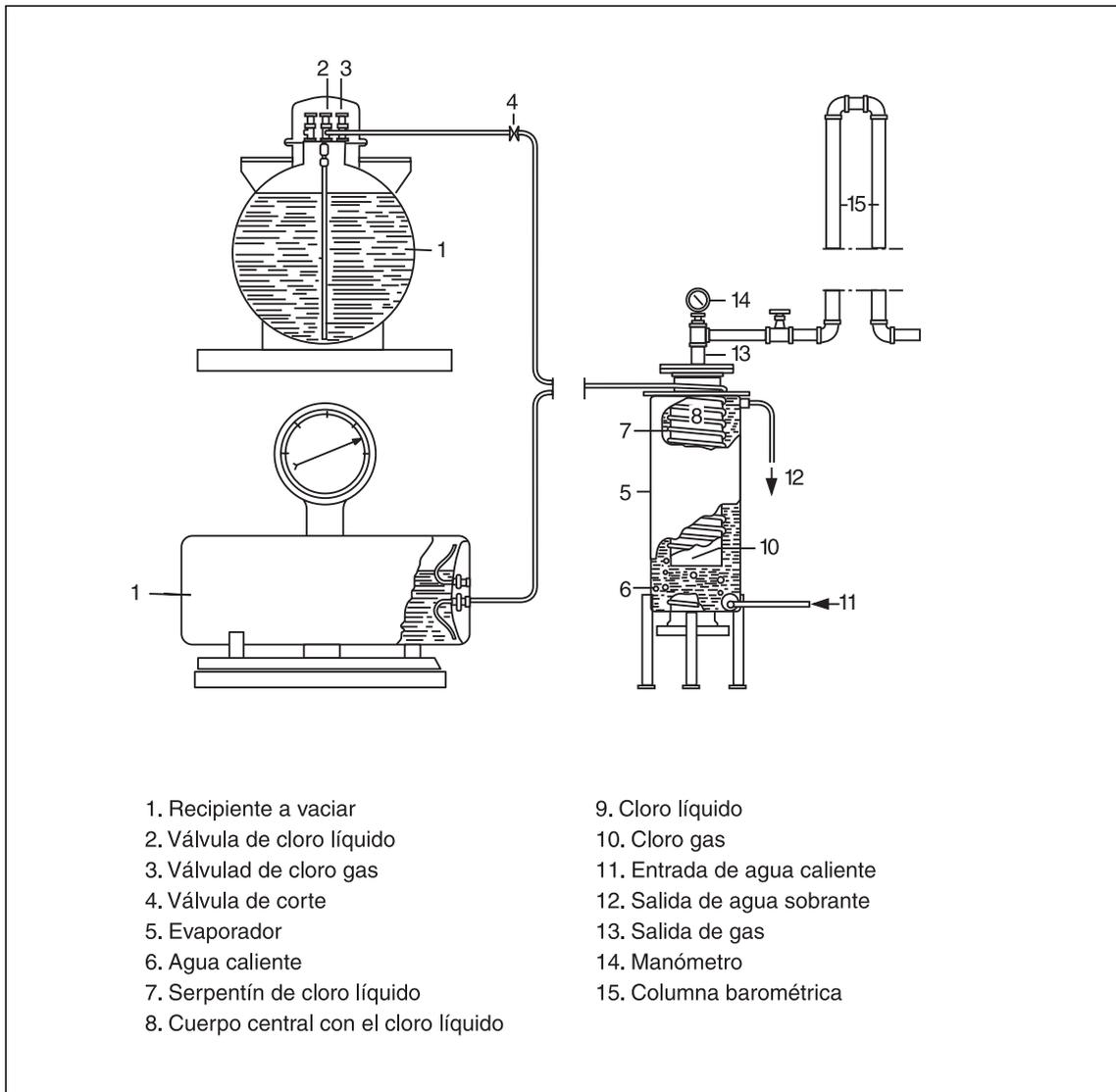


Figura 3
Instalación con
evaporador de
cloro líquido

por el vacío al que se la somete, de forma que actúa sobre un muelle y eje con obturador, para abrir o cerrar el paso del gas y un tubo rotámetro para medir el caudal de gas mediante la adecuada válvula de regulación. En el esquema de la figura 1, se observan estos cloradores. Cuando el conjunto regulador se somete al vacío creado por el eyector, el diafragma se moverá



Cabinas para
dosificación
de cloro y
dióxido de cloro

(hacia la izquierda en el esquema), comprimiendo el muelle y desplazando a su vez el eje obturador de la válvula de entrada, de forma que abre el paso de gas hacia el clorador. Si se interrumpe el vacío, la válvula de entrada se volverá a cerrar por la acción del muelle.

En las figuras 4 y 5 se muestran los detalles de estos reguladores mientras que las 6 y 7 representan instalaciones para dosificación de cloro gas y para dosificación de cloro líquido respectivamente.

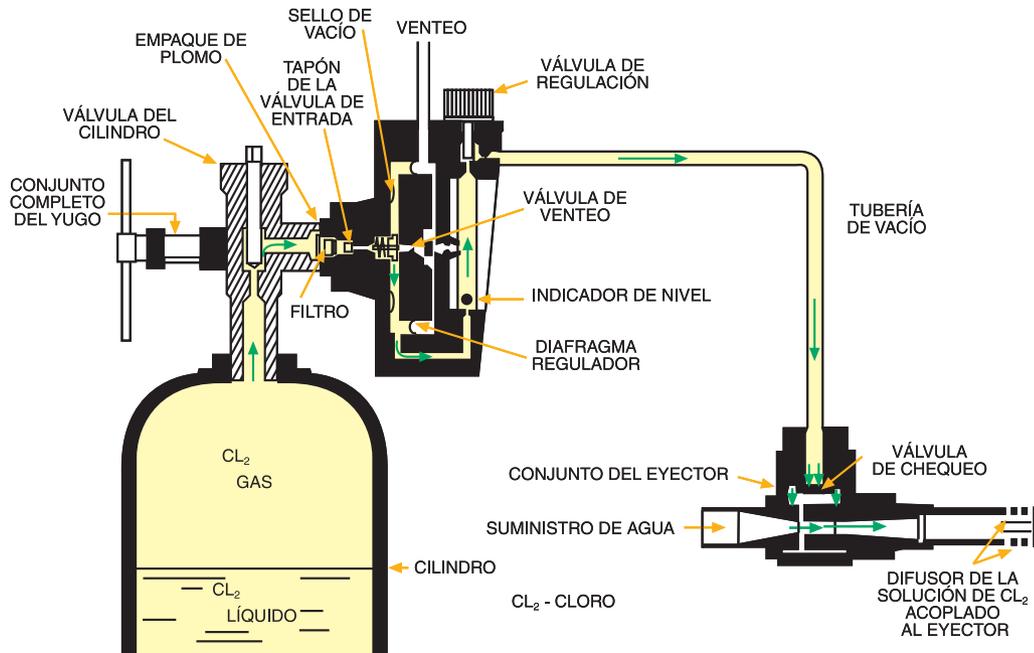


Figura 4.
Esquema de
clorador sobre
botella

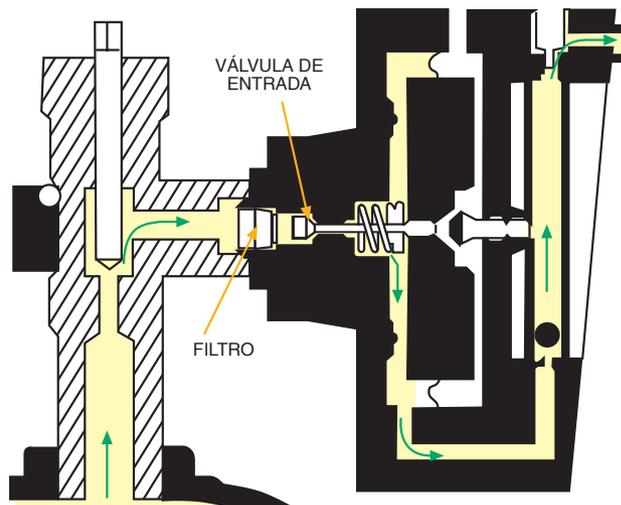


Figura 5.
Detalle del
clorador
sobre botella

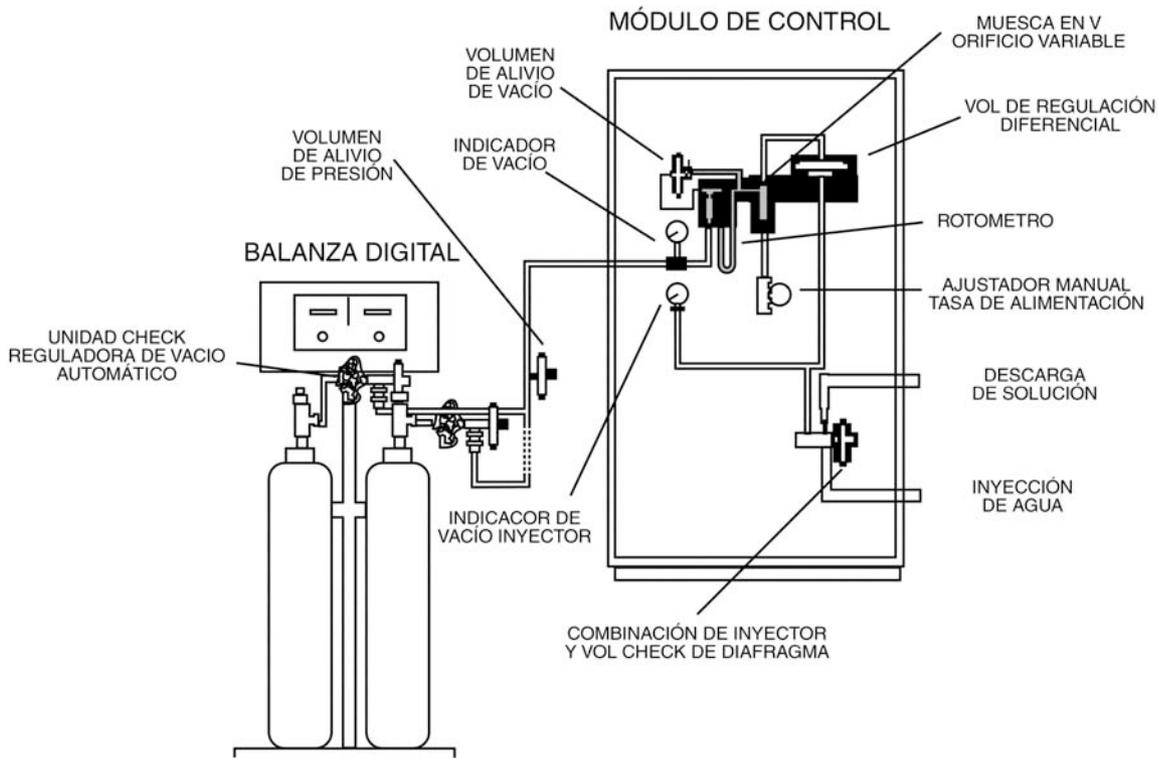


Figura 6. Esquema de extracción de cloro gas

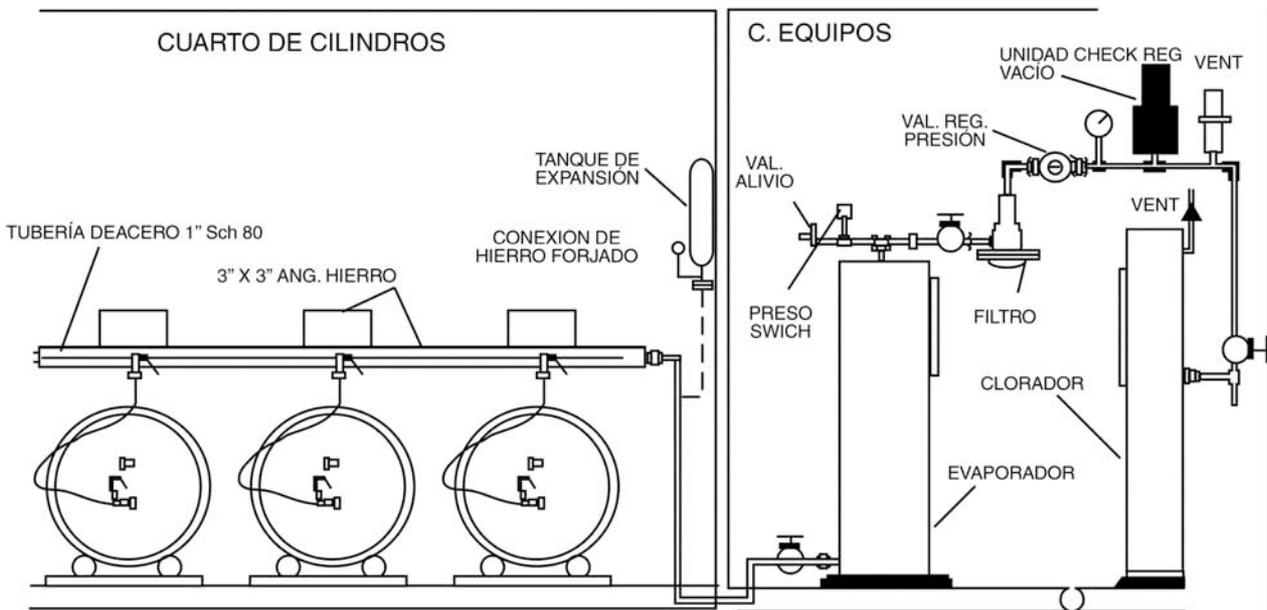


Figura 7. Esquema de extracción de cloro líquido

Efectos y primeros auxilios en las intoxicaciones con cloro

Es sobradamente conocido que el cloro es un fuerte irritante de las vías respiratorias y que puede llegar a producir graves intoxicaciones e incluso la muerte en caso de inhalación de importantes concentraciones. La gravedad dependerá del tiempo de exposición y de la concentración en el aire que respiramos. En el cuadro 6 se indican las reacciones fisiológicas de las personas ante estas situaciones.

■ *Primeros auxilios:*

Los primeros auxilios es el tratamiento temporal que se da inmediatamente a un individuo expuesto al cloro, antes que sea atendido por los médicos.

Nunca le dé nada de beber o tomar a un afectado que esté inconsciente o con convulsiones.

■ *Afecciones más corrientes a tratar en los primeros auxilios:*

Inhalación de cloro.

Contacto del cloro con la piel.

Contacto del cloro con los ojos.

■ *Asistencia Respiratoria:*

El primer paso es trasladar al afectado a un área libre de cloro.

Si la respiración aparentemente ha cesado, a la víctima se le deberá dar resucitación cardiopulmonar inmediatamente.

Si la respiración no ha cesado, el individuo expuesto deberá ser colocado en una posición confortable. En muchos casos, el paciente deberá ser acostado con la cabeza y el tronco elevado unos 45° a 60°.

Cuadro 6. REACCIONES FISIOLÓGICAS AL CLORO

EFFECTOS	ppm (ml Cl ₂ / m ³ de aire)	mg Cl ₂ / m ³ aire
Mínima cantidad para producir síntomas leves tras varias horas de exposición	1	3
Mínimo olor perceptible, ligera irritación ocular	3	9
Irritación en garganta	15	45
Mínima cantidad que produce tos persistente	30 – 60	90
Peligro grave, aún a corta exposición	40 - 60	120 - 180
Fatal después de 30 minutos de exposición	400	1.200
Rápidamente fatal en unas pocas inhalaciones (muerte en pocos segundos)	1.000	3.000

Respirar lenta y profundamente estimulará la respiración.

Se podrá administrar oxígeno humidificado por inhalación, tan pronto como sea posible.

■ *Administración de oxígeno:*

El oxígeno deberá ser administrado por personal debidamente entrenado en primeros auxilios.

Un equipo portátil de primeros auxilios deberá estar disponible en el sitio o cercano a las edificaciones.

El oxígeno humidificado deberá ser usado siempre que sea posible.

■ *Contacto del cloro con la piel:*

Si el cloro líquido ha contaminado la piel o la ropa, deberá utilizarse las duchas de emergencia inmediatamente.

La ropa contaminada deberá removerse debajo de la ducha.

Lavar el área de piel contaminada dejando caer gran cantidad de agua como mínimo durante 15 minutos.

La quemadura térmica, debido a la baja temperatura del cloro líquido, puede ser más dañina que cualquier otra reacción química del cloro con la piel.

No intente neutralizar químicamente o aplicar cremas analgésicas o ungüentos, estos pudieran dañar más la piel.

Dirigirse al médico si la irritación persiste

después de la irrigación o si la piel se cuartea o se ampolla.

■ *Contacto del cloro con los ojos:*

Si los ojos han sido expuestos a cualquier concentración de cloro en exceso, se deberá enjuagar inmediatamente con agua corriente, directamente a los ojos, manteniendo estos abiertos, por un periodo de al menos 15 minutos.

La asistencia médica deberá hacerse tan pronto como sea posible.

Si la asistencia médica no es posible de forma inmediata, deberá aplicarse nuevamente agua durante otros 15 minutos.

Nunca aplique otra cosa distinta al agua a menos que sea prescrito por un especialista.

Nunca intente neutralizarlo con agentes químicos.

Absorción y neutralización del cloro en caso de fugas

El cloro se puede liberar a la atmósfera en estado:

- Líquido
- Gaseoso
- Ambos

La dispersión del Cloro en el aire dependerá del estado físico en que éste escape.

El cloro líquido se expande 460 veces su volumen cuando se evapora.

Cuando el cloro líquido o gas escapa de un contenedor la presión y temperatura disminuye, provocando una disminución de la tasa de descarga.

El cloro líquido hierve a -34°C . Sin embargo, el cloro líquido puede persistir por corto tiempo y formar pozos de cloro líquido en el suelo donde ocurre el derrame.

Se debe evitar aplicar agua al cloro líquido, pues se forma HCl, mediante una reacción exotérmica, empeorando aún más los daños.

También se debe evitar que el cloro líquido se dirija a los drenajes de agua.

Las fugas o escapes de cloro pueden ser de poca entidad o fugas menores (suelen ser en forma de gas) y fugas de gran importancia o fugas mayores, que generalmente son fugas de cloro líquido. Las fugas menores suelen deberse a fallos en los ajustes de válvulas, juntas, o en los propios equipos de dosificación. Las fugas mayores suelen ocurrir principalmente por rotura en los contenedores o sus válvulas, roturas de conducciones y conexiones flexibles y en general roturas en conducciones y equipos donde el cloro está a presión y en estado líquido.

Cálculo de una fuga de cloro

A este respecto se han realizado estudios y pruebas para evaluar el caudal o tasa en la fuga de cloro que se origina como consecuencia de una rotura en una instalación de cloración, así por ejemplo, el Chlorine Institute ha dado unas “fórmulas

sobre el caudal de escape”, para el caso de fugas de cloro líquido o cloro gaseoso.

Para el caso de cloro de líquido:

$$Q = 77A \sqrt{(P_1 - P_2)} \cdot r \quad (\text{libras/seg})$$

donde :

A = Superficie de la apertura o rotura abierta a la atmósfera en pies cuadrados (ft^2)

P_1 = Presión en la zona anterior a la rotura en psi

P_2 = Presión en la zona posterior a la rotura en psi

r = Densidad del cloro líquido, anterior a la rotura abierta a la atmósfera en lb/ft^3

La anterior ecuación, expresada en otras unidades, quedaría de forma aproximada en:

$$Q = 0,0096 \sqrt{(P_1 - P_2)} \cdot r \quad (\text{Kg/seg})$$

donde ahora :

A = (cm^2)

P_1 y P_2 = (psi)

r = (Kg/m^3)

Para el caso de una fuga de cloro gas:

$$Q = 36,6 A \sqrt{P/V} \quad (\text{libras/seg})$$

En esta ecuación, V = Volumen específico del cloro gas, anterior a la rotura abierta a la atmósfera ($1/r$, en ft^3/lb).

Si se expresa Q en Kg/seg, A en cm^2 , y $V = 1/r$, en m^3/Kg , la anterior ecuación quedaría así:

$$Q = 0,00447 A \sqrt{P} / V = 0,00447 A \sqrt{P} \cdot r \quad (\text{Kg/seg})$$

Ejemplos:

A) Supuesto de escape de cloro líquido a través de un orificio de 0,5 cm de diámetro, en la línea de cloro líquido, incluido el propio contenedor. La presión en el interior del contenedor (en función de la temperatura), se puede fijar en 8 Kg/ cm^2 , aproximadamente 110 psi, y cae a cero en el punto de fuga. La densidad del cloro en el interior del contenedor puede considerarse del orden de 1.300 Kg/ m^3 .

Aplicando la primera fórmula:

$$Q = 0,0096 \pi d^2 / 4 \sqrt{(110-0)} \cdot 1.300 = 0,0096 \times 3,14 \times 0,5^2 / 4 \times 378,1 = 0,712 \text{ Kg/seg} = 42,7 \text{ Kg. /minuto}$$

Esta situación es la peor de todos los casos, al no haber considerado en la rotura las restricciones al paso del cloro líquido por las distintas válvulas, conectores flexibles, etc.

B) Supuesto de escape de cloro en fase gaseosa. Este caso pone de manifiesto la diferencia en el caudal de fuga, cuando esta tiene lugar en un punto donde el cloro está en forma gaseosa y por tanto la conveniencia de colocar el contenedor, en caso de fuga, de forma que esta se sitúe en la zona del gas. En este caso el escape de cloro enfriará el líquido en 3 o 4 minutos, la presión del contenedor disminuirá,

llegando tan baja como 2 a 3 kg/ cm^2 . La densidad del cloro gas a la presión atmosférica es 3,2 kg/ m^3 .

Aplicando la 2ª fórmula, el caudal de escape será:

$$Q = 0,0047 \pi d^2 / 4 \sqrt{(40-0)} \cdot 3,2 = 0,0047 \times 3,14 \times 0,5^2 / 4 \times 11,3 = 0,010 \text{ Kg/seg} = 0,600 \text{ Kg/minuto.}$$

Como ejemplo algo más ilustrativo vamos a exponer el volumen de aire y la concentración en cloro de esta masa de aire que se ve afectada por una determinada fuga de cloro. Teniendo en cuenta el anterior cuadro y considerando que aproximadamente una concentración de 100 mg de cloro por m^3 de aire, es ya una concentración que hace inhabitable ese lugar, podemos calcular el caso de una fuga de cloro de 1 kg, admitiendo que se ha difundido de forma homogénea en todas direcciones. Para alcanzar la concentración mencionada (100 mg/ m^3), el volumen ocupado sería 10.000 m^3 . Si ahora suponemos que este volumen ocupara la forma geométrica de una semiesfera sobre el suelo, alrededor del punto de fuga, la superficie sobre el suelo sería de unos 900 m^2 , con un radio de 17 metros.

En el supuesto de que la fuga sea de 100 Kg de cloro, el volumen ocupado (para llegar a la concentración de 100 mg/ m^3) sería 1.000.000 m^3 y la superficie sobre el suelo, unos 19.000 m^2 con un radio de 78 m.

Si la fuga de cloro es la de un tanque de 1.000 Kg, el volumen afectado sería de 10.000.000 m^3 , con una superficie afectada de unos 89.000 m^2 y un radio de 168 m.

En realidad las superficies afectadas son mayores que las indicadas, ya que al ser el cloro gas más denso que el aire, la semiesfera perfecta que hemos supuesto, sería más aplastada, ocupando más superficie; también hay que tener en cuenta que hemos supuesto una difusión uniforme, lo cual no es muy probable debido a las corrientes de aire. Estos datos nos dan idea de la gravedad de estas situaciones. Por otra lado, como factor que compensa, en parte, la gravedad de la exposición anterior, hay que señalar que el tiempo necesario para la difusión uniforme y homogénea del cloro en el aire, si no hay viento, es relativamente lenta. La difusión de 1 Kg de cloro, de forma homogénea, en 10.000 m³ de aire puede ocupar varias horas.

El tamaño y tiempo de exposición de un área afectada dependerá de:

- Cantidad de cloro liberado a la atmósfera.
- Tasa de la fuga de cloro.
- Altura del punto donde ocurrió el escape.
- Estado físico del cloro liberado.
- Líquido o gaseoso.
- Condiciones ambientales.

La concentración de cloro en el ambiente puede variar desde baja a alta concentraciones.

Las fugas de cloro en las Estaciones de Tratamiento de Agua son un hecho potencial que obliga a adoptar medidas que neutralicen estas posibles fugas. En instalaciones de cierta importancia y en el caso de locales cerrados lo habitual es disponer de un equipo o instalación de absorción y neutralización de estas fugas, conocida

generalmente como “torre de absorción”, en realidad es un sistema de Scrubber diseñado para vehicular hacia él todo el aire contaminado del lugar donde se produce la fuga. Usualmente se diseña para proporcionar una completa renovación del aire del local cada 6 o 7 minutos. En el diseño de las instalaciones de absorción se deben tener en cuenta diversos factores, tales como el caudal del ventilador-extractor y la cantidad y concentración de la solución absorbente o neutralizante.

Sobre las instalaciones de absorción de fugas de cloro, se recogen diversas disposiciones en la Normativa de la ITC MIE, APQ-003 “Almacenamiento de cloro”. A continuación, se transcriben los Art. 19 y 20 del Capítulo V, sobre “Instalaciones de absorción de cloro”.

Art. 19: *La cantidad de agente neutralizante (hidróxido sódico, sulfito sódico, entre otros), disponible en la instalación debe ser suficiente para tratar todo el volumen del cloro contenido en el recipiente de mayor capacidad existente en el almacenamiento.*

Art. 20: *Cuando se trata de almacenamiento en el interior de un edificio cerrado, se asegurarán, cuando menos, diez renovaciones por hora del aire interior. La instalación de absorción en este supuesto, será capaz de tratar todo el caudal de gases, admitiendo un contenido en cloro del 10%.*

El aire cargado de cloro es aspirado por un extractor que lo impulsa hacia la parte inferior (de abajo hacia arriba) de la torre de absorción, rellena de anillos Raschig,

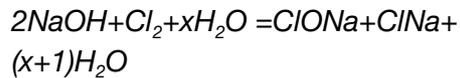
para aumentar la superficie de contacto, y a contracorriente se hace pasar una lluvia de una solución absorbente generalmente hidróxido sódico. Sería aconsejable que el aire exento de cloro que sale por la parte superior de la torre pudiera recircular en circuito cerrado, durante los primeros ciclos, hacia el mismo local y, posteriormente, cuando la concentración de cloro en la sala de fuga ha decrecido, podría ya evacuarse el aire totalmente exento, que sale de la torre, hacia la atmósfera.

La concentración de la solución de NaOH suele ser del 27% o menor, dependiente del riesgo de cristalización en épocas de bajas temperaturas.

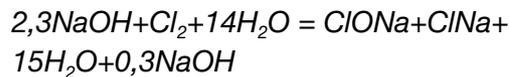
La reacción del cloro con la sosa, en la torre de absorción, produce hipoclorito sódico, que puede ser enviado a un depó-

sito de neutralización con hiposulfito sódico en solución al 5%.

La reacción química en la absorción viene dado por:

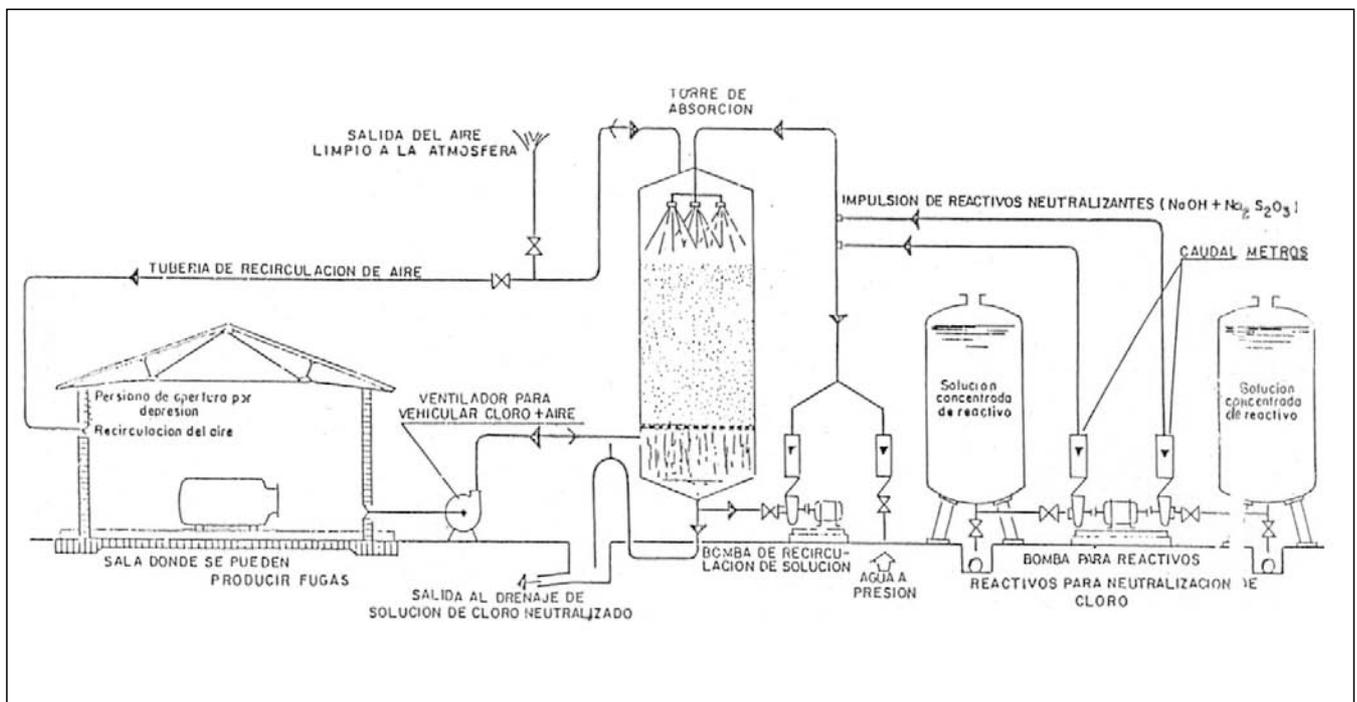


Teniendo en cuenta la dilución de la sosa y que al final de la operación debe haber un exceso de ésta del orden del 3%, la ecuación de la reacción será:



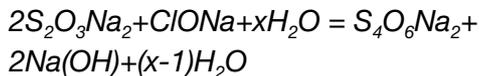
Según la anterior ecuación, 1 kg de cloro necesitaría 1,3 kg de NaOH o 4,8 kg de solución al 27%.

