



**CLORACIÓN DE AGUA POTABLE**

BOMBAS DOSIFICADORAS





BOMBAS DOSIFICADORAS

## CLORACIÓN DE AGUA POTABLE

### Índice

1.	Introducción	3
1.1	Agua de consumo humano	3
2.	Cloración	7
2.1.	El cloro y sus derivados	7
2.2.	Química del cloro	7
2.3.	Demanda de cloro	10
2.4.	Cloración: dosis y contacto	12
2.5.	Metodología analítica	14
2.6.	Determinación de cloro en continuo	16
2.6.1.	Colorimetría	16
2.6.2.	Amperometría	17
2.7.	Protocolo de cloración	18
3.	Equipos de cloración	19
3.1.	Pre-cloración	22
3.2.	Almacenaje-mantenimiento	23
3.3.	Post-cloración	25

BOMBAS DOSIFICADORAS



BOMBAS DOSIFICADORAS

## 1. INTRODUCCIÓN

El agua potable es un bien necesario pero escaso. A pesar de que el agua es la sustancia más abundante y común en nuestro planeta -ya que cubre el 71% de su superficie- el 97.3% de ésta se encuentra contenida en los océanos. Del 2.7% restante, aproximadamente el 2.1% se halla en los casquetes polares y en glaciares y sólo el 0.61% es agua dulce líquida. De ésta última, alrededor del 0.60% se encuentra en acuíferos subterráneos, de difícil acceso mientras que sólo el 0.009% constituye agua dulce superficial (ríos y lagos). Aún más, solamente el 0.003% del total es agua dulce disponible para ser usada con fines domésticos. Es decir, si el total del agua de la Tierra fuera un recipiente de 100 litros, solamente media cucharadita de agua sería apta para consumo humano.

Origen del agua	Volumen del agua en kilómetros cúbicos	Porcentaje de agua total
Océanos	1,321,000,000	97.24%
Capas de hielo, Glaciares	29,200,000	2.14%
Agua subterránea	8,340,000	0.61%
Lagos de agua dulce	125,000	0.009%
Mares tierra adentro	104,000	0.008%
Humedad de la tierra	66,700	0.005%
Atmósfera	12,900	0.001%
Ríos	1,250	0.0001%
Volumen total de agua	1,360,000,000	100%

Fuente: Nace, Encuesta Geológica de los Estados Unidos, 1967 y El Ciclo Hidrológico (Panfleto), U.S. Geological Survey, 1984

De lo expuesto se extrae que el agua potable es un bien muy preciado y escaso y que se ha de consumir y administrar concienzudamente. Es primordial minimizar su gasto e intentar, en la medida de lo posible, reutilizarla adecuadamente.

### 1.1 AGUA DE CONSUMO HUMANO

El abastecimiento de agua a la población se puede realizar a partir de dos fuentes de características bien diferenciadas:

- Aguas superficiales: lagos, ríos, embalses,...Están expuestas al medioambiente y por tal causa son susceptibles de contaminación. Por este motivo es necesario un tratamiento exhaustivo antes de ser aptas para consumo humano. Éste suele realizarse por parte de las instituciones encargadas de la explotación de los recursos hídricos.

- Aguas subterráneas: pozos, manantiales,... Son fuentes de más difícil explotación, al no hallarse tan accesibles como las aguas superficiales. Su origen es el agua superficial que por infiltración natural a través de diferentes capas terrestres pasa al acuífero. Este sistema de filtración natural permite la purificación del agua. No obstante, para considerarse potables han de cumplir ciertas características físicas, químicas y microbiológicas. Además, a largo plazo los acuíferos también se pueden contaminar y por ello, a menudo es necesario un tratamiento de esta agua (no tan intensivo como en el caso de las aguas superficiales).

Las fuentes de contaminación del agua pueden ser naturales (lluvia, materia vegetal en descomposición, erosión del suelo,...) o antropogénicas (actividad ganadera, subproductos de actividad industrial, aguas domésticas,...), pero ambas dan lugar a un agua que no cumple con los requisitos necesarios para asegurar su potabilidad.

Los procesos básicos de tratamiento de agua incluyen varias etapas: coagulación, floculación, separación de partículas (sedimentación/flotación), filtración y desinfección (cloración/ozonización). En muchas de estas etapas se realiza la incorporación de productos químicos al caudal de agua a tratar y es aquí donde I.T.C. S.L. puede ayudarles a su correcta dosificación y control con su amplia gama de bombas y accesorios.

En los casos de aguas cuya calidad se ha comprobado y se consideran aptas para ser susceptibles de consumo humano, como pueden ser muchas aguas subterráneas y aquéllas superficiales que cumplan las características incluidas en el Anexo II de la *Orden Ministerial de 11 de mayo de 1998 sobre características básicas de calidad que deben ser mantenidas en las corrientes de agua superficiales cuando sean destinadas a la producción de agua potable* para ser clasificadas como Tipo A1, su tratamiento previo al consumo humano consiste en un tratamiento físico simple (como podría ser la filtración) seguido de un proceso de desinfección. En el caso de Tipo A2, es necesario un tratamiento físico normal, tratamiento químico y desinfección. Para el Tipo A3 se requiere tratamientos físico y químico intensivos, afino y desinfección.

**ANEXO II**

Parámetro	Unidad	Tipo A1	Tipo A2	Tipo A3
pH	-	(6.5-8.5)	(5.5-9.0)	(5.5-9.0)
Color	Escala Pt	20	100	200
Sólidos en suspensión	mg/l	(25)	-	-
Temperatura	°C	25	25	25
Conductividad (20°C)	µS/cm	(1000)	(1000)	(1000)
Nitratos (*)	mg/l NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	50	50	50
Fluoruros	mg/l F	1.5	(1.7)	(1.7)
Hierro disuelto	mg/l Fe	0.3	2	(1)
Manganeso	mg/l Mn	(0.05)	(0.1)	(1)
Cobre	mg/l Cu	0.05	(0.05)	(1)
Zinc	mg/l Zn	3	5	5
Boro	mg/l B	(1)	(1)	(1)
Arsénico	mg/l As	0.05	0.05	0.1
Cadmio	mg/l Cd	0.005	0.005	0.005
Cromo total	mg/l Cr	0.05	0.05	0.05
Plomo	mg/l Pb	0.05	0.05	0.05
Selenio	mg/l Se	0.01	0.01	0.01
Mercurio	mg/l Hg	0.001	0.001	0.001
Bario	mg/l Ba	0.1	1	1
Cianuros	mg/l CN <sup>-</sup>	0.05	0.05	0.05
Sulfatos (**)	mg/l SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	250	250	250
Cloruros (**)	mg/l Cl	(200)	(200)	(200)
Detergentes	mg/l	(0.2)	(0.2)	(0.5)
	laurilsulfato			
Fosfatos (*)	mg/l P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(0.4)	(0.7)	(0.7)
Fenoles	mg/l fenol	0.001	0.005	0.1
Hidrocarburos disueltos o emulsionados	mg/l	0.05	0.2	1
(tras extracción en éter de petróleo)				0.001
PAH	mg/l	0.0002	0.0002	0.005
Plaguicidas totales	mg/l	0.001	0.0025	(30)
DQO	mg/l O <sub>2</sub>	-	-	(30)
Oxígeno disuelto	% saturación	(70)	(50)	(7)
DBO5	mg/l O <sub>2</sub>	(3)	(5)	(3)
Nitrógeno Kjeldahl	mg/l N	(1)	(2)	4
Amoniaco	mg/l NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	(0.05)	1.5	(0.5)
Sustancias extraíbles con cloroformo	mg/l seco	(0.1)	(0.2)	(50000)
Coliformes totales (37°C)	u/100ml	(50)	(5000)	(20000)
Coliformes fecales	u/100ml	(20)	(2000)	(10000)
Estreptococos fecales	u/100ml	(20)	(1000)	-
Salmonellas	-	Ausente en 5 l	Ausente en 1l	

(\*) En lagos poco profundos de lenta renovación

(\*\*) Salvo que no existan aguas más aptas para el consumo.

