

CAPÍTULO VIII - 13. OXIDACIÓN QUÍMICA

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. LOS OXIDANTES QUÍMICOS	1
2. PRINCIPIOS DE LA OXIDACIÓN	3
2.1. LIMITACIONES DEL USO DE POTENCIALES TERMODINÁMICOS	7
2.2. VARIABLES QUE AFECTAN A LA CINÉTICA DE LAS REACCIONES DE OXIDACIÓN	8
3. DESCRIPCIÓN DE LOS OXIDANTES UTILIZADOS EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS	10
3.1. CLORO	10
3.2. CLORAMINAS	13
3.3. OZONO	14
3.4. PERMANGANATO DE POTASIO	17
3.5. DIÓXIDO DE CLORO	18
3.6. OXÍGENO	19
4. EFECTO DE LA UTILIZACIÓN DE OXIDANTES EN LOS PROCESOS DE TRATAMIENTO	21
4.1. CONTROL DE HIERRO Y MANGANESO	21
4.2. CONTROL DEL DESARROLLO DE PELÍCULAS BIOLÓGICAS. EN PLANTAS POTABILIZADORAS	22
4.3. REMOCIÓN DE COLOR	22
4.4. REMOCIÓN DE SABORES Y OLORES	23
4.5. LA OXIDACIÓN COMO OPTIMIZADORA DE LA FLOCULACIÓN	24
4.6. OXIDACIÓN DE TRIHALOMETANOS Y PRECURSORES DE HALÓGENOS ORGÁNICOS TOTALES	24
4.7. OXIDACIÓN DE FENOLES Y COMPUESTOS ORGÁNICOS SINTÉTICOS	25

5. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	27
5.1. LA OXIDACIÓN DE AGUA EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS.....	28
5.1.1. <i>Descripción de la Tecnología</i>	28
5.1.2. <i>Aplicaciones</i>	29
5.1.3. <i>Limitaciones</i>	29
5.2. OTROS PROCESOS DE OXIDACIÓN.....	30
6. EFICIENCIA DE LOS OXIDANTES EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS.....	31
6.1. CLORO.....	31
6.2. CLORAMINAS.....	32
6.3. DIÓXIDO DE CLORO (ClO₂).....	33
6.4. OZONO.....	34
6.5. PERMANGANATO DE POTASIO.....	35
6.6. OXÍGENO.....	35
6.7. RADIACIÓN ULTRAVIOLETA (UV).....	36
7. BIBLIOGRAFÍA.....	37

LISTA DE ILUSTRACIONES

TABLAS

Tabla 1. Potenciales electródicos estándares de oxidantes químicos utilizados en el tratamiento de aguas (Glaze y otros, 1987)	4
Tabla 2. Potenciales electródicos estándar pertenecientes a las reacciones intervinientes en el tratamiento de aguas (Glaze y otros, 1987)	5
Tabla 3. Valores de la constante de ionización del ácido hipocloroso a diferentes temperaturas	11

FIGURAS

Figura 1. Localización de puntos a lo largo del proceso de tratamiento de agua en donde es habitual la oxidación	1
Figura 2. Distribución del ácido hipocloroso y del ion hipoclorito en agua a diferentes valores de pH	11
Figura 3. Curva generalizada, correspondiente a la cloración al “break-point”	14
Figura 4. Principales subproductos formados en la oxidación del fenol por parte del cloro, el ozono y dióxido de cloro	26
Figura 5. Esquema del tratamiento del agua por oxidación supercrítica (del inglés, Supercritical Water Oxidation – SCWO –)	29

1. INTRODUCCIÓN

La oxidación química es un método comúnmente utilizado en el tratamiento de aguas que permite, entre sus muchas aplicaciones, efectuar un control del desarrollo biológico en las instalaciones, remover olor, color, y sabor, reducir la concentración de contaminantes orgánicos específicos, precipitar metales, favorecer a la coagulación, favorecer la nitrificación del amoníaco (NH_3) así como también proveer un nivel extra de desinfección a los sistemas de distribución de agua.

A continuación se incluirán los fundamentos de la oxidación química, los tipos de oxidantes utilizados, su efecto, ventajas y desventajas de los mismos, así como también una visión somera de los procesos que se emplean para lograr una oxidación avanzada.

1.1. LOS OXIDANTES QUÍMICOS

Los oxidantes químicos desempeñan un papel importante en el tratamiento de aguas, y pueden ser incorporados en distintos momentos durante el proceso de tratamiento, dependiendo de los fines que se persigan.