Figura 8. Esquema de dispositivo de absorción de fugas de cloro en salas cerradas (Recirculación de aire y desolución absorbente, opcionales)



La reacción es exotérmica (352 Kcal/kg de Cl_2) y elevará la temperatura en la zona de reacción de la torre (anillos Raschig).

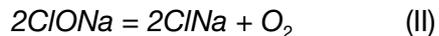
El hipoclorito formado puede neutralizarse con una solución al 5% de hiposulfito sódico (la reacción es muy exotérmica y debe, por tanto, manejarse soluciones muy diluidas).



Para 1 kg de cloro absorbido por la sosa (y convertido en hipoclorito sódico), son necesarios 4,45 kg de hiposulfito sódico u 89 kg de solución al 5%.

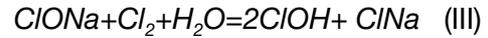
Además de las reacciones indicadas, hemos de tener en cuenta otras que pueden suceder como consecuencia de la alta concentración del hipoclorito que se ha producido en la torre de absorción al reaccionar el cloro con la sosa cáustica.

El hipoclorito sódico formado se puede descomponer de la siguiente forma:



La reacción (I) está fuertemente afectada por la temperatura y el pH en la zona de contacto del cloro y la sosa cáustica.

Por otra parte, cuando el hipoclorito sódico sigue sometiéndose a cloración, se descompone formándose ClOH, según la reacción:



y, a partir de este ClOH, la formación de clorato ocurrirá según la reacción:



La tasa de formación de clorato de la última reacción (IV) es mayor que la formación según la reacción (I). A su vez, el ClH formado en (IV) se combina con el ión hipoclorito formando más ClOH y por tanto se favorece más aún la formación de clorato.

Finalmente, cabe indicar que si la reacción (II) de formación de O_2 es apreciable, el vapor de agua que puede generarse y el propio oxígeno favorecerán la aparición de espumas que dificultarían la absorción de cloro en la torre; el exceso de sosa cáustica evitará esta situación.

A continuación, se muestra la ficha de seguridad química del cloro editada por el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo.

FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD QUÍMICA

CLORO

ICSC: 0126

CLORO

Cloro

Cl₂

Masa molecular: 70.9

N° CAS 7782-50-5
 N° RTECS FO2100000
 N° ICSC 0126
 N° NU 1017
 N° CE 017-001-00-7



TIPOS DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS/ SÍNTOMAS AGUDOS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	No combustible pero facilita la combustión de otras sustancias. Muchas reacciones pueden producir incendio o explosión.	NO poner en contacto con combustibles, acetileno, amoníaco y metales finamente divididos.	En caso de incendio en el entorno: están permitidos todos los agentes extintores
EXPLOSIÓN	Riesgo de incendio y explosión en contacto con sustancias combustibles, amoníaco y metales finamente divididos.		En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua pero NO en contacto directo con agua.
EXPOSICIÓN		¡EVITAR TODO CONTACTO!	¡CONSULTAR AL MEDICO EN TODOS LOS CASOS!
INHALACION	Corrosivo. Sensación de quemazón, tos, dolor de cabeza y de garganta, dificultad respiratoria, náuseas, jadeo. (Síntomas no inmediatos: véanse Notas).	Protección respiratoria. Sistema cerrado y ventilación.	Aire limpio, reposo, posición de semiincorporado, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.
PIEL	Corrosivo. Quemaduras cutáneas, dolor	Guantes protectores y traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar la piel con agua abundante o ducharse y proporcionar asistencia médica.
OJOS	Corrosivo. Dolor, visión borrosa, quemaduras profundas graves.	Gafas ajustadas de seguridad o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
INGESTIÓN	-		

DERRAMAS Y FUGAS**ALMACENAMIENTO****ENVASADO Y ETIQUETADO**

Evacuar la zona de peligro. Consultar a un experto. Ventilar. NO verter NUNCA chorros de agua sobre el líquido, eliminar gas con agua pulverizada. (Protección personal adicional: traje de protección completa incluyendo equipo autónomo de respiración).

Separado de sustancias combustibles y reductoras. Mantener en lugar fresco, y bien ventilado.

Botella especial aislada.
 símbolo T
 símbolo N
 R: 23-36/37/38-50
 S: (1/2)-9-45-61
 Clasificación de Peligros NU: 2.3
 Riesgos Subsidiarios NU: 5.1
 IMO: Contaminante marino.

**VEASE AL DORSO INFORMACIÓN IMPORTANTE**

ICSC: 0126

Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 1994

FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD QUÍMICA

CLORO
ICSC: 0126

D A T O S I M P O R T A N T E S	<p>ESTADO FÍSICO; ASPECTO Gas entre verde y amarillo, de olor acre.</p> <p>PELIGROS FÍSICOS El gas es más denso que el aire.</p> <p>PELIGROS QUÍMICOS Reacciona violentamente con muchos compuestos orgánicos, amoníaco y partículas metálicas, originando peligro de fuego y explosión. Ataca a muchos metales en presencia de agua. Ataca al plástico, al caucho y a los recubrimientos.</p> <p>LÍMITES DE EXPOSICIÓN TLV: 0.5 ppm; 1.5 mg/m³ (como TWA) (ACGIH 1992-1993).</p>	<p>VÍAS DE EXPOSICIÓN La sustancia se puede absorber por inhalación.</p> <p>RIESGO DE INHALACIÓN Al producirse una pérdida de gas se alcanza muy rápidamente una concentración nociva de éste en el aire.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN Lacrimógeno. La sustancia es corrosiva de los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La inhalación del gas puede originar edema pulmonar (véanse Notas). La evaporación rápida del líquido puede producir congelación. La exposición por encima del OEL puede producir la muerte. Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA La sustancia puede afectar al pulmón y a la dentadura dando lugar a bronquitis crónica y a erosiones dentales respectivamente.</p>
PROPIEDADES FÍSICAS	<p>Punto de ebullición: -34.6°C Punto de fusión: -101°C Densidad relativa (agua = 1): 1.4 at 20°C 6.86 atm (líquido)</p>	<p>Solubilidad en agua, g/100 ml a 20°C: 0.7 Presión de vapor, kPa a 20°C: 638 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 2.5</p>
DATOS AMBIENTALES	<p>Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente; debería prestarse atención especial a las aves, a los mamíferos y a los organismos acuáticos.</p>	



NOTAS

Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son por ello, imprescindibles. Debe considerarse la inmediata administración de un aerosol adecuado por un médico o persona por él autorizada. La alerta por el olor es insuficiente. NO utilizar cerca de un fuego, una superficie caliente o mientras se trabaja en soldadura. NO pulverizar con agua sobre la botella que tenga un escape (para evitar la corrosión de la misma). Con el fin de evitar la fuga de gas en estado líquido, girar la botella que tenga un escape manteniendo arriba el punto de escape.

Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-2
Código NFPA: H 3; F 0; R 0; oxy

INFORMACIÓN ADICIONAL

FISQ: 3-055 CLORO

 ICSC:
0126
CLORO

© CCE, IPCS, 1994

3

Hipoclorito Sódico

Características,
concentraciones
y riqueza

Equipos
dosificadores

Ficha
de seguridad

3

HIPOCLORITO SÓDICO

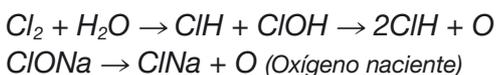
Características, concentraciones y riqueza

El hipoclorito sódico es el derivado del cloro más frecuentemente empleado en la desinfección del agua de pequeños abastecimientos. Como antiséptico, el hipoclorito sódico se empleó por primera vez a gran escala en la desinfección de residuos tras una epidemia de fiebre tifoidea en 1897 en Inglaterra. La fabricación del hipoclorito sódico tiene lugar al reaccionar el cloro con hidróxido sódico:



La riqueza o concentración de una solución de hipoclorito suele expresarse tanto en función del contenido de éste, como del contenido de cloro activo ya sea en gramos por litro o en %.

El cloro activo de un producto clorado es la medida de su poder oxidante expresada como cloro. Para el caso del hipoclorito sódico, se puede por tanto decir que, es la cantidad de cloro puro, en solución acuosa, que tiene el mismo poder oxidante que una cantidad determinada de hipoclorito. Como se observa en las siguientes reacciones:



Cuadro 7

Densidad kg/dm ³ (a 20°C)	Riqueza en ClONa	
	g de Cloro activo/l	% en peso de Cloro activo
1,007	4	0,39
1,014	9	0,89
1,021	13	1,27
1,028	18	1,75
1,036	22	2,12
1,043	27	2,58
1,051	32	3,04
1,058	37	3,49
1,066	42	3,93
1,074	47	4,37
1,082	53	4,90
1,091	58	5,32
1,099	64	5,82
1,107	69	6,23
1,116	76	6,81
1,125	82	7,28
1,134	88	7,76
1,143	94	8,22
1,152	100	8,68
1,161	106	9,13
1,170	112	9,57
1,180	119	10,08
1,190	127	10,67
1,200	133	11,08
1,210	140	11,57
1,220	148	12,13
1,230	155	12,60
1,241	161	13,00
1,252	170	13,57
1,262	178	14,10

Una molécula de ClONa tendrá el mismo poder oxidante que una molécula de Cl₂ y por tanto el contenido en cloro activo del hipoclorito sódico puro es la relación de sus pesos moleculares:

$$71 / 74,5 = 0,953 = 95,3\%$$

El peso de cloro activo o útil se determina por análisis. Conocido este contenido de cloro en gr./l. de la solución de hipoclorito, se puede pasar a % en peso de cloro activo, dividiendo este resultado por el producto 10 x densidad de la solución, es decir:

$$\% \text{ de cloro (en peso)} = \frac{\text{gr/l de cloro}}{10 \times \text{densidad sol.}}$$

El contenido o peso de hipoclorito sódico en gr/l de una solución de este, se calcula convirtiendo los gr/l de cloro activo en su equivalente como hipoclorito sódico, para ello basta con multiplicar por la relación de sus respectivos peso moleculares (74 / 71 = 1,05):

$$\text{gr/l de hipoclorito sódico} = \text{gr/l de cloro útil} \times 1,05$$

De la misma forma se haría para expresarlo en %. La densidad relativa de una solución de hipoclorito al 5,5% en peso de cloro, es del orden de 1,1 (a 20°C) y el pH=11, mientras que la de la solución más concentrada comercialmente en uso (13%), es de 1,24 y el pH=13. La concentración de esta última solución, en gramos de cloro activo por litro será:

$$1,240 \times 0,13 = 161 \text{ gr aprox.}$$

En el cuadro 7 se representa la relación entre riqueza y densidad de las soluciones de hipoclorito sódico, considerando que se parte siempre de soluciones no degradadas.

El hipoclorito sódico es inestable, por lo que se prepara en solución acuosa de concentración limitada, la solución va perdiendo cloro a un ritmo mensual del 2 al 4%, perdiendo aún más si la temperatura es mayor de 30°C. En los gráficos 6 y 7 se muestra la degradación en función del tiempo y la temperatura

El calor, la luz, el contacto con ácidos y ciertos metales, lo descomponen en cloro gas, ácido hipocloroso y ácido clorhídrico.

La descomposición suele ser según la reacción :

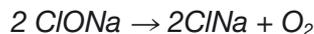


Gráfico 6.
Degradación del Hipoclorito Sódico en función de tiempo y la temperatura

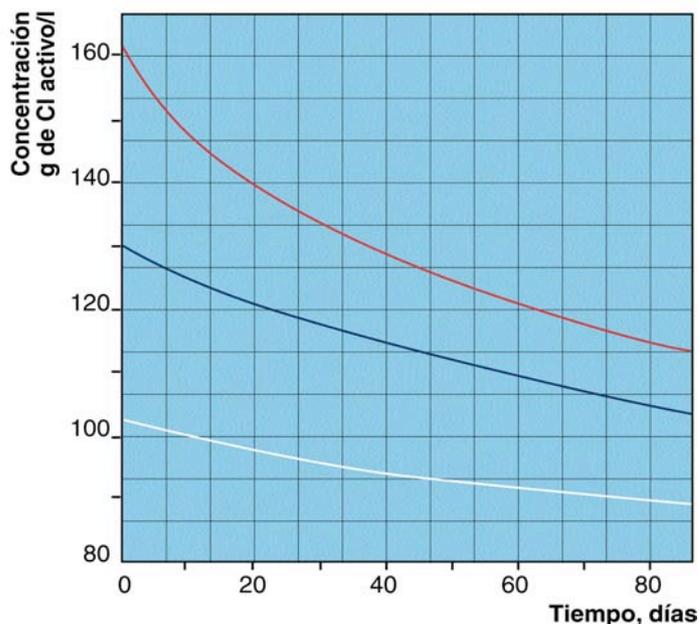
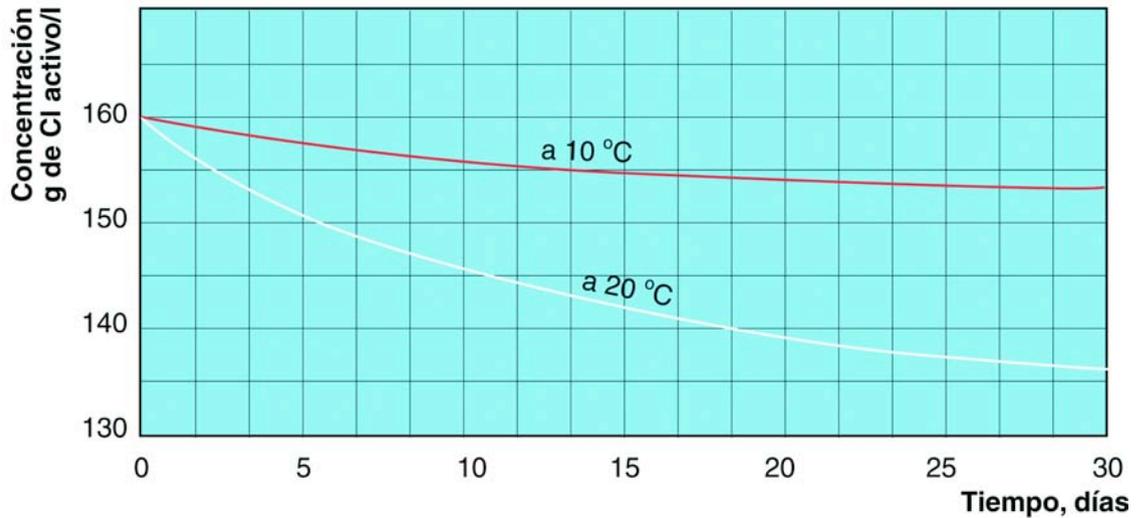


Gráfico 7.
Degradación
del Hipoclorito
Sódico en
función de
tiempo y la
temperatura



En su descomposición puede llegar a formarse clorato:



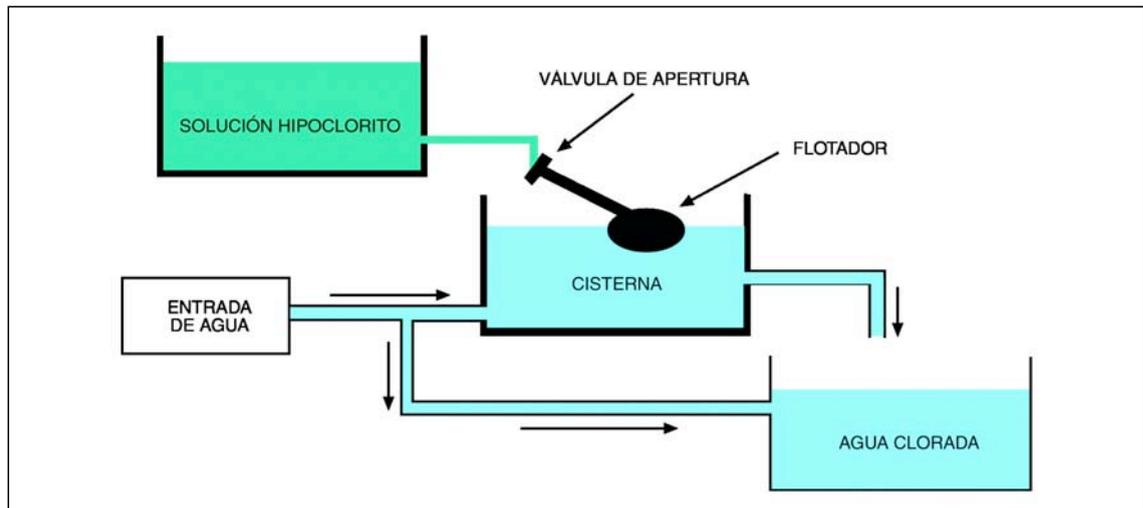
Por otra parte, los iones bromuro que pueden estar presentes en las materias primas empleadas en la fabricación del hipoclorito sódico, así como el bromo que puede acompañar al cloro, se pueden transformar en bromato, debido al elevado pH del hipoclorito. Dada la limitación reglamenta-

ria para los bromatos, es de suma importancia emplear hipoclorito sódico con certificado de calidad.

Para la dosificación del hipoclorito hay que tener presentes las características especiales del producto (ver Ficha de Seguridad Química del INSHT).

Se muestran igualmente a continuación varios esquemas de equipos dosificadores.

Figura 9.
Equipos
dosificadores



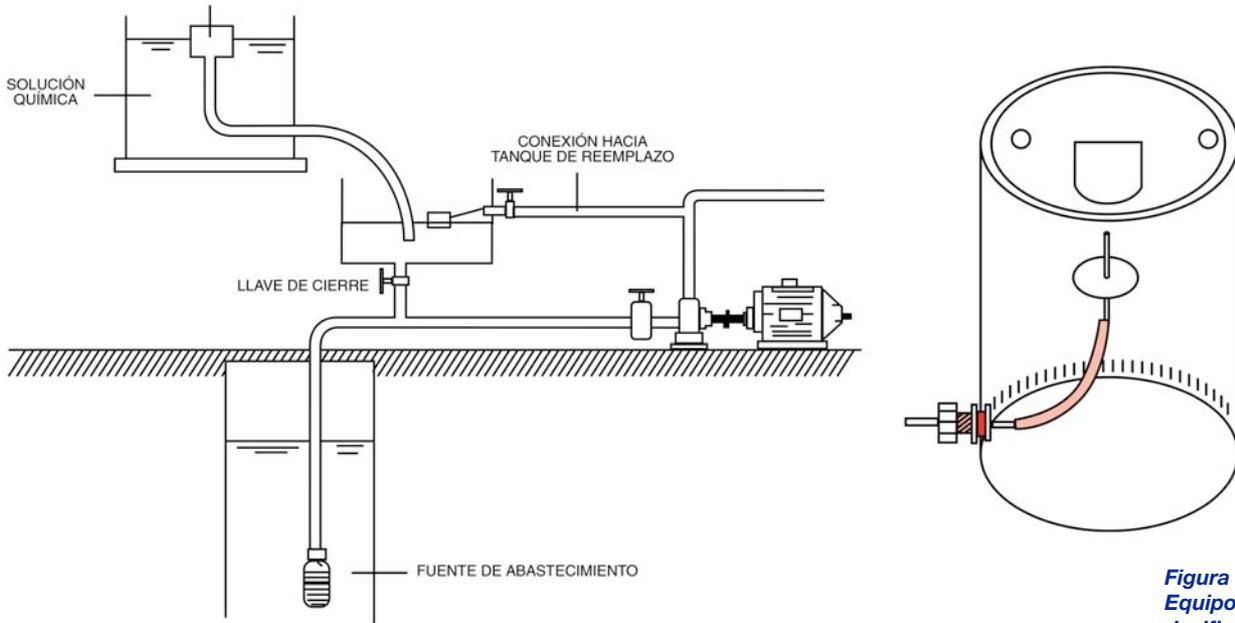


Figura 9.
Equipos dosificadores

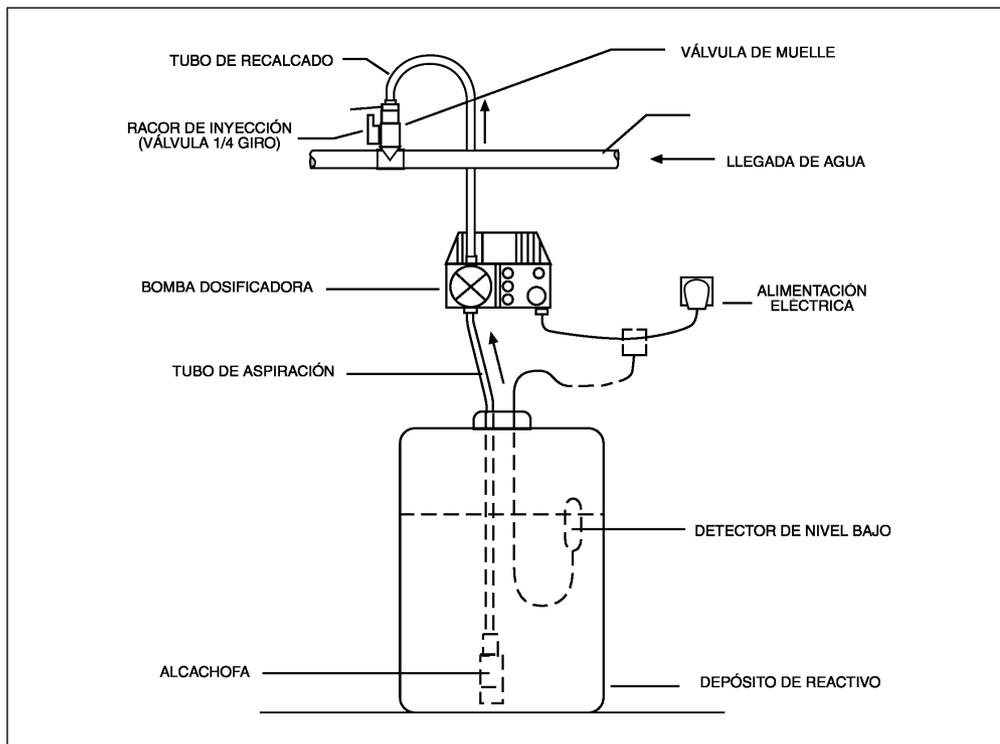


Figura 10.
Equipos dosificadores:
Dispositivo de inyección de una solución clorada con bomba dosificadora

FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD QUÍMICA

HIPOCLORITO DE SODIO
(disolución >5%)

ICSC: 1119

D A T O S I M P O R T A N T E S	<p>ESTADO FÍSICO; ASPECTO Solución clara, entre verde y amarillo, de olor característico.</p> <p>PELIGROS FÍSICOS</p> <p>PELIGROS QUÍMICOS La sustancia se descompone al calentarla intensamente, en contacto con ácidos y bajo la influencia de luz, produciendo gases tóxicos y corrosivos, incluyendo cloro (véase FISQ:). La sustancia es un oxidante fuerte y reacciona violentamente con materiales combustibles y reductores, originando peligro de incendio y explosión. La disolución en agua es una base fuerte, reacciona violentamente con ácidos y es corrosiva. Ataca a muchos metales.</p> <p>LÍMITES DE EXPOSICIÓN TLV no establecido.</p>	<p>VÍAS DE EXPOSICIÓN La sustancia se puede absorber por inhalación del vapor y su aerosol y por ingestión.</p> <p>RIESGO DE INHALACIÓN No puede indicarse la velocidad a la que se alcanza una concentración nociva en el aire por evaporación de esta sustancia a 20°C.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN La sustancia es corrosiva para los ojos, la piel y el tracto respiratorio. Corrosiva por ingestión. La inhalación del aerosol puede originar edema pulmonar. Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata (véanse Notas). Se recomienda vigilancia médica.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA El contacto prolongado o repetido puede producir sensibilización de la piel (véanse Notas).</p>
	<p>PROPIEDADES FÍSICAS</p> <p>Densidad relativa (agua = 1): 1.21</p>	<p>Solubilidad en agua, g/100 ml a 0°C: 29,3</p>
	<p>DATOS AMBIENTALES</p> <p>La sustancia es tóxica para los organismos acuáticos.</p>	
<p>NOTAS</p> <p>En general, los blanqueadores que contienen una concentración de hipoclorito sódico del 5% tienen un pH= 11 y son irritantes. Si la concentración de hipoclorito sódico fuera superior al 10% la solución tiene un pH= 13 y es corrosiva. El hipoclorito de sodio no es un agente sensibilizante, aunque puede producir reacciones alérgicas raramente. Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son, por ello, imprescindibles. Debe considerarse la inmediata administración de un aerosol adecuado por un médico o persona por él autorizada. Enjuagar la ropa contaminada con agua abundante (peligro de incendio). Nombres Comerciales: Chloros, Chlorox, Clorox, Deosan, Javex, Klorocin, Parozone, Purin B. Consultar también la ficha ICSC: 482. Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-45/80G12</p>		
<p>INFORMACIÓN ADICIONAL</p> <p>FISQ: 5-108 HIPOCLORITO DE SODIO (disolución >5%)</p> <p>ICSC: 1119 HIPOCLORITO DE SODIO (disolución >5%) © CCE, IPCS, 1994</p>		
<p>NOTA LEGAL IMPORTANTE</p>	<p>Ni la CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. La versión española incluye el etiquetado asignado por la clasificación europea, actualizado a la vigésima adaptación de la Directiva 67/548/CEE traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 363/95 (BOE 5.6.95).</p>	

4

Dióxido de cloro

Características
y aplicación
al agua potable

Generación del
dióxido de cloro

Fichas de seguridad
del clorito sódico

4

DIÓXIDO DE CLORO

Características y aplicación al agua potable

La utilización del ClO_2 como desinfectante del agua se remonta a principios del pasado siglo, pero es bastante después cuando se emplea más generalmente como alternativa al cloro, al comprobar

que proporciona al agua mejores propiedades organolépticas. Por otra parte, la mayor degradación actual del agua y los problemas derivados de la formación de trihalometanos y otros compuestos organoclorados, abren nuevas posibilidades y ventajas en el empleo del ClO_2 .

El dióxido de cloro es un gas amarillo verdoso, muy soluble en el agua (20 gr/l), similar en aspecto y color al cloro, es bastante inestable y no puede ser comprimido ni licuado sin peligro de explosión, por lo que debe ser generado in situ, en el lugar y en el momento de su empleo.

Es potencialmente explosivo en contacto con el aire, a una concentración del 10% en volumen a la presión atmosférica, si hay una fuente de ignición. Es unas 2,4 veces más denso que el aire, muy soluble en agua, unas cinco veces mayor que el cloro, y tiene un poder de oxidación de 2,5 veces mayor que el cloro. Su poder bactericida, y su potencial redox, está poco afectado por el pH a valores de entre 6 y 10, al contrario de lo que ocurre al cloro. En el gráfico 8 se representa el potencial redox en función del cloro residual y del pH en el caso del dióxido cloro, cloro y cloramina.

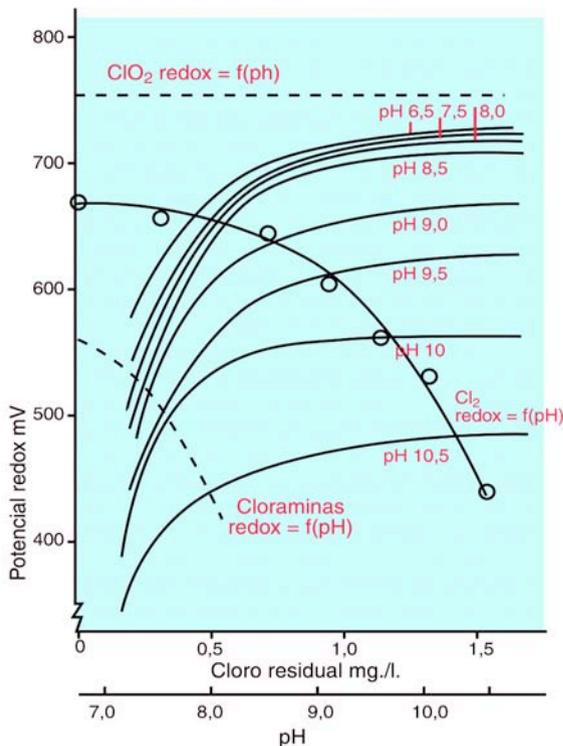
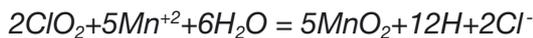
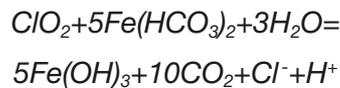


Gráfico 8. Potencial redox en función del cloro residual y del pH en el caso del dióxido cloro, cloro y cloramina

El poder oxidante del dióxido de cloro es mayor que el del cloro. Su acción bactericida es muy rápida, siendo su nivel más alto de desinfección antes de los dos primeros minutos de contacto. Oxida y reacciona con el hierro y manganeso a velocidades de reacción mayores que con el cloro.

En la reacción de oxidación del hierro y manganeso, el dióxido de cloro se reduce a clorito e inmediatamente este clorito reacciona con el hierro (+2), para pasar a hierro (+3), como hidróxido férrico y con el manganeso (+2), para pasar a manganeso (+4), como MnO_2 :



No forma clorofenoles. No reacciona con el amoníaco; por tanto no forma cloraminas. El dióxido de cloro reacciona con la

materia orgánica natural del agua, entre ellas los ácidos húmicos y fúlvicos, formando compuestos orgánicos oxidados en muy baja concentración como aldehídos y ácidos carboxílicos, pero no forma subproductos orgánicos clorados, a no ser que junto al dióxido de cloro hubiese presente cloro libre. Los principales subproductos generados son el clorito y más difícilmente el clorato. El clorito es generalmente el subproducto inorgánico más predominante en el tratamiento del agua con dióxido de cloro, si bien no suele estar presente cuando hay exceso de cloro. Es frecuente que se forme una cantidad de clorito del orden del 50% del dióxido que ha reaccionado con los compuestos del agua, es decir, si por ejemplo se está dosificando 1,3 mg/l de dióxido de cloro y tras un tiempo de contacto de 10 minutos queda una cantidad libre de dióxido de 0,7 mg/l, habrá reaccionado 0,6 mg/l y por tanto puede calcularse que se habrá formado (0,6x50%) unos 0,3 mg/l de clorito. La EPA, en Estados Unidos, fija

Cuadro 8

	SUSTANCIAS AÑADIDAS (mg/l)		OXIDANTES (mg/l)		TRIHALOMETANOS (µg/l)				
	Ácido húmico	Br	Cl ₂	ClO ₂	CHCl ₃	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	CHBr ₃	TOTAL THMs
AGUA DESTILADA	5		5		26,9	0.6	n.d	n.d	27.5
	5			5	0.2	≤0.1	n.d	n.d	0.3
AGUA DESTILADA	5	2	5		4.6	6.0	11.1	66.8	88.5
	5	2		5			n.d.	n.d.	0.2
AGUA DESTILADA	10	10	10		13.7	15.8	19.3	173.6	224.4
	10	10		10	0.2	n.d.	n.d.	n.d.	0.2
AGUA DESTILADA	10				0.6	0.1	≤0.1	0,1	0.9
	10	10			0.5	0.1		153.7	155.0

n.d. = No detectable

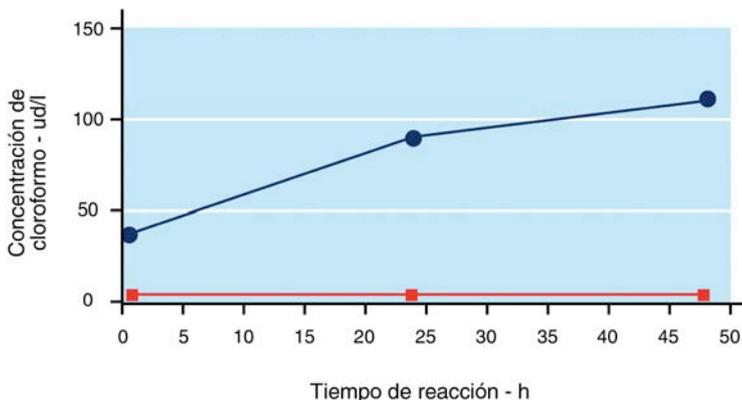
un nivel máximo de clorito, como subproducto de la desinfección, de 1 mg/l.