Las cifras entre paréntesis se tomarán como valores indicativos deseables con carácter provisional

De todos los tratamientos citados anteriormente, en este documento nos centraremos en la desinfección. En este proceso se intenta destruir o inactivar los organismos patógenos presentes en el agua, principalmente bacterias, virus y protozoos. Estos organismos, en el caso de aguas de Tipo A2 o Tipo A3, son eliminados en gran parte durante las operaciones de tratamiento físico-químico, pero éstas no son suficientes para asegurar una inocuidad total del agua.

Los tratamientos de desinfección pueden ser físicos (radiación gamma, rayos X, radiación ultravioleta, esterilización térmica,...) o químicos (metales pesados, ácidos o bases, halógenos, ozono, permanganato,...) siendo estos últimos los más habituales. De entre los reactivos químicos, el cloro y sus compuestos derivados son los agentes desinfectantes más utilizados a nivel mundial y por ello los estudiaremos de forma más detallada.

Los valores de cloro residual están regulados por muchos organismos y dependen del uso final del agua. Así pues, para aguas potables, se recomienda que el cloro libre residual esté entre 0.5 y 1 ppm, mientras que en el caso de piscinas y balnearios, debe mantenerse entre 1.5-3.0 ppm. No obstante, estos valores son generales y cada organismo competente ha determinado los suyos propios. Así, la Generalitat de Catalunya especifica que el valor de cloro residual ha de estar entre 0.2 y 0.8 ppm en todos los puntos de la red de suministro.





## 2. CLORACIÓN

### 2.1 EL CLORO Y SUS DERIVADOS

El uso del cloro como agente desinfectante empezó a principios del siglo XX y pasó a completar el proceso de filtración, que ya era ampliamente utilizado.

Los productos de la familia del cloro más habituales para realizar la desinfección del agua son: cloro gaseoso, hipoclorito sódico, hipoclorito cálcico.

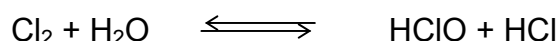
El cloro ( $\text{Cl}_2$ ) es un gas tóxico, más denso que el aire, de color verde amarillento. Es un producto muy oxidante que reacciona con muchísimos compuestos. En presencia de humedad es extremadamente corrosivo y por ello los conductos y los materiales en contacto con él han de ser de aleaciones especiales. El vapor de cloro es irritante por inhalación y puede causar heridas graves en caso de exposición a altas concentraciones. El manejo de cloro se ha de realizar pues, por parte de personal especializado y son necesarios sistemas de control y de alarma muy efectivos. Por estos motivos, es preferible la utilización de hipocloritos en solución o en forma sólida.

El hipoclorito sódico ( $\text{NaClO}$ ) en solución es un desinfectante que se utiliza desde el siglo XVIII y que popularmente se conoce como lejía. A nivel industrial se obtiene por reacción del cloro gas con una solución de hidróxido de sodio. Tras la reacción, se obtienen soluciones acuosas de color amarillo verdoso, que tienen una concentración determinada de cloro activo por litro. Se comercializa en disoluciones de concentraciones entre 3 y 15% en peso. El hipoclorito sódico es un oxidante muy potente e inestable, tanto, que una solución de 100 gramos de cloro activo por litro, después de ser almacenada durante 3 meses, puede contener 90 gramos o incluso menos.

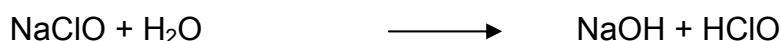
El hipoclorito cálcico ( $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ) es un sólido blanco con contenido entre el 20 y el 70% de cloro activo. Es muy corrosivo y que puede inflamarse al entrar en contacto con ciertos materiales ácidos. Sin embargo, presenta dos ventajas respecto al hipoclorito sódico: su mayor contenido en cloro y su mayor estabilidad. Para ser utilizado, se diluye con agua para obtener una solución de concentración más manejable, por ejemplo, 2%.

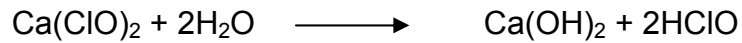
### 2.2 QUÍMICA DEL CLORO

Cuando el  $\text{Cl}_2$  se disuelve en agua, se hidroliza rápidamente para generar ácido hipocloroso y ácido clorhídrico.

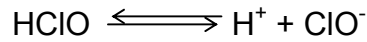


En el caso de los hipocloritos, se produce la disociación de ambas sales de acuerdo a las ecuaciones:





Así pues, en cualquiera de los casos: cloro, hipoclorito sódico e hipoclorito cálcico, se acaba formando ácido hipocloroso, que es realmente la especie desinfectante. No obstante, éste se disocia según el siguiente equilibrio:



Este equilibrio está regido por la siguiente constante:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$$

cuyo valor aproximado es  $3.2 \cdot 10^{-8}$ .

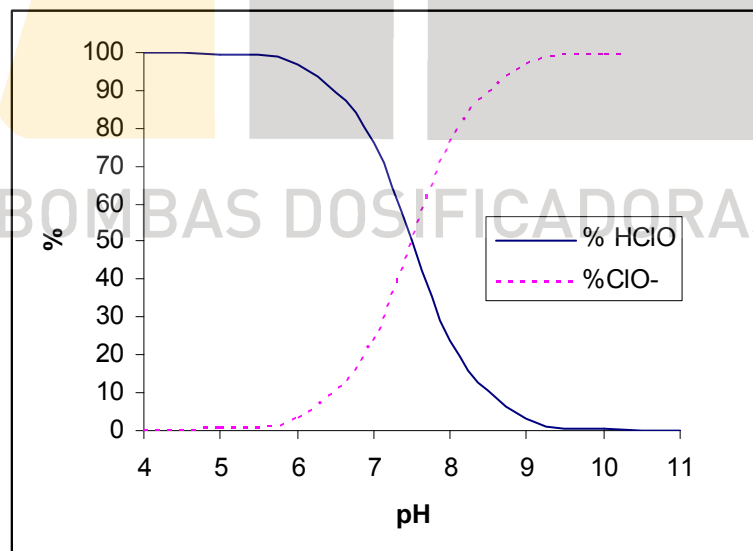
Si realizamos el menos logaritmo de la expresión,

$$-\log K_a = -\log[\text{H}^+] - \log \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$$

Teniendo en cuenta que el  $-\log X$  se conoce como  $\text{pX}$ , la expresión resulta ser:

$$\text{p}K_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$$

En la gráfica siguiente se puede observar la distribución de cada una de las especies en función del pH.



Se aprecia claramente en el gráfico que entre pH 6 y pH 9, ambas especies coexisten, mientras que a pH inferiores a 6 y superiores a 9 se considera la existencia de una única especie. A valor de pH igual al  $\text{p}K_a$  del ácido

hipocloroso ( $pK_a \approx 7.5$ ), se observa que las concentraciones de  $HClO$  y  $ClO^-$  son iguales, hecho fácilmente deducible de la expresión anterior.

El ácido hipocloroso es un desinfectante mucho más eficaz que el ión hipoclorito, este hecho podría estar relacionado con la inexistencia de carga en la molécula de ácido hipocloroso. Al ser una molécula neutra, le sería más fácil penetrar la pared bacteriana con la consiguiente actividad bactericida. A partir de este hecho, y teniendo en cuenta lo visto hasta ahora, es fácil entender la diferente actividad del hipoclorito como agente bactericida a diferentes valores de pH. Así, a pH por debajo de 7.5 la cantidad de hipoclorito para desinfectar un agua es mucho menor que la necesaria para esa misma agua a pH superior a 7.5.

Además de su aplicación como desinfectante, el cloro y sus derivados han demostrado ser útiles también en:

- Control de olores y sabores
- Prevención de crecimiento de algas
- Eliminación de hierro y manganeso
- Destrucción de ácido sulfhídrico
- Eliminación de colorantes orgánicos
- Mejoras en la coagulación por sílica
- ...