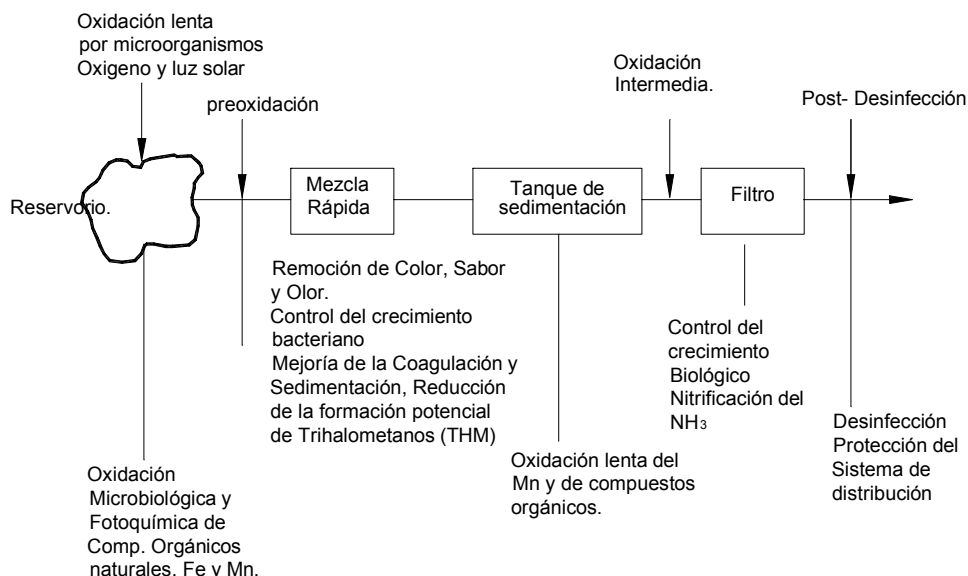


Figura 1. Localización de puntos a lo largo del proceso de tratamiento de agua en donde es habitual la oxidación

Como se observa en la **Figura 1**, la oxidación puede tener lugar a lo largo del proceso de tratamiento, en instancias diferentes denominadas: oxidación lenta u oxidación natural, preoxidación u oxidación previa, oxidación intermedia y post tratamiento u oxidación por desinfección.

La primera de ellas, se produce por la interacción de microorganismos existentes en un cuerpo de agua, o en un almacenamiento previo a una Planta de Potabilización, con el oxígeno presente en forma natural en el mismo y la luz solar. Este sería un proceso que determinaría la oxidación microbiológica y fotoquímica de compuestos orgánicos naturales, así como también del hierro y manganeso que puedan estar presentes.

En la preoxidación, los oxidantes químicos son incorporados al agua a la entrada de la planta de tratamiento. Esto se hace para controlar el crecimiento y desarrollo de algas y otras manifestaciones biológicas en cámaras, tanques y/o tuberías principales de la planta. Los oxidantes también se incorporan en la primera parte del tratamiento o primera etapa de desinfección con diversos propósitos como por ejemplo: remover color, controlar sabores y olores, reducir contaminantes orgánicos específicos, precipitar metales y favorecer a la coagulación.

En el caso de la oxidación intermedia, los oxidantes son incorporados en medio del tratamiento para mantener controlado el desarrollo biológico en filtros, y favorecer la nitrificación del NH_3 .

En la etapa final del tratamiento, de pos tratamiento o desinfección, como su nombre lo indica, los oxidantes son incorporados para proteger los sistemas de distribución y proveer un nivel extra de desinfección.

Tradicionalmente, el oxidante más utilizado en el tratamiento de aguas, ha sido el cloro. Otros oxidantes utilizados comúnmente, tales como el permanganato de potasio, dióxido de cloro, cloraminas, ozono y peróxido de hidrógeno, ya habían resultado útiles para aplicaciones especiales pero recién a partir de la década del '70 se perfilaron como una competencia importante para el cloro. La excepción se da en algunos países de Europa como Francia, en donde el Ozono registra una larga historia de aplicación.

En 1974, se descubrió que el cloro reaccionaba con ciertos compuestos orgánicos naturales del agua, dando origen a un grupo de compuestos, denominados trihalometanos (en la literatura inglesa, THM's), cuya característica principal es la de ser potencialmente carcinogénicos. Algunos de ellos son: cloroformo, bromodiclorometano, clorodibromo - metano y bromoformo. (Glaze y otros, 1984).

A partir de ese momento, la presencia de trihalometanos en el agua ha sido regulada por la normativa de varios países y la industria del tratamiento de aguas ha reexaminado los usos del cloro y ha reconsiderado a otros oxidantes y desinfectantes como alternativa.

Cada uno de estos oxidantes alternativos posee ventajas y desventajas con respecto al cloro. Algunos oxidantes como el peróxido de hidrógeno y las cloraminas no ejercen una acción tan enérgica como el cloro. Otros como el ozono (O_3) y el dióxido de cloro son caros y presentan otras propiedades, como por ejemplo la inestabilidad (O_3) o la formación de otros subproductos (dióxido de cloro) que pueden restringir su utilidad.

No obstante existe una tendencia a la sustitución del cloro por otros oxidantes alternativos. (Miller y otros, 1978), (Glaze y otros, 1984, 1987).

2. PRINCIPIOS DE LA OXIDACIÓN

Todo proceso de oxidación involucra un intercambio de electrones entre especies químicas, que determina el cambio del estado de oxidación (valencia) de las especies involucradas.

En realidad los procesos de oxidación, deben identificarse como procesos de óxido-reducción (redox), debido a que una de las especies pierde electrones es decir es oxidada, mientras que la otra gana electrones o es reducida.

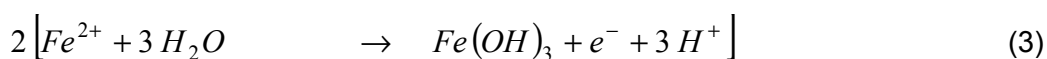
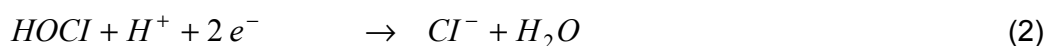
En el siguiente ejemplo se observa la reacción ocurrida al incorporar ácido hipocloroso a una solución acuosa que contiene iones ferrosos (Fe^{2+}):



Como se puede ver en (1), el hierro ha sido oxidado, aumentando su número de oxidación pasando de Fe^{2+} a Fe^{3+} , mientras que el cloro ha sido reducido, disminuyendo su número de oxidación pasando de Cl^{1+} a Cl^{-1} . Esto significa que cada átomo de hierro ha perdido un electrón mientras que cada átomo de cloro ha ganado dos electrones. Para lograr que se cumpla el principio de que el número de electrones perdidos sea igual al número de electrones ganados, dos átomos de hierro deben ser oxidados por cada molécula de ácido hipocloroso reducido.

