

#### **Desinfección con cloro**

De todos los desinfectantes empleados, el cloro es el más utilizado. La razón de este hecho radica en que cumple la mayoría de los requisitos que se plantean a lo hora de seleccionar un desinfectante.

### **Química del cloro:**

Los compuestos del cloro más empleados en las plantas de tratamiento de aguas residuales son el gas cloro (Cl2), el hipoclorito de sodio (NaOCl), el hipoclorito de calcio (CaOCl2), y el dióxido de cloro (ClO2).

Los hipocloritos de sodio y calcio se suelen utilizan en las plantas pequeñas (incluso en las prefabricadas), en las que la simplicidad y seguridad son criterios de mayor peso que el coste.

El hipoclorito de sodio también se emplea en las plantas de gran tamaño, principalmente por cuestiones de seguridad relacionadas con las condiciones locales.

El dióxido de cloro también se emplea en las instalaciones de tratamiento, debido a que tiene algunas propiedades poco frecuentes (no reacciona con el amoníaco).

### Reacciones del cloro en medio acuoso:

Cuando se añade cloro al agua en forma de Cl2 gas (cloro gas) se producen dos reacciones: la reacción de hidrólisis y la de ionización.

La hidrólisis se puede definir de la siguiente forma:

$$Cl2 + H2O \iff HOCl + H^+ + Cl^-$$

La constante de estabilidad (K) para esta reacción vale  $4,5 \times 10^{-4}$  a  $25^{\circ}$ C. Debido a la magnitud de este coeficiente es posible la disolución en agua de grandes cantidades de cloro.

La ionización se puede describir mediante la siguiente expresión:

$$HOCI \iff H^+ + OCI^-$$

La constante de reacción de ionización (Ki) vale 2,9 x 10<sup>-8</sup> a 25°C. (a menor temperatura, menor Ki)

La cantidad de HOCl y de OCl<sup>-</sup> que se halla presente en el agua se denomina **cloro libre disponible.** 

La distribución relativa de estas dos especies químicas es muy importante, puesto que la capacidad de destrucción de organismos del HOCl es entre 40 y 80 veces





superior a la del OCI.

También es posible añadir cloro libre al agua mediante la adición de sales de hipoclorito. Las reacciones correspondientes son:

 $Ca (OCI)_2 + 2 H2O \iff 2 HOCI + Ca (OH)_2$ 

NaOCl + H2O ← HOCl + NaOH

### Reacciones con el amoníaco:

El agua residual no tratada siempre contiene nitrógeno en forma de amoníaco y diversas formas de materia orgánica combinada. El efluente procedente de la mayoría de las plantas de tratamiento de aguas residuales también contiene cantidades significativas de nitrógeno, generalmente en forma de amoníaco, o en forma de nitrato si la planta está preparada para desarrollar la nitrificación. Dado que el ácido hipocloroso es un agente oxidante de gran actividad, reaccionará rápidamente con el amoníaco presente en el agua residual para formar tres tipos de cloraminas (monocloramina; dicloramina; y tricloruro de nitrógeno). Estas reacciones son altamente dependientes del pH, de la temperatura, del tiempo de contacto y de la reacción inicial entre el cloro y el amoníaco. Las dos especies predominantes son la monocloramina (NH<sub>2</sub>Cl) y la dicloramina (NHCl<sub>2</sub>). El cloro presente es estos compuestos recibe el nombre de **cloro combinado disponible**. Estas cloraminas también sirven como desinfectante, a pesar de que su velocidad de reacción es extremadamente lenta.

# Reacción del breakpoint (punto de ruptura):

El hecho de que el cloro libre reaccione con el amoníaco y de que sea un fuerte agente oxidante, complica bastante el mantenimiento de una cantidad residual (combinado o libre) para la desinfección de las aguas residuales.

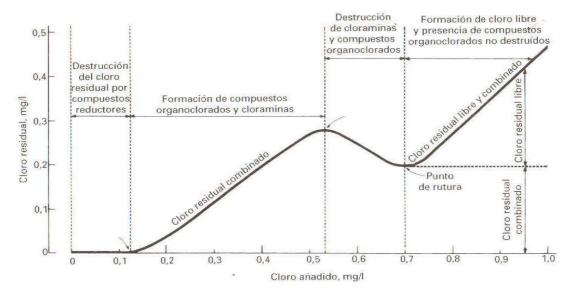
Al ir añadiendo cloro, las sustancias que reaccionan con facilidad, como el  $Fe^{+2}$ , el  $Mn^{+2}$ , el  $H_2S$  o la materia orgánica, reaccionan con el cloro y lo reducen en gran parte a ion cloruro. Tras satisfacer esta demanda inmediata, el cloro continuará reaccionando con el amoniaco para formar cloraminas.