La no formación de trihalometanos, se pone de manifiesto en ensayos realizados en EE.UU. por diversos autores, de entre los cuales reproducimos el realizado por Kühn (cuadro 8) con diversas muestras de agua destilada a la que se añadió una determinada cantidad de ácido húmico (precursor) y bromuro, tratándose con diversos oxidantes, entre los que figuran el cloro y el dióxido de cloro, midiendo después los trihalometanos formados.

Hay que indicar que, dado el exceso de cloro requerido en la preparación del dióxido, se pueden formar algunos compuestos organoclorados en función de ese exceso. La formación de trihalometanos, concretamente cloroformo, al emplear cloro y dióxido de cloro, se observa en el gráfico 9.

Gráfico 9.
Formación de trihalometanos

En el tratamiento del agua, se prepara en la propia planta de tratamiento, haciendo reaccionar una solución de clorito sódico



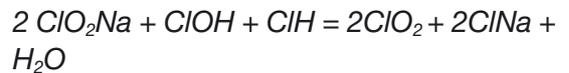
con una solución clorada (vía cloro) o con una solución de ácido clorhídrico, obteniéndose finalmente una solución acuosa con una concentración de 1 a 3 gr/l de ClO_2 , consiguiéndose así un manejo con gran seguridad.

La generación de las disoluciones acuosas de ClO_2 , vía cloro, tienen lugar mezclando en una columna de reacción agua clorada, con una concentración en cloro entre 1 y 3 gr/l y una disolución de clorito sódico al 25%, bastando un tiempo de contacto de dos minutos. En la figuras 11 y 12 se muestran dos esquemas de generación de dióxido de cloro «vía agua clorada».

Las reacciones de formación de dióxido de cloro, se pueden resumir en:

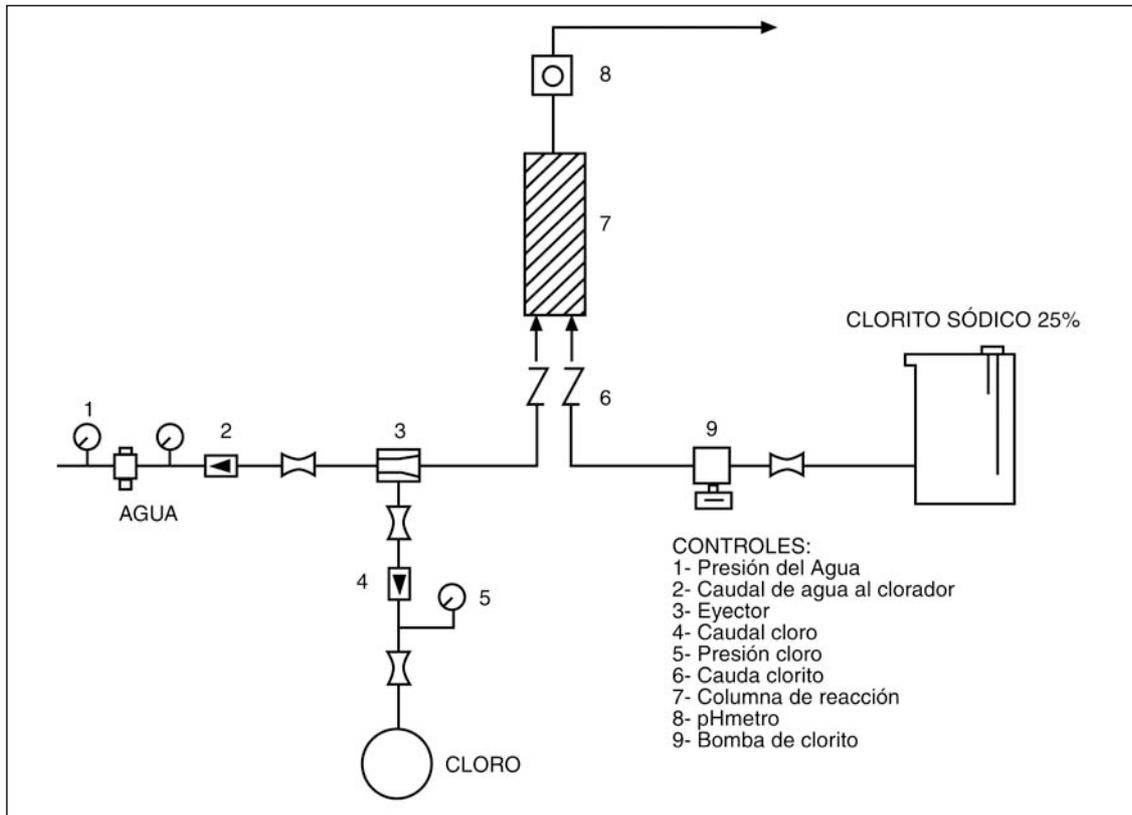
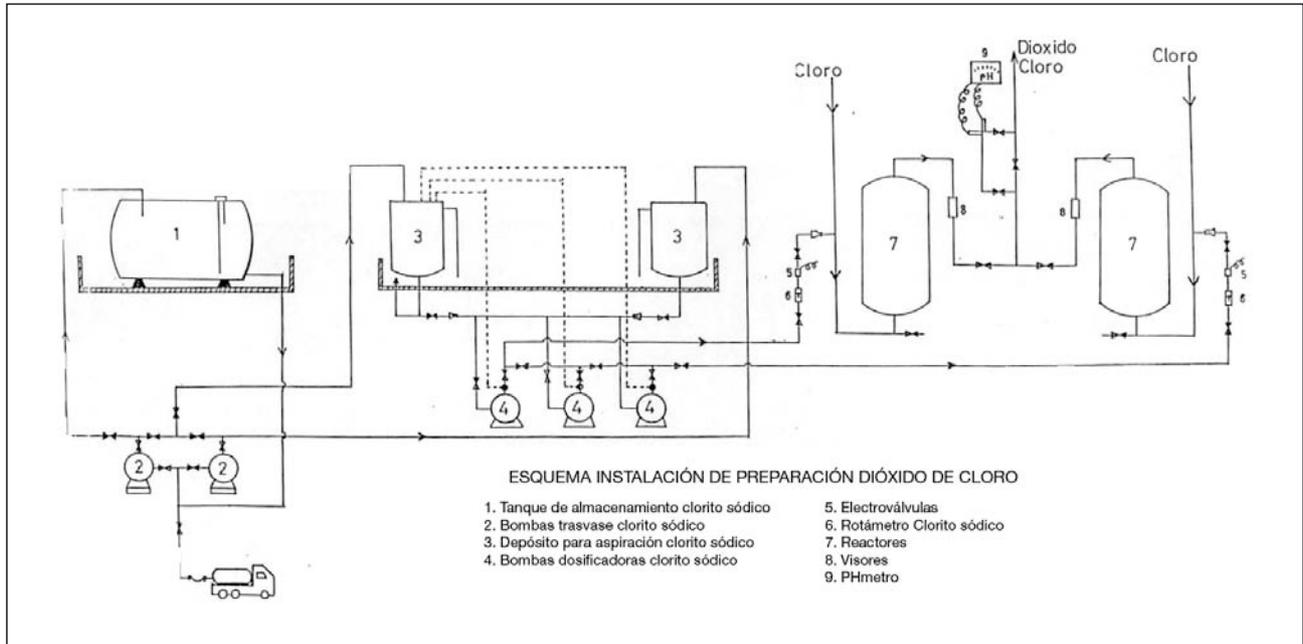


o bien teniendo en cuenta la hidrolización del cloro:



Con concentraciones muy bajas de cloro, no llega a alcanzarse la reacción estequiométrica, quedando clorito libre sin reaccionar, el cual, aunque presenta una débil acción bactericida, previene el desarrollo de microorganismos en los sistemas y redes de distribución. Algunos autores le atribuyen algunas propiedades tóxicas.

Para obtener un rendimiento, en la transformación de clorito a dióxido de cloro, superior al 95%, es necesario un exceso



Figuras 11 y 12.
Diagramas
de flujo en la
generación de
cloro
(vía agua clorada)

de cloro. A este respecto, Masschelein ha determinado el exceso de cloro en relación con la concentración inicial de éste, como se refleja en el gráfico 10.

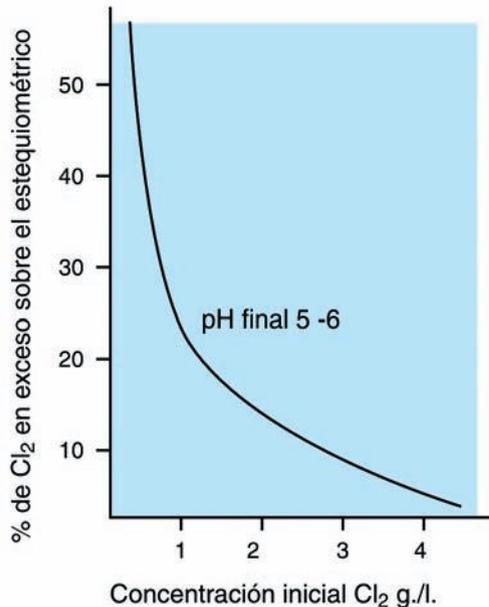
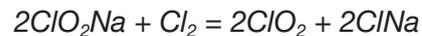


Gráfico 10.
Exceso de cloro necesario para conversión de clorito a dióxido de cloro mayor de 95%

En la práctica, el pH final es alrededor de 5, pero para rendimientos mayores del 95% son necesarios pH de generación más bajos, entre 2 y 3.

El clorito sódico es un sólido muy inestable. En la generación de dióxido de cloro se emplea una solución de 300 gr/l (25% en peso), que es la forma comercial más usual, estable y fácil de manejar. No obstante, hay que tener en cuenta que en caso de evaporación y quedar en forma sólida, aumenta su poder comburente, por lo que deberá evitarse su contacto con combustibles tales como grasas, aceite, madera, tejidos, papeles, etc., y sustancias reductoras. Asimismo, deberá procurarse que no se genere de forma incontrolada el ClO₂ gas, entrando en contacto con ácidos o sustancias ácidas.

Las cantidades de cloro y clorito necesarios para generar el ClO₂ vienen dadas por la reacción (I), para un rendimiento estequiométrico del 100%. Si consideramos como rendimiento la relación entre la cantidad de ClO₂Na estequiométrica y la real necesaria para producir una cantidad dada de ClO₂, veremos según la reacción indicada, que para un rendimiento del 95% y producción de una unidad de dióxido de cloro, serán necesarios 1,41 unidades de clorito en lugar de 1,34 (si el rendimiento fuese del 100%). Puesto que el clorito empleado es una solución del 25%, serían necesario 5,64 de este clorito al 25% en peso.



1,34	0,526	1	(Rendimiento 100%)
1,4	1	1	(Rendimiento 95%)
5,64	0,6	1	(Rendimiento 95%)

Es decir, para producir 1 kg de dióxido de cloro (con un rendimiento del 95%), serían necesarios 5,64 kg de solución de clorito sódico al 25% y 0,6 Kg de cloro.

A partir de estos valores, y en función de los precios actuales de estos productos, puede indicarse que el coste del dióxido de cloro es diez veces mayor que el del cloro; concretamente, para una dosis de 1 ppm. de dióxido de cloro, el coste sería aproximadamente 5€/1.000 m³ agua tratada y 0,5€/1.000 m³, para el caso del cloro.

No hay que olvidar que, aunque el coste sea mayor en el caso del ClO₂, son necesarias menores dosis de este para conseguir los mismos efectos que el cloro.

Generación de ClO_2 «vía ácido clorhídrico»

Generalmente, para generaciones menores de 1 kg/h de ClO_2 , o cuando no se dispone de agua clorada, se emplea la acidificación del clorito, esencialmente mediante ácido clorhídrico, ya que con él se introduce un ión común.



Esta reacción es más lenta que la del clorito con el cloro. La solución de clorito empleado es del 7 al 12% y la del ácido clorhídrico del 9%.



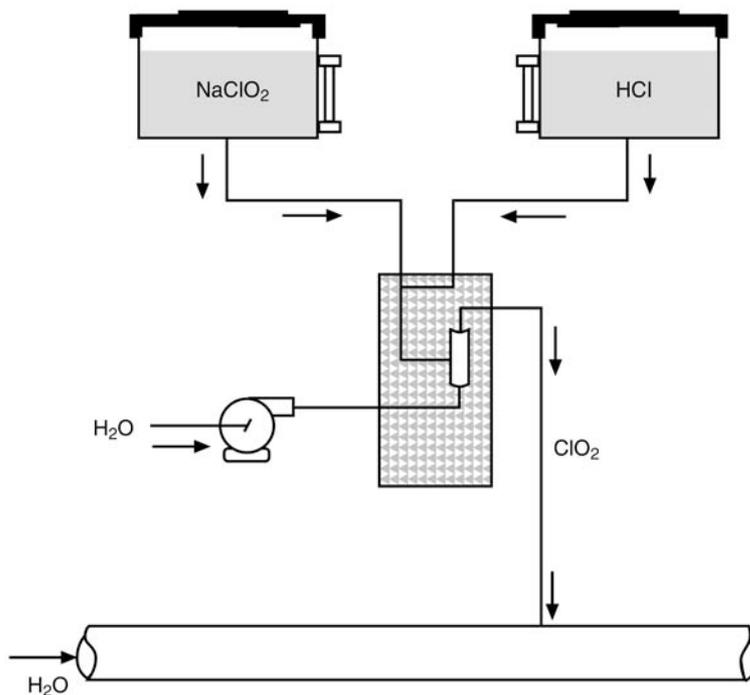
1,67	0,54	1	(Rendimiento 100%)
1,764	0,56	1	(Rendimiento 95%)
23,52	6,30	1	(Rendimiento 95%, para solución de clorito al 7,5% y ácido clorhídrico al 9%)

Para aproximarse al rendimiento teórico se requiere un exceso de ClH , debiendo alcanzarse un $\text{pH} < 0,5$ en la dilución del ClO_2 formado que sale del reactor, ya que para un $\text{pH} >$ la reacción es muy lenta. Por otra parte, dada la elevada concentración en ClO_2 que sale del reactor, del orden de 30 gr/l, el proceso de generación se debe realizar en vacío.

Existen equipos industriales generadores de dióxido de cloro de forma continua ya sea por vía cloro o por vía ácido. Estos

equipos compactos generadores de dióxido de cloro son sistemas dosificadores que funcionan bajo vacío, permitiendo así que los reactivos (clorito sódico, ácido clorhídrico o solución clorada) sean succionados de forma continua sin necesidad de bombas. El vacío es proporcionado mediante un eyector que actúa con agua a presión. Los reactivos y el agua necesaria son succionados a una cámara de reacción, de donde la solución de dióxido de cloro formado se dosifica de forma continua a la corriente de agua. Estos equipos están provistos de las correspondientes válvulas y rotámetros controlados de forma automática o manual.

Figuras 13



FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD QUÍMICA

CLORITO DE SODIO

ICSC: 1045

Sal de sodio del ácido cloroso

NaClO₂

Masa molecular: 90.44

Nº CAS 7758-19-2
 Nº RTECS VZ4800000
 Nº ICSC 1045
 Nº NU 1496



TIPOS DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS/SÍNTOMAS AGUDOS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	No combustible pero facilita la combustión de otras sustancias. En caso de incendio se desprenden humos (o gases) tóxicos e irritantes.		Agua en grandes cantidades, agua pulverizada. NO utilizar dióxido de carbono.
EXPLOSIÓN	Riesgo de incendio y explosión.		En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.
EXPOSICIÓN		¡EVITAR LA DISPERSION DEL POLVO!	
INHALACIÓN	Tos. Dolor de garganta.	Ventilación (no si es polvo), extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo.
PIEL	Enrojecimiento. Dolor.	Guantes protectores.	Aclarar con agua abundante, después quitar la ropa contaminada y aclarar de nuevo.
OJOS	Enrojecimiento. Dolor.	Gafas ajustadas de seguridad.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
INGESTIÓN	Dolor abdominal. Vómitos.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo. Lavarse las manos antes de comer.	Enjuagar la boca. Provocar el vómito (¡ÚNICAMENTE EN PERSONAS CONSCIENTES!). Proporcionar asistencia médica.

DERRAMAS Y FUGAS**ALMACENAMIENTO****ENVASADO Y ETIQUETADO**

Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente precintable; si fuera necesario, humedecer el polvo para evitar su dispersión. Recoger cuidadosamente el residuo, trasladarlo a continuación a un lugar seguro. NO absorber en serrín u otros absorbentes combustibles. (Protección personal adicional: respirador de filtro P3 contra partículas tóxicas).

Separado de sustancias combustibles y reductoras, ácidos. Véanse Peligros Químicos. Mantener en lugar fresco. Mantener en lugar seco. Mantener en lugar bien ventilado.

NU (Transporte):
 Ver pictograma en cabecera.
 Clasificación de Peligros NU: 5.1
 Grupo de Envasado NU: II

CE: No clasificado.

VEASE AL DORSO INFORMACIÓN IMPORTANTE

CSC: 1045

Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © CE, IPCS, 2003

FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD QUÍMICA

CLORITO DE SODIO
ICSC: 1046

D A T O S I M P O R T A N T E S	<p>ESTADO FÍSICO; ASPECTO Cristales o copos blancos e higroscópicos.</p> <p>PELIGROS QUÍMICOS La sustancia se descompone al calentarla intensamente a 200°C, causando peligro de incendio o explosión. La sustancia es un oxidante fuerte y reacciona violentamente con materiales combustibles y reductores. Reacciona violentamente con ácidos, compuestos de amonio, fósforos, sulfuros y ditionato de sodio, originando peligro de explosión.</p> <p>LÍMITES DE EXPOSICIÓN TLV no establecido. MAK no establecido.</p>	<p>VÍAS DE EXPOSICIÓN La sustancia se puede absorber por inhalación del aerosol y por ingestión.</p> <p>RIESGO DE INHALACIÓN La evaporación a 20°C es despreciable; sin embargo, se puede alcanzar rápidamente una concentración nociva de partículas dispersadas en el aire, especialmente en forma de polvo. La sustancia irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio.</p>
PROPIEDADES FÍSICAS	<p>Se descompone por debajo del punto de fusión a 180-200°C Densidad: 2.5 g/cm³</p>	<p>Solubilidad en agua, g/100 ml a 17°C: 39</p>
DATOS AMBIENTALES		
NOTAS		
<p>Se puede volver inestable frente al choque si está contaminada con materia orgánica. Enjuagar la ropa contaminada con agua abundante (peligro de incendio). Textone es un nombre comercial. Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-209 or 51G02 Código NFPA: H 1; F 0; R 1; OX</p>		
INFORMACIÓN ADICIONAL		
<p>Los valores LEP pueden consultarse en línea en la siguiente dirección: http://www.mtas.es/insht/practice/vlas.htm</p>		<p>Última revisión IPCS: 2001 Traducción al español y actualización de valores límite y etiquetado: 2003 FISQ: 6-054</p>
<p>ICSC: 1045 CLORITO DE SODIO © CE, IPCS, 2003</p>		
NOTA LEGAL IMPORTANTE	<p>Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.</p>	

FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD QUÍMICA

DIÓXIDO DE CLORO

ICSC: 0127

DIOXIDO DE CLORO

Peróxido de cloro

Oxido de cloro (IV)

ClO₂

Masa molecular: 67.5

Nº CAS 10049-04-4
 Nº RTECS FO3000000
 Nº ICSC 0127



TIPOS DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS/ SÍNTOMAS AGUDOS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	No combustible pero facilita la combustión de otras sustancias. Muchas reacciones pueden producir incendio o explosión.	NO poner en contacto con combustibles.	En caso de incendio en el entorno: agua en grandes cantidades, agua pulverizada.
EXPLOSIÓN	Riesgo de incendio y explosión en presencia de chispas, impactos, luz solar, calor o al entrar en contacto con sustancias combustibles.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosiones. No exponer a fricción o choque.	En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua. Combatir el incendio desde un lugar protegido.
EXPOSICIÓN		¡EVITAR TODO CONTACTO!	¡CONSULTAR AL MEDICO EN TODOS LOS CASOS!
INHALACIÓN	Corrosivo. Tos, dificultad respiratoria, jadeo, dolor de garganta, náuseas. (Síntomas no inmediatos: véanse Notas).	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria. Sistema cerrado y ventilación.	Aire limpio, reposo, posición de semiincorporado, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.
PIEL	Corrosivo. Enrojecimiento, quemaduras cutáneas graves, dolor.	Guantes protectores y traje de protección	Aclarar con agua abundante, después quitar la ropa contaminada y aclarar de nuevo y proporcionar asistencia médica.
OJOS	Corrosivo. Enrojecimiento, dolor, visión borrosa.	Gafas ajustadas de seguridad o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
INGESTIÓN	-		

DERRAMAS Y FUGAS

ALMACENAMIENTO

ENVASADO Y ETIQUETADO

Evacuar la zona de peligro. Consultar a un experto. Ventilar. Eliminar gas con agua pulverizada. (Protección personal adicional: traje de protección completa incluyendo equipo autónomo de respiración).

Separado de sustancias combustibles y reductoras. Mantener en lugar fresco. Ventilación a ras del suelo.

VEASE AL DORSO INFORMACIÓN IMPORTANTE

ICSC: 0127

Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 1994

FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD QUÍMICA

DÍOXIDO DE CLORO

ICSC: 0127

D
A
T
O
S

I
M
P
O
R
T
A
N
T
E
S**ESTADO FÍSICO; ASPECTO**

Gas entre rojo y amarillo, de olor acre.

PELIGROS FÍSICOS

El gas es más denso que el aire.

PELIGROS QUÍMICOS

Puede descomponerse con explosión por choque, fricción o sacudida. Puede explotar por calentamiento intenso. La sustancia es un oxidante fuerte y reacciona violentamente con sustancias combustibles y reductores. Reacciona violentamente con mercurio, fósforo, azufre etc, originando peligro de fuego y explosión. Reacciona con el agua produciendo cloruro de hidrógeno y ácido clórico.

LÍMITES DE EXPOSICIÓNTLV (como TWA): 0.1 ppm; 0.28 mg/m³ (ACGIH 1993-1994).TLV (como STEL): 0.3 ppm; 0.83 mg/m³ (piel) (ACGIH 1993-1994).MAK: 0.1 ppm; 0.3 mg/m³ (1992).**VÍAS DE EXPOSICIÓN**

La sustancia se puede absorber por inhalación y por ingestión.

RIESGO DE INHALACIÓN

Al producirse una pérdida de gas se alcanza muy rápidamente una concentración nociva de éste en el aire.

EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN

Lacrimógeno. La sustancia es corrosiva de los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La inhalación del gas puede originar edema pulmonar (véanse Notas). La exposición por encima del OEL puede producir la muerte. Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata. Se recomienda vigilancia médica.

EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA

La sustancia puede afectar el pulmón, dando lugar a bronquitis crónica. La sustancia puede causar erosiones dentales.

PROPIEDADES FÍSICAS

Punto de ebullición: 11°C

Punto de fusión: -59°C

Densidad relativa (agua = 1): 1.6 a 0°C (líquido)

Solubilidad en agua, g/100 ml a 20°C: 0.8

Presión de vapor, kPa a 20°C: 101

Densidad relativa de vapor (aire = 1): 2.3

Límites de explosividad, % en volumen en el aire: >10

DATOS AMBIENTALES

Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente; debería prestarse atención especial a los organismos acuáticos.

**NOTAS**

Está indicado examen médico periódico dependiendo del grado de exposición. Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son por ello, imprescindibles. Debe considerarse la inmediata administración de un aerosol adecuado por un médico o persona por él autorizada. Enjuagar la ropa contaminada con agua abundante (peligro de incendio).

INFORMACIÓN ADICIONAL

FISQ: 3-104 DIOXIDO DE CLORO

ICSC: 0127

DIOXIDO DE CLORO

© CCE, IPCS, 1994

NOTA LEGAL IMPORTANTE

Ni la CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. La versión española incluye el etiquetado asignado por la clasificación europea, actualizado a la vigésima adaptación de la Directiva 67/548/CEE traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 363/95 (BOE 5.6.95).

5

Cloraminas

Características y formación

Evolución de
las cloraminas en
el tiempo y con el pH

Poder oxidante y
desinfectante de
las cloraminas

Las cloraminas
y la formación de
trihalometanos en la red

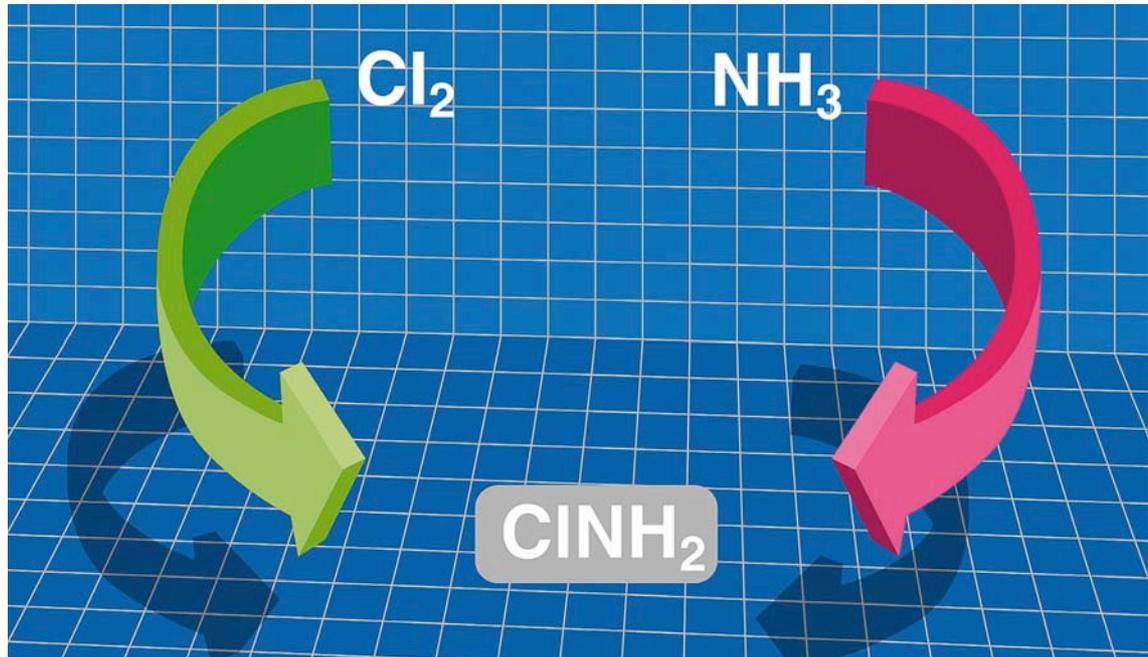
Ventajas y desventajas
en su empleo

Información toxicológica

Ficha de seguridad
del amoníaco

5

CLORAMINAS

**Características y formación**

Las cloraminas como desinfectante fueron identificadas en las primeras décadas del siglo XX al comprobarse que la desinfección con cloro tenía lugar en dos fases. En la fase inicial, el cloro al oxidar una serie de sustancias presentes en el agua, desaparece rápidamente y en una segunda fase, cuando en el agua hay presente amoníaco, la acción bactericida continua, a pesar de que el cloro libre hubiera desaparecido, debido precisamente a la acción de las cloraminas formadas.

La combinación del amoníaco con el cloro en el proceso de tratamiento del agua conocida también como cloración con cloro

combinado o cloraminación, tuvo como primer objetivo aportar un desinfectante residual al agua, más persistente que el cloro libre, a la vez que evitar ciertos sabores de algunos compuestos clorados, más recientemente se extendió su empleo debido a una función importante de las cloraminas y es la de no formar, o al menos formar en menor grado, los conocidos subproductos de la desinfección, especialmente los trihalometanos. Al ser más estables que el cloro libre, resultan muy efectivas para controlar el recrecimiento bacteriano en la red y las corrosiones de la misma.

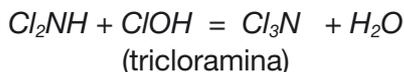
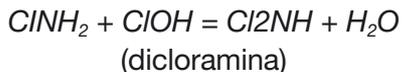
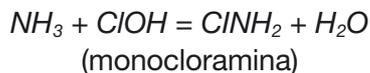
En Estados Unidos, fueron bastante empleadas hasta 1940 y a partir de entonces, parece ser que como consecuencia de la

escasez de amoníaco en la Segunda Guerra Mundial, decayó su empleo. En los últimos años, al profundizar en el conocimiento de los problemas que generaban los subproductos de la desinfección, ha vuelto a incrementarse el interés por las cloraminas.

La preocupación en las dos últimas décadas por los subproductos de la cloración, principalmente los trihalometanos y ácidos haloacéticos, en el agua tratada en los sistemas de distribución, ha hecho aumentar el interés por las cloraminas como desinfectante alternativo, al formar menos subproductos de desinfección.

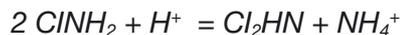
Cuando el agua objeto de la cloración contiene amoníaco u otros compuestos amoniacales, se forman compuestos de adición llamados cloraminas. A continuación, vamos a tratar de estos compuestos, ya que en muchos casos se incorpora en la práctica de la desinfección final, amoníaco, para provocar expresamente la formación de cloraminas.