Hemiecuaiones de oxidación y reducción

Toda ecuación redox puede descomponerse en una hemiecuaición de reducción (2) y una hemiecuaición de oxidación (3). En el ejemplo anterior (1) éstas serían:



En cada una de estas reacciones el número de electrones perdidos o ganados es igual al cambio del estado de oxidación (valencia) de las especies oxidadas o reducidas. Además, para que las ecuaciones estén adecuadamente balanceadas, tanto el número de átomos de cada elemento como su carga neta debe ser la misma a ambos lados de la ecuación. En estas condiciones se puede decir, que el sistema se encuentra en equilibrio.

Un sistema en equilibrio puede describirse como aquél en el que todas las fuerzas están exactamente balanceadas. Ahora bien, cuando ocurre un cambio real en un sistema que no está en equilibrio, ese cambio depende tanto de la resistencia que se opone al cambio como de la fuerza impulsora del mismo. En muchos sistemas los cambios son muy lentos y por lo tanto no se pueden medir, a pesar de estar sometidos a la influencia de grandes potenciales, porque la resistencia a que el cambio tenga lugar, es muy grande.

Existen diversas clases de fuerzas impulsoras, por ejemplo las fuerzas mecánicas ocasionan la transferencia de energía como trabajo; las diferencias de temperatura causan un flujo de calor; y los potenciales químicos propician que las sustancias reaccionen químicamente o que cambien de fase.

Potenciales Normales o Estándar de Electrodos

Para producir un cambio en el estado de oxidación se requiere un agente oxidante y/o reductor lo suficientemente poderoso. El poder oxidante o reductor de una sustancia se mide por el Potencial Normal.

Por convención, los Potenciales Normales de las sustancias se encuentran tabulados (Tabla 1 y Tabla 2). Como podemos observar en las tablas, estos potenciales se expresan como reacciones de reducción, ocurridas en condiciones estándar, ya que en estas condiciones, las propiedades termodinámicas de las sustancias son coincidentes. De modo que en tales circunstancias, al referirnos a los potenciales electródicos, lo haremos como E° .

Oxidantes	Hemirreacciones de reducción	E° , V
Cloro	$\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
Ácido Hidrocloroso	$\text{HOCl} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,49
Hidrocloreto	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,90
Cloraminas (Medio Básico)		
Monocloroaminas	$\text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{NH}_3 + \text{OH}^-$	0,75
Dicloroaminas	$\text{NH}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{NH}_3 + 2\text{OH}^-$	0,79
Cloraminas (Medio Ácido)		
Monocloroaminas	$\text{NH}_3\text{Cl}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{NH}_4^+$	1,40
Dicloroaminas	$\text{NHCl}_2 + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{NH}_4^+$	1,34
Ozono		
Ozono M. Ácido	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
Ozono M. Básico	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1,24
Peróxido de Hidrógeno		
Ácido	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,78
Básico	$\text{HO}_2^- + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{OH}^-$	0,85
Dióxido de Cloro	$\text{ClO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$	1,71
Permanganato		
Ácido	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,68
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,49
Básico	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,58
Oxígeno		
Ácido	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
Básico	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	0,40

Tabla 1. Potenciales electródicos estándares de oxidantes químicos utilizados en el tratamiento de aguas (Glaze y otros, 1987)

Hemirreacciones de reducción	E°, V
$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,21
$\text{ClO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$	1,15
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}^- + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,01
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{ClO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$	0,76
$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,35
$\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	0,14
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,01
$\text{NO}_2^- + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$	-0,01
$\frac{1}{4} \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{24}(\text{glucosa}) + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$	-0,20

Tabla 2. Potenciales electródicos estándar pertenecientes a las reacciones intervinientes en el tratamiento de aguas (Glaze y otros, 1987)

Los valores de E° para las hemirreacciones pueden sumarse para calcular el potencial electródico de una reacción de oxido-reducción.

$$\Delta E = E_{\text{oxid.}} + E_{\text{reduc.}}$$

En condiciones estándar:

$$E^{\circ}_{\text{oxid.}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{++} / \text{Fe}^{+++}} ; E^{\circ}_{\text{red.}} = E^{\circ}_{\text{Cl}^+ / \text{Cl}^-}$$

Esta "fuerza", E, de los agentes oxidantes, llamada fuerza electromotriz (f.e.m.), resulta del aporte de los potenciales de los electrodos que forman una pila. Estos potenciales relativos no se pueden determinar por separado.

El valor de la f.e.m. permite conocer los valores de E_{oxid.} + E_{reduc.} relativos a las reacciones de oxidación y de reducción que ocurren en los electrodos.

Para poder establecer una serie de potenciales relativos de reducción, hay que comparar la tendencia relativa de los reductores o de los oxidantes para ceder o captar electrones. Para ello es que se elige un electrodo de referencia, el electrodo de hidrógeno, que se puede oponer a todos los otros y al cual se le asigna arbitrariamente el potencial 0 (cero) volt.

