

# Subproductos generados en la desinfección del agua

Francisco Ramírez Quirós

*By-products generated in the chemical disinfection of water*



## RESUMEN

La desinfección química del agua ha producido riesgos no deseados debido a los subproductos generados al actuar y reaccionar los desinfectantes con determinadas sustancias presentes en el agua sometida a desinfección. Los desinfectantes más utilizados son el cloro, el dióxido de cloro, las cloraminas y el ozono. Todos ellos, al actuar y reaccionar con determinadas sustancias presentes en el agua, producen sus propios subproductos de la desinfección o SPD (en inglés, DBP o Disinfectant by-product). El tipo y la cantidad que se generan depende de diversos factores como la clase de desinfectante u oxidante empleado, la cantidad y la naturaleza de los precursores presentes en el agua, el tiempo de contacto, la dosis aplicada, la temperatura, el pH y la concentración de bromuro presente. La Organización Mundial de la Salud estableció en el año 2004 unos valores límite de concentración para estos subproductos, que deben tener máxima preferencia en el proceso de desinfección, con el objetivo prioritario de que se reduzca la concentración de subproductos.

## Palabras clave

Agua, desinfección, cloro, salud, cloraminas, productos de desinfección.

## ABSTRACT

*The chemical disinfection of water can produce undesired risks due to the by-products generated by the action and reaction of disinfectants with certain substances present in the water subject to disinfection. The most commonly used disinfectants are chlorine, chlorine dioxide, chloramines and ozone. All of these produce their own specific Disinfectant By-Products (DBP) when acting or reacting with certain substances present in the water. The type and quantity of by-products generated depends on a variety of factors such as the type of disinfectant or oxidant employed, the quantity and nature of the precursors present in the water, the duration of contact, the dosage applied, temperature, pH and concentration of bromide present. In 2004, the World Health Organisation established a set of maximum limits for the concentration of these by-products which must be given maximum priority in the disinfection process in order to reduce by-product concentration.*

## Keywords

*Water, disinfection, chlorine, health, chloramines, disinfectants.*

La contribución de la desinfección del agua a la salud pública es un hecho reconocido de suma importancia en el siglo XX. Sin embargo, también es verdad que la desinfección química ha ocasionado riesgos no deseados pero reales debidos a los subproductos generados al actuar y reaccionar los desinfectantes con determinadas sustancias presentes en el agua sometida a desinfección. Cada uno de los desinfectantes más empleados, como el cloro, el dióxido de cloro, las cloraminas y el ozono, producen sus propios subproductos (SPD) en el agua potable.

El nombre de subproductos de la desinfección parece implicar que son inherentes a cualquier proceso de desinfección, pero, en realidad, son subproductos tóxicos que pueden originarse cuando se emplea un oxidante fuerte aunque no se use para desinfectar. 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 enfermeda-

des 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), como la suma de cloroformo, bromodichlorometano, dibromoclorometano y bromoformo, y los ácidos haloacéticos (AHA), como suma de ácido monocloroacético, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético, ácido monobromoacético y ácido dibromoacético.

En 1975 en Estados Unidos, la Agencia de Protección Ambiental (EPA) tomó cartas en el asunto y se examinaron diversas aguas tratadas de cinco grandes ciudades. Se determinaron todos los compuestos volátiles posibles y se identificaron 72 compuestos; el 53% de ellos contenían uno o más compuestos halogenados. Posteriormente, se hizo un estudio más extenso, abarcando 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 libre en su tratamiento, contenían al menos cuatro THM en su agua tratada, cloroformo, bromodichlorometano, dibromoclorometano y bromoformo.

Se suelen utilizar las siguientes cuatro expresiones en la terminología de los trihalometanos:

- THM inicial: concentración inicial o instantánea a la salida de la estación de tratamiento del agua.

- THM final: concentración final, medida en los últimos puntos de la red de distribución.

- Formación potencial de THM: diferencia entre la concentración final menos la inicial.

- Formación potencial máxima de THM: concentración máxima de THM que se podrán formar.

La clase y la cantidad de subproductos dependen de varios factores como el tipo de desinfectante u oxidante empleado, la cantidad y la naturaleza de los precursores presentes en el agua, el tiempo de contacto, la dosis aplicada, la temperatura, el pH y la concentración de bromuro presente. Respecto a este 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 brominados, a los que se les atribuye mayores efectos cancerígenos que a sus análogos enteramente clorados.

Los subproductos brominados y yodurados se forman por la reacción del desinfectante con el bromuro o yoduro presentes en algunas fuentes de agua. En ciudades costeras es factible el caso de aguas subterráneas y de superficie contaminadas con bromuros y yoduros debido a la intrusión de sales.