Las reacciones de formación de las cloraminas son:



La formación de una u otra cloramina, así como la velocidad de reacción, se ve regida por el pH del agua, la temperatura y la relación de cloro/amoníaco.

La distribución de la monocloramina y dicloramina se ajusta a la siguiente ecuación de equilibrio:

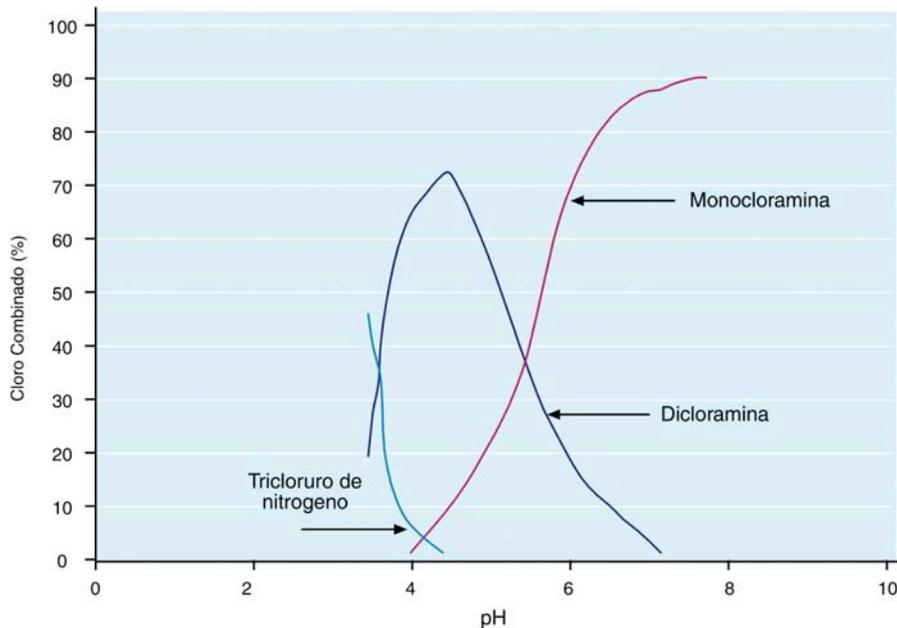


En el gráfico 11 (según Palín) se muestra la relación entre las diferentes especies de cloraminas en función del pH. A pH mayor de 7 y una relación molar de cloro/amoníaco igual a 1 o menor, predominará la formación de monocloramina, su tasa de formación es muy rápida (su rapidez será máxima a pH=8,3). La tasa de formación de la dicloramina es más baja, su máximo se alcanza a pH próximo a 4,5, a pH menor de 4, fundamentalmente, sólo habrá tricloramina o tricloruro de nitrógeno, por tanto, a los pH normales del tratamiento, próximos a 7-8, la principal cloramina que se encuentra presente es la monocloramina, mientras que la dicloramina no representará un porcentaje significativo en el total, a menos que la relación molar cloro/amoníaco sea mayor de 1 y menos aún la tricloramina.

Conocido el caso de la cloración por el punto crítico o breakpoint y trasladando esta técnica al caso hipotético de un agua que sólo contenga amoníaco, todos los compuestos formados en la cloración serán cloraminas.

Las reacciones de óxido-reducción del amoníaco y el cloro existen en el sentido de oxidación del amoníaco y reducción del cloro. Cuando la relación molar de cloro a amoníaco alcanza el valor de 2/1, el proceso es prácticamente completo, desapareciendo tanto el amoníaco como el cloro oxidante. Este punto es conocido

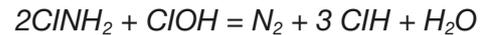
Gráfico 11.
Especies de
cloraminas
en función
del pH



como punto de inflexión de estas reacciones y se corresponde al punto de break-point para la cloración de un agua natural o residual, como ya se ha señalado.

En el gráfico 12 se representa la gráfica teórica de estas reacciones y en ella se aprecia que entre los puntos A y B, la relación molar de cloro a amoníaco es menor de 1 y el cloro que ha reaccionado con el amoníaco pasa a formar casi totalmente monocloramina, máxima en el punto B (relación molar cloro/amoníaco igual a 1). Al pasar del punto B, las monocloraminas van pasando a dicloraminas y tricloraminas hasta llegar al punto de inflexión, (relación molar cloro/amoníaco igual a 2,1, equivalente aproximadamente a una relación en peso igual a 8) donde las cloraminas habrán sido destruidas (en este punto existirá una pequeña cantidad de cloro residual irreducible, formando pequeñas cantidades de tricloraminas). A partir del punto de inflexión, el cloro que

se siga añadiendo quedará en forma de cloro residual libre y la monocloramina habrá pasado a nitrógeno gas, según la siguiente reacción:



La evolución del amoníaco en la formación de las cloraminas, puede seguirse en el mismo gráfico donde partiendo de una concentración determinada (en el gráfico 0,5 mg/l), pasa completamente a monocloramina cuando la relación molar cloro/amoníaco es igual a 1 (aproximadamente 4/1 en peso). Si no se ha alcanzado esta relación, existirá amoníaco libre junto al combinado. Las cantidades de uno y otro para una dosis de cloro añadido vienen determinadas por la recta AB.

Para la mayoría de las aguas superficiales, la representación gráfica que nos indica la

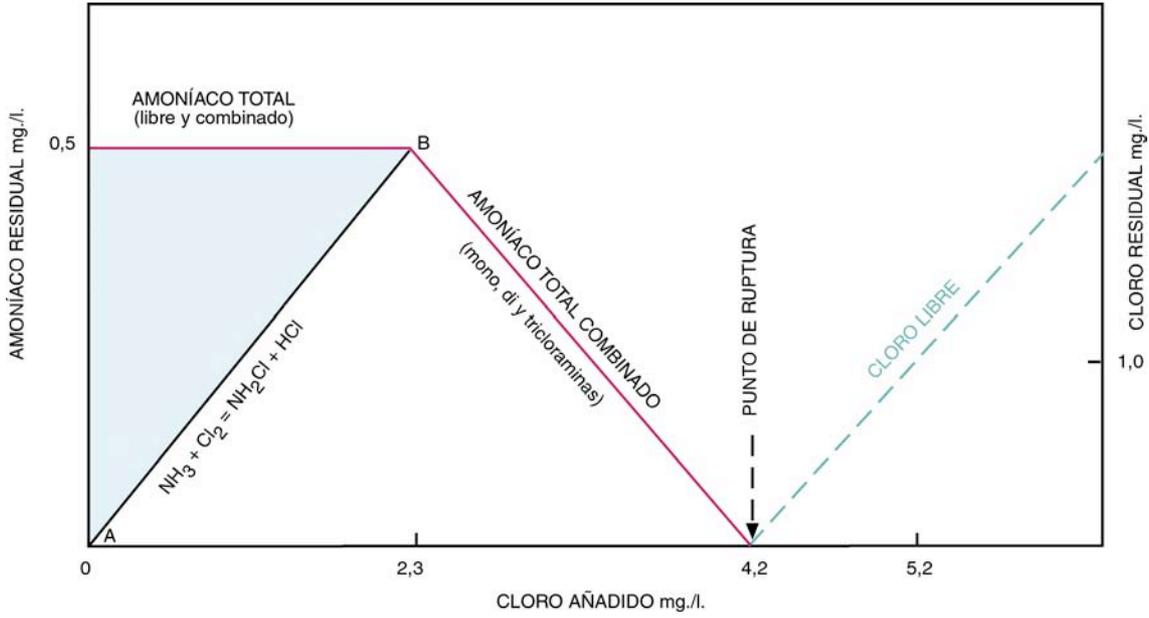


Gráfico 12. Evolución del amoníaco en la formación de las cloraminas

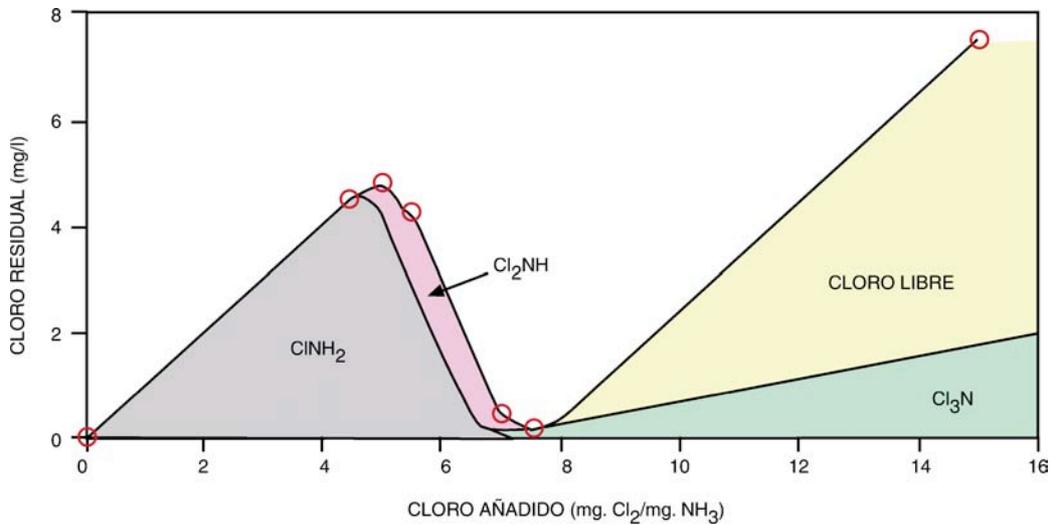


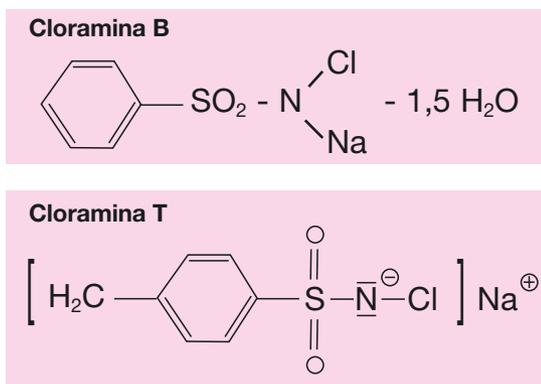
Gráfico 13. Zonas de formación de las cloraminas

evolución del cloro residual a medida que se va aplicando cloro, es diferente y menos acusada que la antes expuesta para un agua con solo amoníaco.

En el gráfico 13 se representan las zonas de formación de las distintas cloraminas, expresando las concentraciones de cloro residual y cloro añadido (en mg) por mg de amonio.

La monocloramina anhidra, es un líquido incoloro, soluble en agua, solidifica a -66°C . Las características de la monocloramina desde el punto de vista del tratamiento del agua, se circunscriben a su solución acuosa.

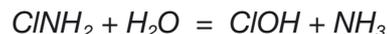
Las cloraminas empleadas en la cloraminación de las aguas generalmente se generan in situ. En el mercado existen cloraminas orgánicas preparadas, con un poder desinfectante del orden de la mitad del de la monocloramina y sólo se emplean para desinfección de aguas en situación de urgencia o de catástrofe, es el caso del producto conocido como cloramina B y cloramina T, que son compuestos orgánicos producidos por cloración de bencenosulfamida o para-toluenosulfonamida.



En la formación de cloraminas, mediante reacción del cloro y amoníaco, la relación óptima cloro/amoníaco más aceptada para la formación de monocloraminas, es 4/1 en peso, a su vez la monocloramina originará menos problemas de sabores y olores que la di y tricloramina que se formarán a más altas relaciones cloro/amoníaco o más bajos pH. La dicloramina a concentraciones del orden de 0,5 mg/l puede ocasionar problemas de sabores y olores. En el caso de la tricloramina, su presencia, aún a concentraciones tan bajas como 0,02 mg/l, comunica un olor irritante y junto con la dicloramina es la responsable del clásico “olor a interior de piscina”, ambas se desprenden del agua a una velocidad superior a la monocloramina, especialmente la tricloramina.

Aunque son pocos los estudios realizados para identificar los productos resultantes de la reacción de las cloraminas con las sustancias orgánicas e inorgánicas del agua, si se sabe que son menos efectivas como desinfectante que el cloro libre y que los subproductos que se forman lo hacen en menor concentración.

La capacidad bactericida de las cloraminas es atribuida al grado de hidrólisis de estas y también a la propia cloramina no hidrolizada. La pequeña constante de hidrólisis de las cloraminas sólo permite la formación de una pequeña cantidad de ácido hipocloroso, pero a medida que éste desaparece, la hidrólisis continúa de la cloramina proporciona más ácido hipocloroso y amoníaco. La hidrólisis viene representada por la reacción:



La ciudad de Denver, en EE.UU., fue una de las pioneras en el empleo de las cloraminas, comenzó a utilizarlas en 1917 con objeto de disminuir los sabores y olores originados al reaccionar el cloro con materias orgánicas en el interior del sistema de distribución.

Según la AWWA, las cloraminas eran, en 1998, el segundo más popular desinfectante del agua empleado, cerca del 30% de abastecimientos medios y grandes de los EE.UU. las emplean.

En Estados Unidos, dadas las más restrictivas limitaciones para la formación de subproductos de desinfección, son muchas las instalaciones de tratamiento de agua que están volviendo a la desinfección con cloraminas. La propia USEPA sugiere el empleo de cloraminas para reducir los THMs totales, llegando a medirse reducciones entre el 40% y el 80% (los ácidos haloacéticos no son reducidos tan considerablemente).

Entre los grandes abastecimientos de Estados Unidos que convirtieron la desinfección secundaria con cloro libre a desinfección con cloraminas, destaca The Metropolitan Water District of Southern California que suministra aproximadamente a 15 millones de personas, adoptó la cloraminación en el año 1985 y en algunas ocasiones durante algún corto período (alrededor de un mes), si es necesario, suspende la cloraminación y utiliza cloro libre residual (por encima del breakpoint) con objeto de eliminar los posibles nitritos, bacterias nitrificantes y recrecimientos biológicos que puedan haber colonizado el sistema de distribución.

Es en Estados Unidos y Canadá donde más extendido está el uso de cloraminas. Abastecimientos importantes como Dallas, Denver, St. Louis, Orleans, Indianapolis, Milwaukee, Miami, Portland, Philadelphia, San Francisco y otros muchos, emplean cloraminas desde hace años. En la actualidad, siguen implantando la cloraminación con objeto de reducir la formación de THMs. Los abastecimientos que cambian e implantan la cloraminación como cloro residual en la red, realizan campañas de co-municación de este cambio, informando a los consumidores a cerca de que son las cloraminas y algunas medidas a tomar en casos concretos.

En Europa no está muy extendido su empleo, siendo Madrid uno de los principales sistemas de abastecimiento que las utiliza como desinfectante secundario en la red, desde 1968.

Considerando que la Directiva de la U.E. limita el contenido de amoníaco a un máximo de 0,5 mg/l, y admitiendo que el amoníaco que se encuentra combinado para formar las cloraminas y añadido expresamente con este fin, está sometido a esta limitación, el contenido máximo de cloraminas (monocloramina), para una relación cloro/amoníaco en peso de 4/1, será de 2 mg/l, que por otra parte es el máximo contenido de cloro residual combinado permitido por nuestra reciente reglamentación. La concentración a aplicar sería específica de cada abastecimiento, es decir, varía en función de su extensión, tiempo de retención, evolución y demanda del propio sistema. La OMS fija un nivel guía para el amoníaco de 1,5 mg/l y una dosis en la aplicación de cloraminas de 3 mg/l.

Respecto al punto de aplicación del cloro y el amoníaco, suele ser indiferente, en principio sería aconsejable añadir primero el amoníaco cuando hay riesgos de que el cloro forme, con las sustancias orgánicas presentes en el agua, compuestos que comuniquen olores y sabores desagradables. No obstante, y dado que la mayor parte de los sistemas que emplean cloraminas como desinfectante secundario, previamente han empleado cloro para conseguir la oxidación y desinfección en la propia estación de tratamiento, ya es irrelevante el punto de adición del amoníaco respecto al de adición del cloro, el objetivo es conseguir que todo el cloro libre presente pase a cloro combinado al añadir amoníaco, procurando eso sí, una eficaz mezcla para evitar la formación de dicloraminas y minimizar así posteriormente la formación de subproductos. También habrá que tener presente

que si ya en la red, un agua clorada se mezcla con agua cloraminada, la cloramina decrecerá y la monoclорamina se transformará en dicloramina y tricloramina o tricloruro de nitrógeno, pudiéndose por tanto llegar a la desaparición total del cloro residual.

En cuanto a las instalaciones de preparación y dosificación de cloraminas en una estación de tratamiento, puede partirse de una solución amoniacal, para pequeñas instalaciones, junto con hipoclorito, en instalaciones de mayor tamaño se suele partir de amoníaco gas licuado, utilizando en estos casos equipos similares a los empleados en la dosificación de cloro gas. En la dosificación y preparación de la solución amoniacal, es de suma importancia partir de un agua lo más blanda posible, ya que debido al alto pH de esta solución, pueden precipitar y de hecho ocurre con mucha

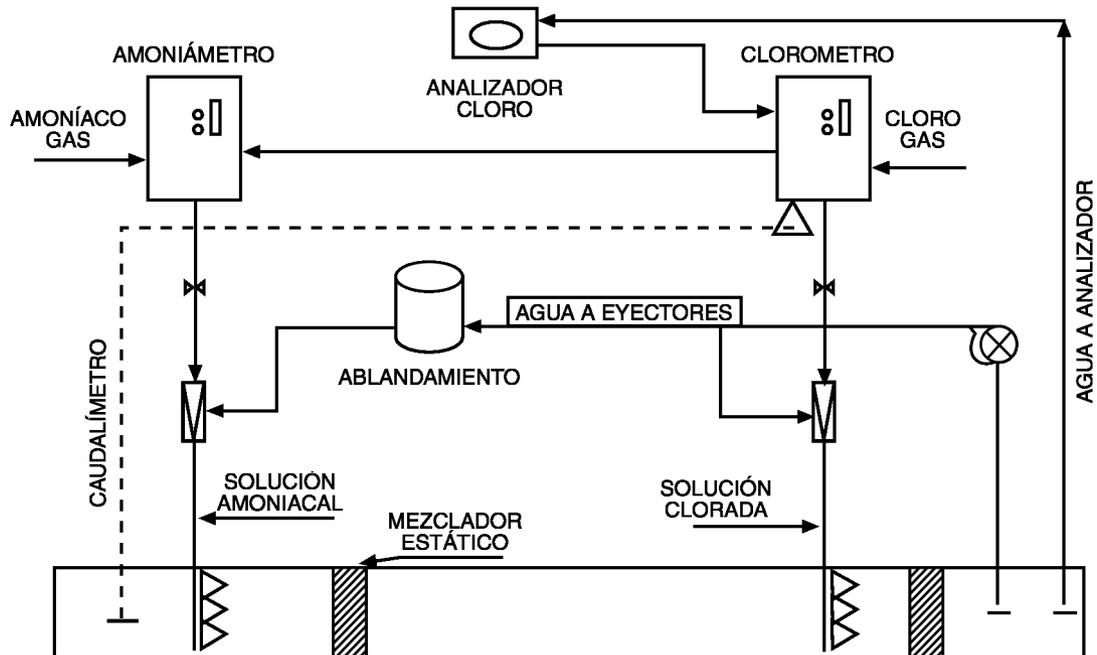


Figura 14.
Esquema de
instalación de
cloro y
amoníaco

frecuencia, sales cálcicas que obstruyen los componentes de los equipos de dosificación y las propias conducciones, siendo aconsejable, si el agua tiene una dureza mayor de 30 mg/l de CO_3Ca , proceder a un ablandamiento previo. En el esquema de la figura 14 se muestra la representación de una instalación para preparación y dosificación de cloro y amoníaco con equipo de ablandamiento.

Evolución de las cloraminas en el tiempo y con el pH

La temperatura como en los demás desinfectantes, hace corresponder una mayor eficacia de las cloraminas como desinfectante a mayor temperatura. En conjunto, la eficiencia disminuye al aumentar el pH y bajar la temperatura (aunque la degradación o disociación de la cloramina con el tiempo, es menor al aumentar el pH. En ensayos realizados para inactivación de *E. Coli* y poliovirus, por Wolfe, Delly y otros, se comprobó una inactivación 60 veces menor a pH 9,5 y temperatura entre 2 y 6°C que a pH 7 y temperatura entre 20 y 25°C.

Se ha indicado anteriormente que la velocidad de formación de la monocloramina es rápida y muy sensible al pH; en el cuadro 9 se muestra para una conversión al 99% de cloro en cloramina, los tiempos de reacción calculados a una temperatura de 25°C y para una relación cloro/amoníaco 3/1 (White, 1992).

A medida que la cloramina se va degradando, es mayor la concentración de amoníaco libre, que podrá ser transforma-

pH	Tiempo (s)
2	421
4	147
7	0,2
8,3	0,07
12	33,2

do en nitritos por la presencia de bacterias nitrificantes (nitrosomonas). En el hipotético caso de que toda la cloramina, en su hidrólisis, quedara finalmente como amoníaco, podría volver a rechlorarse y formarse de nuevo cloraminas, pero esta situación prácticamente no se da. A tal efecto exponemos diversos ensayos que hemos realizado con diferentes aguas tratadas, partiendo de una concentración inicial de cloro combinado (monocloramina) de 1,8 mg/l y 0,45 mg/l de amoníaco y midiendo a lo largo del tiempo los contenidos tanto de cloro combinado como de amoníaco total (libre + combinado).

Al cabo de 250 horas, el contenido de cloro combinado (como media de tres ensayos), había decaído hasta quedar en 0,48 mg/l., mientras que el amoníaco total era 0,41 mg/l. (es decir prácticamente el inicial). Considerando que aproximadamente los 0,48 mg/l de cloro combinado lo eran con 0,12 mg/l de NH_3 , el resto de amoníaco, es decir $0,41 - 0,12 = 0,29$ mg/l estaría en disposición de volver a formar cloramina. Se añadió entonces 1,20 mg/l de cloro libre (mediante hipoclorito sódico) y al cabo de 30 minutos se determinó el cloro combinado (monocloramina) resultando ser 1,62 mg/l, es decir hemos vuelto a generar monocloramina al añadir el cloro

indicado en la relación cloro/amoníaco 4/1, junto a la que aún permanecía (0,48 mg/l); la pequeña cantidad (0,06 mg/l) que en el balance nos falta, sobre los 1,68 mg/l (0,48 + 1,20), puede atribuirse a la destrucción de una mínima cantidad de los 0,48 mg/l de la cloramina residual inicial al incorporar los 1,20 mg/l de cloro libre. Hay que señalar que estos ensayos han sido realizados en laboratorio, donde no existen los posibles efectos de nitrificación que pueden darse en la red.

El tiempo que transcurre en la degradación de la monocloramina es suficientemente largo por lo que puede mantenerse una concentración aceptable en puntos alejados de la red. En el gráfico 14 se muestran varias curvas donde se refleja la evolución del cloro residual al pasar el tiempo, en un agua tratada con monocloramina (como desinfectante secundario o postdesinfección) a dos temperaturas distintas y en un agua tratada con cloro libre, en ambos ca-

sos, a escala de laboratorio, puede observarse la mayor estabilidad dada por la mayor permanencia del cloro residual combinado respecto del cloro libre.

La velocidad de disociación de las cloraminas esta influenciada también por el pH. Así, por ejemplo, en el rango de pH de 7 a 9, la monocloramina se disocia en mayor grado en amoníaco al pH más bajo y pueden por tanto aparecer fenómenos de nitrificación más fácilmente. En el gráfico 15, se muestra esta evolución al someter dos muestras de agua tratada, a la misma temperatura (17°C) y distinto pH, tomadas a la salida de una ETAP del Canal de Isabel II.

La evolución y disminución del cloro combinado en la red, dentro de un extenso sistema de abastecimiento (8.000 km de red) desde la salida del agua en la estación de tratamiento hasta los puntos más alejados de ésta, con unos tiempos transcurridos

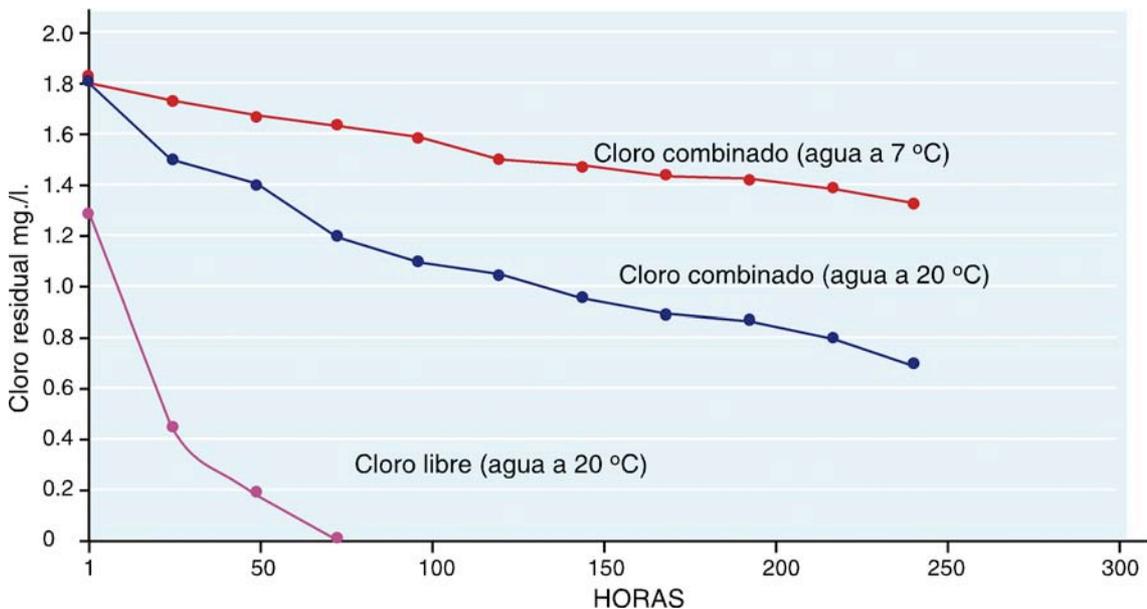
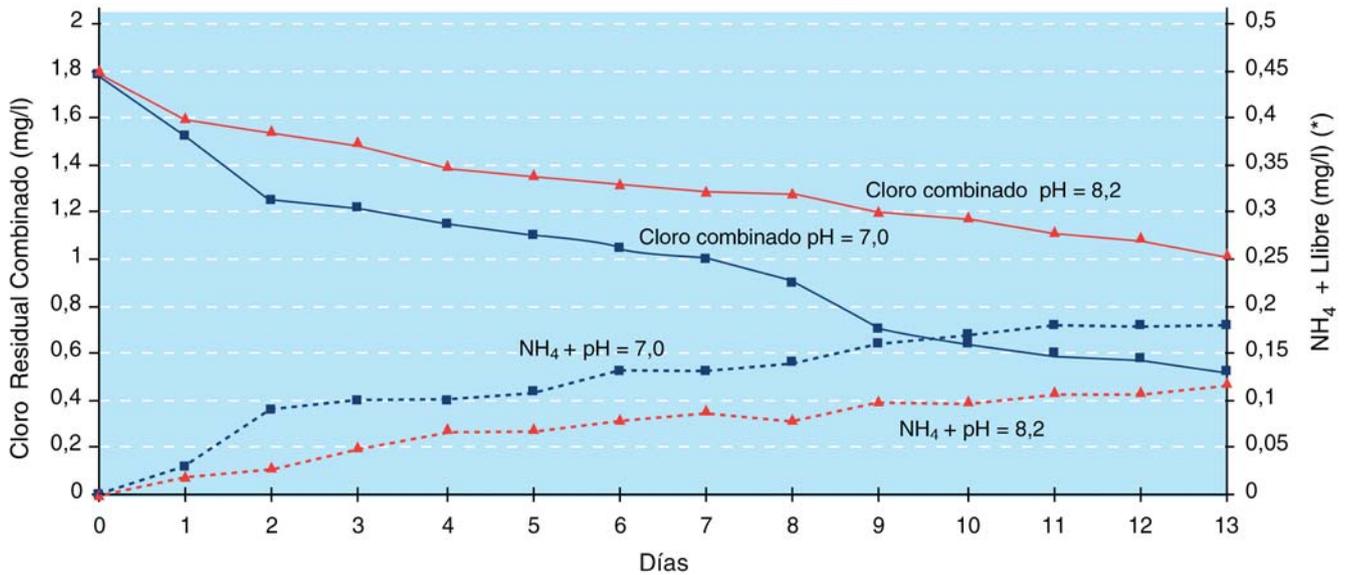


Gráfico 14
Evolución del cloro residual libre y combinado en el tiempo



(*) NH₄ + libre medido como diferencia entre el NH₄ + total y el combinado, formando monocloraminas en la relación 4/1

del orden de 72 a 96 horas, e incluso mayores, está en el entorno de un 20% (concentraciones de cloro combinado a la salida de las estaciones de tratamiento entre 1,8 y 2,0 mg/l quedan reducidas a concentraciones del orden de 1,5 mg/l al llegar a los últimos consumidores).

Poder oxidante y desinfectante de las cloraminas

El cloro residual combinado (cloraminas) tiene menor poder oxidante y bactericida que el cloro residual libre (ClOH y ClO⁻), como queda reflejado en el cuadro 11, en el que se compara la concentración de cloro residual libre después de un tiempo de contacto de 10 minutos, con la concentración de cloro residual combinado (cloraminas), después de un tiempo de contacto de 60 minutos a diferentes valo-

res de pH, para lograr una efectiva desinfección.

Aún cuando el poder desinfectante de las cloraminas es menor que el del cloro libre, en cambio son más estables que éste a igual tiempo de contacto, pH y temperatura, con lo cual, el cloro residual combinado que se encuentre en un agua formando las cloraminas es más persistente, siendo este el motivo principal por el cual se las empezó a utilizar incorporando expresamente amoníaco al agua, sobre todo en conducciones largas y redes de distribu-

Gráfico 15
Evolución del cloro residual combinado (monocloramina) con el pH

Cuadro 11		
pH	Cloro residual libre	Cloro residual combinado
6	0,2	1,0
7	0,3	1,5
8	0,4	1,8
9	0,8	No se utiliza

ción extensas, como fase final del proceso de tratamiento, después de haber estado un cierto tiempo de contacto el agua con cloro libre. En estas circunstancias se habrán formado THMs dentro de la planta de tratamiento, a no ser que como desinfectante principal se utilice otro distinto al cloro, como por ejemplo el dióxido de cloro, de forma que con la formación de cloraminas a la salida de la planta lo que se pretende es detener la formación de THMs en la red.