Para relaciones molares entre cloro y amoníaco inferiores a 1, se formará monocloramina y dicloramina. La distribución de estas dos formas viene dictada por sus velocidades de formación, que son función de la temperatura y el pH. Previo al punto de ruptura, algunas de las cloraminas se transforman en tricloruro de nitrógeno mientras que las restantes cloraminas se oxidarán a óxido de nitrógeno  $(N_2O)$  y nitrógeno  $(N_2)$  y el cloro se reducirá a ion cloruro. Si se continúa añadiendo cloro, todas las cloraminas se oxidarán en el punto de ruptura (breakpoint). La relación ponderal entre el cloro y el nitrógeno amoniacal en el





breakpoint es de 7.6:1.



Las posibles reacciones responsables de la aparición de los gases antes mencionados y de la desaparición de las cloraminas son las siguientes:

$$NH_2CI + NHCI_2 + HOCI \longrightarrow 4 HCI$$
 $4 NH_2CI + 3 CI_2 + H_2O \longrightarrow N_2 + N_2O + 10 HCI$ 
 $2 NH_2CI + HOCI \longrightarrow N_2 + H_2O + 3 HCI$ 
 $NH_2CI + NHCI \longrightarrow N_2 + 3 HCI$ 

La adición de cloro más allá del breakpoint producirá un aumento del cloro libre disponible directamente proporcional al cloro añadido (hipoclorito sin reaccionar).

La razón principal para añadir suficiente cloro como para obtener cloro residual libre radica en que se asegura que se alcanzará la desinfección.

En ocasiones, debido a la formación de tricloruro de nitrógeno y de sus compuestos, las operaciones de cloración al breakpoint han presentado problemas de olores. La presencia de compuestos adicionales durante la cloración da lugar a la reacción con la alcalinidad del agua residual y, en casi todos los casos, la reducción del pH será pequeña. La presencia de compuestos adicionales que reaccionen con el cloro puede alterar significativamente la forma de la curva del breakpoint. La cantidad de cloro que se debe añadir para alcanzar un nivel de cloro residual determinado recibe el nombre de **demanda de cloro**.

## Generación del ácido:

En la práctica, el ácido clorhídrico formado durante la cloración reaccionará con la alcalinidad del agua residual, con lo que la caída del pH, en la mayoría de los casos,





será pequeña. Se observa, debido a la hidrólisis del cloro, que se precisan 15 mg/litro de alcalinidad por cada 1 mg/litro de nitrógeno amoniacal.

### Aumento de los sólidos disueltos totales:

Además de la formación de ácido clorhídrico, los productos químicos añadidos para lograr la reacción al breakpoint también contribuirán a incrementar la cantidad de sólidos disueltos totales en el agua residual. En aquellos casos en que el nivel de sólidos disueltos totales pueda ser crítico respecto a las aplicaciones de reutilización de las aguas tratadas, el incremento producido por la cloración al breakpoint debe ser comprobado.

### Factores que afectan a la eficacia desinfectante del cloro:

**Eficacia germicida del cloro:** Cuando se utiliza el cloro para la desinfección del agua residual, los principales parámetros medibles, además de las variables ambientales tales como el pH o la temperatura, son el número de organismos y el cloro residual remanente después de un período de tiempo determinado. El grupo de los organismos coliformes se puede determinar empleando el procedimiento del número más probable (NMP) o mediante el método de recuento de placas.

El cloro residual (libre y combinado) se debe medir empleando el método amperométrico, cuya mayor fiabilidad respecto de los demás métodos existentes en la actualidad ha sido probada. Además, permite comparar directamente los resultados de estudios independientes al ser empleado por casi todos los analizadores de cloro residual. Los resultados de numerosos ensayos han demostrado que cuando todos los parámetros físicos que controlan el proceso de cloración se mantienen constantes, la eficacia germicida de la desinfección, medida a partir de la supervivencia bacteriana, depende principalmente del cloro bactericida residual presente, R, y del tiempo de contacto, t. También se ha constatado que aumentando el valor de cualquiera de estas variables (R o t) y disminuyendo simultáneamente el valor de la otra, se puede alcanzar aproximadamente el mismo grado de desinfección. Por lo tanto, se puede concluir que la desinfección se puede expresar en función del valor producto (R x t). Una posible relación que define la reducción en el número de organismos del efluente clorado de un proceso de tratamiento primario es:

$$N_t/N_0 = (1 + 0.23 C_t t)^{-3}$$

Donde

 $N_t$  = número de organismos coliformes en el instante t

 $N_0$  = número de organismos coliformes en el instante 0

 $C_t$  = cloro residual medido amperométricamente en el instante t (mg/l)

t = tiempo de permanencia (min)



Acquatron S.A.