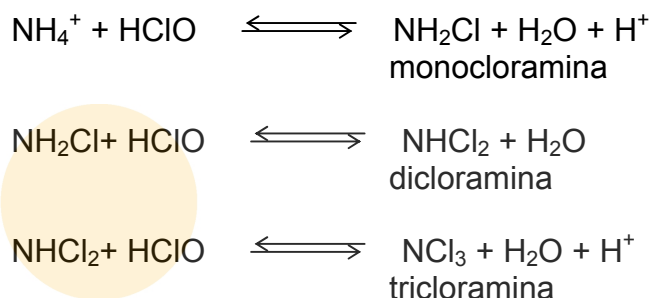
En la tabla siguiente se muestra, de forma resumida, algunos de estos usos y sus dosis típicas.

Aplicación	Dosis	pH óptimo	Tiempo de reacción	Efectividad
Hierro	0.62 mg/mg Fe	7.0	< 1h	Bien
Manganeso	0.77 mg/mg Mn	7-8 9.5	1-3 h minutos	Cinética lenta
Crecimiento biológico	1-2 mg/l	6-8		Bien
Olor/sabor	Variable	6-8	Variable	Variable
Eliminación de color	Variable	4-6.8	Minutos	Bien
Mejillones cebra	2-5 mg/l 0.2-0.5 mg/l		Nivel de shock Nivel residual	Bien
Almejas asiáticas	0.3-0.5 mg/l		Continuo	Bien

Una de las desventajas del uso de cloro y derivados es que reacciona con mucha materia orgánica y da lugar a trihalometanos (THM) muchos de los

cuales se ha demostrado son tóxicos o carcinogénicos. Otro inconveniente es la formación de clorofenoles en aguas que contienen fenoles, lo que daría lugar a malos olores.

El cloro también reacciona con el amoníaco disuelto en el agua para formar cloraminas. Estos productos también tienen cierto poder desinfectante, aunque son aproximadamente 25 veces menos eficaces que el cloro libre. No obstante, su tiempo de permanencia en el agua es largo y por ello a veces se han usado como reserva de cloro residual. Presentan dos grandes inconvenientes: pueden dar lugar a olores y sabores y son potencialmente tóxicas de forma crónica.



Otro derivado del cloro que se utiliza como desinfectante es el dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ). Éste es igual de efectivo que el cloro/hipoclorito y menos sensible a los cambios de pH por lo que respecta a su actividad desinfectante. Además no se combina con el amoníaco ni con mucha materia orgánica, con lo cual se evita la aparición de cloraminas y otros compuestos de sabores y olores desagradables. No obstante, es un gas 10 veces más tóxico que el cloro gas y explosivo al aire en concentraciones 8-12%. Asimismo, como producto de reacción da lugar a clorito, cuyo riesgo para la salud humana es incierto.

### **2.3 DEMANDA DE CLORO**

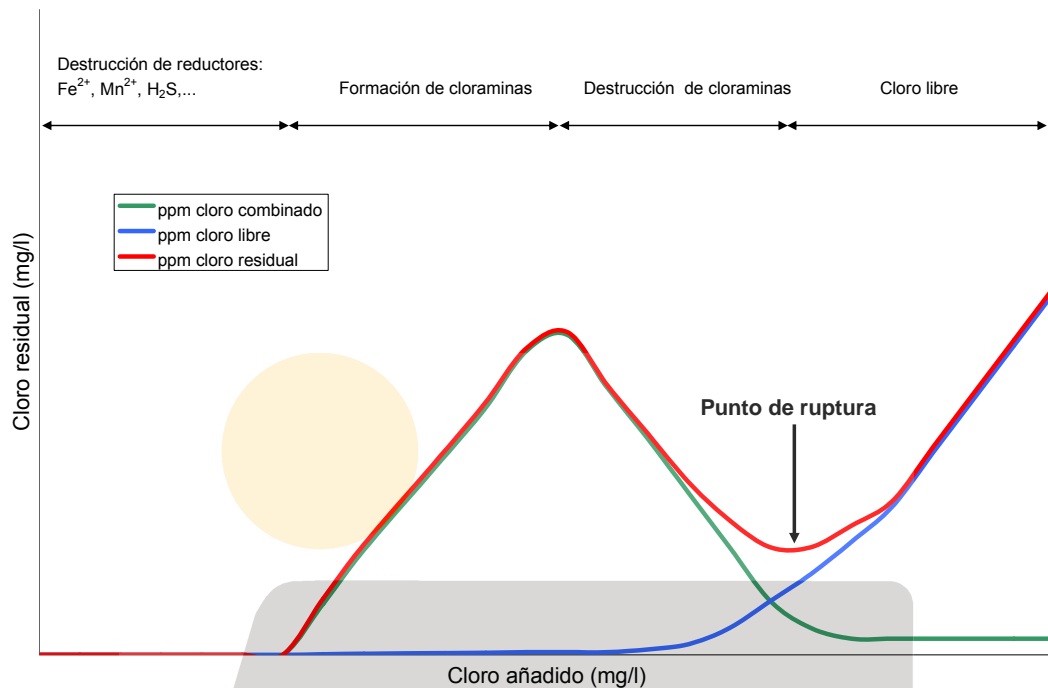
De todo lo expuesto anteriormente, se puede deducir que el cloro (y derivados) además de reaccionar con los microorganismos, también lo hace con otra materia disuelta en el medio: materia orgánica, hierro, manganeso,... Por este motivo, para tener un cierto nivel de cloro residual, la cantidad necesaria que se ha de añadir es bastante superior al residual obtenido.

Por todo ello, antes de decidir la dosis de cloro que se ha de utilizar para desinfectar, se ha de determinar la demanda de cloro, es decir, la cantidad de cloro que se consume hasta la aparición del residual.

En la figura de la página siguiente se muestra la variación de la cantidad de cloro residual en función del cloro añadido para un caso hipotético general.

- En una primera etapa, se produce la oxidación de sustancias reductoras, principalmente inorgánicas:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,... Todo el hipoclorito que se añade se consume, con lo cual no hay cloro disponible.
- Una vez destruidas estas sustancias, se iniciaría una etapa en la que se formarían compuestos clorados, principalmente cloraminas, que

actuarían como cloro residual, otorgando un cierto carácter desinfectante al sistema.



- Cuando todo el amoníaco y las aminas orgánicas ha reaccionado con el cloro, después del máximo de la curva, se inicia una etapa de destrucción de estos compuestos clorados formados en la etapa anterior. A pesar de añadir más cloro, no se observa un aumento de la cantidad de cloro disponible sino una disminución, ya que se consume tanto el cloro residual que se había formado, como el hipoclorito que se añade. En la ecuación siguiente se puede observar este efecto:



La capacidad desinfectante del sistema, pues, disminuye en esta etapa.

- Después del punto de ruptura (*breakpoint*), todo el cloro que se añade se mantiene como cloro libre. Así pues, se considera que a partir de este punto tanto la desinfección como la eliminación de materia orgánica oxidable por cloro, se ha llevado a cabo y el agua tiene un cierto valor de cloro libre residual.

La demanda de cloro es la diferencia existente entre la cantidad de cloro aplicada al agua y la de cloro disponible libre. Así pues, podemos considerar que la demanda de cloro aproximadamente coincide con la dosis a la que se alcanza el punto de ruptura.

El cloro libre residual puede presentarse en forma de  $Cl_2$ ,  $HClO$  y/o  $ClO^-$ , dependiendo del pH de trabajo y por lo tanto corresponde a la suma de estas tres especies.

## 2.4 CLORACIÓN: DOSIS Y CONTACTO

Con todo lo expuesto hasta ahora, tenemos ya las bases para poder discutir un poco más en profundidad sobre qué parámetros nos permiten decidir que un agua está correctamente tratada. Como hemos visto, la cloración es correcta siempre que nos encontremos en valores de cloro residual superiores a los del punto de ruptura (que coinciden aproximadamente con los valores de cloro residual libre). Las cantidades de máximas de cloro libre residual recomendadas por los organismos competentes para aguas potables oscilan entre 0.5 y 1.0 ppm y entre 1.5 y 3.0 ppm para piscinas.