El poder o eficiencia bactericida de las cloraminas, en relación con los desinfectantes generalmente empleados en el tratamiento del agua, dentro de los límites de pH más frecuentes (pH=6 a pH=9), quedaría reflejado en el siguiente orden:

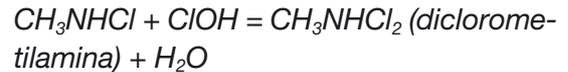
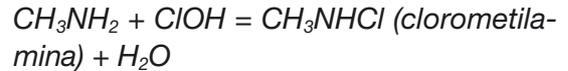
Ozono > Dióxido de cloro > Cloro libre > Cloraminas

Por el contrario, en cuanto a estabilidad y persistencia en la red de distribución el orden es distinto, figurando en el primer término de la relación:

Cloraminas > Dióxido de cloro > Cloro libre > Ozono

En cuanto a las reacciones del cloro con el amoníaco, hemos de añadir a lo expuesto que en el agua pueden encontrarse compuestos amoniacales y compuestos de nitrógeno orgánico.

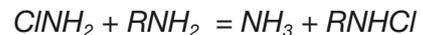
Estos compuestos de nitrógeno orgánico al reaccionar con el cloro dan aminas cloradas, las más simples serían del tipo de la cloro metilamina o de la dicloro metilamina:



que no deben confundirse con las cloraminas que venimos comentando en el proceso de desinfección del agua. Las cloraminas formadas en función del contenido de nitrógeno orgánico y amoniacal de la fuente del agua son realmente, en sí mismas, un subproducto de la cloración.

La formación de hidroxilamina a partir de dicloramina, si tuviese lugar, lo hace a una velocidad muy lenta, no ocurriendo en el tiempo que el agua permanece normalmente en un sistema de abastecimiento.

Las propias cloraminas inorgánicas, pueden reaccionar lentamente con aminas orgánicas para formar cloraminas orgánicas y amoníaco:



Esta transferencia de cloro de la monocloramina a las aminas orgánicas para formar cloraminas orgánicas, se atribuye a la lenta hidrólisis de la monocloramina en amonio y cloro. De igual forma, la oxidación de distintas materias orgánicas por cloraminas, da lugar a la formación de amoníaco.

Son muchas las investigaciones que han puesto de manifiesto el buen comportamiento de las cloraminas en el control de sabores y olores, control del recrecimiento microbiológico en la red, mayor estabilidad y mantenimiento de desinfectante residual a lo largo de la red de abasteci-

miento que el cloro libre y menor cantidad de THMs formados.

En los últimos años, se han realizado estudios estadísticos en EE.UU. comparando la aparición de brotes de legionella en hospitales abastecidos con agua procedente de abastecimientos que usan como residual en la red cloro libre y otros que emplean cloraminas, como cloro residual. Los resultados han reflejado, en principio, una menor incidencia y aparición de legionelosis en los abastecimientos que empleaban cloraminas. Se ha llegado a citar en algún estudio comparativo, como el publicado en la revista médica *The Lancet*, en 1999 (*Monochloramine and Legionnaire's disease*, de J. Kool y otros), realizado entre 80 hospitales, que los abastecidos con agua potable con cloro libre presentaron 10 veces más riesgo a brotes de legionelosis que los que usaron agua tratada con monoclóramina. Respecto a este punto, simplemente recogemos lo publicado, pero lo que si está ampliamente aceptado es que las cloraminas reaccionan poco con la materia orgánica del biofilm y pueden por tanto penetrar mejor en él para llegar a los microorganismos.

Como comprobación práctica de que las cloraminas son menos oxidantes y desinfectantes que el cloro libre y, por tanto, no muy indicadas para emplearlas como desinfectante primario o principal, basta examinar el cuadro de la página siguiente, donde se muestran los resultados de tratar tres aguas brutas del abastecimiento a Madrid, con diferente oxidabilidad al permanganato (medida por la DQO).

Se han sometido estas aguas brutas a una cloración única con cloro libre, determi-

nando después, tras 1 hora de contacto, el cloro residual y la oxidabilidad o DQO.

Estas aguas brutas se someten también a una cloración única, con monoclóramina, determinándose igualmente, 1 hora después, el cloro residual y la DQO.

Los resultados reflejados en el cuadro 12 (pág. siguiente) demuestran claramente el escaso consumo de cloramina y la menor reducción en la DQO cuando se utiliza ésta como desinfectante u oxidante primario o único, aunque hay que indicar que en los dos primeros casos el agua bruta contenía bacterias coliformes y *E. Coli* y tras ser tratadas, tanto con el cloro libre como con las cloraminas, ambos desinfectantes eliminaron la contaminación bacteriana.

Puede resumirse que las cloraminas sólo deben emplearse como desinfectante secundario y como protección contra recrecimientos microbiológicos en la red, especialmente si no se tiene conseguido un sistema de abastecimiento biológicamente estable. Es más caro conseguir un abastecimiento estable a base de un tratamiento del agua completo y amplio, incluyendo filtros de carbón, junto a una óptima y eficaz gestión de la red, que emplear cloro o cloramina para controlar el recrecimiento microbiológico en la red.

Las cloraminas y la formación de trihalometanos en la red

En los esquemas de la figura 15 se representan las concentraciones medias en la evolución de los THMs en determinaciones

Cuadro 12				
		Embalse Pedrezuela (D.Q.O.= 6,3)	Embalse Santillana (D.Q.O.= 5,9)	Embalse El Villar (D.Q.O.= 3,0)
C L O R O L I B R E	Cl ₂ añadido como cloro libre (mg/l)	7,2	5,6	3,2
	Cl ₂ residual tras 1 h. de contacto (mg/l)	0,5	0,7	0,8
	Demanda (mg/l)	6,7	4,9	2,4
	D.Q.O. tras 1 h. de contacto	2,7	2,6	2,1
C L O R A M I N A	Cl ₂ añadido como cloramina (mg/l)	7,4	6,6	1,9
	Cl ₂ residual tras 1 h. de contacto (mg/l)	7,2	6,5	1,8
	Demanda (mg/l)	0,2	0,1	0,1
	D.Q.O. tras 1 h. de contacto	5,8	5,7	2,7

realizadas por el Canal de Isabel II, entre los años 1996 a 2002, en aguas tratadas con cloraminas, a la salida de distintas ETAPs y en depósitos del sistema de abastecimiento correspondientes y sucesivos a cada una de estas ETAPs. En general, puede observarse y concluirse que el aumento en la concentración de THMs en estos depósitos con respecto a la salida de las ETAPs es mínimo en todos los casos, con tiempos de retención en algunos del orden de cinco días.

Ventajas y desventajas del uso de las cloraminas

Entre las ventajas del empleo de las cloraminas como desinfectante secundario pueden destacarse las siguientes:

- No reaccionan con los compuestos orgánicos como lo hace el cloro libre en la formación de los THMs, pero en cambio no reduce en el mismo grado la formación de ácidos haloacéticos.
- Son muy efectivas en el control del biofilm dada su gran capacidad de penetrar en el interior de este biofilm.

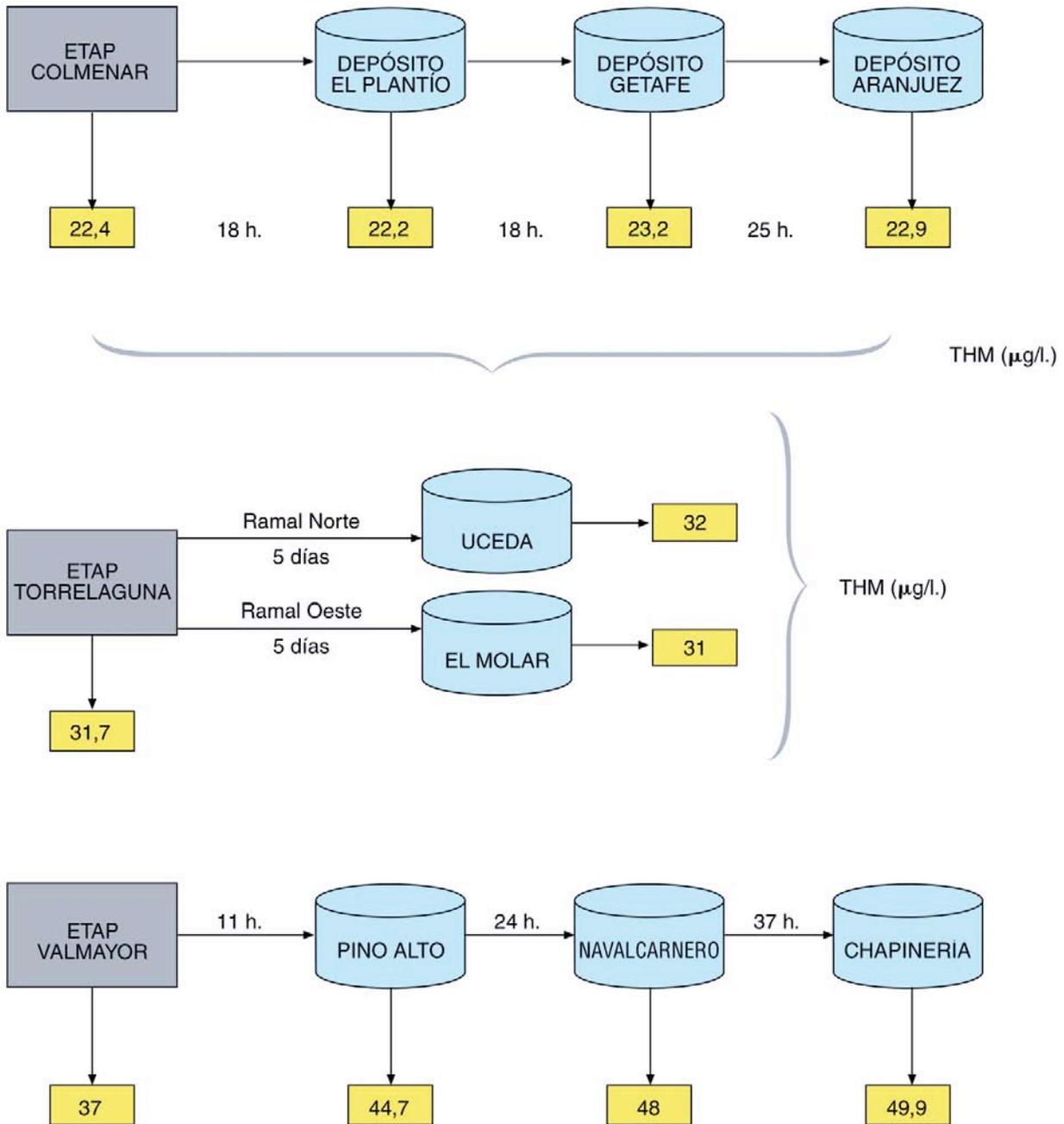


Figura 15. Concentraciones medias en la evolución de los THMs en determinaciones realizadas por el Canal de Isabel II, entre los años 1996 a 2002

- Al no reaccionar con los compuestos orgánicos, en el mismo grado que lo hace el cloro, se pueden disminuir algunos olores y sabores que el cloro libre podría llegar a potenciar, disminuyendo las quejas de los consumidores.

- Son más estables y de más duración como residual que el cloro libre o el dióxido de cloro, con lo cual proporciona una mejor protección contra el recrecimiento bacteriano en los grandes abastecimientos y redes con zonas de excesivo tiempo de retención, (presenta un buen efecto bacteriostático).

- Su preparación es fácil.

- Evita generalmente la instalación de estaciones de recloración, en algunos abastecimientos extensos y en épocas de mayores temperaturas.

Entre las desventajas deben destacarse las siguientes:

- Nitrificación. Es uno de los principales problemas que pueden presentarse al emplear cloraminas, ya que el amoníaco en exceso sobre el requerido para formar la cloramina, a veces generado en la descomposición de esta en puntos muertos de la red o en lugares de excesivo tiempo de retención, actúa como nutriente de las bacterias nitrificantes, que convertirán este amoníaco en nitritos y nitratos con los efectos adversos que éstos pueden ocasionar para la salud y la consiguiente pérdida de cloro.

- Las condiciones más favorables para la nitrificación se darán cuando la relación cloro/amoníaco sea baja (menor de 3), el pH

sea bajo (las cloraminas se disocian más fácilmente a pH 7 que a pH 9), exista amoníaco libre, los contenidos de sustancias orgánicas en el agua y los tiempos de retención en la red sean altos, las temperaturas del agua elevadas (mayores de 20°C), ausencia de luz y oxígeno, tuberculaciones en las tuberías, biofilm y sedimentos. En lugares con temperaturas del agua superiores a 15°C y el agua contenga cloraminas, es conveniente una monitorización continua del agua, para controlar el posible riesgo de nitrificación. La aparición de nitritos reduce el pH, la alcalinidad, el oxígeno disuelto y la propia concentración de cloramina residual, incrementándose el recrecimiento bacteriano. La pérdida de cloramina residual es un indicador de que pueden estar ocurriendo fenómenos de nitrificación en el sistema de abastecimiento.

- Menor capacidad de oxidación y desinfección. Tienen menor capacidad de desinfección que el cloro, dióxido de cloro y ozono. No oxidan a ciertas sustancias frecuentes en muchas aguas como son el hierro, manganeso y sulfuros.

- Generan algunos otros subproductos en menores cantidades, aunque concretamente se cita que alguno, como por ejemplo el cloruro de cianógeno, podría formarse en más altas concentraciones.

- Hay que prepararlas generalmente in situ.

- Finalmente hay que indicar el efecto adverso de las cloraminas si se emplean las aguas que las contienen en tratamientos de diálisis, en enfermos renales (hay

que eliminarlas previamente a su entrada a los equipos dializadores, al igual que es necesario hacer con el cloro), y en actividades piscícolas y acuario. Las cloraminas pueden ser eliminadas filtrando el agua por carbón activo, también son eliminadas mediante la adición de ácido ascórbico. No son eliminadas por procedimientos tales como: hervir el agua, destilarla, ósmosis inversa o dejar el agua en reposo uno o dos días.

Información toxicológica

La información sobre el metabolismo de las cloraminas es muy limitada, son eliminadas en cierta cantidad por la orina. Experimentos realizados a corto plazo, no han mostrado efectos hematológicos adversos en ratas, ratones y monos, sometidos durante 6 semanas a beber agua con 100 mg/l de monoclорamina. En otros experimentos, relatados por la EPA, fueron administrados a ratas y ratones, monoclорamina en el agua de bebida, a unas concentraciones de 0, 25, 50, 100, 200 y 400 mg/l, durante 91 días, observándose daño en el hígado de las ratas cuando las dosis eran de 200 y 400 mg/l y en los ratones para las dosis de 100, 200 y 400 mg/l. También se observaron ligeras alteraciones citológicas en el hígado de ratones a los que se administró 200 y 400 mg/l de cloraminas. Observaciones microscópicas en los tejidos de las ratas sometidas a 400 mg/l de cloramina no revelaron ninguna lesión relacionada. Se sugirió un NOEL (no-observed-effect level) de 50 mg/l, o bien 8,3 mg/kg/día de monoclорamina, basándose en las inflamaciones crónicas del hígado en ratones.

Organismos y guías internacionales sobre calidad del agua potable, no asocian efectos en la salud, ni a corto ni a largo plazo, con la cloraminas del agua. Hasta la fecha, la International Agency for Research on Cancer (IARC) no ha evaluado formalmente la potencial carcinogenicidad de las cloraminas.

La concentración máxima en el agua de 3 mg/l cloraminas, recomendada por la OMS, se basa en una “ingestión tolerable diaria” (TDI) de monoclорamina de 94 mg/kg de peso del cuerpo, derivado a su vez de un “no observado nivel de efecto adverso” (NOAEL), de 9,4 mg/kg. de peso del cuerpo, dividido por un factor de seguridad de 100.

Conclusión

El empleo de cloraminas, como desinfectante alternativo al cloro, para reducir la formación de subproductos tales como los trihalometanos, a la vez que se aprovecha la mayor estabilidad que la del cloro libre, es una práctica de desinfección del agua aplicada en distintos abastecimientos. El empleo de las cloraminas, como desinfectante secundario para mantener una concentración estable y constante en toda la red de abastecimiento, evitando las reacciones y a su vez conseguir un menor incremento y formación de trihalometanos en la red, una vez que el agua ha salido de la planta de tratamiento, es una práctica a tener en cuenta. Se puede cumplir así con los requerimientos cada vez más restrictivos de las distintas reglamentaciones. El empleo de las cloraminas, como desinfectante secundario, implica la aplicación pre-

via del desinfectante primario o inicial que puede ser, generalmente, el propio cloro libre, ozono o dióxido de cloro, ya que como se indica en esta exposición, el menor poder oxidante y bactericida de las cloraminas y las concentraciones y tiempos de contacto que requieren son tales, que las hacen inapropiadas para

emplearlas como desinfectante primario o principal.

Dado que el amoníaco es una de las sustancias empleadas en la preparación de cloraminas, se muestra a continuación la Ficha de Seguridad Química.

FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD QUÍMICA

AMONIACO (ANHIDRO)

ICSC: 0414

AMONIACO (ANHIDRO)Trihidruro de nitrógeno
NH₃

Masa molecular: 17.03

N° CAS 7664-41-7
 N° RTECS BO0875000
 N° ICSC 0414
 N° NU 1005
 N° CE 007-001-00-5



TIPOS DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS/ SÍNTOMAS AGUDOS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Extremadamente inflamable. Combustible en condiciones específicas. El calentamiento intenso puede producir aumento de la presión con riesgo de estallido.	Evitar llama abierta.	Cortar el suministro. Si no es posible y no existe riesgo para el entorno próximo, deje que el incendio se extinga por sí mismo; en otros casos se apaga con polvos, dióxido de carbono.
EXPLOSIÓN	Mezclas de amoniaco y aire originarán explosión si se encienden en condiciones inflamables.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosiones.	En caso de incendio: mantener fría la botella por pulverización con agua.
EXPOSICIÓN		¡EVITAR TODO CONTACTO!	
INHALACIÓN	Sensación de quemazón, tos, dificultad respiratoria. (Síntomas de efectos no inmediatos: véanse Notas).	Sensación de quemazón, tos, dificultad respiratoria. (Síntomas de efectos no inmediatos: véanse Notas).	Aire limpio, reposo, posición de semiincorporado y atención médica. Respiración artificial si estuviera indicado.
PIEL	EN CONTACTO CON LÍQUIDO: CONGELACIÓN.	Guantes aislantes del frío, traje de protección.	EN CASO DE CONGELACION: Aclarar con agua abundante. NO quitar la ropa y solicitar atención médica.
OJOS	Quemaduras profundas graves.	Pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después consultar a un médico.
INGESTIÓN	-		

DERRAMAS Y FUGAS

Evacuar la zona de peligro; consultar a un experto; ventilación. Si las botellas tienen fugas: NO verter NUNCA chorros de agua sobre el líquido. Trasladar la botella a un lugar seguro a cielo abierto, cuando la fuga no pueda ser detenida. Si está en forma líquida dejar que se evapore. (Protección personal adicional: traje de protección completa incluyendo equipo autónomo de respiración).

ALMACENAMIENTO

A prueba de incendio. Separado de oxidantes, ácidos, halógenos. Mantener en lugar frío. Ventilación a ras del suelo y techo.

ENVASADO Y ETIQUETADO

Botellas con accesorios especiales.
 símbolo T
 símbolo N
 R: 10-23-34-50
 S: (1/2-)9-16-26-36/37/39-45-61
 Clasificación de Peligros NU: 2.3
 CE:

**VEASE AL DORSO INFORMACIÓN IMPORTANTE**

ICSC: 0414

Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS
 y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 1994

FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD QUÍMICA

AMONÍACO (ANHIDRO)
ICSC: 0414

D A T O S I M P O R T A N T E S	<p>ESTADO FÍSICO; ASPECTO Gas licuado comprimido incoloro, de olor acre.</p> <p>PELIGROS FÍSICOS El gas es más ligero que el aire. Difícil de encender. El líquido derramado tiene muy baja temperatura y se evapora rápidamente.</p> <p>PELIGROS QUÍMICOS Se forman compuestos inestables frente al choque con óxidos de mercurio, plata y oro. La sustancia es una base fuerte, reacciona violentamente con ácidos y es corrosiva (p.ej.: Aluminio y zinc). Reacciona violentamente con oxidantes fuertes, halógenos e interhalógenos. Ataca el cobre, aluminio, cinc y sus aleaciones. Al disolverse en agua desprende calor.</p> <p>LÍMITES DE EXPOSICIÓN TLV (como TWA): 25 ppm; 17 mg/m³(ACGIH 1990-1991). TLV (como STEL): 35 ppm; 24 mg/m³(ACGIH 1990-1991).</p>	<p>VIAS DE EXPOSICIÓN La sustancia se puede absorber por inhalación.</p> <p>RIESGO DE INHALACIÓN Al producirse una pérdida de gas se alcanza muy rápidamente una concentración nociva en el aire.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN Corrosivo. Lacrimógeno. La sustancia es corrosiva de los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La inhalación de altas concentraciones puede originar edema pulmonar (véanse Notas). La evaporación rápida del líquido puede producir congelación.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA</p>
PROPIEDADES FÍSICAS	<p>Punto de ebullición: -33°C Punto de fusión: -78°C Densidad relativa (agua = 1): 0.68 at -33°C Solubilidad en agua: Buena (34 g/100 ml at 20°C) Presión de vapor, kPa a 26°C: 1013</p>	<p>Densidad relativa de vapor (aire = 1): 0.59 Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1): Punto de inflamación: (Véanse Notas)°C Temperatura de autoignición: 651°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 15-28</p>
DATOS AMBIENTALES		
NOTAS		
<p>La sustancia es combustible pero no se encuentra en la bibliografía del punto de inflamación. Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto a menudo hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son por ello imprescindibles. Debe considerarse la inmediata administración de un spray adecuado por un médico o persona por él autorizada. Con el fin de evitar la fuga de gas en estado líquido, girar la botella que tenga un escape manteniendo arriba el punto de escape. Nombre Comercial: Nitro-sil. Tarjeta de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-1 Código NFPA: H 3; F 1; R 0;</p>		
INFORMACIÓN ADICIONAL		
FISQ: 1-030 AMONÍACO (ANHIDRO)		
<p>ICSC: 0414 AMONÍACO (ANHIDRO) © CCE, IPCS, 1994</p>		
NOTA LEGAL IMPORTANTE	<p>Ni la CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. La versión española incluye el etiquetado asignado por la clasificación europea, actualizado a la vigésima adaptación de la Directiva 67/548/CEE traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 363/95 (BOE 5.6.95).</p>	

6

Ozono

Características
y aplicación
a la desinfección
del agua potable

Ventajas y desventajas
de la ozonización

Ficha de seguridad

OZONO

6

Características y aplicación a la desinfección del agua potable

El ozono fue descubierto en 1785 por Van Mauten y es en 1857 cuando Werner von Siemens diseña un generador de ozono. En 1893 se usó por primera vez para desinfección del agua en Holanda, y en 1906 se aplica en una planta de tratamiento en

Niza. En los últimos 25 años, los mayores avances y desarrollos en este campo, han propiciado una importante mejora en los equipos productores y un mayor empleo en la desinfección del agua.

El ozono, forma alotrópica del oxígeno, es un oxidante muy enérgico, utilizado como tal en la desinfección del agua, está com-

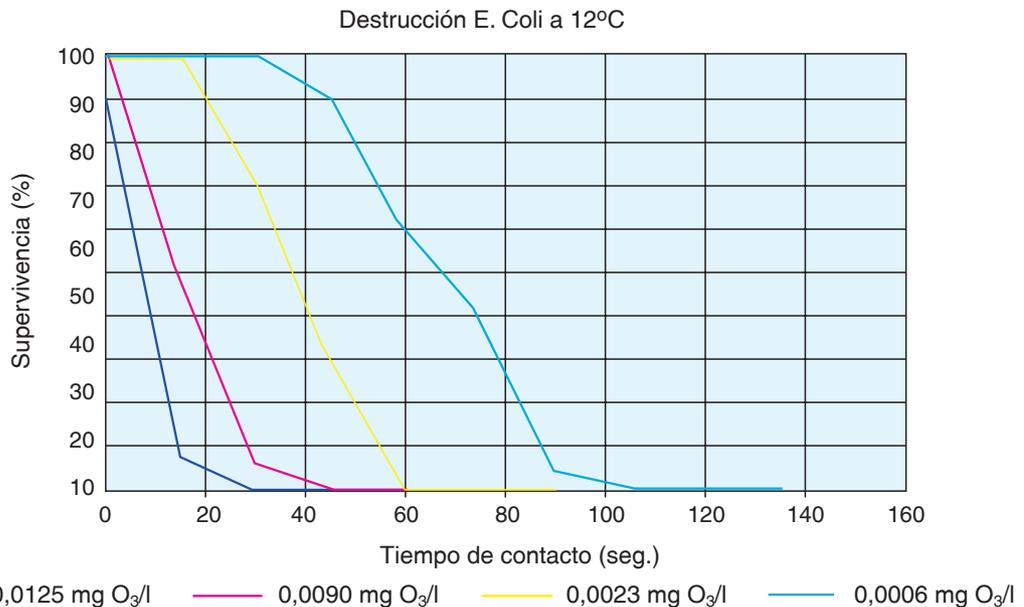


Gráfico 16.
Acción del ozono sobre E.COLI

probada su eficacia en oxidación de materias orgánicas e inorgánicas (entre éstas últimas destacan el hierro y manganeso). Su poder oxidante y desinfectante, mayor que el del cloro, le hace más eficaz que éste en la eliminación del olor, sabor y color del agua, así como en la eliminación de bacterias, virus y otros microorganismos. Su potencial de oxidación es 2,07 voltios, mientras el del cloro es 1,36 voltios.

La ozonización (algunos llaman ozonación) es una buena alternativa a la cloración, (principalmente en la preoxidación), cuando en el agua hay fenoles y otras sustancias orgánicas precursoras de trihalometanos. Los fenoles por la adición de cloro forman clorofenoles de sabor y olor muy desagradables, aún en concentraciones tan pequeñas como 0,01 mg/l. Los precursores de trihalometanos suelen ser sustancias orgánicas naturales como los ácidos húmicos, fúlvicos y tánicos, generalmente de procedencia vegetal, que a la vez comunican a las aguas superficiales una determinada coloración. Sobre estas sustancias orgánicas, con enlaces dobles entre átomos de carbono, actúa el ozono rompiéndolos y a medida que esto sucede, no sólo el color va desapareciendo, sino que los propios precursores de los trihalometanos se van eliminando.

El ozono se forma de manera natural en los niveles altos de la atmósfera por la acción de las radiaciones UV procedentes del Sol, que produce la disociación iónica de la molécula de oxígeno y la reacción posterior de los iones formados con nuevas moléculas de oxígeno. A niveles más bajos de la atmósfera, se forma ozono gracias a la energía desarrollada por las



descargas eléctricas en las tormentas, transformando el oxígeno en ozono.

También puede generarse ozono en el arco producido en el proceso de soldadura y cuando algunos componentes de los gases de escape de los automóviles e industrias, reaccionan con la luz del Sol. El ozono es 12,5 veces más soluble en agua que el oxígeno. La solubilidad del ozono en agua depende de la temperatura de ésta y de la concentración de ozono en la fase gaseosa. En el cuadro siguiente se reflejan datos de solubilidad.

Concentración O ₃	5°C	10°C	15°C	20°C
1,5%	11,10	9,75	8,40	6,43
2%	14,80	13,00	11,20	8,57
3%	22,18	19,50	16,80	12,86

Es muy inestable, motivo este que obliga a generarlo in situ, en la propia planta de tratamiento de agua. Se descompone rápidamente, volviendo a originar oxígeno diatómico. La mitad de la vida del ozono en el aire es de unos 20 minutos, en el agua es muy variable, dependiendo de diversos factores (temperatura, pH, sustancias presentes en el agua, etc.), puede variar de 1 minuto hasta 300 minutos. A igualdad de condiciones es más estable en agua que en el aire. Es 1,3 veces más denso que el aire.