Otra sustancia utilizada en la desinfección, como es el ozono y 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 más 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 emplear conjuntamente carbón activo, que actuaría como un reactor biológico, eliminando el car-

bono orgánico disuelto biodegradable.

El ozono no puede producir directamente subproductos halogenados, pero sí puede oxidar fácilmente los iones bromuro y yoduro para dar los correspondientes halógenos libres que pueden reaccionar con algunos de los compuestos orgánicos capaces de originar trihalometanos.

Otro desinfectante empleado en el tratamiento del agua es el dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ), 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.

El hecho de que el  $\text{ClO}_2$  sea más efectivo que el cloro y, a su vez, no forme THM al reaccionar con los precursores de éstos como son los ácidos húmicos y fúlvicos se explica porque el  $\text{ClO}_2$  reacciona principalmente como oxidante, mientras que el cloro reacciona como oxidante y también en reacciones de sustitución originando los THM. Cuando el  $\text{ClO}_2$  reacciona con los precursores de THM, les deja en situación de no reactividad para formar posteriormente los THM, de forma que esta propiedad aconseja en el tratamiento de preoxidación-desinfección, utilizar primero el  $\text{ClO}_2$  que inhibe la formación de THM y posteriormente, aplicar cloro como desinfectante secundario tras la fase de filtración. No hay que olvidar que la dosis máxima de  $\text{ClO}_2$  estará limitada por la

formación de cloritos, lo cual puede ocasionar que en algún caso no sea suficiente la dosis máxima de  $\text{ClO}_2$  aplicada.

Que no se formen trihalometanos se pone de manifiesto en ensayos realizados en EE UU por diversos autores, de los cuales reproducimos en la tabla 1 el realizado por Kühn, con diversas muestras de agua destilada a la que se añadió una determinada cantidad de ácido húmico (precursor) y bromuro. Se trató con diversos oxidantes, entre los que figuran el cloro y el dióxido de cloro, y se midieron 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. En la figura 1 se observa la formación de trihalometanos, concretamente cloroformo, al emplear cloro y dióxido de cloro en el tratamiento de un agua que contiene precursores.

Hoy día han de considerarse los conocidos como SPD emergentes, entre los que figuran los iodo-ácidos, los bromonitrometanos y la nitrosodimetilamina (NDMA), (en la formación de esta última tiene un importante papel el empleo de las cloraminas), algunos de estos subproductos emergentes son más genotóxicos que los SPD análogos clorados, más conocidos y regulados.

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

Los subproductos de la desinfección y, en concreto, los trihalometanos y los

Tabla 1. Resultados del ensayo realizado por Kühn.

	Sustancias añadidas (mg/l)		Oxidantes (mg/l)		Trihalometanos ( $\mu\text{g/l}$ )				
	Ácido húmico	Br <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	ClO <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	CHBrCl <sub>2</sub>	CHBr <sub>2</sub> Cl	CHBr <sub>3</sub>	TOTAL THM
AGUA DESTILADA	5		5		26,9	0,6	nd	nd	27,5
	5			5	0,2	≤ 0,1	nd	nd	0,3
AGUA DESTILADA	5	2			4,6	6,0	11,1	66,8	88,5
	5	2		5	≤ 0,1	≤ 0,1	nd	nd	0,2
AGUA DESTILADA	10	10			13,7	15,8	19,3	173,6	224,4
			10						
	10	10		10	0,2	nd	nd	nd	0,2
AGUA DESTILADA	10				0,6	0,1	≤ 0,1	0,1	0,9
	10	10			0,5	0,1	0,7	153,7	155,0

nd: no detectable

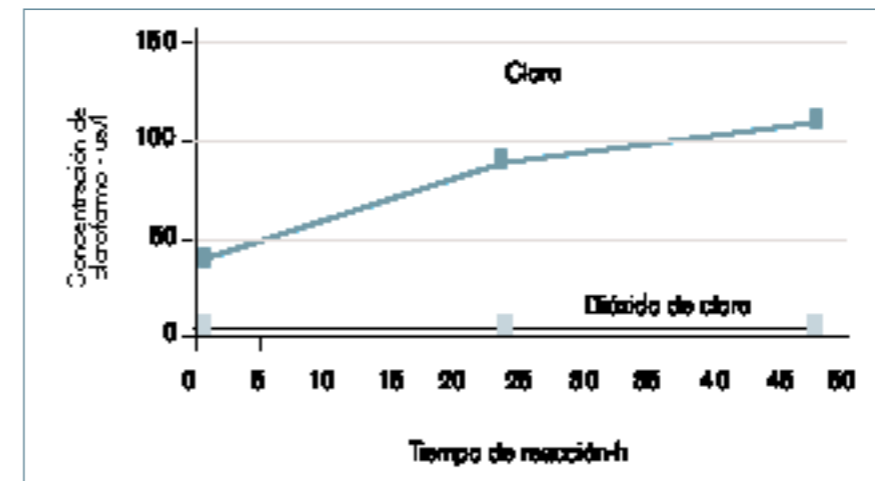


Figura 1. Concentración de cloroformo.