No obstante, se trata de cloro libre, es decir, esta cantidad no es el cloro añadido, puesto que parte de éste se ha consumido por sustancias presentes en el agua (demanda de cloro).

Hasta este momento no hemos tenido en cuenta en ningún momento la velocidad de reacción del cloro (hipoclorito) con los microorganismos. En este aspecto, conviene definir el concepto Ct, que es el producto de la concentración de hipoclorito dosificada por el tiempo de contacto entre el cloro y el microorganismo, para asegurar la desinfección deseada. El valor de Ct depende del microorganismo en cuestión y la temperatura del agua. Además, tal y como se ha podido ver anteriormente, la actividad del hipoclorito está muy influenciada por el pH; es decir, en términos de desinfección no es lo mismo tener 5ppm a pH 7 que tenerlos a pH 8. Por este motivo, Ct también depende del pH del agua. En la tabla siguiente se muestra un ejemplo de Ct. Se puede observar que estos valores también dependen de la concentración de cloro disponible.

El producto Ct se expresa como mg·min/l, es decir, tiene dimensiones de concentración por tiempo.

Inactivación de Giardia Cysts a 20°C									
Concentración Cloro (mg/l)	pH 6.5			pH 7.5			pH 8.5		
	90%	99%	99.9%	90%	99%	99.9%	90%	99%	99.9%
0.6	15	30	45	21	43	64	31	61	92
1.0	16	31	47	22	45	67	33	65	98
1.4	16	33	49	23	47	70	34	69	103
1.8	17	34	51	25	49	74	36	72	108
2.2	18	35	53	26	51	77	38	75	113
2.6	18	37	55	27	53	80	39	78	117
3.0	19	38	57	28	55	83	41	81	122

Ejemplo 1  
 Agua a 20°C  
 pH 7.5  
 Inactivación 99%  
 Dosis deseada 1 mg/l

Inactivación de Giardia Cysts a 20°C									
Concentración Cloro (mg/l)	pH 6.5			pH 7.5			pH 8.5		
	90%	99%	99.9%	90%	99%	99.9%	90%	99%	99.9%
0.6	15	30	45	21	43	64	31	61	92
1.0	16	31	47	22	45	67	33	65	98
1.4	16	33	49	23	47	70	34	69	103
1.8	17	34	51	25	49	74	36	72	108
2.2	18	35	53	26	51	77	38	75	113
2.6	18	37	55	27	53	80	39	78	117
3.0	19	38	57	28	55	83	41	81	122

Así, Ct = 45 mg·min/l

Y por tanto, el tiempo de contacto recomendado resulta de dividir este valor por la concentración

$$t_{\text{contacto}} = 45/1 = 45 \text{ min.}$$

Ejemplo 2

## BOMBAS DOSIFICADORAS

Se ha de tratar la misma agua del ejemplo anterior, pero se utiliza una dosis de cloro de 3 mg/l.

En este caso Ct = 55, un valor superior al anterior, pero

$$t_{\text{contacto}} = 55/3 = 18.3 \text{ min.}$$

Ejemplo 3

Se ha de tratar la misma agua del **Ejemplo 1**, pero ahora el pH del agua es 8.5.

En este caso Ct = 65, un valor superior al anterior y

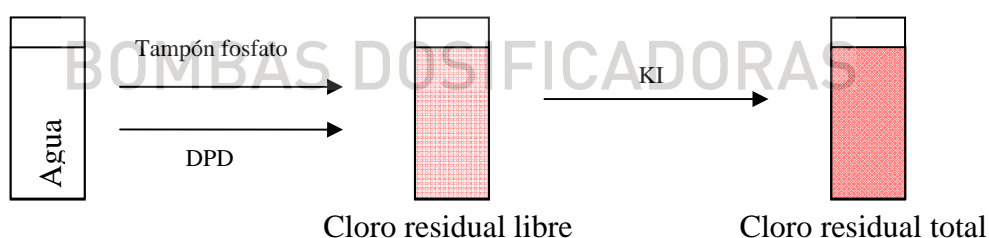
$$t_{\text{contacto}} = 65/1 = 65 \text{ min.}$$

Como se ha podido ver en los ejemplos anteriores, el tiempo de desinfección depende de muchos parámetros y, el hecho de tener una determinada concentración de cloro libre no asegura una adecuada desinfección si no se mantiene un estricto control tanto del tiempo de contacto como de todos los otros factores: pH, temperatura,...

## 2.5 METODOLOGÍA ANALÍTICA

Habitualmente la determinación de cloro residual en aguas se realiza por reacción con o-toluidina o bien N,N-dietil-p-fenilendiamina (DPD, *N,N-diethyl-p-phenylen-diamine*). La primera de ellas se realiza de forma simple, pero presenta el inconveniente de que no permite una buena diferenciación entre el cloro residual libre y el combinado. La o-toluidina reacciona rápidamente con el cloro libre, pero a partir de los 5 segundos también reacciona con el combinado, de forma que no se puede cuantificar ambos por separado, ya que es casi imposible realizar el análisis por separado en una escala tan corta de tiempo. Al no poder determinar si realmente existe cloro libre (y en qué cantidad), podemos tener un agua mal clorada: alto contenido en cloro combinado, pero ausencia de cloro libre (es decir, estaríamos clorando por debajo del punto de ruptura). Además, la o-toluidina es un producto tóxico potencialmente cancerígeno.

Por lo anteriormente expuesto, es más recomendable el uso de DPD, que sí permite distinguir entre cloro libre y combinado. La DPD, a pH entre 6.2 y 6.5 da lugar a una coloración rojiza que es proporcional a la cantidad de cloro libre presente en el medio. Por comparación con una escala de color se puede determinar la cantidad de cloro libre. Sobre la misma muestra, se añade yoduro potásico, que libera el cloro combinado y hace que éste reaccione con la DPD, con lo que finalmente tenemos la lectura de cloro residual total. Por diferencia entre ambos valores, podemos determinar el cloro residual combinado.



Esta reacción se puede monitorizar de forma sencilla en forma de kits de reacción, suministrados por multitud de proveedores. Una forma más precisa de realizar esta determinación es utilizando un fotómetro, que es un instrumento que realiza la lectura de la intensidad de color y permite relacionarla directamente con la concentración de los productos. La determinación colorimétrica de cloro por reacción con DPD está reconocido como el método estándar de la EPA 4500-Cl G. En el mercado existen



dispositivos que permiten la realización de estas reacciones en línea, pero su coste y complejidad no los hacen muy habituales.

Al tratarse el cloro y sus derivados de sustancias oxidantes, su presencia en el medio da lugar a una variación en el valor del potencial redox del agua, (ORP, *oxidation-reduction potential*). Mantener un valor de ORP dentro del rango asignado nos asegura que la cantidad de oxidante es adecuada para garantizar el proceso de desinfección. Si embargo, no hay una relación directa entre el valor de ORP y la concentración de cloro. Es decir, aguas de diferentes naturalezas con diferentes concentraciones de cloro pueden tener el mismo valor de ORP. La Organización Mundial de la Salud adoptó en 1972 un valor de 650mV como adecuado para agua purificada. La German Standards Agency adoptó un valor de 750mV para la desinfección de piscinas públicas, mientras que el National Swimming Pool Institute propuso un valor de 650mV para spas públicos.

El potencial redox del medio es fácilmente medible mediante electrodos que permiten incluso realizar lecturas en continuo en el caudal de agua tratada. Además, son elementos muy económicos. Todo ello hace muy atractivo el control de la cloración mediante el potencial redox. No obstante, hay que ser conscientes de que la medida de ORP sólo puede tomarse como sistema orientativo. Cualquier cambio en la naturaleza del agua (aun manteniendo el nivel de cloro constante) provoca un cambio en la lectura de potencial redox. En general no se recomienda la utilización del ORP como sistema de monitorización del cloro libre a menos que el agua que se trata no cambie sus características, ni composición, ni pH, ni temperatura. Tampoco sería un sistema adecuado en las instalaciones en que el nivel exacto de cloro presente en el agua sea importante, como la cloración de agua potable.