Tomando en cuenta algunos fundamentos de la termodinámica, se destaca el concepto de la energía libre de Gibbs, simbolizado por ΔG, el que se refiere al cambio global de energía de un sistema. Este cambio global considera tanto la variación del contenido de calor del sistema (ΔH), como la variación de entropía o "desorden molecular" del mismo (ΔS). Relacionando estos conceptos se puede expresar que:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

es decir que la variación de energía libre de un sistema es igual al cambio de calor del sistema menos la variación de entropía multiplicado por la temperatura absoluta T.

Las ecuaciones fundamentales del equilibrio de una reacción química requieren datos de la energía libre estándar de Gibbs, para su aplicación.

Estas ecuaciones básicas proporcionan la relación entre el cambio en la energía de reacción estándar de Gibbs y la constante de equilibrio (K); la cual puede expresarse mediante:

$$\Delta G^{\circ} = -n F E^{\circ} = -RT \ln K \quad (4)$$

Donde: $\Delta G^{\circ} =$:

n Número de e^{-} intercambiados

F Constante de Faraday [96.500 Coulombs mol^{-1} o 23 Kcal/V(e^{-})mol]

E° Potencial electroquímico estándar (V)

R Constante universal de los gases ($1,98 \times 10^{-3}$ Kcal $^{\circ}\text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

T Temperatura absoluta ($^{\circ}\text{K}$)

K Constante de Equilibrio de la reacción.

Cuanto mayor es el valor positivo del potencial para una reacción química, mayor es el valor negativo de la variación de energía libre y mayor será la constante de equilibrio de la constante de reacción.

De manera que, a partir de los valores de potenciales electroquímicos (E°) de las hemirreacciones, se puede calcular el valor del potencial de la Ec. (1).

Para la Ec. (2), el $^{\circ}E$ correspondiente en la **Tabla 1** es de 1,49 V.

Para la Ec. (3) el valor de $^{\circ}E$ obtenido, pero invertido de signo (**Tabla 2**) es $-1,01$ V.

El potencial neto de la Ec. (1) es la suma de estos dos valores:

$$\Delta E = E_{\text{oxid.}} + E_{\text{reduc.}} = 1,49 + (-1,01) = 0,48 \text{ V}$$

Debido a que el potencial es positivo la variación de energía libre será negativa, y reemplazando en la Ec. (4):

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} = -(2 e^{-})[23 \text{ kcal} / \text{mol.V}(e^{-})] (0,48\text{V}) = - 22 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

La constante de equilibrio se calcula como:

$$\ln K = \frac{\Delta G^{\circ}}{-RT} = \frac{+ 22 \text{ Kcal mol}^{-1}}{(1,98 \cdot 10^{-3} \text{ kcal} / ^{\circ}\text{K} \cdot \text{mol})(298 ^{\circ}\text{K})} = \ln 37,286$$

$$K = 1,6 \cdot 10^{16}$$

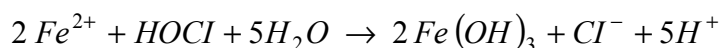
En este caso la reacción se desplazará hacia la derecha.

En condiciones diferentes a las estándar, el potencial de la reacción se puede calcular a través de la Ecuación de Peters-Nerst que expresa:

$$E = E^{\circ} - \frac{2,303 RT}{nF} \log \frac{\pi(\text{productos})^n}{\pi(\text{reactivos})^n} \quad (5)$$

El término de la derecha al logaritmo hace referencia al producto de las concentraciones de los productos y reactivos de la reacción elevados a la potencia correspondiente, indicada por el valor de sus coeficientes en la ecuación balanceada.

Entonces, para la Ec. (1):



Aplicando (5):

En el numerador (término de la derecha en la reacción) n vale 5 para H^+ y 1 para Cl^- y en el denominador (término de la izquierda en la reacción) n vale 2 para Fe^{2+} y 1 para HOCl :

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0591}{2} \log \frac{(H^+)^5 (Cl^-)^1}{(Fe^{2+})^2 (HClO)} \quad (6)$$

Reemplazando con valores supuestos, para una concentración de

$$[H^+] = 10^{-6} M ; \quad [HClO] = 10^{-4} M ; \quad [Fe^{2+}] = 10^{-5} M \quad y \quad [Cl^-] = 10^{-3} M$$

se obtiene que el valor del segundo término es de 0,56 V. De modo que el potencial de la reacción en condiciones reales es de 1,04 V.

En otras palabras: en condiciones reales la reacción tiene una tendencia a desplazarse hacia la derecha aún mayor que en condiciones estándar, ya que $1,04 V > 0,48 V$.

2.1. LIMITACIONES DEL USO DE POTENCIALES TERMODINÁMICOS

Pueden utilizarse la **Tabla 1** y **Tabla 2**, presentadas anteriormente, para determinar la fuerza de los oxidantes. Sin embargo, en algunos casos si bien los valores teóricos indican que la reacción puede darse, en la práctica esto no ocurre, debido tal vez a los valores de energía libre.

Para poder entender este último concepto, se recuerda que para un proceso químico reversible y en equilibrio $\Delta G^{\circ} = 0$. En tanto que para un proceso irreversible y espontáneo

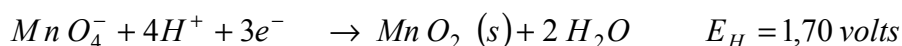
$\Delta G^\circ < 0$ y finalmente si $\Delta G^\circ > 0$ el proceso no es espontáneo, pero su camino inverso si lo es.

Otro factor importante que determina si una reacción puede ocurrir es la cinética química. Termodinámicamente, la mayoría de los oxidantes usados para el tratamiento de agua y agua residual son teóricamente capaces de oxidar cualquier compuesto orgánico soluble encontrado en solución acuosa. Sin embargo las velocidades de reacción podrían ser extremadamente lentas. Además, el alcance de la reacción y el potencial de oxidación dependerán del pH del medio y de la concentración de los reactantes.