ácidos haloacéticos, están siendo muy cuestionados, al atribuirseles 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 se ha estudiado sobre animales su efecto tóxico utilizando dosis muy elevadas.

Se considera que los efectos sobre la salud derivados de la contaminación 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 solo 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, etcétera.
- 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 otro a corto plazo. Si bien es necesario tomar muy seriamente los problemas derivados de los subproductos de la desinfección, la correlación entre éstos 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

rietas orgánicas (precursores), lo cual nos llevaría a considerar que, junto a la alternativa de sustitución del cloro como oxidante/desinfectante primario, también se debería 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 procedimiento que los elimine.

### Consideraciones en la selección de un desinfectante

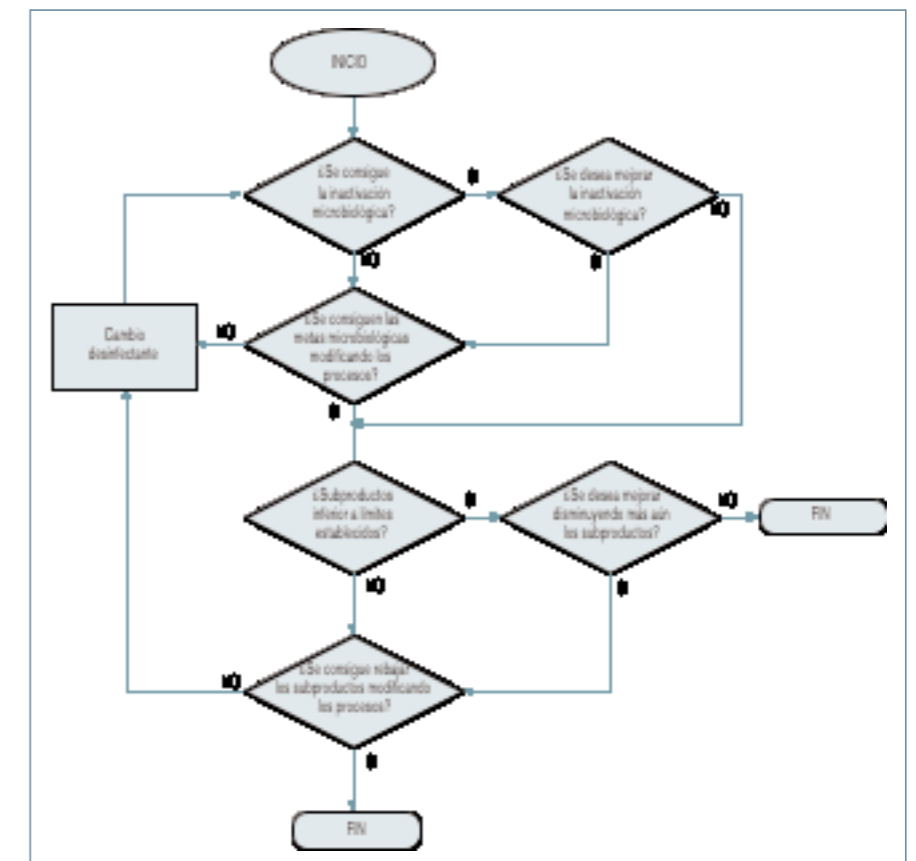
La selección de un desinfectante y los pasos que seguir, antes de su elección dependen de una serie de condiciones propias de cada sistema de abastecimiento, pero siempre habrá que buscar o tender hacia las siguientes finalidades:

- Oxidación de sustancias orgánicas e inorgánicas presentes en el agua.
- Proporcionar agua libre de patógenos.
- Evitar la producción de subproductos de la desinfección.
- Mantener una calidad bacteriológica en la red de abastecimiento, evitando los recrecimientos bacterianos.
- El proceso de decisión empleado para determinar si el desinfectante consigue la inactivación microbiológica y no

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 también a la presencia en el agua objeto de la desinfección de determinadas mate-

Figura 2. Diagramas de decisión



sobrepasa los límites establecidos de subproductos, se representa en el diagrama indicado en la figura 2, en el que se reflejan los límites microbiológicos y de subproductos que conseguir o incluso mejorar estos límites, también se indican las posibles modificaciones que introducir en el proceso (cambio del punto de aplicación, aumento de la dosis y/o tiempo de contacto, cambio del pH, mejoras en la coagulación y filtración, etcétera) 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 elevada 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, que 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 éstos, el empleo de fuertes oxidantes, como el ozono, que originarían bromatos como subproducto.