Otro sistema de determinación de cloro es el método amperométrico. En él, se introduce un sensor en el seno de la solución en uno de cuyos electrodos se produce la reducción del cloro presente en el agua, lo que genera una intensidad de corriente que es proporcional a la concentración de cloro. Existen varias versiones para determinar sólo cloro libre o para determinar cloro total con características bien diferenciadas que se discutirán en el apartado 2.6. La gran ventaja de este método es la posibilidad de realizar lecturas en continuo lo que permite un control en línea de la cloración con lecturas reales de los valores de cloro en la muestra.

## **2.6 DETERMINACIÓN DE CLORO EN CONTINUO**

Anteriormente se ha expuesto las metodologías analíticas más habituales en la determinación de cloro libre. A día de hoy, las únicas recomendables para las medidas en continuo son el método colorimétrico con DPD y el método amperométrico. A continuación se discuten cada una de estas técnicas.

### **2.6.1 Colorimetría**

La base del método colorimétrico es la adición de reactivos que den lugar a un desarrollo de color. La aplicabilidad de este método a nivel de laboratorio o como medida puntual es indiscutible puesto que la adición secuencial de reactivos se realiza sobre una muestra estática que siempre es la misma. No obstante, en sistemas en continuo la alícuota que se ha de analizar cambia continuamente.

Los sistemas colorimétricos de lectura en continuo se basan en un muestreo temporizado de agua y es en cada una de estas muestras de agua donde se añaden todos los reactivos. Así pues, lo que tenemos son lecturas puntuales distribuidas en el tiempo que nos da una idea de la evolución del sistema pero no la lectura en cada uno de los momentos. Este hecho se agrava aún más si tenemos en cuenta que la adición y mezcla de los reactivos y el desarrollo del color toma cierto tiempo, disminuyendo así la frecuencia de muestreo. Otro de los problemas relacionados con la cinética es que la velocidad de la reacción depende de la salinidad del medio. Así, en sistemas con variaciones considerables de salinidad podría ocurrir que para el tiempo establecido de reacción en unos casos se desarrollara el color y en otros no.

Por todo ello, los equipos colorimétricos para determinaciones en continuo son bastante complejos. Incorporan electroválvulas para hacer el muestreo y bombas para la adición de cada uno de los reactivos. La automatización de estos componentes es también una cuestión importante ya que la exactitud de la lectura depende de la buena coordinación de ellos. Además, el buen mantenimiento de cada uno de estos componentes y evitar las obstrucciones de los circuitos hidráulicos del equipo son primordiales para garantizar lecturas correctas. Es una obviedad, pero es necesario remarcar que hay un consumo continuo de reactivos que se ha de ir reponiendo con una determinada frecuencia y cuyo agotamiento daría lugar a la ausencia de lectura.

Este método se considera destructivo, en cuanto las muestras de agua que han sido analizadas no pueden ser aprovechadas de nuevo puesto que se les ha adicionado los reactivos que desarrollan el color. Este detalle es importante en el caso de aguas potables.

Finalmente, conviene destacar que este sistema no puede ser utilizado con sistemas que trabajen con presión puesto que ésta podría llevar a dañar la parte óptica que es la parte más delicada.

Como resumen, podríamos concluir que el sistema colorimétrico constituye el sistema de referencia, pero que su adaptación a los sistemas de lectura en continuo no está bien solucionada.

### **2.6.2 Amperometría**

El sistema amperométrico de medida, a pesar de ser más complejo conceptualmente, es mucho más simple en su instalación que el sistema colorimétrico. Sencillamente, se trata de un sensor compuesto de varios electrodos en cuya superficie reacciona el cloro dando lugar a una intensidad de corriente. Existen varias tecnologías aplicadas a este tipo de medidas, que detallamos a continuación.

#### **Sensor galvanométrico**

Sistema electródico formado por dos electrodos Cu y Pt (Au) entre los cuales se crea una diferencia de potencial adecuada para la reducción del cloro. De hecho, sería el equivalente a una pila galvánica que da lugar a un voltaje que se corresponde al del cloro. Así, se trata de un voltaje generado espontáneamente y como tal, totalmente incontrolado. Cualquier tipo de cambio en el entorno electródico: pH, conductividad, composición de la muestra,... puede provocar cambios en el voltaje generado con el consiguiente cambio en la respuesta eléctrica obtenida. Dado que la superficie del electrodo de cobre está siendo oxidada continuamente, los cambios en su composición también provocarían la modificación del voltaje generado. Por este motivo, es muy importante mantener siempre la superficie limpia y, de forma habitual, se utilizan sistemas abrasivos de limpieza (cepillos o bolas de vidrio aceleradas por la velocidad del agua) que no siempre son efectivos 100%.

A causa de este modo de funcionamiento, se produce una pérdida continua de masa del electrodo dando lugar a la necesidad de su reposición después del desgaste. De forma adicional, son frecuentes los casos de descalibración de equipos puesto que no se puede garantizar que el sistema electródico esté siempre trabajando en óptimas condiciones.

#### **Sensor potencioestático de celda cerrada**

Con el fin de tener control sobre el voltaje de trabajo, es decir, trabajar a potencial constante (=potencioestático) se requiere utilizar un electrodo de referencia que nos permita ajustar el voltaje aplicado, dependiendo de los cambios observados en el medio. La medida es así mucho más estable que en el caso del sensor galvanométrico.

Para evitar que los electrodos de trabajo se ensucien, todo el sistema electródico está separado del medio de lectura mediante una membrana selectiva que permite de este modo discriminar entre diferentes tipos de analitos con el mismo sistema de lectura. La celda en que están sumergidos los electrodos contiene un electrolito soporte que permite la difusión del cloro desde el agua hasta los electrodos. La composición de dicho electrolito va cambiando continuamente, debido al flujo continuo de materia hacia su interior y por ello es necesario reemplazarlo con cierta frecuencia.

Un problema asociado a la utilización de membranas es su colmatación. Si la membrana se obtura, el analito no puede alcanzar el sistema electródico y no se obtendrá la respuesta correcta. Por este motivo la utilización de este tipo de sensores en aguas sucias no está recomendada.

Por otro lado, la resistencia a la presión y la depresión de este tipo de membranas es baja y es frecuente su rotura.

### **Sensor amperométrico de celda abierta**

Con el fin de solventar las limitaciones anteriormente descritas, se han desarrollado sensores de última tecnología que permiten trabajar en condiciones especialmente complejas.

Este tipo de sensores no están protegidos por una membrana y por tanto se evitan todos los problemas derivados de su uso, principalmente de mantenimiento. En contrapartida, los electrodos de trabajo están expuestos al medio en todo momento y por ello son susceptibles a su ensuciamiento. No obstante, el uso de un sistema de limpieza electroquímico, durante el cual se cambia el potencial de trabajo para producir una reacción electroquímica, permite devolver la superficie electródica a su estado original.

ITC ha desarrollado su propio sensor basado en esta tecnología para la determinación de cloro libre en todo tipo de aguas, tanto potables como de proceso con una concentración máxima de 3 mg/l y un pH de trabajo entre 6.5 y 9.0.