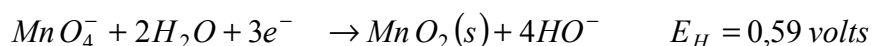
Los potenciales estándar, se expresan como una reacción de reducción en condiciones normales, es decir a una temperatura de 25 C°, una presión de 1 atm. y para una concentración de 1 Mol de todos los constituyentes. Estos valores podrían ser utilizados para comparar. Cuanto mayor es el potencial estándar mayor es la fuerza de oxidación.

Considerando al permanganato como un ejemplo se tiene:

En condiciones ácidas:



En condiciones básicas:



Esto demuestra las diferencias en los potenciales estándar de oxidación como una función del pH, por ejemplo, E_H en condiciones ácidas es aproximadamente el triple de E_H en medio básico para el permanganato.

Aunque los potenciales estándar eléctricos sean útiles para determinar la fuerza o poder de un oxidante, este valor no indica necesariamente el comportamiento de un oxidante en el tratamiento del agua. De hecho, las propiedades cinéticas, tales como las velocidades de reacción son mucho más importantes y tienen poca o ninguna relación con las propiedades termodinámicas.

Además, los derivados de los oxidantes son una función de los mecanismos de reacción y las condiciones del medio más que de las propiedades termodinámicas.

2.2. VARIABLES QUE AFECTAN A LA CINÉTICA DE LAS REACCIONES DE OXIDACIÓN

La velocidad de las reacciones de oxidación es tal vez la consideración más relevante para la aplicación de este proceso al tratamiento de agua. La cinética de las reacciones de oxidación depende de una serie de variables, algunas de las más importantes son:

Temperatura:

La mayoría de las reacciones ocurren más rápidamente a temperaturas elevadas (Froment y Bishoff, 1979). Las reacciones de oxidación altamente exotérmicas, en

soluciones concentradas, pueden llevar a un efecto autotérmico y así a velocidades de reacción peligrosamente rápidas (Hoffman y Moser, 1985).

Concentración:

Cuanto mayor es la concentración del oxidante más rápidamente ocurre la oxidación.

Catalizador:

La presencia de catalizadores incrementa la velocidad de oxidación. Estos catalizadores incluyen típicamente a metales en una variedad de formas así como también a ciertos espectros de luz, por ejemplo, fotocatalizadores.

pH:

La mayoría de las reacciones de oxidación son muy complejas, involucrando la transferencia de varios electrones y el consumo de protones (H^+) u oxidrilos (OH^-). En general las velocidades de reacción tendrán un pH o rango de pH óptimo.

Subproductos o derivados de la reacción:

Debido a los complejos mecanismos de reacción involucrados en las reacciones de oxidación, se forma una amplia variedad de compuestos orgánicos intermedios y subproductos finales. Estos compuestos intermedios son interactivos y pueden tener un efecto autocatalizador o autoretardante en la velocidad de reacción.

Impurezas del sistema:

Existe una amplia variedad de especies químicas que puede interactuar con los mecanismos complejos de las reacciones de oxidación. Estas especies químicas podrían tener un efecto catalizador o retardante, y/o alterar el pH óptimo de la reacción. Algunos ejemplos de impurezas típicas son los metales solubles, complejos de formación o especies particulares.

A causa de la gran variedad de matrices químicas que pueden existir en el agua a tratar, es difícil aplicar los resultados de un caso particular a otro. Por lo tanto, es necesaria una cierta cantidad de pruebas de laboratorio antes de desarrollar cualquier relación cinética para un tratamiento de agua específico. Las condiciones de oxidación típicas dependen por un lado del oxidante utilizado y por otro lado de los compuestos a oxidar.

3. DESCRIPCIÓN DE LOS OXIDANTES UTILIZADOS EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS

Tal como se ha indicado, existe una amplia variedad de oxidantes utilizados en el tratamiento de aguas, entre ellos: el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), ozono (O_3), permanganato de potasio ($KMnO_4$), dióxido de cloro (ClO_2), el cloro (Cl_2) y otros compuestos como el hipoclorito de sodio ($NaOCl$).

3.1. CLORO

El cloro es el oxidante mayormente utilizado en el tratamiento de aguas. Se presenta en estado líquido y gaseoso en tanques de metal presurizados, como solución acuosa concentrada de hipoclorito de sodio, o en forma sólida, como hipoclorito de calcio.

Tanto el hipoclorito de sodio como el de calcio se emplean fundamentalmente en plantas de tratamiento pequeñas y para piletas de natación.

Una vez que el clorógeno ha sido agregado al agua, la química, es esencialmente la misma.

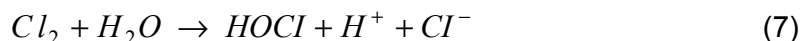
A continuación se presenta una breve reseña de la química de las reacciones del cloro en el agua, tema que se tratará en extenso en el Capítulo X – Desinfección, de las presentes Fundamentaciones.

Química de las reacciones del cloro en el agua

Cuando el cloro, en forma de gas Cl_2 se añade al agua, tienen lugar dos reacciones:

- Hidrólisis
- Ionización.

La hidrólisis puede definirse como:



La constante de equilibrio para esta reacción es:

$$K = \frac{(HOCl)(H^+)(Cl^-)}{(Cl_2)} = 4,5 \cdot 10^{-4} \quad (a 25^\circ C) \quad (8)$$

La gran magnitud de este coeficiente, indica que se pueden disolver grandes cantidades de cloro en el agua.