Desinfectante secundario es el 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; se limita así el recrecimiento de microorganismos en las instalaciones de la red (*biofilm*) y se protege contra la recontaminación procedente del exterior. El empleo de uno u otro desinfectante secundario depende del primario utilizado y de las características de cada sistema de abastecimiento. El seguimiento o monitorización continua del desinfectante residual en varios puntos de la red de abastecimiento nos indica si su concentración se altera, lo cual, a su vez, es señal, por ejemplo, de que han podido entrar sustancias oxidables externas o que se ha podido producir una deficiencia en el proceso de tratamiento. Las concentraciones mínimas que mantener del desinfectante residual suelen ser reguladas por las autoridades responsables para mantener siempre un agua microbiológicamente segura.

En la selección del desinfectante secundario hay que considerar tres parámetros, que pueden estar real o poten-

cialmente presentes en el agua que sale de la planta:

- 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 o con carbono activo en grano del agua antes de salir de la planta de tratamiento.

- Formación potencial de subproductos de la desinfección: son los subproductos que se pueden formar en la red de distribución si se emplea cloro.

- 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 en la figura 3.

#### Valores guía reglamentados sobre subproductos

Se han desarrollado regulaciones o guías para el control de los SPD y minimizar el riesgo a los consumidores.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) fijó en 2004, unos valores guía para algunos subproductos que se indican en la tabla 2.

El total de THM representa la suma de la concentración de los cuatro THM (cloroformo, bromodichlorometano, dibromoclorometano y bromoformo). La suma del cociente de la concentración de cada uno de los THM a su respectivo valor guía no debe exceder de 1.

Estos subproductos han sido presentados por 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.

La Directiva Europea 98/83 de 3 de noviembre de 1998 fija un valor paramétrico para el total de trihalometanos de 100 µg/l, (1 de enero de 2009), si bien para el periodo comprendido entre el quinto y décimo año, a partir de la entrada en vigor, el valor paramétrico se fija en 150 µg/l, indicando igualmente que los

Subproductos para la desinfección	Valor guía (mg l <sup>-1</sup> )
Cloroformo	0,2
Bromodichlorometano	0,06
Dibromoclorometano	0,1
Bromoformo	0,1
Ácido dicloroacético	0,05
Ácido tricloroacético	0,2
Bromato	0,01
Clorito	0,7
Hidrato de cloral (tricloroacetaldehído)	0,01
Dicloroacetónitrilo	0,02
Dibromoacetónitrilo	0,07
Cloruro de cianógeno	0,07
2,4,6-triclorofenol	0,2
Formaldehído	0,9

Tabla 2. Subproductos de desinfección, valores guía (OMS).

Estados miembros deberán procurar obtener un valor más bajo, cuando sea posible, sin que afecte a la desinfección.

Por su parte, la EPA, en EE UU, fija unos valores máximos: para el total de trihalometanos de 80 µg/l, para el total de los cinco ácidos haloacéticos 60 µg/l, para los bromatos 10 µg/l y para el clorito 1,0 mg/l.

La EPA también establece en EE UU para el caso concreto del cloroformo, unas concentraciones de 1,90 mg/l, 0,19 mg/l y 0,019 mg/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, al igual que 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.

#### Formación de los subproductos

Esquemáticamente, la formación de subproductos de la desinfección o DBP es la siguiente:

Desinfectante u oxidante + precursores (materia orgánica natural + bromuros) ⇒ subproductos de la desinfección

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 y húmi-

col, de forma que mediante la oxidación por el ácido hipocloroso (HOCl) da lugar a una halogenación y a la iniciación del ciclo aromático. Después una fractura de la molécula (en a) forma los trihalometanos. La fractura por la inserción de un hidróxido (en b) permite la formación de un ácido haloacético, mientras que una tercera fractura (en c) forma haloacetonas.

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 la figura 5 se observa como ejemplo la formación del principal y más elemental de estos subproductos, el cloroformo, en función del cloro aplicado y el tiempo de contacto, en una determinada agua.

Figura 3. Diagrama de flujo de reactivos en la selección del desinfectante secundario.