## **2.7 PROTOCOLO DE CLORACIÓN**

A modo general, se puede establecer un protocolo de cloración que consta de varias etapas:

1. Estimación de la demanda de cloro o punto de ruptura. Esto nos permitirá determinar la dosis de cloro que se ha suministrar para conseguir una completa desinfección del agua.
2. Establecimiento del valor de Ct a que necesitamos trabajar. Esto permitirá ajustar el tiempo de contacto entre el hipoclorito y los microorganismos de forma que obtengamos un agua desinfectada. Habitualmente, la dosificación de desinfectante se realiza en un depósito en la red de distribución para permitir la máxima homogeneización del agua. El dimensionado de tanques de tratamiento ha de tener en cuenta el parámetro Ct para permitir un tiempo de permanencia adecuado al tratamiento. En general, se considera que a pH inferior a 8, un tiempo de contacto de 30 minutos es suficiente. Se recomienda que el tiempo de permanencia del agua en el tanque sea inferior a 48 horas. Si el tanque ya estaba en funcionamiento antes de iniciar la cloración y estaba infradimensionado, podría ocurrir que el tiempo de permanencia del agua no fuera suficiente, lo que daría lugar a una mala desinfección. En estos casos, para mantener el parámetro Ct sería necesario incrementar la dosis de tratamiento.
3. Una vez desinfectada el agua, se ha de comprobar, mediante un kit de determinación de cloro, que la cantidad de cloro residual en el punto más alejado de la red de suministro está dentro de lo estipulado por las autoridades competentes. En caso de ser demasiado bajo, se tendría que aumentar la dosis de cloro suministrada, con posterioridad a la desinfección. Por el contrario, si la dosis es demasiado elevada- como ocurriría en el caso de un tanque infradimensionado-, la adición de un reductor (como el bisulfito sódico o el metabisulfito) permitiría la eliminación del cloro residual hasta el nivel necesario.

Este procedimiento aquí descrito es meramente orientativo y en ningún caso constituye una receta exacta a seguir. En caso de duda, se recomienda pedir asesoramiento a los organismos competentes en materia de Salud Pública.

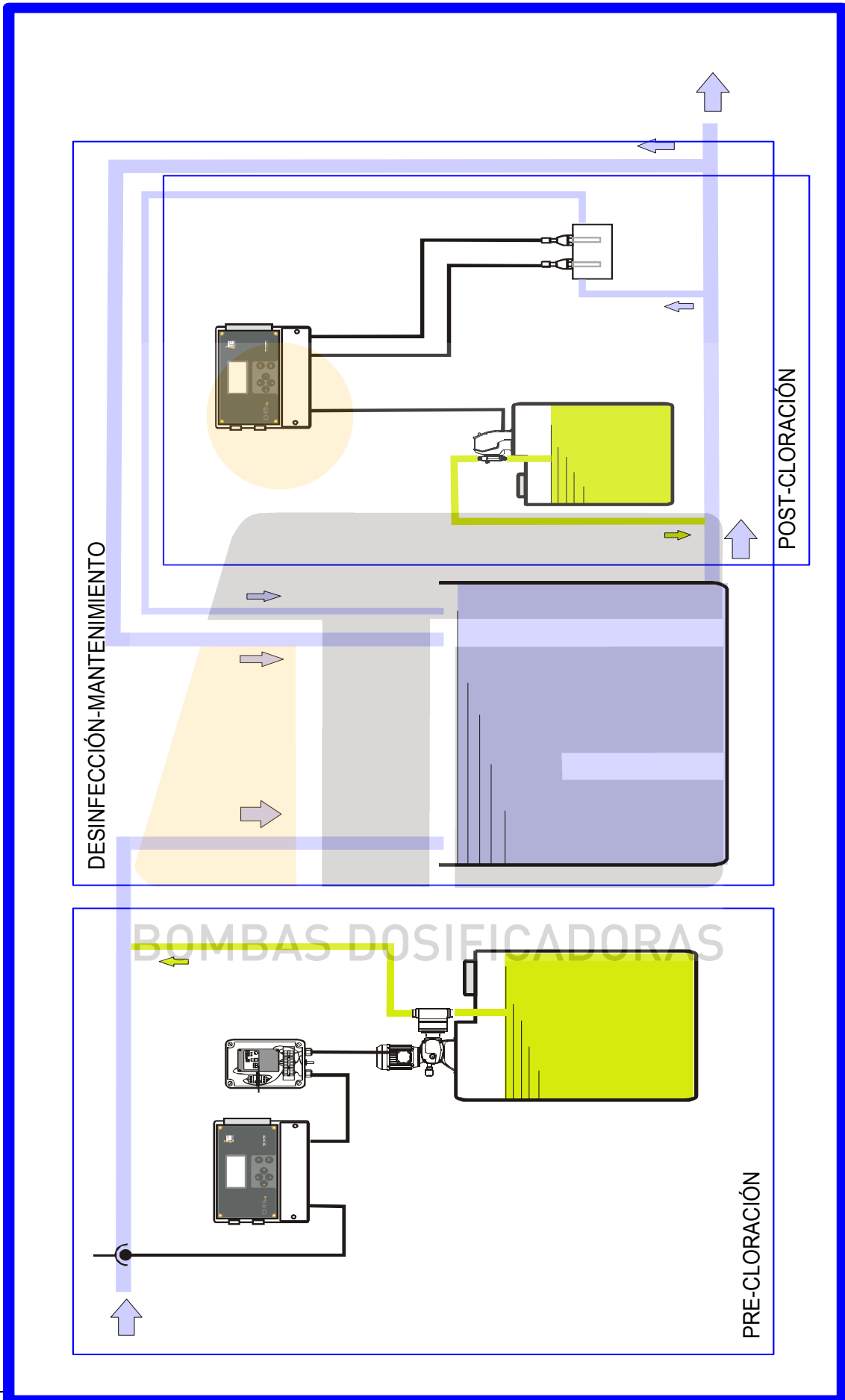
### 3. EQUIPOS DE CLORACIÓN

En el proceso de desinfección del agua de consumo, se pueden diferenciar tres etapas, en las cuales es necesario aplicar procedimientos diferenciados:

- A. **Pre-cloración:** En esta etapa, se añade la cantidad de cloro necesaria para sobrepasar el punto de ruptura. De esta forma se garantiza que el nivel de cloro residual sea el adecuado para la posterior desinfección. Habitualmente, la dosificación del cloro se realiza de forma proporcional al caudal de agua que ha de ser tratada.
- B. **Desinfección-almacenaje-mantenimiento:** Esta etapa tiene lugar dentro del depósito y constituye el momento en que tiene lugar la desinfección propiamente dicha. Si el tiempo de permanencia es elevado, es necesario mantener un nivel residual de cloro que garantice que no ha habido una posible nueva contaminación microbiológica. Para realizar el correspondiente aporte de cloro, es necesario un sistema de monitorización y dosificación en el tanque. La misma metodología de trabajo se aplicaría a tanques que actúan como pulmón y que reciben agua que ya ha sido previamente tratada o en un sistema cerrado como una piscina.
- C. **Post-cloración:** Una vez que el agua ha salido del tanque y se distribuye para su uso puede ocurrir que sea necesario un aporte adicional de cloro para garantizar que los niveles de cloro residual son los requeridos en los puntos de consumo. Se trata de estaciones de rechloración en amplias redes de distribución. En este caso, el equipo de control en línea tiene gran importancia puesto que será el responsable final de mantener el nivel de cloro.

A continuación describiremos la naturaleza de los equipos que se utilizarían en cada etapa.

## BOMBAS DOSIFICADORAS



### 3.1 PRE-CLORACIÓN

El objetivo principal de esta etapa es la adición de la cantidad de cloro necesaria para garantizar que se ha superado el punto de ruptura. Habitualmente, constituye la etapa del proceso de cloración en que mayor cantidad de cloro es necesaria y por ello se utilizarían bombas de tamaño relativamente grande.

La cloración se suele realizar en la línea de aporte de agua, antes de su entrada en el depósito de desinfección. Por este motivo, la forma como el agua llegue marcará dos metodologías de trabajo diferenciadas, con la finalidad de mantener la misma proporción de cloro en el agua.

1.- Entrada de agua a caudal constante: En este caso, para mantener una proporcionalidad entre el agua de entrada y el cloro no es necesario más que mantener un caudal constante de dosificación. En el momento que se produzca la entrada de agua, también se ha de poner en marcha la bomba dosificadora. Dependiendo de las necesidades de cloro del sistema, existen dos modelos de bomba adecuados: **DOSITEC MD** (para caudales hasta 9l/h) y **DOSTEC** (para caudales superiores).