La ionización puede definirse como:



La constante de equilibrio de esta reacción o constante de ionización es:

$$K_i = \frac{(H^+)(OCl^-)}{(HOCl)} = 2,7 \cdot 10^{-8} (a 25^\circ C) \quad (10)$$

La variación del valor de K_i con la temperatura, se indica en la **Tabla 3**.

Temperatura en ($^\circ C$)	0	5	10	15	20	25
$K_i \times 10^8$ moles/litro	1,5	1,7	2,0	2,2	2,5	2,7

Tabla 3. Valores de la constante de ionización del ácido hipocloroso a diferentes temperaturas

La cantidad de HOCl y OCl^- que se halla presente en el agua se llama cloro libre disponible y es una función del pH según se ve en la **Figura 2**. La distribución relativa de estas dos formas, es muy importante, ya que la eficiencia en el efecto de desinfección del HOCl es cerca de 40 a 80 veces la del OCl^- . La distribución porcentual del HOCl, a distintas temperaturas, puede calcularse utilizando la ecuación 11 y los datos de la **Tabla 3**.

$$\frac{(HOCl)}{(HOCl) + (OCl^-)} = \frac{1}{1 + (OCl^-)/(HOCl)} = \frac{1}{1 + K_i / (H^+)} \quad (11)$$

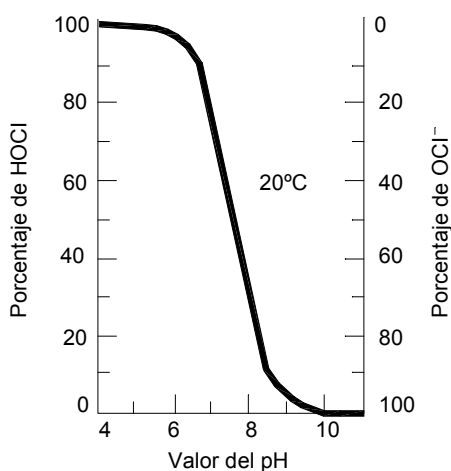


Figura 2. Distribución del ácido hipocloroso y del ion hipoclorito en agua a diferentes valores de pH

Del mismo modo, puede añadirse cloro libre al agua en la forma de sales de hipoclorito. Para este fin se suele utilizar el hipoclorito de calcio $\text{Ca}(\text{OCl})_2$. Estos iones de hipoclorito son entonces sometidos a la reacción de ionización representada en la ecuación 9.

El cloro gaseoso es uno de los oxidantes químicos más versátiles y efectivos. Dentro de sus diversos usos, se pueden mencionar: oxidación de Mn, remoción de color, control de sabores y olores y optimización de la floculación.

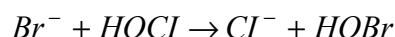
Lamentablemente, la utilización del cloro, genera también, subproductos que son potencialmente mutagénicos y carcinogénicos. Como resultado de numerosos estudios en el tema, se ha podido establecer que la cloración genera subproductos por la reacción del cloro con compuestos orgánicos presentes naturalmente en las aguas. Probablemente, una variedad considerable de compuestos precursores de dichos subproductos, o metabolitos de algas y bacterias se desarrollan en las mismas instalaciones de provisión de agua, como por ejemplo ácidos húmicos y fúlvicos, clorofila, y otros componentes.

Los principales subproductos de la cloración, que resultan de interés para la salud, son compuestos de bajo peso molecular y halogenados, incluyendo al cloroformo y otros trihalometanos, ácidos di- y tricloroacético, cloropicrin y acetoneitrilos halogenados. Un gran número de otros compuestos se forman en pequeñas cantidades, incluyendo cetonas halogenadas y varios compuestos alifáticos halogenados. (Morris, 1975).

El grupo correspondiente al parámetro denominado Halógenos Orgánicos Totales, conocido en la literatura inglesa como TOX, ha sido utilizado para medir el nivel de relación entre los compuestos halogenados y los subproductos.

Los niveles de TOX en la cloración del agua, dependen del nivel de carbono orgánico total (COT) en el agua natural, pero ocurren variaciones importantes dependiendo de la fuente de agua y del pH al cual se aplica el cloro.

Los compuestos bromo-sustituídos se forman durante los procesos de cloración y como resultado de la oxidación del bromuro por el cloro obtenemos:

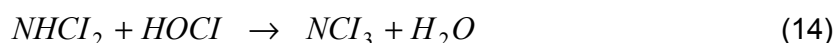
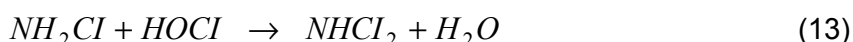
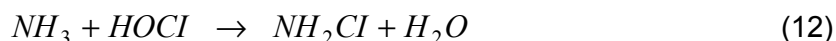


El ácido hipobromoso compite con HOCl en la reacción, dando lugar a subproductos de bajo peso molecular. Si los niveles naturales de bromuro son elevados, como en el caso de aguas con alta salinidad, los niveles de subproductos bromosustituídos producidos por la cloración podrían exceder los niveles de compuestos clorados.

A pesar de estos subproductos, el cloro se sigue utilizando como oxidante y desinfectante, debido a que su demanda química es baja, especialmente en aguas bien tratadas y en aguas subterráneas de buena calidad.