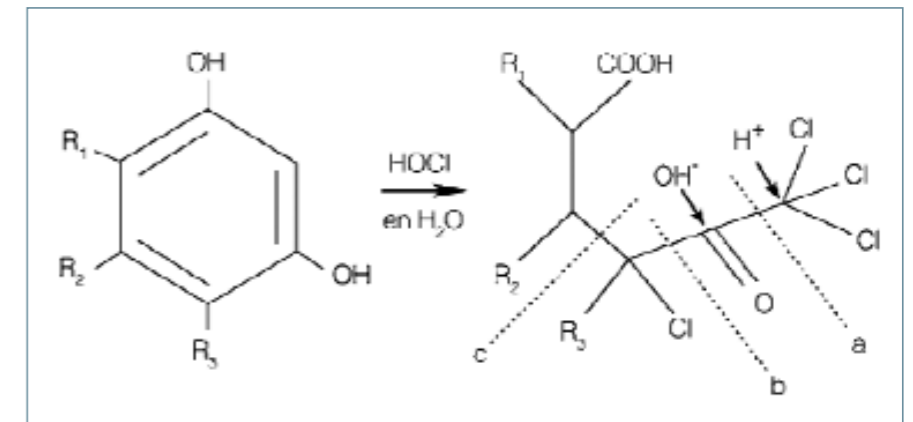
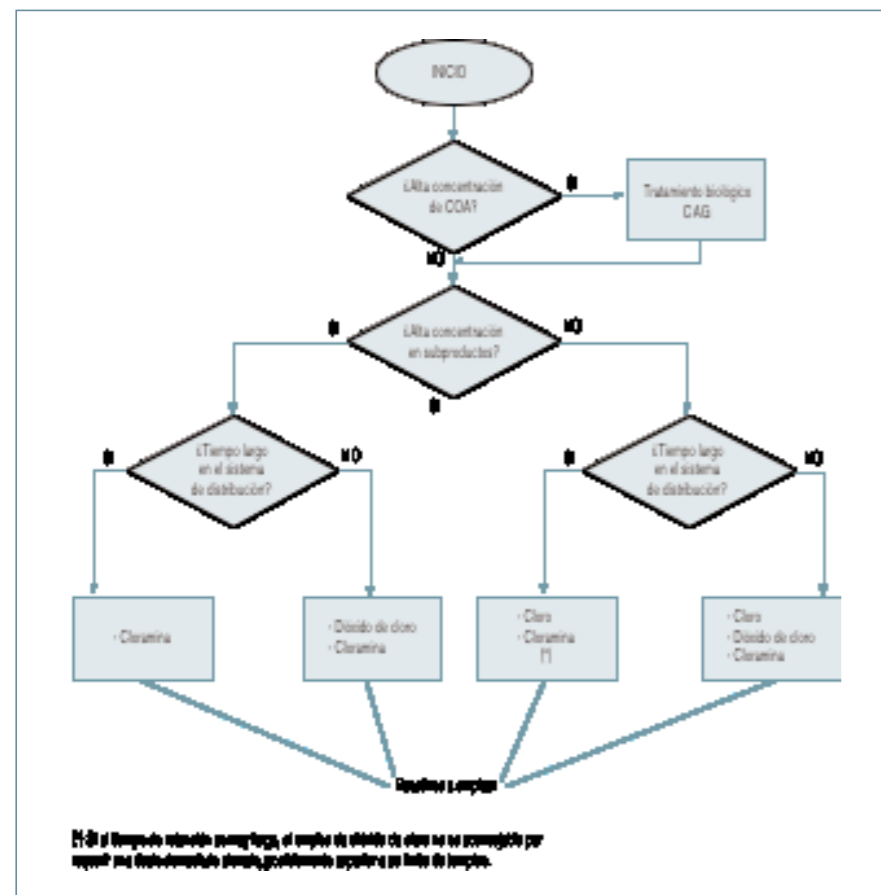


Figura 4. Mecanismo de formación de los THM.

cos, los aminoácidos y los nitrofenoles, que dan lugar a diferentes subproductos como los trihalometanos, los ácidos haloacéticos, los haloacetónitrilos, la cloropicrina y los clorofenoles.

Los mecanismos de formación de los subproductos se producen al reaccionar el agente desinfectante, como sería el caso del cloro y la materia orgánica natural presente en el agua bruta (materia orgánica natural [MON]), formada principalmente por sustancias húmicas.