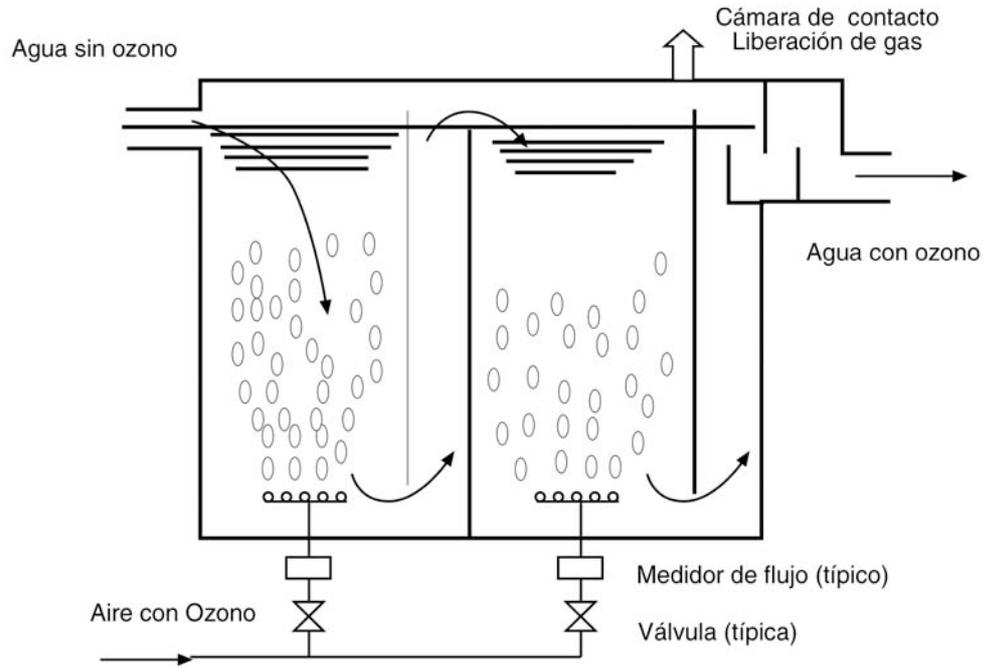


Figura 16.
*Cámara de contacto
con deflectores*

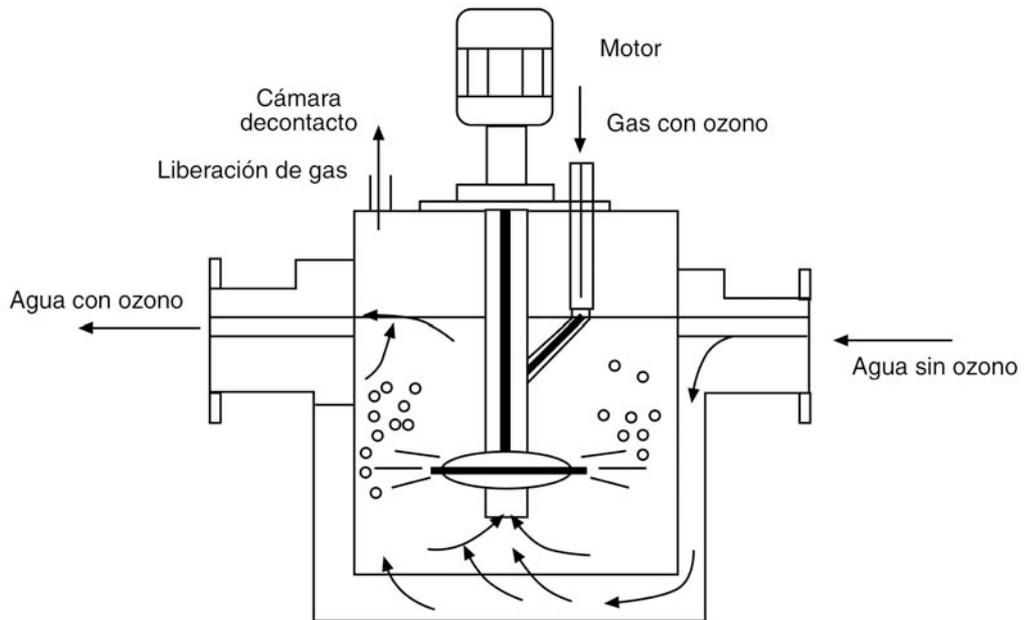


Figura 17.
Difusor de turbina

Un sistema de ozonización del agua comprende fundamentalmente tres instalaciones o equipos: Generación de ozono (ozonizador), contacto del ozono con el agua (contactador) y destructor del ozono liberado en los contactores de ozono

Ozonizadores

En la producción industrial de ozono puede partirse de aire u oxígeno puro. Cuando se utiliza aire, la concentración de ozono a la salida del ozonizador varía entre el 1 y el 4% y, si se emplea oxígeno puro, la concentración suele oscilar entre el 4 y el 12% en peso. En cualquier caso, el ozono en su empleo industrial, ya sea partiendo del aire o del oxígeno puro, se obtiene por descarga eléctrica alterna de alta tensión y/o frecuencia, para evitar la formación de un arco eléctrico (descarga eléctrica silenciosa), entre dos electrodos separados por un medio dieléctrico, generalmente vidrio.

En los ozonizadores industriales, los dos electrodos son tubos concéntricos, el exte-



Destructor de ozono (sobre cámara de contacto)

rior de acero inoxidable y el interior un tubo de vidrio, que consta de una fina capa metálica depositada en la cara interna (figura 18).

El ozonizador está integrado por múltiples conjuntos de estos pares de tubos concéntricos.

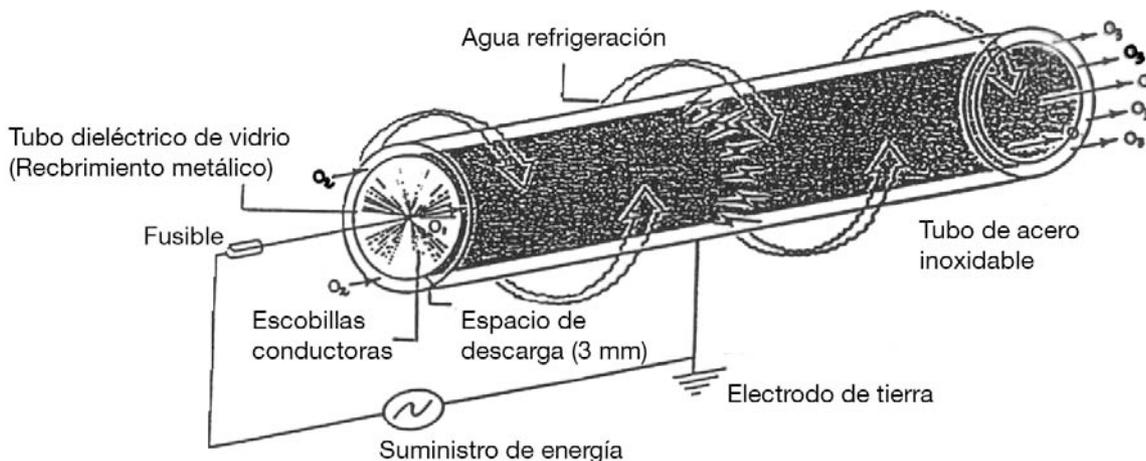


Figura 18

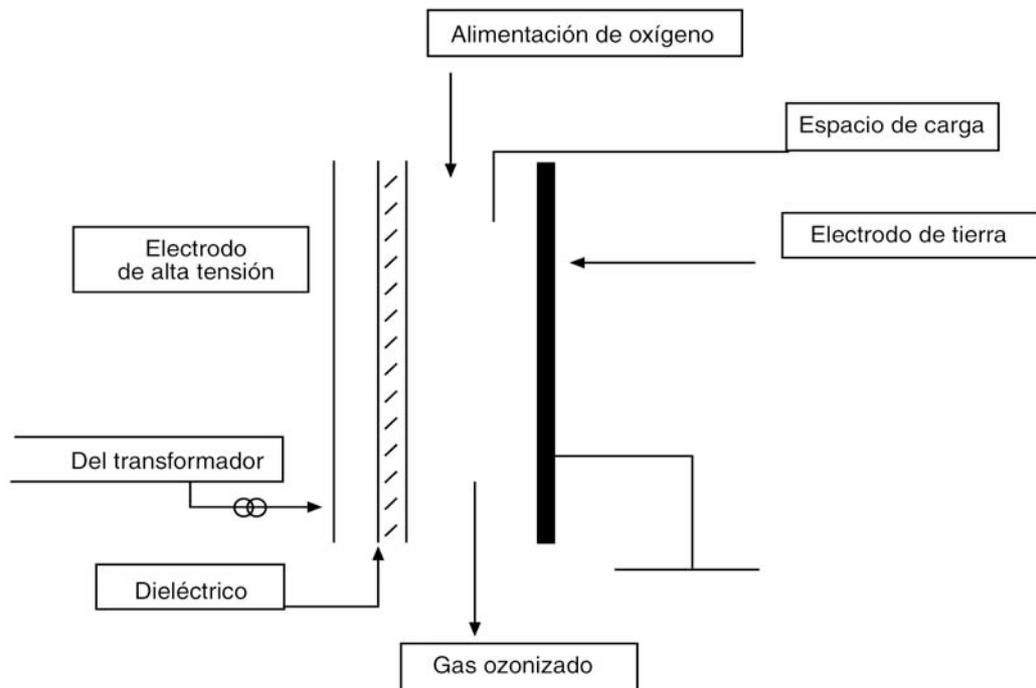
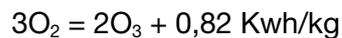


Figura 19

La reacción de formación del ozono es:



Como alrededor del 80 al 90% de la energía se convierte en calor, el conjunto de electrodos conectados a tierra están refrigerados por agua.

Los generadores industriales de ozono se fabrican generalmente de dos tipos, el de tubos concéntricos y el de placas, las configuraciones pueden ser vidrio-vidrio, o metal-vidrio. En la figura 20 se representan ambas configuraciones y un ozonizador tubular, con un electrodo de vidrio y otro metálico, que es el más empleado.

La producción de ozono en estos equipos está sujeta a una serie de parámetros interrelacionados, que influyen en

gran medida en la eficaz generación o producción de ozono y que podrían reunirse en tres grupos:

Parámetros del sistema:

Fundamentalmente son,

- 1) longitud del sistema de descarga,
- 2) anchura del espacio de descarga y
- 3) configuración y espesor del dieléctrico.



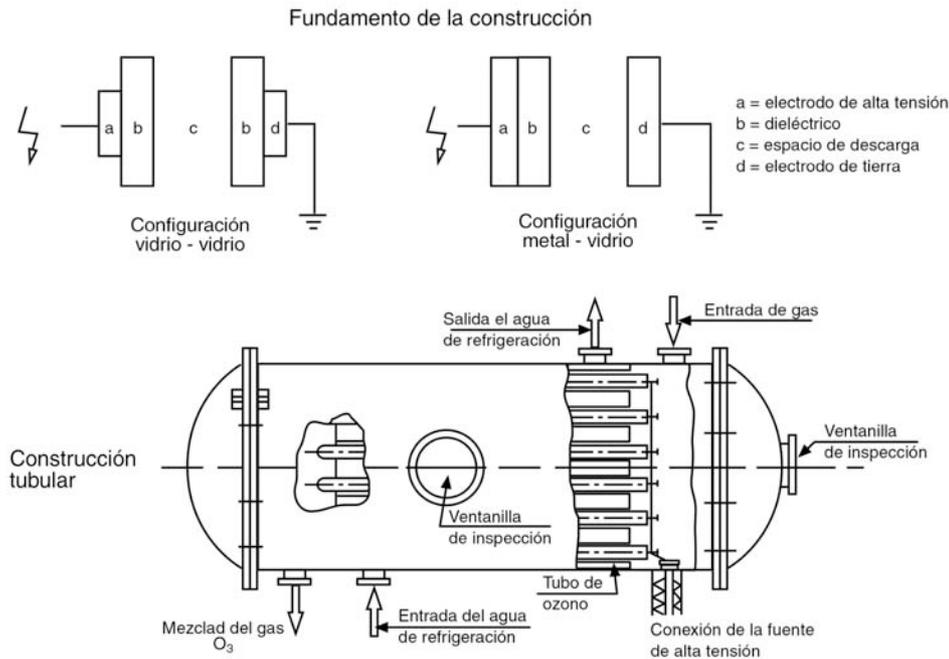


Figura 20

Parámetros del proceso:

Estos quedan abarcados principalmente en la concentración y producción del ozono y el rendimiento o necesidades de energía específica.

Parámetros operacionales:

Son más numerosos; los principales son,

- 1) tensión,
- 2) tipo de tensión,
- 3) frecuencia,
- 4) densidad de potencia,
- 5) presión de trabajo,
- 6) temperatura de trabajo,
- 7) velocidad de corriente del gas,
- 8) composición y humedad del gas empleado.

Un somero análisis de estos últimos parámetros operacionales nos pone de manifiesto su influencia.

Tensión: Al aumentar ésta se eleva la producción de ozono y, a la vez, las necesidades de potencia específica.

Tipo de tensión: La tensión de onda cuadrada supone unas condiciones, en la generación de ozono, mayores a las de onda sinusoidal.

Frecuencia: A mayor frecuencia, mayor producción.

Densidad de potencia: A mayor densidad de potencia, mayor producción.

Presión de trabajo: Para presiones entre 1 y 2 bares, el rendimiento aumenta al disminuir la presión.

Temperatura de trabajo: Las altas temperaturas, en general, aumentan la descomposición de ozono.

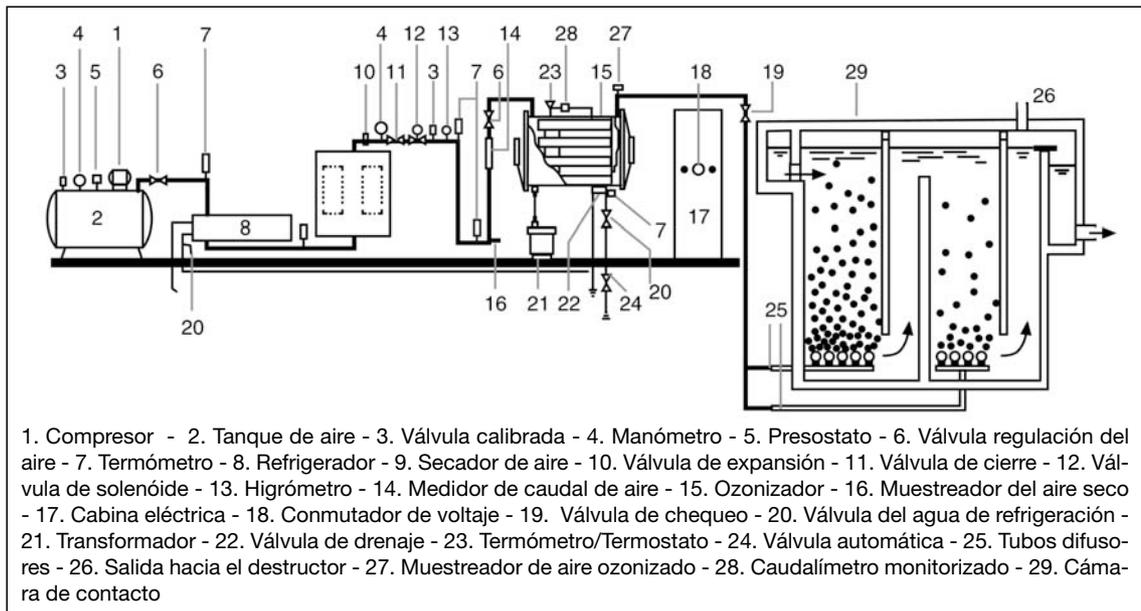
Velocidad de corriente y concentración del gas: El aumento de la velocidad de la corriente de gas y la disminución de la concentración hace aumentar el rendimiento.

Composición y humedad: Al aumentar la concentración o contenido de oxígeno del gas de entrada, en general, aumenta el rendimiento. Éste disminuye por el contrario al aumentar la humedad del gas de entrada.

Partiendo de aire, éste es suministrado al ozonizador a presión y exento de polvo y humedad, lo cual requiere compresores, filtros y otras unidades más complejas de secado de este aire. La mezcla de aire ozonizado, que es lo que realmente sale del ozonizador, se conduce hasta las cámaras de contacto, donde se encuentra el agua a tratar, obligándole a salir a través de difusores porosos, con objeto de que las burbujas de gas que se introducen en el agua sean muy finas, o bien mediante

difusores de turbina. A las cámaras de contacto se las dota de unos extractores en la parte superior, a fin de recoger el ozono residual que no se ha consumido en su contacto con el agua y dirigirle hacia un equipo de destrucción, generalmente térmica, transformándose en oxígeno. Después de pasar por las cámaras de contacto, el agua debe contener aún una concentración próxima al 0.1 ppm.

Los equipos ozonizadores que parten de aire, suelen consumir del orden de 14 a 18 Kwh/kg O₃, dependiendo de las diversas instalaciones. Con los modernos recursos de la electrónica, se han llegado a conseguir unas tensiones de explotación de ozonizadores de 10 KV (para frecuencias entre 600 y 1.000 Hz). Partiendo de oxígeno se triplica la eficiencia en la producción de ozono por Kwh. La producción de 1 kg de ozono, partiendo de oxígeno, supone un consumo de aproximadamente 7 Kwh.



Esquema de línea de preparación y aplicación de ozono al agua

Las variables operativas en la producción de ozono son, la energía aplicada, el caudal del gas de entrada, la temperatura y la eficiencia del propio generador.

Ventajas y desventajas de la ozonización

La evaluación del ozono como desinfectante presenta pros y contras, en su comparación con el cloro destacan las siguientes ventajas:

- a) Tiene mayor poder oxidante.
- b) No produce trihalometanos y elimina los precursores de estos.
- c) Requiere una concentración y tiempo de contacto menor (0,4 ppm durante 4 minutos es una concentración y tiempo de contacto eficaz para eliminar bacterias y virus).
- d) No altera el pH del agua.
- e) Mejora la coagulación.
- f) Facilita la eliminación del hierro y manganeso y reduce en gran medida el olor, sabor y color del agua.

Como desventajas figuran:

- a) Su mayor coste, tanto en los equipos como en los costos de operación (energía eléctrica) a pesar de las menores dosis empleadas.
- b) Puede formar otros subproductos perjudiciales, entre los que destacan los bromatos y aldehídos.

c) No mantiene una concentración residual persistente, lo que obliga a emplear cloro o cloraminas en la desinfección final, si se desea mantener un desinfectante residual.

d) Puede formar óxido nítrico ó ácido nítrico, que causaran corrosiones en los equipos.

Al ser el ozono un oxidante fuerte, puede producir trastornos en los tejidos humanos y particularmente en los ojos y pulmones. Hay establecidos unos límites para los ambientes de trabajo que se exponen a continuación.

Cuadro 12	
Límite	Exposición
0,01 - 0,05 ppm	Olor detectable
1 ppm	8 minutos
3 ppm	15 minutos

FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD QUÍMICA

OZONO

ICSC: 0068

OZONO

O_3

Masa molecular: 48.0

N° CAS 10028-15-6
N° RTECS RS8225000
N° ICSC 0068



TIPOS DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	No combustible pero facilita la combustión de otras sustancias. Muchas reacciones pueden producir incendio o explosión.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar. NO poner en contacto con sustancias inflamables.	En caso de incendio en el entorno: están permitidos todos los agentes extintores.
EXPLOSIÓN	Riesgo de incendio y explosión al calentarla o al entrar en contacto con sustancias combustibles.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosiones.	En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua.
EXPOSICIÓN		¡HIGIENE ESTRICTA!	
INHALACIÓN	Tos, dolor de cabeza, jadeo, dolor de garganta.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, posición de semiincorporado, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.
PIEL	EN CONTACTO CON LÍQUIDO: CONGELACIÓN.	Guantes aislantes del frío.	EN CASO DE CONGELACIÓN: aclarar con agua abundante, NO quitar la ropa y proporcionar asistencia médica.
OJOS	Enrojecimiento, dolor, pérdida de visión.	Pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
INGESTIÓN	-		

DERRAMAS Y FUGAS

ALMACENAMIENTO

ENVASADO Y ETIQUETADO

Evacuar la zona de peligro. Ventilar. NO verter NUNCA chorros de agua sobre el líquido. NO permitir que este producto químico se incorpore al ambiente. (Protección personal adicional: equipo autónomo de respiración).

A prueba de incendio si está en local cerrado. Separado de todas las sustancias. Mantener en lugar fresco. Ventilación a ras del suelo.

Botella especial aislada.

VEASE AL DORSO INFORMACIÓN IMPORTANTE

ICSC: 0068

Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 1994

FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD QUÍMICA

OZONO

ICSC: 0068

D A T O S I M P O R T A N T E S	<p>ESTADO FÍSICO; ASPECTO Gas incoloro o azul disuelto en halones a presión, de olor característica.</p> <p>PELIGROS FÍSICOS El gas es más denso que el aire.</p> <p>PELIGROS QUÍMICOS La sustancia puede formar peróxidos explosivos con alquenos. La sustancia se descompone al calentarla suavemente produciendo oxígeno, causando peligro de incendio o explosión. La sustancia es un oxidante fuerte y reacciona violentamente con materiales combustibles y reductores. Reacciona con alquenos, compuestos aromáticos (como la anilina), éteres, bromo, compuestos de nitrógeno y caucho. Ataca a los metales excepto al oro y al platino.</p> <p>LÍMITES DE EXPOSICIÓN TLV (valor techo): 0.1 ppm; 0.20 mg/m³ (ACGIH 1993-1994).</p>	<p>VÍAS DE EXPOSICIÓN La sustancia se puede absorber por inhalación.</p> <p>RIESGO DE INHALACIÓN Al producirse una pérdida de gas se alcanza muy rápidamente una concentración nociva de éste en el aire.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN La sustancia irrita los ojos y el tracto respiratorio. La inhalación del gas puede originar edema pulmonar y reacciones asmáticas (véanse Notas). El líquido puede producir congelación. La sustancia puede causar efectos en el sistema nervioso central, dando lugar a dolor de cabeza y alteraciones de la vigilancia y la actuación.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA Los pulmones pueden resultar afectados por la exposición prolongada o repetida al gas.</p>
	<p>PROPIEDADES FÍSICAS</p> <p>Punto de ebullición: -112°C Punto de fusión: -193°C Solubilidad en agua, g/100 ml a 0°C: 0.1</p>	<p>Presión de vapor, kPa a -12°C: 5500 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1.6</p>
<p>DATOS AMBIENTALES</p> <p>Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente; debería prestarse atención especial a la vegetación.</p>		

NOTAS

La combustión en un espacio confinado puede derivar en detonación. Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son por ello, imprescindibles. Debe considerarse la inmediata administración de un aerosol adecuado por un médico o persona por él autorizada. Los síntomas de asma no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas unas pocas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son por ello imprescindibles. Ninguna persona que haya mostrado síntomas de asma debe entrar nunca en contacto con esta sustancia.

Código NFPA: H 3; F 1; R 0;

INFORMACIÓN ADICIONAL

FISQ: 3-167 OZONO

ICSC: 0068
OZONO

© CCE, IPCS, 1994

NOTA LEGAL
IMPORTANTE

Ni la CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. La versión española incluye el etiquetado asignado por la clasificación europea, actualizado a la vigésima adaptación de la Directiva 67/548/CEE traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 363/95 (BOE 5.6.95).

7

Permanganato potásico

Características y aplicación
en el tratamiento del agua
potable

Oxidación y eliminación
del hierro y manganeso

Eliminación de olores
y sabores

Reducción de
trihalometanos y otros
compuestos orgánicos

Demanda de
permanganato de un agua

Ficha de seguridad

7

PERMANGANATO POTÁSICO

Características y aplicación en el tratamiento del agua potable

El permanganato potásico, conocido como oxidante desde hace muchos años, se aplica cada vez más al tratamiento del agua, aprovechando este poder oxidante y sus propiedades biocidas y algísticas.

En 1846 ya se empleaba a nivel de laboratorio para la preparación de agua ultrapura por destilación. En la epidemia de cólera de Londres, a finales de la década de los ochenta del siglo XIX, se utilizó como desinfectante. Fue también en Londres, en 1913, donde se utilizó a gran escala en el tratamiento del agua.

Las aplicaciones del permanganato en el tratamiento del agua se centran en:

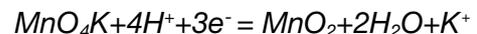
- 1.- Eliminación del hierro y manganeso fundamentalmente, pero también puede eliminar sulfhídrico, fenoles y otros compuestos orgánicos.
- 2.- Eliminación de olores y sabores.
- 3.- Como algicida se emplea, tanto en las estaciones de tratamiento como en los lagos y embalses, en la prevención del desarrollo de algas.
- 4.- No produce trihalometanos, e incluso reduce los precursores de éstos.

5.- Contribuye a la coagulación, ya que el producto resultante en la reacción de oxidación del permanganato, el dióxido de manganeso, como sustancia insoluble, forma coágulos que favorecen la coprecipitación de materias en suspensión y coloides en el agua. También se comportan estos coágulos o flóculos como adsorbentes en el interior de los filtros de arena.

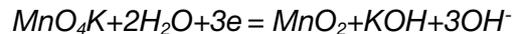
En aguas con alto contenido en materia orgánica se ha comprobado la mejora en la coagulación y, por tanto, en la eliminación tanto de turbidez como de DQO, cuando se utiliza permanganato en preoxidación.

Las dos reacciones de oxidación-reducción principales del permanganato en el tratamiento del agua son:

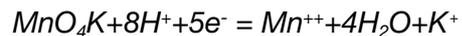
En medio ácido:



En medio neutro o alcalino:



En el laboratorio, para la determinación de la oxidabilidad en medio ácido (pH < 3,5) y caliente, la reducción del permanganato pasa a ión manganeso:



En las reacciones de oxidación del manganeso, 1 parte de manganeso, Mn^{++} , requiere 1,92 partes de MnO_4K y en la oxidación del hierro, 1 parte de hierro, Fe^{++} , requiere 0,94 partes de MnO_4K .

En la práctica, las cantidades requeridas de permanganato, son algo menores, debido a la absorción y el efecto catalizador del dióxido de manganeso formado y mayores, si hay materia orgánica en el agua.

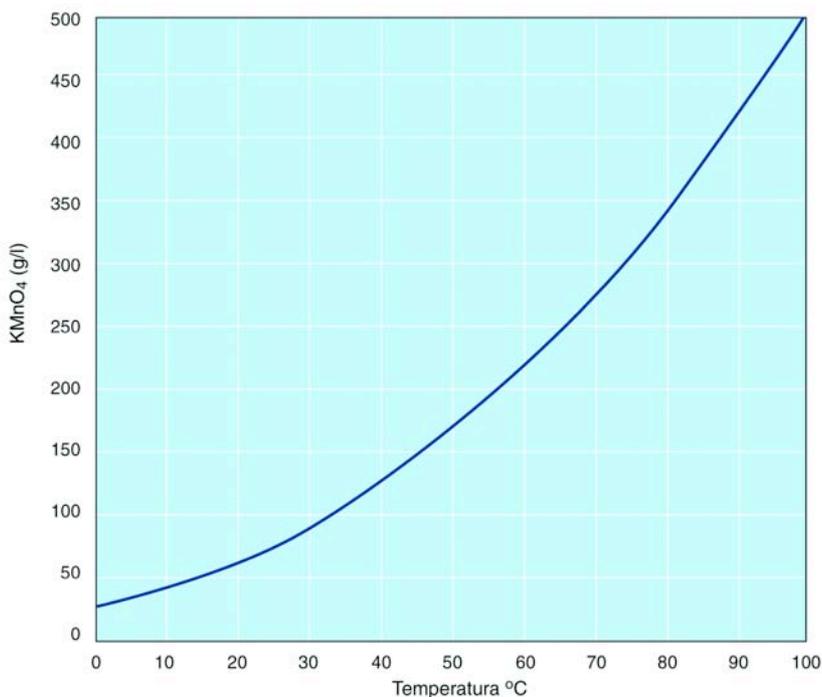
El manganeso, soluble en el agua tratada, depende en gran medida del pH. Se han realizado muchos ensayos a este respecto encontrándose, en general, que a pH neutro o ligeramente ácido, el manganeso soluble en el agua filtrada era bajo ($<40 \mu g/l$). A pH menores, el manganeso soluble aumen-

ta proporcionalmente a la dosis de permanganato.

La dosificación del producto suele hacerse generalmente preparando previamente una solución.

El permanganato es bastante soluble en agua, su solubilidad está muy influenciada por la temperatura. Se suele preparar en concentraciones entre 5 y 50 gr/l.

Su manejo, preparación de soluciones y dosificación es fácil. Comercialmente se expende en forma sólida, en cristales pequeños o en polvo, en recipientes estancos. Su pureza es generalmente del 98,5 al 99%. Se puede almacenar a la temperatura ambiente en lugares secos, es estable



Temperatura °C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Solubilidad (g/l)	23	44	65	90	125	170	230	286	350	425	500

Gráfico 17.
Curva de solubilidad del permanganato potásico

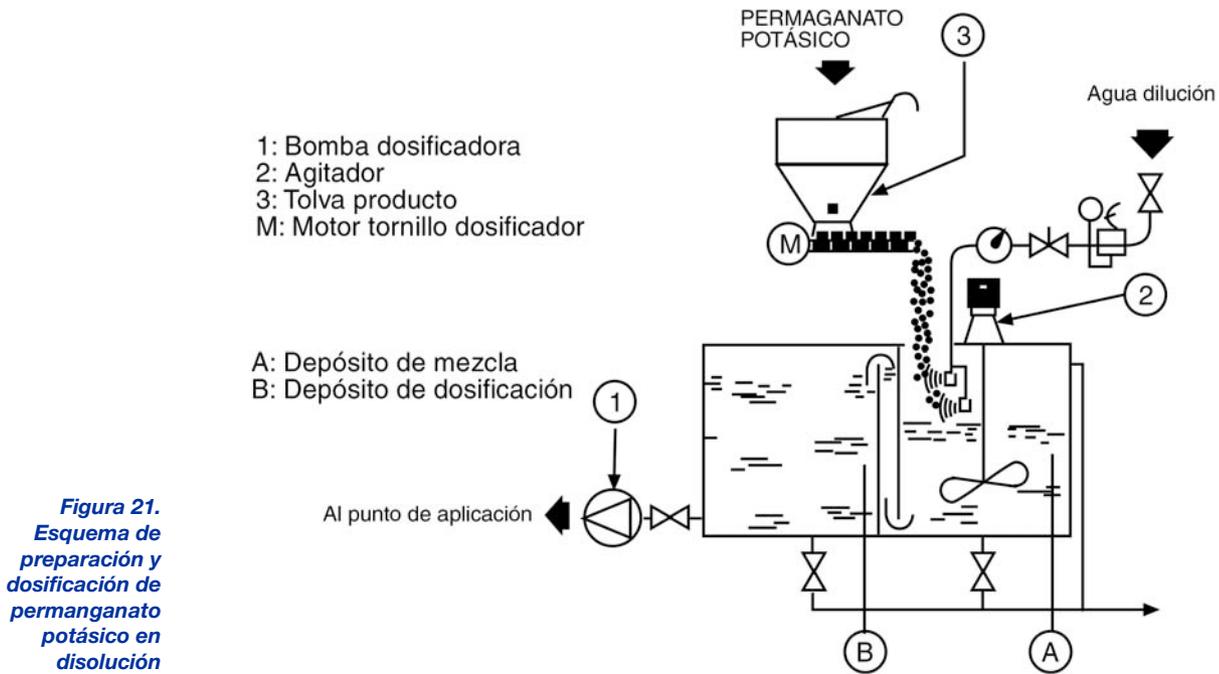


Figura 21.
Esquema de
preparación y
dosificación de
permanganato
potásico en
disolución

hasta los 240°C. Se debe evitar su contacto con ácidos, metales pulverulentos, materias orgánicas, peróxidos y materias combustibles.

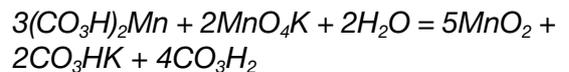
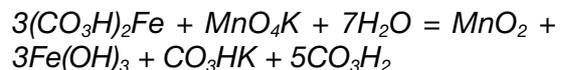
Las soluciones de permanganato a pH neutro o alcalino e incluso ácido, no atacan el acero, mientras que no es recomendable para su almacenamiento o vehiculación, el bronce, el latón y aluminio.

Los materiales más apropiados para su contención son en general las materias sintéticas plásticas como PVC, teflón, polietileno. No son recomendables el caucho natural, nylon y polímeros de estireno-butadieno.

El producto se puede dosificar también en seco, mediante los dosificadores convencionales de materiales pulverulentos.