3.2. CLORAMINAS

El cloro libre en solución reacciona con el amoníaco del agua para formar cloraminas. Las cloraminas sirven igualmente como desinfectantes aunque reaccionen de una manera sumamente lenta. Las reacciones que tienen importancia son:

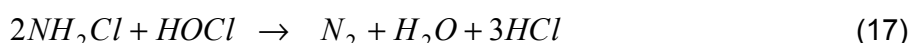
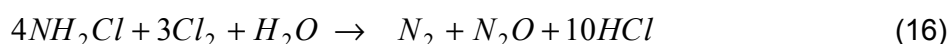
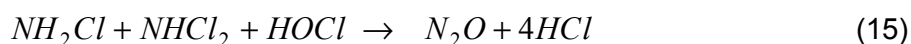


En estas ecuaciones se indica cómo la monoclорamina (NH_2Cl), la dicloramina ($NHCl_2$) y el tricloruro de nitrógeno (NCl_3) se forman en reacciones sucesivas de sustitución. Las dos formas que predominan, en la mayoría de los casos, son la NH_2Cl y $NHCl_2$ a las que se llama comúnmente cloro combinado disponible.

Cloración al «break-point»

La reacción del cloro libre con el amoníaco, sumado a su característica de agente oxidante fuerte, dificulta el mantenimiento de una cantidad residual de cloro (combinado o libre) para la desinfección de las aguas residuales. Los fenómenos que resultan de añadir cloro a un agua que contenga amoníaco se representan en la **Figura 3**.

Cuando se añade cloro, las sustancias fácilmente oxidables tales como Fe^{++} , Mn^{++} , H_2S , y la materia orgánica reaccionan con el cloro reduciendo la mayor parte de él a ion cloruro (punto A, **Figura 3**). Tras satisfacer esta demanda inmediata, el cloro continúa reaccionando con el amoníaco para formar cloraminas entre los puntos A y B. En el caso de relaciones molares de cloro a amoníaco menores que 1, se forman monoclорamina y dicloramina. La distribución de estas dos formas viene dictada por sus velocidades de formación, que son dependientes del pH y de la temperatura. Entre el punto B y el *break-point* algunas de las cloraminas se convierten en tricloruro de nitrógeno (véase la ecuación 14), mientras que las cloraminas restantes se oxidan a óxido nitroso y nitrógeno reduciéndose el cloro a ion cloruro. Con la adición continuada del cloro, casi todas las cloraminas se oxidan en el *break-point*. Las posibles reacciones responsables de la aparición de los gases antes mencionados y de la desaparición de las cloraminas son las siguientes (véase también la ecuación 14):



La adición de cloro más allá del *break-point* da como resultado un aumento directamente proporcional del cloro libre disponible (hipoclorito sin reaccionar). La razón principal para

añadir cloro suficiente hasta obtener cloro residual libre, es que la desinfección se pueda lograr con total seguridad. A veces, debido a la formación del tricloruro de nitrógeno y, sus compuestos afines, se han presentado problemas graves de olor durante las operaciones de cloración al *break-point*. En la práctica, el ácido clorhídrico formado durante la cloración reacciona con la alcalinidad del agua residual y, en casi todas las circunstancias, la disminución del pH es pequeña.

La presencia de compuestos adicionales que reaccionen con el cloro puede alterar mucho la forma de esta curva. La cantidad de cloro que debe añadirse para alcanzar un nivel deseado de cloro residual se llama demanda de cloro.

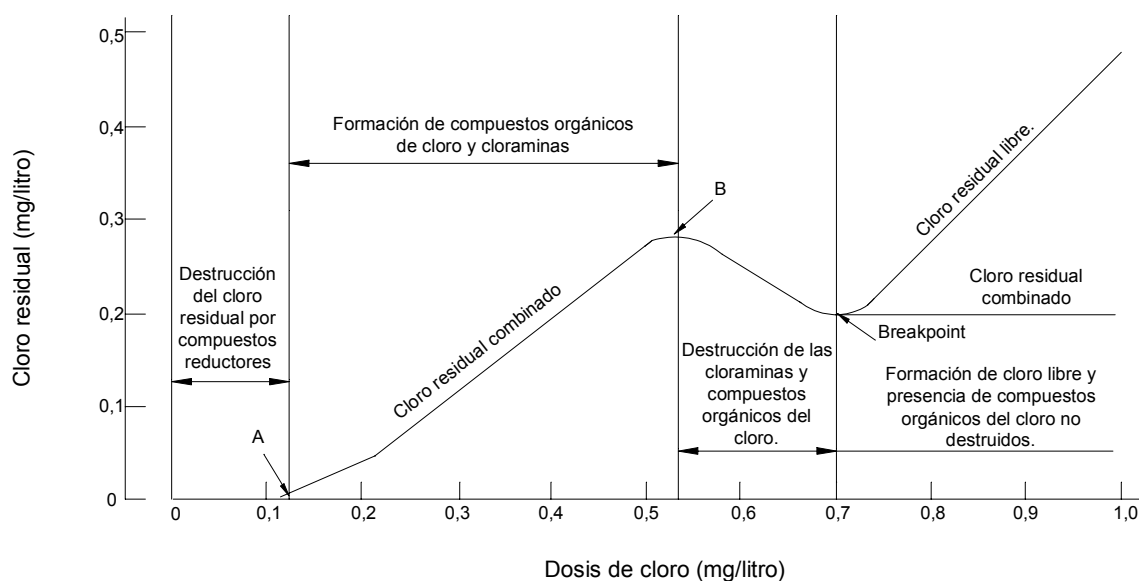


Figura 3. Curva generalizada, correspondiente a la cloración al “break-point”