La formación de trihalometanos puede representarse mediante la "reacción halomorfo" siguiente:

$$2R - CO - CH_3 + 3Cl_2 \rightarrow 2R - CO - CCl_3 + 3H_2$$

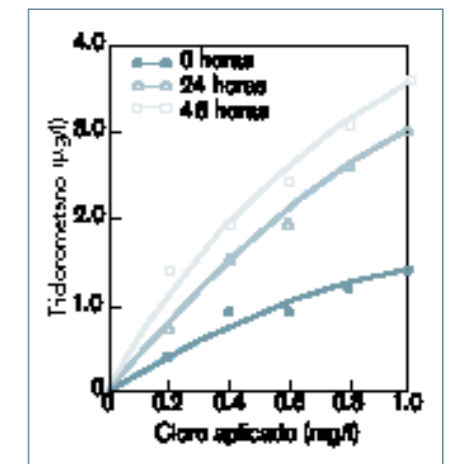
La posterior hidrólisis dará lugar a:

$$R - CO - CCl_3 + H_2O \rightarrow R - CO - OH + CHCl_3$$

Rook ha propuesto un mecanismo de formación de los THM (figura 4) a partir de las moléculas de tipo resorci-

Los factores que afectan a la formación de los subproductos son principalmente: las características de calidad del agua bruta (MON e iones bromuro y yoduro) y los factores que rigen la ope-

Figura 5. Formación del cloroformo.



ración como son el pH, la temperatura, la dosis del desinfectante y el tiempo de contacto.

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 al 75-80% después de 24 horas de contacto y sigue más lentamente durante los cuatro o cinco días siguientes. Las reacciones pueden considerarse, pues, 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 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 se rompen cuando el cloro actúa sobre ellos y, finalmente, se forman compuestos con uno o dos átomos de carbono (haloformos y, a veces, haloetanos).

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

La formación de los haloformos se produce cuando el cloro empleado está en forma de cloro libre, sin formarse, en cambio, con el cloro combinado como si fuera cloraminas, ni con el dióxido de cloro.

La MON se considera el mayor precursor en la formación de subproductos de la desinfección y COT. La absorbancia UV a 254 nm se suele utilizar como una cuantificación global de los precursores.

La combinación de los diversos productos empleados en la desinfección, en las distintas fases de ésta, genera, a su vez, distintos subproductos, que de una forma resumida se presentan en la tabla 3.

### Factores que inciden en la formación de subproductos

Diversos factores que inciden de manera importante en la inactivación de

Proceso				
Preoxi-dación	Desinfectante Primario	Desinfectante secundario	Subproductos	Observaciones
Cloro	Cloro	Cloro	XSPD*	Máxima formación de XSPD comparada con otra combinación. Principalmente, se forman THM y ácidos haloacéticos (AHA)
			Aldehidos	Formación a muy baja escala
Cloro	Cloro	Cloramina	XSPD Cloruro y bromuro de cianógeno	Formación de XSPD (THM y AHA) en menor cantidad que la combinación cloro/cloro/cloro
			Aldehidos	Formación a muy baja escala
Dióxido de cloro	Cloro	Cloro	XSPD	Formación de XSPD más reducido que empleando cloro en preoxidación
			Aldehidos y ácidos carboxílicos	Formación relativamente baja
			Clorato y clorito	Posible formación de ambos
Dióxido de cloro	Cloro	Cloramina	XSPD Cloruro y bromuro de cianógeno	Formación de XSPD más reducida que el caso dióxido/cloro/cloro al no emplear cloro libre como desinfectante secundario
			Aldehidos y ácidos carboxílicos	Formación a muy baja escala
			Clorato y clorito	Posible mayor formación de clorito
Dióxido de cloro	Dióxido de cloro	Cloro	XSPD	Formación de XSPD principalmente por la desinfección secundaria con cloro libre
			Aldehidos y ácidos maleico y carboxílico	Formación a muy baja escala
			Clorato y clorito	Posible mayor formación de clorito
Dióxido de cloro	Dióxido de cloro	Cloramina	XSPD	Formación mínima de XSPD, especialmente THM y AHA, al no usar cloro libre
			Aldehidos y ácidos maleico y carboxílico	Formación a muy baja escala
			Clorato y clorito	Posible mayor formación de clorito
Permanganato potásico	Cloro	Cloro	XSPD	Formación de XSPD más reducida que empleando cloro en preoxidación **
			Aldehidos	Formación relativamente baja
Permanganato potásico	Cloro	Cloramina	XSPD Cloruro y bromuro de cianógeno	Formación de XSPD en menor cantidad que la combinación Permanganato/cloro/cloro
			Aldehidos	Formación a muy baja escala
Ozono	Ozono	Cloro	XSPD	Formación de ciertos XSPD, que puede ser mayor o menor comparado con cloro/cloro/cloro. Formación de subproductos brominados cuando hay bromuros en el agua bruta

			Bromatos, aldehidos ácidos carboxílicos	Formación de cantidades relativamente elevadas
Ozono	Ozono	Cloramina	XSPD Cloruro y bromuro de cianógeno	Formación de XSPD minimizada al no usar cloro libre
			Bromatos, aldehidos, ácidos carboxílicos	Formación en cantidades relativamente elevadas

\* XSPD: subproductos halogenados de la desinfección.  
\*\* Puede disminuirse aún esta formación desplazando el punto de adición del cloro.