Oxidación y eliminación del hierro y manganeso

Considerando que el hierro y el manganeso disueltos estén en forma de una sal soluble, como pueden ser los bicarbonatos, las reacciones para la oxidación y eliminación del hierro y manganeso serían:



Las reacciones suelen tener lugar en menos de 5 minutos a pH entre 5 y 9 y están influenciadas claramente, tanto por el pH como por la temperatura (gráficos 18 y 19) y por la presencia de materias orgánicas, en el sentido de aumentar, en este caso, el

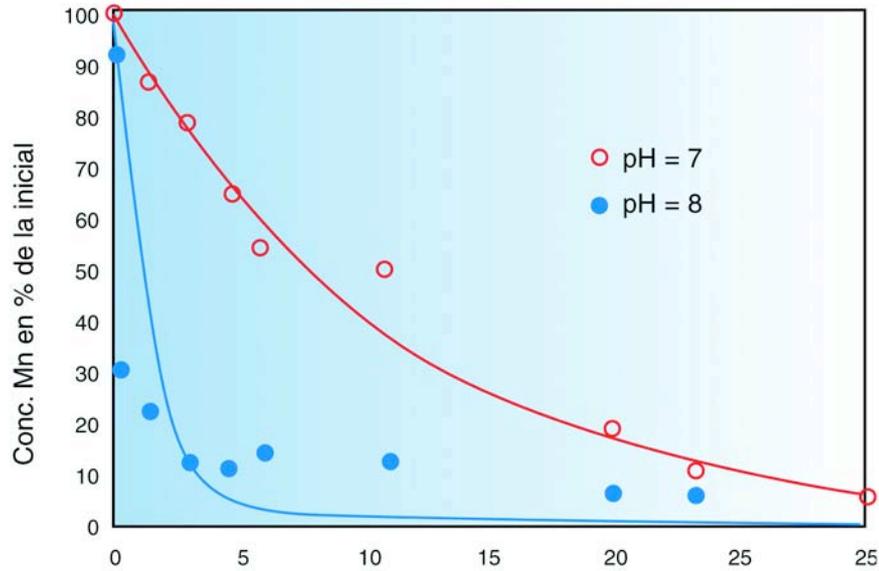


Gráfico 18.
Efecto del pH en la oxidación del ión manganeso (para COD < 1 mg/l)

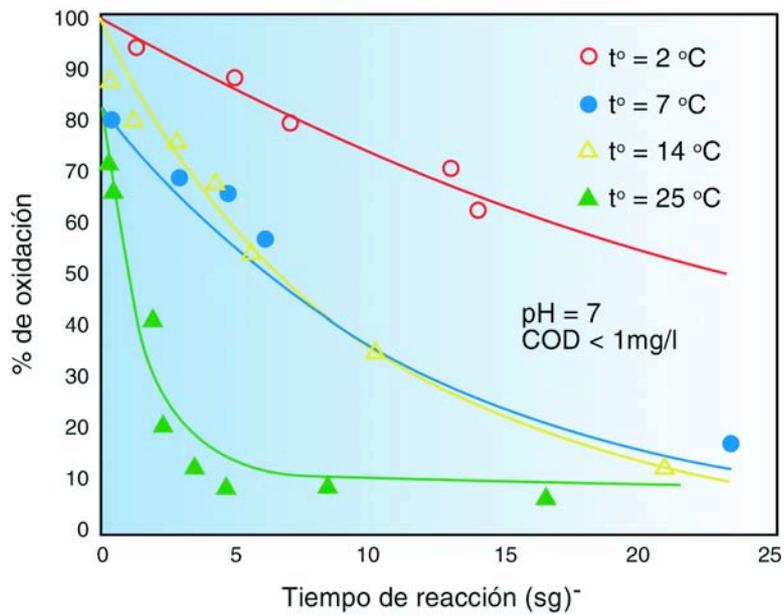


Gráfico 19.
Efecto de la temperatura sobre la oxidación del ión manganeso por el permangato (COD < 1 mg/l)

tiempo de reacción, necesitando igualmente mayor cantidad de oxidante.

La oxidación del manganeso debe completarse antes de que el proceso de coagulación haya terminado (se haya optimizado). Puesto que el tiempo para conseguir la reacción de oxidación de Mn^{++} puede ser mayor que el tiempo en el que tiene lugar la coagulación (dependerá también del tiempo de retención del agua en la planta), habrá que aumentar, posiblemente, la dosis de permanganato para incrementar de esta forma la tasa de oxidación, a la vez que se satisface la demanda de oxidante de la materia orgánica presente, que compete en su demanda con el propio Mn^{++} .

El dióxido de manganeso y el hidróxido férrico formados, se eliminarán fácilmente mediante los procesos de coagulación, sedimentación y filtración. El dióxido de manganeso insoluble, colabora a la coagulación-floculación, absorbiendo diferentes sustancias orgánicas e inorgánicas. La adsorción de materia orgánica sobre el dióxido de manganeso se ve favorecida por la presencia de cationes divalentes en el agua.

Eliminación de olores y sabores por algas

Los sabores y olores en las aguas brutas, están asociados en muchas ocasiones a la presencia de algas, concretamente a sustancias orgánicas generadas en su metabolismo, a veces indeterminadas, pero que el consumidor los asocia con sabores muy diversos (a moho, tierra mojada, peces, insecticida, medicinales, etc.) y que a veces

son potenciados o cambiados al clorar el agua.

El permanganato reduce los olores, por una parte al romper la moléculas de las sustancias orgánicas causantes, presentes en el agua bruta y por otra, al quedar las sustancias orgánicas adsorbidas por el propio precepitado de MnO_2 formado en el proceso de oxidación-reducción.

En determinados casos de presencia de algas, bastan con concentraciones de estas muy pequeñas (de 4 o 5 organismos por ml), como sería el caso de algunas algas verdes del grupo de las crisofíceas, como *synura*, para que se produzca un fuerte olor a pescado o pútrido, u otra del mismo género, como *dinobryon*, que presenta un olor a hierba o pasto en el agua bruta, y cuando se clora, produce un olor a medicamentos, igualmente ocurre con otras muchas especies.

Generalmente, las dosis de permanganato a aplicar, son muy variables, siendo conveniente la aplicación, a ser posible, antes de la entrada del agua en la planta de tratamiento, con objeto de aumentar el tiempo de contacto. La dosis, si se pretende un efecto puntual a la entrada de la planta, para un tiempo menor de 30 minutos, es más elevada que si se aplica en el propio embalse o lugar de captación, en este caso, el permanganato puede dosificarse junto a un algicida como el sulfato de cobre, éste se comporta más como un inhibidor del crecimiento que como un algicida, mientras que el permanganato reúne las dos funciones.

Reducción de trihalometanos y otros compuestos orgánicos

El uso del cloro y otros oxidantes en la desinfección del agua que contiene determinadas sustancias orgánicas, ocasiona la producción de determinados compuestos conocidos como subproductos de la desinfección, muchos de ellos, muy cuestionados por su incidencia nociva sobre la salud. Los subproductos más conocidos y estudiados son los trihalometanos. Han sido muchos los ensayos realizados a nivel mundial, contrastando el contenido de trihalometanos (THMs) y clorofenoles de aguas sometidas a una preoxidación con cloro y con permanganato potásico y finalmente sometidas a una desinfección final con cloro. Generalmente se ha evidenciado el menor contenido en estos subproductos, al emplear permanganato como oxidante en lugar de cloro.

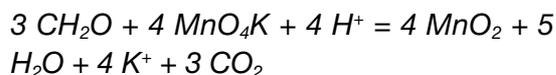
La oxidación de sustancias orgánicas precursoras de THMs, con oxidantes como el permanganato potásico, ha puesto de manifiesto la reducción del carbono orgánico disuelto (COD) y consecuentemente la de los propios precursores de THMs. Las reducciones de estos compuestos orgánicos clorados al emplear permanganato, son muy variables, llegando a alcanzarse reducciones del 80 por ciento.

La explicación es simple: el permanganato rompe las moléculas mayores de los compuestos orgánicos precursores de los subproductos de la desinfección, tales como el fenol, resorcinol, ácidos húmicos, fúlvicos y tánicos y otros compuestos aromáticos, en otros productos intermedios de la oxidación, ya no precursores, mien-

tras que el cloro no sólo no es capaz de romper por oxidación estos compuestos al mismo estado que lo hace el permanganato sino que, además, forma compuestos de adición (subproductos), el más elemental es el cloroformo. Por otra parte, el propio dióxido de manganeso formado en la reducción del permanganato, tiene un cierto poder adsorbente de estas sustancias orgánicas.

En general la materia orgánica, medida tanto por la DQO, como por la absorbancia a 254 nm, se reduce en algunos casos hasta el 70 por ciento.

La reacción del permanganato potásico ante la materia orgánica de un agua (representada esta materia orgánica por la molécula CH_2O) será:



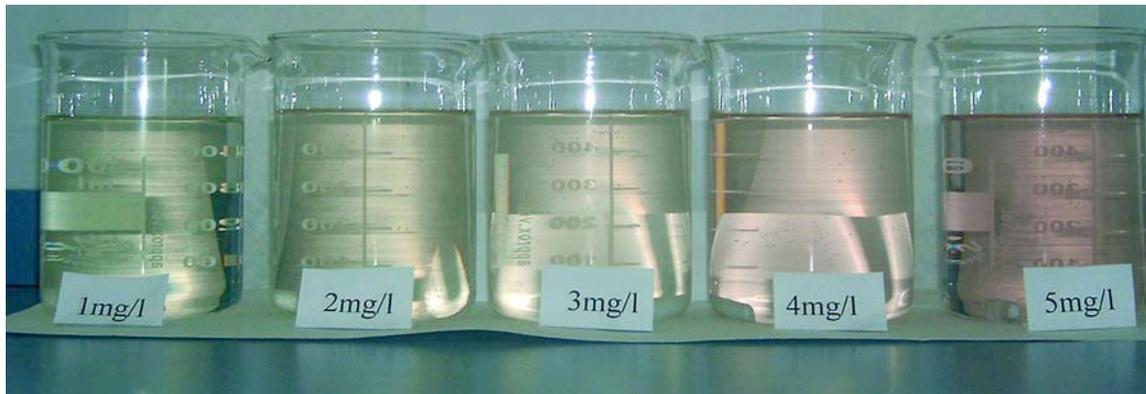
Demanda de permanganato de un agua

La forma práctica de determinar el consumo de permanganato de un agua, se suele realizar en una serie de vasos de ensayo similar a la prueba de jar-test. Se prepara previamente una solución conocida de permanganato potásico, por ejemplo 1 gr/l y se toman 6 vasos, con 1 litro cada uno, del agua a ensayar, sobre los que se aplican dosis crecientes de permanganato potásico (1 ml de la solución anterior equivale a 1 mg/l al aplicarlo a 1 litro de agua), ajustar el pH a un valor de 9,5 con disolución de NaOH 5 M (200 g de NaOH sólida, llevada a 1.000 ml con agua

destilada es 5 M) agitando durante un periodo que debería corresponder al tiempo de mezcla rápida-decantación, en la planta de tratamiento. La primera muestra en la que permanece un ligero color rosa, corresponderá a la dosis de demanda. Esta demanda deberá ser corregida, generalmente a la baja, en otro test en el

que se aplique la dosis de coagulante y los otros reactivos empleados en el tratamiento como pueden ser el cloro en precloración, carbón en polvo, etc.

En la siguiente imagen puede observarse un ensayo de demanda, la cual está comprendida entre las dosis de 3 y 4 mg/l.



FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD QUÍMICA

PERMANGANATO DE POTASIO

ICSC: 0672

PERMANGANATO DE POTASIO



Masa molecular: 158

N° ICSC 0672

N° CAS 7722-64-7

N° RTECS SD6475000

N° NU 1490

N° CE 025-002-00-9



TIPOS DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	No combustible pero facilita la combustión de otras sustancias. En caso de incendio se desprenden humos (o gases) tóxicos e irritantes.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar. NO poner en contacto con sustancias inflamables.	En caso de incendio en el entorno: están permitidos todos los agentes extintores.
EXPLOSIÓN	Riesgo de incendio y explosión al calentarla o al entrar en contacto con sustancias combustibles.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosiones.	En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua.
EXPOSICIÓN		¡EVITAR LA DISPERSION DEL POLVO! ¡HIGIENE ESTRICTA!	
INHALACIÓN	Sensación de quemazón. Tos. Dolor de garganta. Jadeo. Dificultad respiratoria. Síntomas no inmediatos (véanse Notas).	Evitar la inhalación del polvo. Extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo. Posición de semiincorporado. Respiración artificial si estuviera indicada. Proporcionar asistencia médica.
PIEL	Enrojecimiento. Quemaduras cutáneas. Dolor.	Guantes protectores. Traje de protección.	Aclarar con agua abundante, después quitar la ropa contaminada y aclarar de nuevo. Proporcionar asistencia médica.
OJOS	Enrojecimiento. Dolor. Quemaduras profundas graves.	Pantalla facial, o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
INGESTIÓN	Sensación de quemazón. Dolor abdominal. Diarrea. Náuseas. Vómitos. Shock o colapso.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca. Dar a beber agua abundante. NO provocar el vómito. Proporcionar asistencia médica.

DERRAMAS Y FUGAS

Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente tapado. Recoger cuidadosamente el residuo, trasladarlo a continuación a un lugar seguro. NO absorber en serrín u otros absorbentes combustibles. (Protección personal adicional: traje de protección química, incluyendo equipo autónomo de respiración.) NO permitir que este producto químico se incorpore al ambiente.

ALMACENAMIENTO

Separado de sustancias combustibles y reductoras, metales en forma de polvo. Bien cerrado.

ENVASADO Y ETIQUETADO

NU (transporte):
Ver pictograma en cabecera
Clasificación de Peligros NU: 5.1
Grupo de Envasado NU: II
CE:
símbolo O
símbolo Xn
símbolo N
R: 8-22-50/53
S: 2-60-61



VEASE AL DORSO INFORMACIÓN IMPORTANTE

ICSC: 0672

Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © CE, IPCS, 2003

FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD QUÍMICA

PERMANGANTO DE POTASIO

ICSC: 0672

D A T O S I M P O R T A N T E S	<p>ESTADO FÍSICO: ASPECTO: Cristales púrpura oscuro .</p> <p>PELIGROS FÍSICOS:</p> <p>PELIGROS QUÍMICOS: La sustancia se descompone al calentarla intensamente, produciendo gases tóxicos y humos irritantes . La sustancia es un oxidante fuerte y reacciona con materiales combustibles y reductores, causando peligro de incendio o explosión. Reacciona violentamente con metales en forma de polvo , originando peligro de incendio.</p> <p>LÍMITES DE EXPOSICIÓN: TLV: (com Mn) 0.2 mg/mΔ, como TWA; (ACGIH 2003). MAK: (como Mn) 0.5 mg/mΔ I; Riesgo para el embarazo: grupo C; Categoría de limitación de pico: 1; (DFG 2003).</p>	<p>VÍAS DE EXPOSICIÓN: La sustancia se puede absorber por inhalación del polvo y por ingestión .</p> <p>RIESGO DE INHALACIÓN: La evaporación a 20°C es despreciable; sin embargo, se puede alcanzar rápidamente una concentración nociva de partículas en el aire cuando se dispersa.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN: La sustancia es corrosiva para los ojos, la piel y el tracto respiratorio. Corrosiva por ingestión. La inhalación del polvo de esta sustancia puede originar edema pulmonar (véanse Notas). Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata. Se recomienda vigilancia médica.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA: La sustancia puede afectar al pulmón, dando lugar a bronquitis y neumonía.</p>
PROPIEDADES FÍSICAS	<p>Se descompone por debajo del punto de fusión a 240°C Densidad: 2.7g/cm³</p>	<p>Solubilidad en agua, g/100 ml a 20°C: 6.4 Presión de vapor, Pa a 20°C: despreciable</p>
DATOS AMBIENTALES	La sustancia es muy tóxica para los organismos acuáticos.	
NOTAS		
<p>Enjuagar la ropa contaminada con agua abundante, (peligro de incendio). Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son, por ello, imprescindibles. Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-51G02-I+II+III</p>		
INFORMACIÓN ADICIONAL		
<p>Los valores LEP pueden consultarse en línea en la siguiente dirección: http://www.mtas.es/insht/practice/vlas.htm</p>		<p>Última revisión IPCS: 2003 Traducción al español y actualización de valores límite y etiquetado: 2003</p>
<p>ICSC: 0672 PERMANGANATO DE POTASIO © CE, IPCS, 2003</p>		
NOTA LEGAL IMPORTANTE	<p>Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.</p>	

8

Subproductos de la desinfección

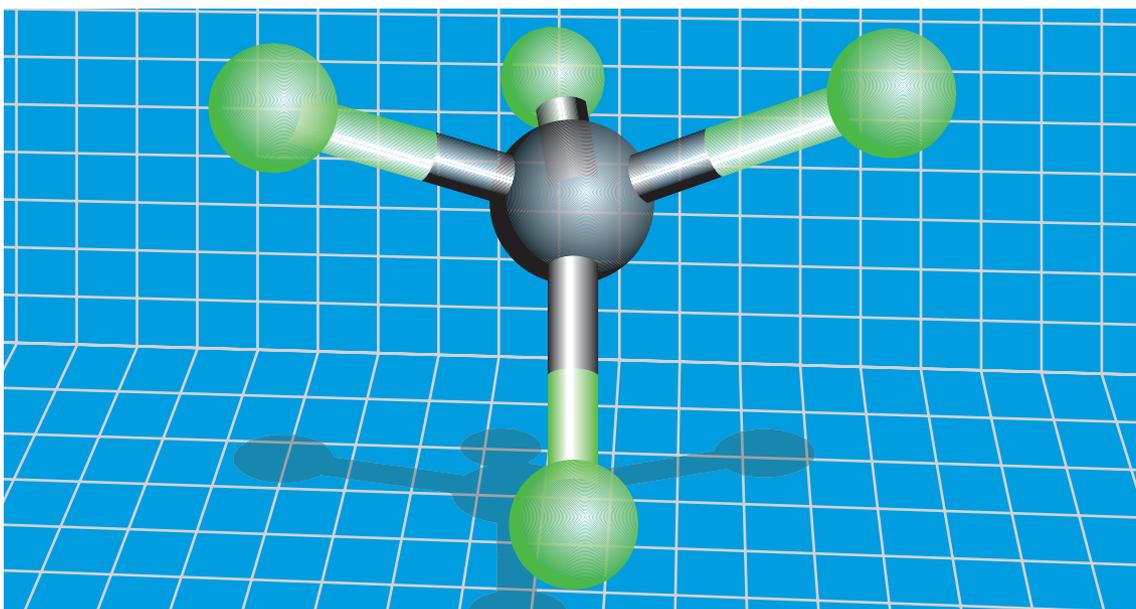


SUBPRODUCTOS DE LA DESINFECCIÓN

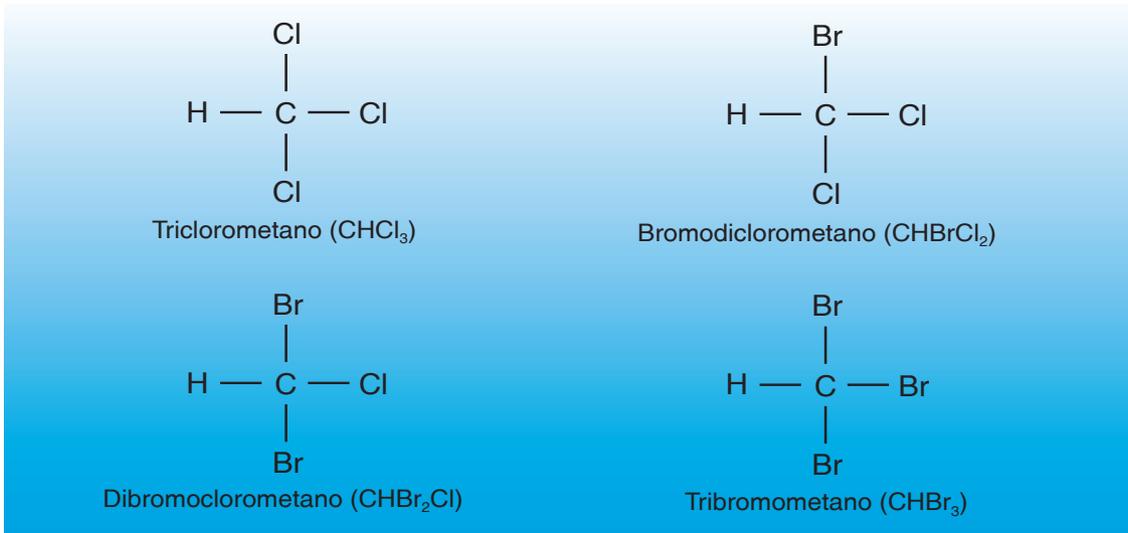
El nombre de subproductos de la desinfección parece implicar que son inherentes a cualquier proceso de desinfección, cuando realmente subproductos tóxicos pueden originarse cuando se emplea un oxidante fuerte aunque no se emplee por motivos de desinfección. Algún autor (R.Trusell) ha llegado a proponer que se usara el término de subproductos de la oxidación. El cloro ha sido el principal desinfectante de los abastecimientos de agua desde hace prácticamente un siglo. Su empleo nunca fue discutido y los beneficios derivados de su empleo han sido evidentes, atajando y eliminando las grandes epidemias y brotes de enfermedades hídricas, hasta que en 1974, algunos investigadores como Rook en Holanda y Bellar en Estados Unidos, valiéndose de la cromatografía de gases y el espectrómetro de masas, pusieron en evidencia que el cloro reacciona con ciertas

sustancias orgánicas conocidas como precursores, que se encuentran en algunas aguas y producen unas sustancias potencialmente carcinógenas, los trihalometanos, (THM), especialmente el cloroformo.

En 1975, en Estados Unidos, la USEPA tomó cartas en el asunto y se examinaron diversas aguas tratadas de cinco grandes ciudades, determinando todos los compuestos volátiles posibles, identificando 72 compuestos y el 53% de ellos contenían uno o más halógenos. Posteriormente, se hizo un estudio más extenso, abarcando a 113 ciudades. A finales de 1976, la EPA publicó una lista con 1.259 compuestos que se habían identificado en diversas aguas naturales y residuales, tanto en Estados Unidos como en Europa. Este estudio concluyó que todos los sistemas de abastecimiento que utilizaban cloro



Molécula de cloroformo



libre en su tratamiento, contenían al menos 4 THMs en su agua tratada, cloroformo, bromodiclorometano, dibromoclorometano y bromoformo.

Esquemáticamente, la formación de subproductos de la desinfección (DBPs en inglés) es la siguiente:

Desinfectante u oxidante + Precursores (Materia orgánica natural + Bromuros) ==> Subproductos de la desinfección.

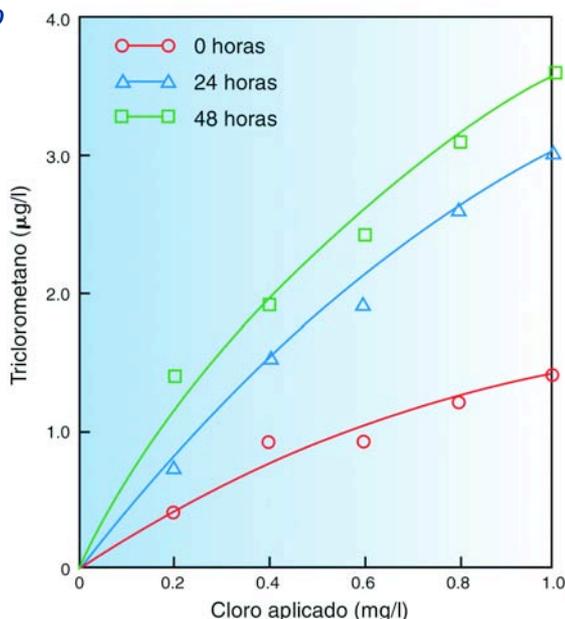
La clase y cantidad de subproductos depende de varios factores como son el tipo de desinfectante u oxidante empleado, cantidad y naturaleza de los precursores presentes en el agua, tiempo de contacto, dosis aplicada, temperatura, pH y concentración de bromuro presente. Respecto a éste último, que está presente en algunas aguas en concentraciones desde menos de 0,1 mg/l, hasta sobrepasar 1,0 mg/l, puede alterar de forma importante la concentración de subproductos (THM) bromados, a los que se le atribuye mayo-

res efectos cancerígenos que a sus análogos enteramente clorados.

Puesto que el cloro es el agente desinfectante más utilizado, los derivados orgánicos clorados que se generan en la cloración de aguas, principalmente superficiales, han sido los más estudiados. La materia orgánica precursora de los subproductos de la cloración, son esencialmente los ácidos fúlvicos, ácidos húmicos, aminoácidos y nitrofenoles, que dan lugar a diferentes subproductos como los trihalometanos, ácidos haloacéticos, haloacetónitrilos, cloropicrina, clorofenoles.

La dosis de cloro aplicada a un agua que contenga precursores de trihalometanos, así como el tiempo de contacto, es de suma importancia en la cantidad de subproductos formados. En el gráfico 20 se observa la formación del principal y más elemental de estos subproductos, el cloroformo, en función del cloro aplicado y tiempo de contacto, en una determinada agua.

Gráfico 20



Otra sustancia utilizada en la desinfección, como es el ozono, que puede eliminar la materia orgánica precursora de los trihalometanos, puede a su vez generar subproductos de oxidación no halogenados, como son aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y bromatos.

El empleo de ozono en la fase final del tratamiento, puede dar lugar a la aparición de otros problemas, ya que es bastante habitual que, a pesar de las diversas etapas preliminares del tratamiento del agua, aún queden compuestos orgánicos capaces de ser transformados por la oxidación del ozono en compuestos biodegradables, carbono orgánico disuelto biodegradable, que es un nutriente que favorece el crecimiento bacteriano en la red, lo cual podría inducir a necesitar una mayor cantidad de cloro, con el consiguiente riesgo de producir más subproductos y aumentar los sabores desagradables.

Para evitar o remediar este hecho, si se emplea ozono en la posdesinfección, es aconsejable el empleo conjunto de carbón activo que actuaría como un reactor biológico, eliminando el carbono orgánico disuelto biodegradable.

Otro desinfectante empleado en el tratamiento del agua es el dióxido de cloro, que no forma los subproductos halogenados referidos, pero puede llegar a formar compuestos clorados orgánicos no volátiles. Pueden generar clorito y clorato, ambos perjudiciales para la salud por los efectos hematológicos que producen. La formación de cloritos al emplear dióxido de cloro, se correlaciona con la materia orgánica que contenga el agua.

La combinación de los diversos productos empleados en la desinfección, en las distintas fases de esta, genera a su vez distintos subproductos, que de una forma resumida se presentan en el cuadro de la página siguiente.

En cualquier caso, el cloro es el más problemático, ya que puede actuar tanto en reacciones de sustitución como en reacciones de oxidación.

Los subproductos de la desinfección y en concreto los trihalometanos y los ácidos haloacéticos, están siendo muy cuestionados, al atribuírseles distintos efectos, todos ellos perjudiciales para el ser humano.

Para cada uno de los productos de desinfección empleados, se han identificado la mayor parte de los subproductos y su efecto tóxico se ha estudiado sobre animales, utilizando dosis muy elevadas.

**Cuadro 13. SUBPRODUCTOS DE LA DESINFECCIÓN ASOCIADOS
CON LOS DIVERSOS PROCESOS COMBINADOS DE OXIDACIÓN/DESINFECCIÓN**

Proceso			Subproductos	Observaciones
Preoxidación	Desinfectante Primario	Desinfectante Secundario		
Cloro	Cloro	Cloro	XSPDs (*)	Máxima formación de XSPDs comparada con otra combinación. Principalmente se forman THMs y ácidos haloacéticos (AHAs)
			Aldehídos	Formación a muy bajos niveles
Cloro	Cloro	Cloramina	XSPD ₃ Cloruro y bromuro de cianógeno	Formación de XSPDs (THMs y AHAs) en menor cantidad que la combinación Cloro/cloro/cloro.
			Aldehídos	Formación a muy bajos niveles
Dióxido de Cloro	Cloro	Cloro	XSPD ₃	Formación de XSPDs más reducida que empleando cloro en preoxidación.
			Aldehídos y ácidos carboxílicos	Formación relativamente baja.
			Clorato y clorito	Posible formación de ambos
Dióxido de Cloro	Cloro	Cloramina	XSPD ₃ Cloruro y bromuro de cianógeno	Formación de XSPDs más reducida que el caso Dióxido/cloro/cloro al no emplear cloro libre como desinfectante secundario
			Aldehídos y ácidos carboxílicos	Formación a muy bajos niveles
			Clorato y clorito	Posible mayor formación de clorito
Dióxido de Cloro	Dióxido de Cloro	Cloro	XSPD ₃	Formación de XSPDs principalmente por la desinfección secundaria con cloro libre.
			Aldehídos y ácidos maleico y carbóxico	Formación a muy bajo nivel
			Clorato y clorito	Posible mayor formación de clorito
Dióxido de Cloro	Dióxido de Cloro	Cloramina	XSPD ₃	Formación mínima de XSPDs, especialmente THMs y AHAs, al no usar cloro libre
			Aldehídos y ácidos maleico y carbóxico	Formación a muy bajos niveles
			Clorato y clorito	Posible mayor formación de clorito
Permanganato potásico	Cloro	Cloro	XSPD ₃	Formación de XSPDs más reducida que empleando cloro en preoxidación (**)
			Aldehídos	Formación relativamente baja
Permanganato potásico	Cloro	Cloramina	XSPD ₃ Cloruro y bromuro de cianógeno	Formación de XSPDs en menor cantidad que la combinación Permanganato/cloro/cloro
			Aldehídos	Formación a muy bajos niveles
Ozono	Ozono	Cloro	XSPD ₃	Formación de ciertos XSPDs, que puede ser mayor o menor comparado con cloro/cloro/cloro. Formación de subprod. brominados cuando hay bromuros en el agua bruta.
			Bromatos, Aldehídos, ácidos carboxílicos	Formación de cantidades relativamente altas
Ozono	Ozono	Cloramina	XSPD ₃ Cloruro y bromuro de cianógeno	Formación de XSPDs minimizada al no usar cloro libre
			Bromatos, Aldehídos, ácidos carboxílicos	Formación en cantidades relativamente alta

(*) XSPDs = Subproductos halogenados de la desinfección.

(**) = Puede aún disminuirse esta formación desplazando el punto de adición del cloro.

La Organización Mundial de la Salud (OMS), fijó en 1994 unos valores guía para algunos subproductos, que se incluyen en el cuadro 20.