- **Eficacia germicida de los diversos compuestos del cloro:** Para un tiempo de contacto dado, o para una cantidad de cloro residual determinada, la eficacia germicida del ácido hipocloroso es sustancialmente mayor que la del ion hipoclorito o la de la monocloramina. Sin embargo, si el tiempo de contacto es el adecuado, la monocloramina puede ser tan efectiva como el cloro.
- Mezcla inicial: La importancia de la mezcla inicial como parte del proceso de cloración es muy grande y como tal, debe ser tenida en cuenta. Se ha podido comprobar que la aplicación del cloro en un régimen fuertemente turbulento (Nr = 10.000) conduce a índices de mortalidad de dos órdenes de magnitud mayores a los conseguidos con la adición de cloro directamente a un reactor de mezcla completa en condiciones de funcionamiento similares.
- Tiempo de contacto: Debido a que el cloro reacciona con los compuestos del nitrógeno presentes tanto en las aguas residuales tratadas como en las no tratadas, y dado que la cloración más allá del breakpoint para la obtención del ácido hipocloroso libre no es económicamente factible en la mayoría de los casos, no se puede omitir el importante papel que desempeña el tiempo de contacto en la desinfección del agua residual. Encontrándose el cloro residual generalmente en forma de cloraminas, la ecuación que más se ajusta a la práctica respecto del efecto del tiempo de contacto es:

 $N_t / N_0 = -k t_m$ 

- Características del agua residual: La experiencia ha demostrado que la efectividad de los procesos de cloración puede variar notablemente entre diferentes plantas a pesar de que tengan diseños muy parecidos y que las características de sus efluentes expresados en DBO y DQO y contenido de nitrógeno sean muy parecidas. Esto se concluye de:
- En presencia de compuestos orgánicos que presenten interferencias en el proceso, el cloro residual total no se puede emplear como medida fiable para la evaluación de la efectividad bactericida del cloro
- o El grado de interferencia de los compuestos estudiados depende de sus grupos funcionales y de su estructura química
- Los compuestos saturados y carbohidratos ejercen una pequeña o nula demanda de cloro y no parecen interferir en el proceso de cloración
- Los compuestos orgánicos con enlaces no saturados pueden ejercer una demanda inmediata de cloro, dependiendo de sus grupos funcionales. En algunos casos, lso compuestos resultantes pueden aparecer en el análisis como cloro residual y, sin embargo, poseer poco o nulo potencial de desinfección
- o Los compuestos con anillos policíclicos que contienen grupos hidroxilo y los compuestos que contienen grupos de azufre reaccionan fácilmente con el cloro para





formar compuestos con escaso o nulo potencial bactericida, pero que aparecen como cloro residual en los resultados de los análisis

o Para lograr elevadas reducciones del contenido bacteriano en presencia de compuestos orgánicos que interfieren en el proceso, serán necesarias dosis adicionales de cloro y mayores tiempos de contacto

Por lo tanto, el tipo de proceso de tratamiento empleado en cada una de las plantas también es un factor de influencia en el proceso de cloración.

Otro factor que también debe tenerse en cuenta es la presencia, en el agua residual a clorar, de sólidos en suspensión. En presencia de éstos no se puede emplear una sola formulación.

Características de los microorganismos: Otra variable importante en el proceso de cloración es la edad de los microorganismos. Para un cultivo bacteriano joven (1 día o menos) con una dosificación de 2 mg/litro, sólo fue preciso 1 minuto para alcanzar un número reducido de bacterias. Cuando el cultivo bacteriano tenía 10 días o más, fueron precisos alrededor de 30 minutos para lograr una reducción comparable para la misma dosificación de cloro. Es probable que la causa del fenómeno observado sea la resistencia ofrecida por la envoltura de polisacárido que desarrolla el microorganismo conforme va envejeciendo. En el proceso de fangos activados, el tiempo de retención celular en el sistema afectará al proceso de cloración.



Providencia Santiago Chile
Tel: (+56-2) 264 0339 - Fax: (+56-2) 264 2830

e-mail: acquatron@tie.cl