2.- Entrada de agua a caudal variable: Si el caudal de agua no es constante, es necesario un sistema de monitorización del mismo que nos permita ajustar el caudal dosificado de acuerdo a esta variable. En este caso, el sistema es más complejo que el anterior puesto que son necesarios más elementos. Así, para caudales de cloro inferiores a 9l/h se puede utilizar un **contador de agua** que envíe pulsos a una bomba **DOSITEC Q** que trabajaría de forma proporcional a estos pulsos. Por el contrario, para caudales mayores, el sistema estaría compuesto de un **caudalímetro** cuyas lecturas se gestionarían por un controlador **WTRpro Q** que modificaría la regulación de la bomba **DOSTEC** a fin de mantener la proporcionalidad previamente fijada.

Para una correcta cloración en esta etapa, es necesario que la demanda de cloro (punto de ruptura) de la muestra de agua se haya determinado correctamente. En instalaciones donde el aporte de agua se realiza desde un único origen cuya naturaleza no varía (como podría ser un pozo o una fuente), este parámetro está claramente definido. Sin embargo, si la composición del agua de aporte pudiera ser variable (mezcla de diferentes orígenes, por ejemplo), será necesario conocer las necesidades de cada una de las muestras de agua y realizar la cloración a unos niveles que superen el punto de ruptura de cada una de las muestras. En caso contrario, podría ocurrir que el nivel de cloro residual fuera inferior al necesario si el agua de aporte es rica en agua con alto nivel de demanda de cloro.

Otro factor a tener en cuenta en la definición de la cantidad de cloro que se ha de añadir es el tamaño del depósito de desinfección/almacenaje y el parámetro C·t puesto que determinará el nivel de cloro residual necesario para la correcta desinfección.



Así, se puede establecer una fórmula general para calcular el dimensionado de la bomba dosificadora:

$$Q_{Cl} = \frac{Q_{H_2O} \times (D + C)}{10 \times \%}$$

Donde:

$Q_{Cl}$  es el caudal de hipoclorito expresado en l/h

$Q_{H_2O}$  es el caudal de agua a tratar en m<sup>3</sup>/h

$D$  es la demanda de cloro de la muestra de agua, expresada en ppm (mg/l)

$C$  es el nivel de cloro residual de acuerdo al parámetro C·t, expresado en ppm

$\%$  es el porcentaje de pureza del hipoclorito comercial

### Ejemplo

Se necesita clorar un agua de manantial con un caudal de entrada en la cuba de tratamiento de entre 50 y 250 m<sup>3</sup>/h. La demanda de cloro de la muestra es de 10 mg/l y de acuerdo a tiempo de permanencia en el depósito (y según las tablas C·t) es necesario un residual de cloro de 1 mg/l. El producto que se pretende inyectar es un producto comercial con una riqueza del 5% en cloro activo.

Dado que el caudal de agua es variable, es necesario hacer la estimación del caudal de bomba necesario en las condiciones extremas.

Así, cuando el caudal de agua es de 50 m<sup>3</sup>/h, el cálculo sería

$$Q_{Cl} = \frac{50 \times (10 + 1)}{10 \times 5} = 11 \text{ l/h}$$

Y para 250 m<sup>3</sup>/h

$$Q_{Cl} = \frac{250 \times (10 + 1)}{10 \times 5} = 55 \text{ l/h}$$

Por tanto, para poder garantizar la correcta cloración en esta etapa, sería necesaria una bomba de la gama **DOSTEC** capaz de dosificar los 55l/h, junto con un sistema **WTRpro Q**. Esta gama de bombas pueden ser reguladas hasta el 10% de su caudal nominal, de forma que se cubriría las necesidades en los dos casos extremos.

### **3.2 ALMACENAJE- MANTENIMIENTO**

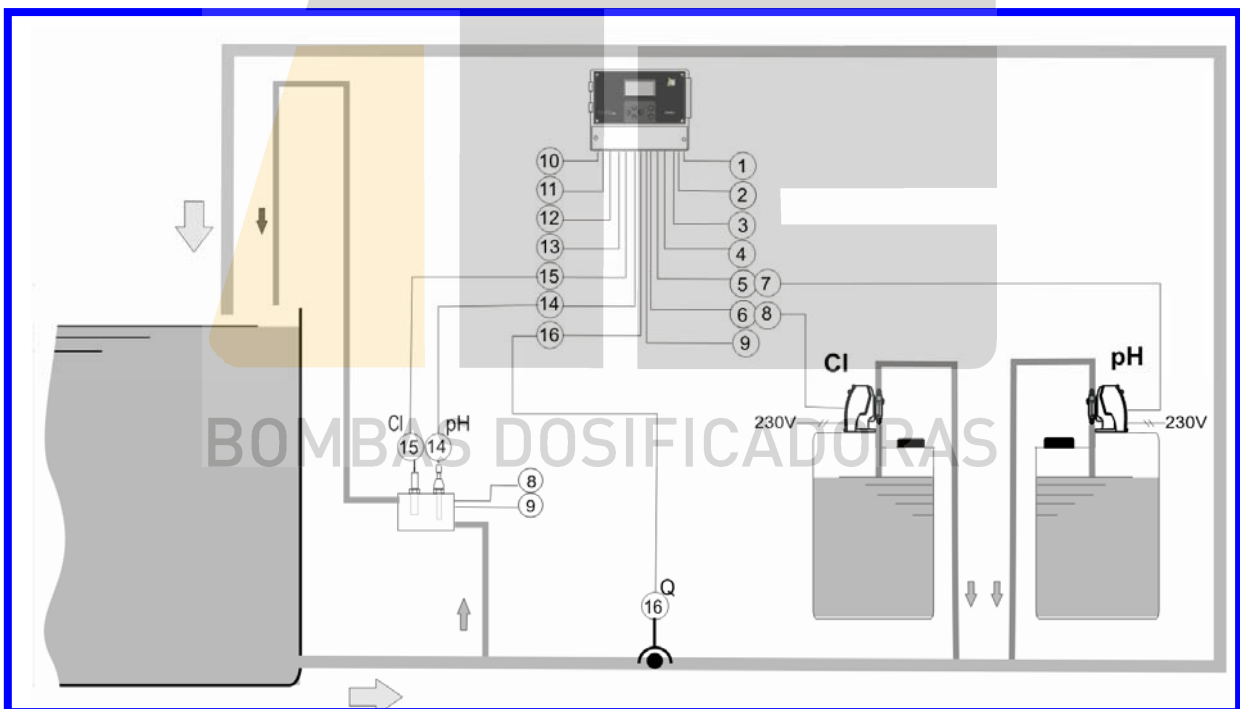
Una vez transcurrido el tiempo mínimo de contacto necesario, se puede considerar que el agua ha sido debidamente clorada y por tanto está desinfectada. Garantía de ello es la presencia de un nivel de cloro residual en el agua almacenada en el depósito. No obstante, si el tiempo de permanencia es demasiado elevado, se pueden producir pérdidas de cloro que pongan en peligro la desinfección de la misma. Por este motivo, es necesario mantener un nivel residual de cloro no solo durante la desinfección, sino durante el

almacenamiento. El proceso de cloración se lleva a cabo, en esta etapa, de acuerdo a una consigna de cloro libre residual. Es decir, se monitoriza de forma continua el contenido de cloro dentro del depósito y se realizan adiciones de producto químico para mantener los niveles requeridos.

Esta aproximación es similar a la gestión de un depósito de agua que actúa como pulmón con la finalidad de poder hacer suministro en los momentos de alta demanda, como en hoteles, fábricas,... En este caso, el agua que alimenta el depósito es agua de consumo debidamente clorada, pero durante su almacenamiento el cloro presente puede desaparecer y es necesario hacer aportes suplementarios que mantengan su nivel de acuerdo a la normativa vigente para aguas de consumo humano.