Estos subproductos los ha presentado la OMS como la concentración en el agua de

bebida asociada a un riesgo de cáncer de 10^{-5} , es decir, un caso adicional de cáncer por 100.000 personas que consumen el agua con la concentración guía del subproducto en 70 años. La UE considera un riesgo de 10^{-6} en lugar del 10^{-5} propuesto por la OMS.

Cuadro 20. VALORES GUÍA DE ALGUNOS SUBPRODUCTOS	
SUBPRODUCTOS DE LA DESINFECCIÓN	VALORES GUÍA (mg/l)
Inorgánicos:	
- Clorito	200
- Bromato	25
Orgánicos:	
- Trihalometanos:	
Cloroformo	200
Diclorobromometano	60
Dibromoclorometano	100
Bromoformo	100
- Ácidos cloroacéticos	
Ácido dicloroacético	50
Ácido tricloroacético	100
Hidrato de cloral	10
- Haloacetónitrilos:	
Dicloroacetónitrilo	90
Dibromoacetónitrilo	100
Tricloroacetónitrilo	1
Cloruro de cianógeno	70

La Directiva Europea, 98/83 de 3 de Noviembre de 1998, fija un valor paramétrico para el total de trihalometanos de 100 $\mu\text{g/l}$, si bien para el período comprendido entre el quinto y décimo año (1 de enero de 2008) a partir de la entrada en vigor, el valor paramétrico será de 150 $\mu\text{g/l}$, indicando igualmente que los Estados miembros deberán procurar obtener un valor más bajo, cuando sea posible, sin afectar a la desinfección.

Por su parte, la EPA, en EE.UU., fija unos valores máximos: para el total de trihalometanos de 80 $\mu\text{g/l}$; para el total de los cinco ácidos haloacéticos 60 $\mu\text{g/l}$; para los bromatos 10 $\mu\text{g/l}$ y para el clorito 1,0 mg/l .

En Estados Unidos, la EPA establece para el caso concreto del cloroformo, unas concentraciones de 1,90 $\mu\text{g/l}$., 0,19 $\mu\text{g/l}$. y 0,019 $\mu\text{g/l}$ para unos riesgos de 10^{-5} , 10^{-6} y 10^{-7} respectivamente.

La correcta desinfección no puede abandonarse, ni dejarse en segundo término, ante un problema derivado de los subproductos de la desinfección, como la propia OMS establece que los criterios microbiológicos deben tener siempre preferencia y siempre que se pueda la concentración de subproductos deberá reducirse actuando sobre el proceso global de tratamiento.

Se considera que los efectos sobre la salud derivados de la polución de las aguas destinadas al consumo humano, pueden clasificarse en tres categorías:

- Riesgo a corto plazo, que a veces puede deberse al consumo de un sólo vaso de agua, este riesgo es principalmente de orden microbiológico.
- Riesgo a medio plazo, que requiere el consumo de agua durante semanas o meses, es el caso de un agua con elevado contenido en nitritos, nitratos, flúor, etc.
- Riesgo a largo plazo que requeriría el consumo de agua durante toda una vida, sería el caso de la mayor parte de los productos cancerígenos.

La garantía microbiológica del agua (riesgo a corto plazo) es el primero y el más importante de los compromisos de los suministradores del agua. En ningún caso se debería aceptar la reducción de un riesgo a largo plazo frente a un riesgo a corto plazo. Si bien es necesario tomar muy seriamente los problemas derivados de los subproductos de la desinfección, la correlación entre estos subproductos y ciertos riesgos para la salud hay que tomarla con prudencia, ya que intervienen otros muchos factores y a veces el hecho de que el agua tenga un elevado contenido en subproductos es una prueba de un mal tratamiento global del agua. Una eficaz coagulación-floculación, filtración y un replanteamiento del punto de aplicación del desinfectante, puede rebajar estos contenidos elevados. No es imprescindible por tanto, suprimir el cloro como desinfectante, sino someter el agua antes de la cloración al tratamiento más adecuado.

En relación con los subproductos de la cloración debe quedar suficientemente claro que estos subproductos no sólo son imputables al cloro sino a la presencia en el agua objeto de la desinfección de determinadas materias orgánicas (precursores), lo cual nos llevaría a considerar que junto a la alternativa de sustitución del cloro como oxidante/desinfectante primario, se debería también tratar de eliminar estas sustancias orgánicas en el proceso de tratamiento antes, a ser posible de su contacto con el cloro, o bien si han llegado a formarse, utilizar algún proceso que los elimine.

La formación de los subproductos de la cloración, en concreto los trihalometanos y ácidos haloacéticos, tiene lugar en una primera fase relativamente rápida y otra posterior más lenta, en todo caso la reacción se completa a un 75-80% después de 24 horas de contacto y sigue más lentamente durante los 4 ó 5 días siguientes. Las reacciones pueden, pues, considerarse que son lentas.

Considerando que la cinética de la desinfección por medio de cloro es más rápida que la formación de los subproductos, podemos aprovechar esta circunstancia para una vez conseguida la desinfección con una precloración, eliminar o estabilizar el efecto subsiguiente del cloro libre ya sea mediante una dechloración o mejor aún, formando cloraminas.

Las sustancias húmicas precursoras de la formación de los THM (suelen constituir el 50% de la Materia Orgánica Natural, MON), se originan principalmente por la degradación de sustancias vegetales, por arrastres de sustancias del suelo y por los propios procesos biológicos de

las algas presentes en el agua, son compuestos de anillo aromático que son rotos cuando el cloro actúa sobre ellos formándose finalmente compuestos con uno o dos átomos de carbono (haloformos y a veces haloetanos).

En general, la formación de THMs se ve favorecida con el aumento de los precursores, aumento del pH, aumento de la temperatura, aumento de la dosis de cloro y aumento del tiempo de contacto del cloro con el agua.

La formación de los haloformos tiene lugar cuando el cloro empleado está en forma de cloro libre, no formándose en cambio con el cloro combinado en forma de cloraminas, ni con el dióxido de cloro.

La materia orgánica natural (MON) es considerada como el mayor precursor en la formación de subproductos de la desinfección y el carbono orgánico total (COT) y la absorbancia UV a 254 nm se suelen utilizar como una cuantificación global de los precursores.

Diversos factores que inciden de manera importante en la inactivación de patógenos, influyen también en la formación de subproductos de la desinfección. En el cuadro de la página siguiente se resumen estas influencias.

Algunos estudios de diversos autores (Clar 1994) han llegado a fijar para un agua concreta una relación entre los THMs totales y el contenido en COT (determinado por la absorbancia, UV a 254 nm):

$$THM = 2,056 + 1648,2 UV$$

Otros como Hutton y Chung han llegado a predecir la concentración de THM a las 24 horas de contacto por una relación directa con el carbono orgánico disuelto (COD) y la absorbancia UV de un agua:

$$THM_{24 \text{ horas}} = 2,35 (COD \times UV_{abs})^{0,59}$$

La MON se puede eliminar o reducir mejorando los fenómenos de coagulación-floculación, sedimentación, filtración y absorción, empleando carbón activo. La reducción de la materia orgánica reduce paralelamente la necesidad de agentes oxidantes y minimiza los problemas de sabores y subproductos.

Si los subproductos de la desinfección ya se han formado, se pueden reducir o eliminar algunos, mediante stripping con aire y adsorción con carbón activo en grano.

Habrá que tener en cuenta que los subproductos de desinfección pueden volver a formarse en la red de distribución, si se emplea cloro como desinfectante residual y por otra parte, también habrá que considerar que cuando se regenera el carbón activo granular por el que ha pasado agua clorada se pueden producir dioxinas y además la capacidad de adsorción del carbón activo se agota rápidamente cuando se absorben THMs, es por tanto mejor emplear el carbón activo para eliminar los precursores de THMs que para eliminar los THMs formados.

De lo anteriormente expuesto, se desprende la necesidad de revisar la práctica de la cloración, de manera que se reduzca la formación de estos compuestos orgánicos clorados, actuando en varias

Cuadro 14. INFLUENCIA DE DIVERSOS FACTORES EN LA INACTIVACIÓN DE PATÓGENOS Y EN LA FORMACIÓN DE SUBPRODUCTOS DE LA DESINFECCIÓN

FACTOR CONSIDERADO	IMPACTO EN LA INACTIVACIÓN DE PATOGENOS	IMPACTO EN LA FORMACIÓN DE SUBPRODUCTO DE LA DESINFECCIÓN
Tipo de desinfectante	Depende de la eficacia de la inactivación	Depende de la reactividad del desinfectante
Potencia del desinfectante	A mayor potencia del desinfectante mayor rapidez en el proceso de la desinfección	A mayor potencia del desinfectante, mayor es la cantidad de subproductos formados
Dosis de desinfectante	El incremento en la dosis de desinfectante incrementa la tasa de desinfección	En general el incremento en la dosis incrementa la tasa de formación de subproductos
Tipo de organismo	La susceptibilidad para la desinfección varía según el grupo del patógeno. En general los protozoos son más resistentes a los desinfectantes que las bacterias y virus	Ninguno
Tiempo de contacto	Con el aumento del tiempo de contacto decrece la dosis requerida de desinfectante para un nivel de desinfección dado	El incremento del tiempo de contacto, para una dosis dada de desinfectante, incrementa la formación de subproductos de la desinfección
Turbidez	Las partículas que dan lugar a la turbidez pueden proteger a los microorganismos de la acción de los desinfectantes	El aumento de turbidez puede estar asociado con el aumento en la materia orgánica natural que a su vez supone un incremento de la cantidad de precursores y subproductos de la desinfección, cuando se aplica el desinfectante
pH	El pH puede afectar a la forma del desinfectante y por tanto a su eficiencia	El pH influye en gran medida en la formación de subproductos de la desinfección
Materia Orgánica disuelta (MOD)	LA MOD origina una mayor demanda del desinfectante, reduciendo la cantidad de este, disponible para la inactivación de patógenos	El incremento de MOD supondrá una mayor cantidad de precursores para la formación de subproductos de la desinfección cuando se aplica el desinfectante
Temperatura	El incremento de temperatura incrementa la tasa de desinfección	El incremento de temperatura conlleva una más rápida reacción de oxidación, y por tanto un incremento en la formación de subproductos de la desinfección

direcciones, salvaguardando siempre la calidad del agua.

En primer lugar, lo aconsejable sería que no llegaran a formarse los haloformos, pues una vez formados es difícil su eliminación con las operaciones convencionales que tienen lugar en el proceso de tratamiento del agua, siendo la aireación la técnica que elimina en mayor medida estos THMs.

Los precursores se reducen dentro del proceso de tratamiento en las fases de coagulación-floculación y filtración y con el empleo de carbón activo.

Señalamos algunas de las actuaciones que se pueden seguir para reducir la formación de estas sustancias:

- Ajustar durante la cloración el valor del pH, próximo a 7 y no a pH más altos.
- Cambiar el punto de cloración dentro del proceso, con objeto de eliminar la mayor parte de los precursores antes de entrar en contacto con el cloro, es decir, proceder a una coagulación-floculación y sedimentación parcial antes de la precloración.
- Ajustar la dosis de cloro y el tiempo de contacto, de forma que atendiendo a las necesidades bactericidas del agua, y después de haber reaccionado el cloro preciso con el amonio (velocidad de reacción rápida), no sobre cloro, que llegaría a formar THMs.
- Finalmente, como actuación para disminuir o evitar la formación de THMs,

debería no emplearse cloro en la desinfección. En este sentido cabe destacar el empleo de dióxido de cloro, ozono y cloraminas, que no generan THMs. En cualquier caso hay que tener presente que en la desinfección del agua no solo se generan THMs como subproductos de la desinfección, sino que existen otros muchos compuestos o subproductos generados en la desinfección, tanto al emplear cloro, como al utilizar otros de los desinfectantes mencionados.

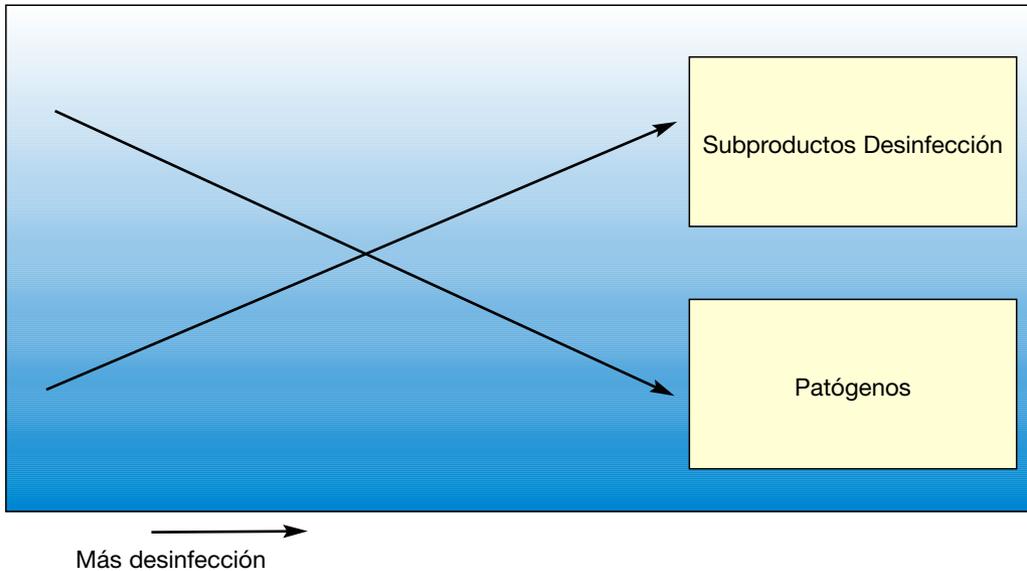
La reducción de los niveles de cloro aplicados en la desinfección del agua, es un hecho en diversas ciudades de Europa (Holanda, Alemania, Dinamarca) a veces por las presiones de los propios consumidores, debido al sabor provocado por el cloro como por los nuevos valores para los THM. En bastantes sistemas esto se conseguirá a muy alto costo y esfuerzo, principalmente en aguas de superficie y extensas redes de distribución y no deberá olvidarse lo ya indicado al comienzo en cuanto a que el riesgo que conllevan los subproductos de la cloración es muy débil ante el riesgo que comporta un agua no desinfectada.

Los datos de la OMS a este respecto son claros, manifiesta que la desinfección del agua ha reducido un 25% los episodios diarreicos y la mortalidad en el Tercer Mundo, aún está presente la epidemia de cólera del 1991 en Perú, extendida a varios países de Sudamérica con cerca de 500.000 afectados y unos 4.000 muertos, siendo el origen de esta epidemia una mala desinfección del agua, o el reciente brote de E. Coli, Mayo de 2000, en una pequeña ciudad de Canadá, que afectó a unas 500 personas, causando

incluso varias muertes y apuntándose la posibilidad de problemas en la desinfección del agua.

La parte positiva de la desinfección es principalmente la eliminación de organismos patógenos y el lado negativo es la formación de subproductos, ambos contrapuestos.

Se puede concluir que ningún desinfectante reúne los requisitos que lo hagan el desinfectante perfecto, en cuanto a la desinfección y formación de subproductos, si bien la combinación de dos o más desinfectantes pueden conseguir resultados más satisfactorios que uno solo.



9

Determinación del cloro, dióxido de cloro, clorito y cloraminas en el agua potable

Método del DPD

Determinación del cloro
libre y combinado
cuando no hay
presencia de dióxido
de cloro ni clorito

Determinación del cloro
libre, cloraminas,
dióxido de cloro y
clorito

9

DETERMINACIÓN DEL CLORO, DIÓXIDO DE CLORO, CLORITO Y CLORAMINAS EN EL AGUA POTABLE

Método del DPD: Principio del método

Las distintas sustancias empleadas como oxidantes y desinfectantes en el tratamiento del agua y presentes como residuales en ella, pueden ser determinados operando en diferentes condiciones de pH, empleando yoduro potásico y usando los adecuados enmascarantes que nos permitan una oxidación selectiva del dietil-pfenilen-diamina (DPD) por parte de las distintas especies oxidantes que podemos encontrar en el agua. Podemos diferenciar el cloro libre, el dióxido de cloro, el clorito y las cloraminas. El rango de concentración de 0 a 5 mg/l le hace muy apropiado para su empleo en el agua potable.

Todos estos compuestos dan con el DPD una coloración rosa en su forma oxidada (el clorito y las cloraminas sólo lo dan en presencia de iones yoduro) que puede ser medida colorimetricamente o valorada a punto final incoloro con sulfato ferroso amónico o con sal de Oesper.

Las valoraciones se hacen a pH comprendido entre 6,2 y 6,5, un pH superior daría lugar a que el oxígeno disuelto dé coloración rosa y un pH inferior podría originar que parte de las cloraminas se valorasen como cloro.

El dióxido de cloro a ese pH pasa a clorito consumiendo solo 1/5 de su capacidad de oxidación (la correspondiente a la reduc-

ción de ClO_2 a ión clorito). Al acidificar la solución en presencia de ión yoduro, el clorito presente colorea la solución de DPD.

En las condiciones de la valoración, el cloro colorea instantáneamente la solución de DPD, para diferenciarlo del dióxido de cloro es necesario suprimir el cloro libre, añadiendo glicina o ácido malónico, antes de que la muestra reaccione con el DPD, de manera que la glicina convierta instantáneamente el cloro libre en ácido cloroaminoacético, pero esto no afecta a la determinación del ClO_2 . Si se adiciona tioacetamida después de la reacción del DPD y el ClO_2 se eliminará el clorito inmediatamente, y se previene el retroceso del punto final.

Las cloraminas necesitan para su determinación la presencia de iones yoduro en el medio para colorear la solución de DPD; la diferencia en la determinación del clorito es que, para la determinación de éste, el pH debe ser menor de 4 para oxidar el DPD.

Método del DPD: Reactivos utilizados

Solución Indicadora de DPD

- Disolver 1,5 gr de DPD, en unos 500 ml de agua destilada o desionizada, a la que se le ha añadido 8 ml de ácido sulfúrico 1/5 y 25 ml de solución de EDTA al 0,8%, y enrasar a 1.000 ml con agua destilada o desionizada en matraz aforado. Guardar en frasco topacio y conservar a temperatura ambiente. Desechar cuando tome color rosáceo, o al mes de su preparación.

Solución tampón de Fosfato

- Disolver 24 gr de fosfato disódico anhidro y 46 gr de fosfato monopotásico anhidro en unos 500 ml de agua destilada, añadir 100 ml de solución de EDTA al 8% y 20 mg de cloruro mercuríco y enrasar a 1.000 ml.

Solución de EDTA al 0,8%

- Pesar 8 gr de Etilendiamonio tetraacético Sal disódica.

- Llevar a 1.000 ml con agua destilada o desionizada.

- Guardar en frasco topacio.

- Conservar a temperatura ambiente no más de un año.

Solución de EDTA al 4%.

- Disolver 20 gr de la sal disódica EDTA en 500 ml de agua desionizada.

- Guardar en frasco topacio.

- Conservar a temperatura ambiente, como máximo un año.

Solución Madre de Sal de Oesper 0,0282 N

- Pesar 10,90 gr de Sulfato de Ferroetildiamina.

- Humedecerlos con 50 ml de solución de Ácido Sulfúrico al 50%.

- Añadir 250 ml de agua destilada o desionizada previamente hervida y a temperatura de unos 50°C, hasta disolución.

- Completar hasta 1.000 ml con agua destilada o desionizada hervida y fría.

- Guardar en frasco de color topacio y etiquetar.

- Conservar en nevera no más de 3 meses.

- Es necesario valorar la Sal de Oesper cada vez que se prepare la solución madre.

Solución de Sal de Oesper 0,00282 N

- Tomar 100 ml de la solución reserva de Sal de Oesper anterior y llevar a 1.000 ml con agua destilada o desionizada.

- Valorar esta solución cada 2 semanas y en el momento de su preparación, según el proceso descrito posteriormente.

- Conservar en nevera, como máximo un mes.

- En las determinaciones de cloro y dióxido de cloro que posteriormente se indicarán, el volumen de solución de sal de Oesper 0,0028 N corresponde a los mg/l de Cl₂.

Solución de Dicromato Potásico 0.0125 N

- Desecar en estufa a 120°C durante 24 horas, aproximadamente 1 gr de Dicromato Potásico.

- Mantener en un desecador con gel de Sílice durante 24 horas.

- Pesar una vez frío 0.613 gr.

- Disolver en agua destilada o desionizada y enrasar a 1.000 ml en matraz aforado.

- Guardar en frasco de color topacio.

- Conservar en nevera, no más de 2 años.

Valoración de la Solución de Sal de Oesper 0,00282 N

En un matraz Erlenmeyer de 250 ml añadir:

- * 25 ml de la Solución Sal de Oesper 0,00282 N.

- * 5 ml de Ácido Ortofosfórico.

- * 5 gotas de Indicador de Viraje.

- Valorar con la solución de Dicromato Potásico 0,0125 N hasta viraje del indicador de verde a violeta.



Cuadro 15. Cálculo de la Normalidad y el factor de la Sal de Oesper

$$N_{\text{Sal de Oesper}} = \frac{V_{(\text{dicromato gastado en ml})} \times 0,0125_{(\text{normalidad del dicromato})}}{25 \text{ (Volumen Sal de Oesper en ml)}}$$

$$f = \frac{N_{\text{hallada}}}{0,00282}$$

- Calcular la Normalidad y el factor de la Sal de Oesper según las fórmulas del cuadro 15.

El factor hallado debe estar comprendido entre 0,975 y 1,025. Desechar la solución y prepararla de nuevo en caso contrario.

Yoduro potásico cristalizado

Solución de Glicina (10% en peso)

- Disolver 10 gr de glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) en 100 ml de agua destilada o desionizada.
- Preparar cada mes.

Solución de Ácido Sulfúrico al 50%

- Caduca al año de la preparación.

Solución de Acido Sulfúrico al 5%

- Diluir 100 ml de la solución de SO_4H_2 al 50% anterior a 1.000 ml. con agua desionizada.
- Caduca al mes de la preparación.

Solución de bicarbonado sódico al 4%.

- Disolver 4 gr de CO_3HNa en 100 ml con agua destilada o desionizada.

Determinación del cloro libre y combinado cuando no hay presencia de dióxido de cloro ni clorito

- En un matraz Erlenmeyer de 250 ml, añadir:

- * 5 ml de la solución tampón.
- * 5 ml de la solución indicadora de DPD.
- * 100 ml de la muestra problema.

- Agitar.

* La ausencia de una coloración instantánea, rojiza, indica ausencia de Cloro libre.

* La presencia de una coloración rojiza instantánea, confirma la presencia de Cloro Libre. En este caso, valorar gota a gota y agitando, con la Solución de Sal de Oesper hasta decoloración. El volu-

men de reactivo consumido, corresponde a los mg/l de Cl_2 en forma de Cloro libre.

- Para la determinación de Cloro Combinado, añadir a continuación una punta de espátula de Yoduro potásico cristalizado.

- Disolver, agitando, y tras esperar 2 minutos, valorar otra vez con la misma Solución de Sal de Oesper hasta decoloración.

- Si en alguno de los dos puntos anteriores (determinación de cloro libre o combinado) al añadir la muestra, se observa un color rojizo instantáneo que torna inmediatamente a incoloro (destrucción del DPD), o bien en la valoración se consumen más de 5 ml de sal de Oesper, se deberá realizar una nueva valoración tras la dilución de la muestra, a 1/4 (25 ml. diluidos a 100 ml.)

- El volumen de reactivo consumido, corresponde a los mg/l de Cl_2 en forma de Cloro combinado (Cloraminas).

- El Cloro Total corresponde a la suma de los mg/l de Cloro Libre y los mg/l de Cloro Combinado.

Determinación del cloro libre, cloraminas, dióxido de cloro y clorito

Determinación de dióxido de cloro:

Tomar 100 ml de muestra en un erlenmeyer y añadir 5 ml de glicina, mezclar y esperar 2 minutos.

En otro poner 5 ml de solución tampón y 5 ml de DPD, añadiendo la solución anterior.

Valorar inmediatamente con sal de Oesper 0,0028 N hasta decoloración. Llamaremos A al volumen de valorante consumido.

Determinación de cloro libre y 1/5 de dióxido de cloro:

Poner en un erlenmeyer 5 ml de solución tampón y 5 ml de solución de DPD, mezclar y añadir 100 ml del agua a analizar. Valorar inmediatamente con solución de sulfato ferroso amónico hasta decoloración. Sea B el volumen de valorante consumido.

Determinación de las cloraminas:

Al erlenmeyer utilizado en la valoración anterior añadir varios cristales de IK y esperar dos minutos al desarrollo, nuevamente, del color rosa que nos indicará la presencia de cloraminas. Añadir de nuevo valorante hasta decoloración y anotar como C el número de ml consumido en las dos valoraciones.

Determinación de todas las formas oxidantes incluido el clorito:

Poner en un erlenmeyer 1 ml de ácido sulfúrico, varios cristales de yoduro potásico y 100 ml de la muestra, mezclar y esperar dos minutos.

Poner en un segundo erlenmeyer 5 ml de la solución tampón, 5 ml de la solución de DPD y 5 ml de la solución de bicarbonato. Verter en este segundo erlenmeyer el contenido del primero, mezclar y después valorar con solución de sulfato ferroso

amoniacal hasta decoloración. Sea D el número de ml consumido en esta valoración.

Cálculo:

Expresión del dióxido de cloro

5A = contenido de dióxido de cloro, expresado en mg/l de cloro.

$5A \times 0,38 =$ mg/l de dióxido de cloro.

Expresión de cloro libre

$B - A =$ mg/l de cloro libre.

Expresión del cloro combinado (cloraminas)

$C - B =$ contenido de cloraminas expresado en mg/l de cloro.

Expresión del clorito

$D - C - 4A =$ contenido de clorito sódico expresado en mg/l de cloro.

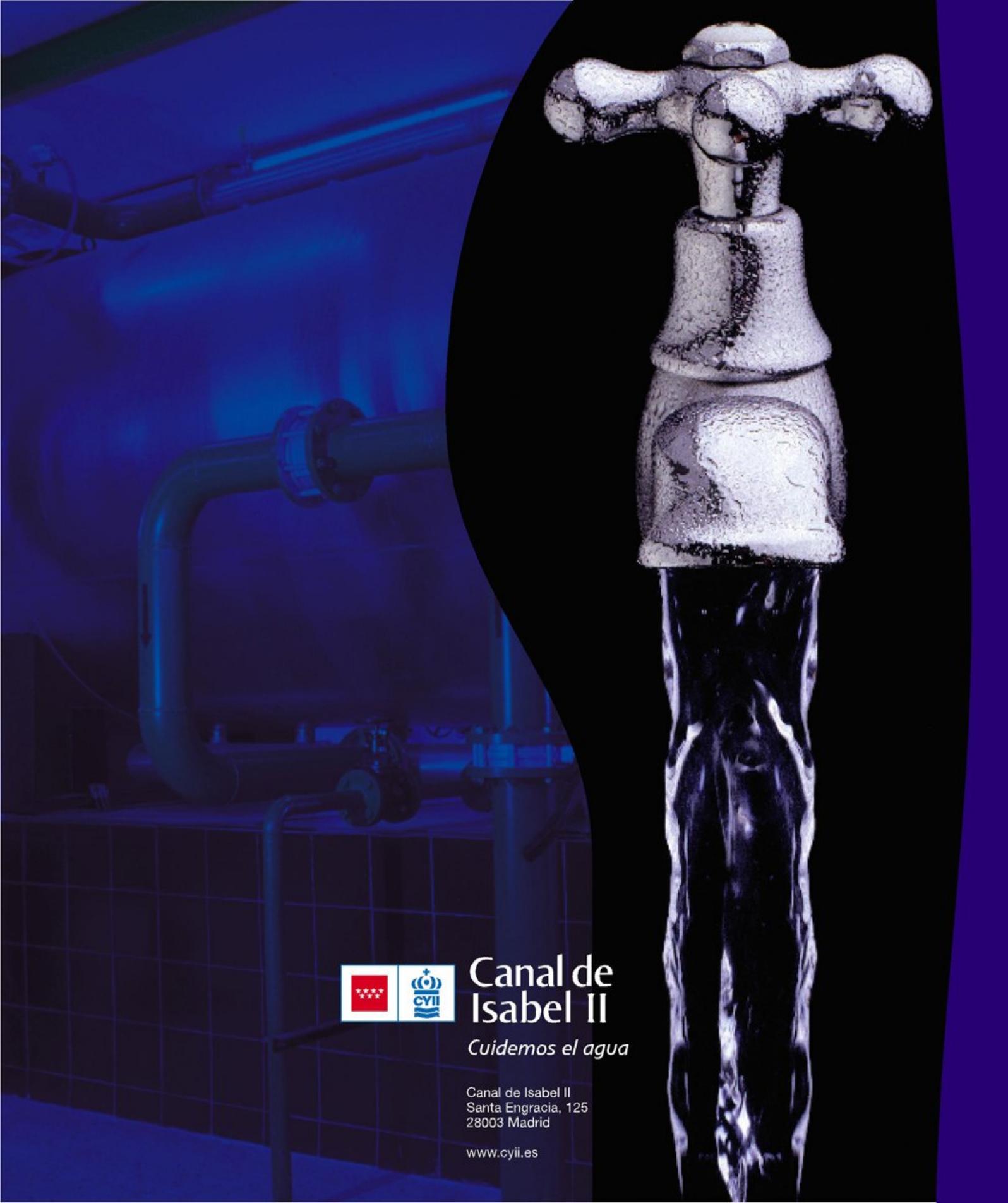
$(D - C - 4A) \times 0,64 =$ mg/l de clorito sódico

OBSERVACIONES

En las muestras cuyas formas oxidantes consuman más de 4 ml de valorante, se tomará un volumen menor y se diluirá a 100 ml con agua destilada. Por ello conviene utilizar una bureta de 0 - 5 ml para adicionar el agente valorante.

Las valoraciones se han de efectuar tan rápidamente como sea posible, excepto cuando se ponen tiempos de espera.

Las formas oxidadas de manganeso pueden interferir si no han sido retenidas después de la oxidación con dióxido de cloro. Para corregirlo poner 5 ml de solución tampón y 0,5 ml de una disolución del 0,5% de arsenito sódico en un erlenmeyer, al que se añada 100 ml de muestra, a continuación se añade 5 ml de solución de DPD y se valora con sal de Oesper hasta decoloración. Restar el número de ml consumidos de las valoraciones anteriores.



Canal de Isabel II

Cuidemos el agua

Canal de Isabel II
Santa Engracia, 125
28003 Madrid

www.cyii.es