Tabla 3. Subproductos de la desinfección asociados con los diversos procesos combinados de oxidación/desinfección.

Tabla 4. 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 patógenos	Impacto en la formación de subproductos 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 aumenta 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 tipo de desinfección dado	El incremento del tiempo de contacto, para una dosis dada de desinfectante, aumenta 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 éste 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

patógenos influyen también en la formación de subproductos de la desinfección. En la tabla 4 se resumen estas influencias.

Algunos estudios de diversos autores como Clar han llegado a fijar para un agua concreta una relación entre los THM totales y el contenido en COT (determinado por la absorbancia, UV a 254 nm):  $THM = 2,056 + 1.648,2 UV$ .

Otros autores, como Hutton y Cheng, 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:  $THM_{24 \text{ horas}} = 2,35 (COD \times UV_{abs})^{0,59}$ .

### Métodos para reducir la formación de subproductos

La materia orgánica natural se puede eliminar o reducir mejorando los fenómenos de coagulación-floculación, sedimentación, filtración y adsorción 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.

Habrà 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 adsorben THM. Por tanto, es mejor emplear el carbón activo para eliminar los precursores de THM que para eliminar los THM 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 direcciones y salvaguardando siempre la calidad del agua.

En primer lugar, lo aconsejable sería que no llegaran a formarse los haloformos, pues cuando ya lo están, es difícil su eliminación con las operaciones convencionales que tienen lugar en el proceso de tratamiento del agua, y es la aireación la técnica que elimina en mayor

medida estos THM. La prevención de la formación de subproductos es, generalmente, más eficaz y económica que la eliminación, una vez formados.

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. Unos eficaces procesos de coagulación, floculación, decantación y filtración pueden eliminar gran parte de los precursores de subproductos y, a la vez, reducir la cantidad del desinfectante requerido.

- 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 THM.

- Finalmente, como actuación para disminuir o evitar la formación de THM, debería no emplearse cloro en la desinfección inicial. En este sentido, cabe destacar el empleo de dióxido de cloro, ozono y cloraminas (estas últimas como desinfectante residual o secundario), que no generan THM. En cualquier caso, hay que tener presente que en la desinfección del agua no sólo se generan THM 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 la concentración de cloro aplicada 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 que produce el cloro como por los nuevos valores exigidos 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 frente al 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 el 25% los episodios diarreicos y la mortalidad en el Tercer Mundo. También que aún está presente la epidemia de cólera del 1991 en Perú, extendida a varios países de Suramérica con cerca de 500.000 afectados y unos 4.000 muertos; su origen fue una mala desinfección del agua. Asimismo, menciona el reciente brote de *E. coli*, en mayo de 2000, en una pequeña ciudad de Canadá, que afectó a unas 500 personas y que incluso causó varias muertes; en él se apuntó la posibilidad de problemas en la desinfección del agua. Por último y más recientemente (en 2008 y 2009), recuerda la epidemia con varios miles de muertos en Zimbabue.

Hay que tener claro cuál es el riesgo de la desinfección y el de la no desinfección. La probabilidad de enfermar e incluso de morir por enfermedades originadas por agua no desinfectada (diarrea, fiebre tifoidea, cólera, etcétera) como puede ocurrir en países subdesarrollados y en zonas deprimidas, es mayor y a más corto plazo que el riesgo potencialmente bajo del agua desinfectada.

Tres suelen ser los tipos de exposición de las personas a los subproductos de la desinfección: ingestión por vía oral, absorción por la piel e inhalación a través de las vías respiratorias. La ingestión de THM por vía oral es consecuencia del consumo de agua tratada con cloro. La absorción cutánea se da, principalmente, en piscinas (en especial, en las cubiertas) duchas, humidificadores, etcétera. La inhalación viene causada al ser los THM componentes volátiles del agua potable desinfectada con cloro, por lo que pueden estar presentes en el aire.

Existen otros productos de uso doméstico como suavizantes, insecticidas, detergentes y blanqueadores a base de cloro que pueden contener THM. También ciertas actividades industriales como plantas de tratamiento de agua, de fabricación de pasta de papel y centrales nucleares.

En la tabla 5, elaborada por la EPA (1999), se recogen varios tipos de subproductos de la desinfección hallados en el agua potable y sus efectos nocivos.