También se utilizaría el mismo equipo para el mantenimiento del nivel de cloro en una piscina o en cualquier otra instalación consistente en un depósito (más o menos grande) que contenga agua previamente clorada y donde sea necesario mantener un nivel determinado de cloro libre.

El material necesario incluiría un equipo de monitorización y control de cloro libre **WTRpro pH-Cl** con los correspondientes **sensores de cloro y pH** y una bomba dosificadora **DOSTEC** o **DOSITEC** dependiendo del caudal que sea necesario aportar.



El equipo **WTRpro pH-Cl** realizaría la medida de la cantidad de cloro presente en el agua en todo momento. Dado que la lectura de los sensores de cloro depende del pH de la muestra en que se mida, es necesario realizar una corrección de la misma teniendo en cuenta el valor del pH. Una vez realizada la lectura de cloro, si el valor obtenido es inferior a la consigna requerida, el

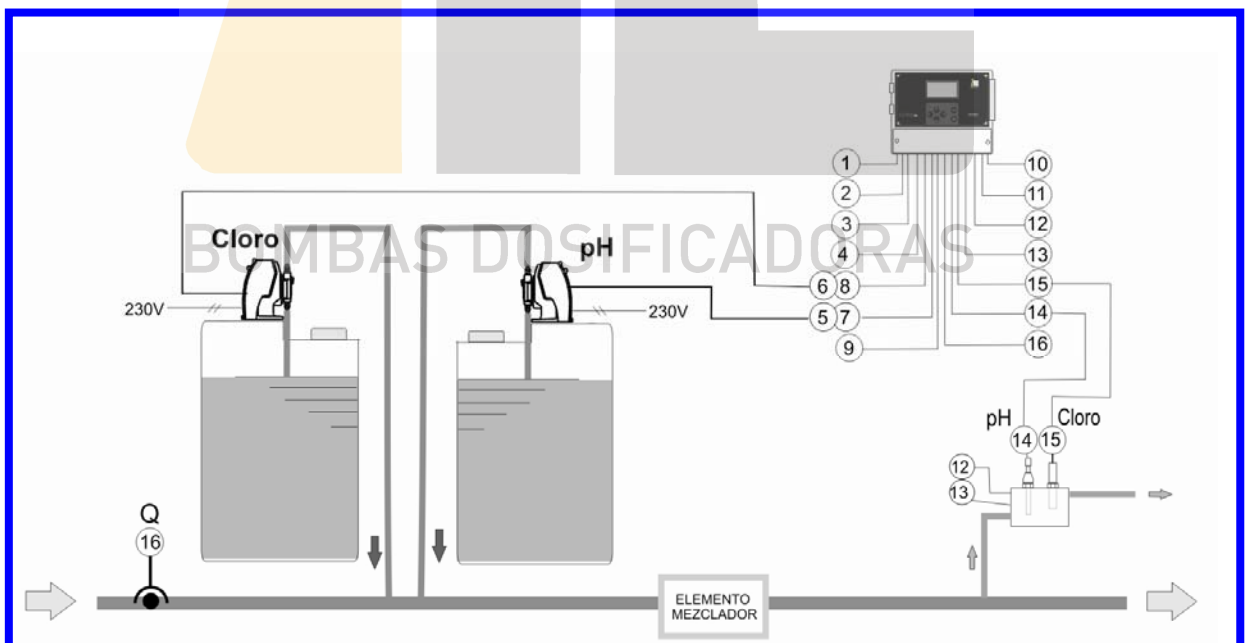
equipo **WTRpro** pondría en marcha la bomba dosificadora hasta el momento en que se alcance. El aporte adicional de cloro se controlaría de forma proporcional a la diferencia entre la lectura real y la consigna. Así, la cantidad añadida sería menor a medida que nos acercáramos a la consigna, con el fin de minimizar la sobredosificación. La salida de control puede ser un relé proporcional o una señal analógica 4-20mA. El primero nos permitiría controlar una bomba **DOSITEC MD**, mientras que para controlar una bomba **DOSTEC** sería necesario utilizar señal 4-20mA.

Dado que los aportes de cloro se realizan siempre sobre la misma muestra de agua, es importante garantizar una apropiada homogeneización de la misma para evitar lecturas erróneas y actuaciones equivocadas que podrían dar lugar a sobredosificaciones.

### 3.3 POST-CLORACIÓN

En determinadas ocasiones es posible que sea necesario realizar un aporte adicional de cloro en la propia conducción. Sería el caso, por ejemplo, de una estación de bombeo y re-cloración en la línea principal de distribución de agua.

El material necesario para el control y ajuste de la cantidad de cloro libre en un sistema en línea es exactamente el mismo que en el caso de la dosificación dentro de un depósito: un equipo de monitorización y control de cloro libre **WTRpro pH-Cl** con los correspondientes **sensores de cloro y pH** y una bomba dosificadora **DOSTEC** o **DOSITEC** dependiendo del caudal que sea necesario aportar; pero en su puesta en marcha ha de ser configurado de forma diferente.



Al dosificar en línea, la cantidad de cloro añadido se mezcla con una porción concreta de agua, puesto que ésta fluye de forma continua. No existe el efecto

acumulativo de las adiciones sucesivas dentro de un depósito. Así pues, para alcanzar la consigna no se puede utilizar la aproximación proporcional, como en el caso de un depósito, ya que cada porción de agua que se trata pasa una única vez por el punto de tratamiento. En estas situaciones se utiliza un algorítmico matemático proporcional-integral (PI), que es capaz de realizar ajustes en línea.

La aproximación proporcional-integral se basa en el análisis continuo del efecto de cada una de las adiciones de producto químico. Por ello, en este caso la lectura del contenido de cloro se hace después de la inyección. De este modo, el equipo de control es capaz de analizar cuál ha sido el efecto en el nivel de cloro libre de la última adición de cloro y en función de ésta reajusta la cantidad que se ha de añadir en la próxima inyección de cloro. Para que un proceso PI tenga éxito es necesario que todos los otros parámetros que afectan a la lectura (pH, caudal de agua,...) permanezcan constantes puesto que en caso contrario, cambios en la lectura de cloro debidos a esos otros parámetros serían atribuidos erróneamente a los cambios en la cantidad dosificada.

En muchos casos de post-cloración en línea, la cantidad de agua que pasa por la tubería es variable puesto que depende del consumo instantáneo de agua. Por ejemplo, el consumo de agua durante la madrugada es muchísimo más bajo que a primera hora de la mañana. Si los cambios de caudal de agua son frecuentes se podría dar el caso de que en ningún momento se llegara a la consigna. Para evitar este tipo de problemática, ITC ha desarrollado unos equipos especiales de control **WTRpro PIQ** que además de las entradas habituales para pH y cloro incluyen también un punto de conexión de un caudalímetro. De esta forma es posible hacer una lectura continua del caudal instantáneo y corregir de forma inmediata de la cantidad de cloro dosificada.

Supongamos el caso de una instalación con un caudal de  $10\text{m}^3/\text{h}$ , donde la consigna de cloro libre es  $1\text{mg/l}$  y que ésta se obtiene cuando la bomba dosificadora está trabajando al 20% de su capacidad. En un momento determinado el caudal que circula por la instalación pasa de forma instantánea a  $20\text{m}^3/\text{h}$ . Si el equipo de control es un **WTRpro pH-Cl** no se detecta que hay un cambio de caudal y la bomba dosificadora continúa trabajando en las mismas condiciones y dado que el caudal circulante se ha duplicado, la cantidad de cloro presente pasa a ser  $0.5\text{mg/l}$ . A partir de este momento el controlador volvería a poner en marcha el proceso de aproximación a la consigna hasta que se llegara de nuevo a ésta. No obstante, si el equipo instalado hubiera sido un **WTRpro PIQ**, el cambio de caudal se habría detectado de forma inmediata y el controlador habría modificado la regulación de la bomba dosificadora de acuerdo a éste. Así, en el ejemplo anterior, la bomba habría pasado de forma automática al 40% de forma que la consigna se mantendría en  $1\text{mg/l}$  durante todo el tiempo.