El cloroformo ha sido clasificado como posible carcinogénico para humanos (grupo 2), basado en una evidencia limitada en humanos, pero suficiente en animales (International Agency for

Tabla 5. Información toxicológica de los SPD

Información toxicológica de los SPD			
Clase de subproducto	Compuesto	Clasificación EPA	Efectos novivos
Trihalometanos (THM)	Cloroformo	B2	Cáncer, hígado, riñón, efectos sobre la reproducción.
	Dibromoclorometano	C	Sistema nervioso, hígado, riñón, efectos sobre la reproducción.
	Bromodiolclorometano	B2	Cáncer, hígado, riñón efectos sobre la reproducción.
	Bromoformo	B2	Cáncer, sistema nervioso, hígado, efectos sobre el riñón.
Haloacetónitrilo (HAN)	Tricloroacetónitrilo	C	Cáncer, efectos mutagénicos y clastogénicos.
Aldehidos halogenados y cetonas	Formaldehído	B1	Mutagénicos*
Halofenol	2-Chlorofenol	D	Cáncer, agente de tumores
	Ácido dicloroacético	B2	Cáncer, efectos sobre la reproducción y el desarrollo.
	Ácido tricloroacético	C	Hígado, riñón, bazo, efectos sobre el desarrollo.
Compuestos inorgánicos	Bromatos	B2	Cáncer
	Cloritos	D	Efectos sobre el desarrollo y la reproducción.

A: carcinógeno humano, B1: carcinógeno humano probable (con alguna evidencia epidemiológica), B2: carcinógeno humano probable (evidencia de laboratorio suficiente), C: carcinógeno humano posible, D: no clasificable, \*: exposición por inhalación. Modificada de EPA (1999b).

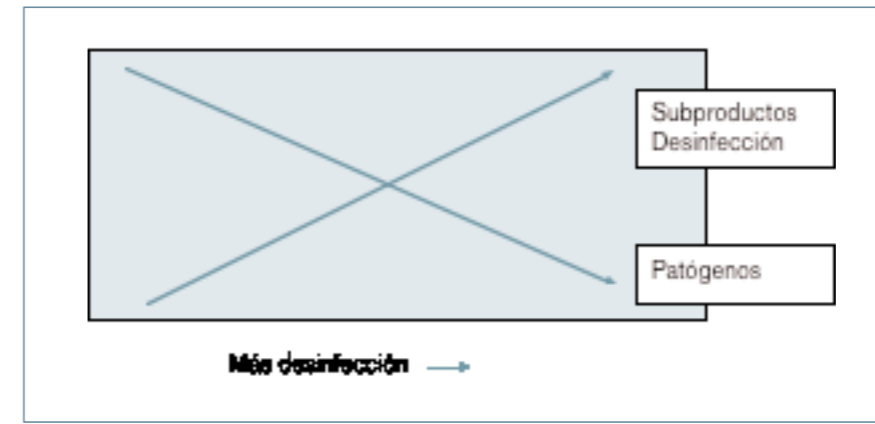


Figura 6. Resultados de la combinación de dos o más desinfectantes.

Research on Cancer [IARC], 1999). En un estudio de la OMS (International Programme on Chemical Safety; Ginebra, 2004), se estableció como dosis tolerable diaria (TDI) 0,015 mg/kg de peso corporal por día, calculado así:

$$\frac{12 \text{ mg/l}}{25} \times \frac{2 \text{ l}}{64} = 0,015 \text{ mg / kg de peso por día}$$

12 mg/l: intervalo de confianza del 95%, para el 5% de incidencia de quistes hepáticos.

25: factor de incertidumbre en estudios toxicocinéticos

2 l: es la cantidad de agua consumida por día

64: Peso promedio de un adulto

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 puede lograr resultados más satisfactorios que uno solo (figura 6).

#### Bibliografía

- Ramírez Quirós F. *Tratamiento de desinfección del agua potable*. Editorial Canal Educa, Madrid 2005.
- Nikolau A, Rizzo L, Selcuk H. *Control of Disinfection By-Products in Drinking Water Systems*. Nova Science Publishers, Universidad de Michigan, 2006. Digitalizado el 4 diciembre de 2007.
- Stage 2 Disinfectants and Disinfection Byproduct Rule (Stage 2 DBP rule). United States Environmental Protection Agency (junio 2007). URL: <http://www.epa.gov/safewater/disinfection/stage2/basicinformation.html>
- Organización Mundial de la Salud. *Guías para la calidad del agua potable*, 3ª edición.

#### Francisco Ramírez Quirós

f.ramirez.q@telefonica.net  
Ingeniero técnico industrial químico, economista y master en Planificación y Administración de Empresas. Ha desarrollado su carrera profesional en la empresa Canal de Isabel II (CYII), en sus principales estaciones de tratamiento de agua potable, ocupando diversas jefaturas de división en este sector del tratamiento del agua. Gestiona el portal [www.elaguapotable.com](http://www.elaguapotable.com) dedicado al agua potable y a su tratamiento.