3.3. OZONO

El ozono es un gas inestable que debe ser generado inmediatamente antes de ser utilizado. Las ecuaciones químicas correspondientes a la formación de ozono (O_3) pueden expresarse de la siguiente manera:



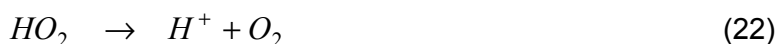
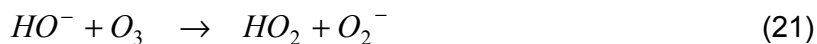
La energía necesaria para poder disociar al oxígeno (Ec.19) es suministrada por un campo de corriente alterna con un potencial eléctrico en el rango de 8000 a 20000 V, dependiendo del aparato utilizado. En estas condiciones se genera plasma, el cual se denomina “corona de descarga” o “descarga de plasma frío”.

La proporción de ozono formada depende de distintos factores como por ejemplo: el voltaje y la frecuencia de la corriente eléctrica, el diseño del ozonizador y el tipo de gas utilizado.

El ozono presenta limitaciones que disminuyen su efectividad como oxidante para el tratamiento de agua, siendo una de ellas, la reactividad. Este oxidante es tan reactivo e inestable que se descompone rápidamente en la mayoría de las aguas naturales. Este fenómeno puede producirse por la reacción con diferentes compuestos orgánicos, como por ejemplo los ácidos húmicos o bien por procesos de descomposición espontánea.

La descomposición del ozono es un proceso complejo de reacciones en cadena. Este proceso puede iniciarse debido a la presencia de diferentes tipos de especies químicas presentes en el agua, tales como oxidrilos (a valores de pH elevado), compuestos orgánicos naturales, y hierro ferroso.

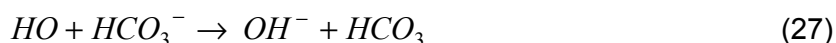
Mediante las siguientes reacciones 21 a 26 se puede ilustrar lo que ocurre cuando un oxidrilo inicia la reacción.



Estas reacciones constituyen un mecanismo en cadena debido a que el HO_2 obtenida como producto en la Ec. 26, podría dar inicio a una nueva cadena, dando lugar a que este proceso continúe (en 22, 23, etc. ...).

En aguas puras, las reacciones en cadena podrían ser muy largas, por ejemplo, cientos de moléculas de ozono podrían ser descompuestas por una sola reacción inicial. Sin embargo, en aguas que normalmente se tratan, no puras, el tiempo de permanencia del ozono depende de diferentes variables como pH, temperatura y también de los niveles de carbono orgánico total (COT) y bicarbonatos.

Los bicarbonatos incrementan el tiempo de permanencia del ozono, debido a que detienen el mecanismo de reacción en cadena, como su puede observar en la siguiente reacción:



El radical bicarbonato HCO_3 es un intermediario relativamente inactivo, que no continúa la propagación de la cadena. Es por esta razón que sería posible conservar con ozono residual aguas alcalinas con una concentración elevada de bicarbonatos, y con poco

contenido de otros contaminantes por períodos de tiempo más prolongados que en el caso de aguas que presenten una alcalinidad baja y un alto contenido de COT.

Existen estudios publicados en forma reciente, en los que se describen los efectos que posee la descomposición del ozono sobre la velocidad de oxidación de los procesos en donde éste interviene. (Staehelin y Hoigne, 1985).

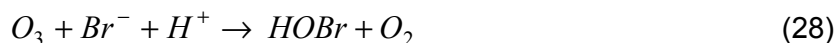
El radical oxidrilo formado en la descomposición del ozono (Ec. 25) es uno de los agentes químicos conocidos más poderoso; capaz de reaccionar con casi cualquier compuesto orgánico. Es por este motivo, que la velocidad de oxidación de un compuesto orgánico, como por ejemplo, el benceno, puede aumentar substancialmente, cuando el pH del agua a tratar se encuentra por encima de 8 debido a una mayor cantidad de formación de oxidrilos que continúa según se indica de la Ec. 21 a 26. No obstante, en un agua con alcalinidad elevada la velocidad de oxidación puede disminuir a medida que el pH aumenta, debido a la formación de iones carbonatos, los cuales son más efectivos para capturar radicales OH que los iones de bicarbonato.

Los compuestos disueltos en el agua a tratar, pueden reaccionar con el ozono en diferentes proporciones dependiendo de las especies presentes. Por ejemplo, los aniones de fenolatos reaccionan mucho más rápido que el fenol. De esta manera, la velocidad de ozonización puede aumentar o disminuir con un cambio de pH, dependiendo de cual sea el compuesto específico a ser oxidado y de una matriz de contaminantes presentes.

La ozonización también genera subproductos al ser utilizada para el tratamiento de aguas, particularmente con aguas superficiales, que contienen una serie de compuestos orgánicos naturales. Estos subproductos son generalmente compuestos polares, incluyendo aldehídos, ácidos alifáticos y aromáticos carboxílicos y otros compuestos polares como quinonas y peróxidos. No se ha demostrado, que alguno de estos compuestos posea efectos adversos para la salud. Comparado al cloro y al dióxido de cloro, el ozono parece aportar cantidades menores de subproductos mutagénicos, pudiendo incluso, en ciertas condiciones, disminuir la mutagenicidad del agua.

Los subproductos o derivados del ozono son generalmente más biodegradables que sus precursores. Por lo tanto, el agua que ha sido ozonizada puede mostrar un desarrollo bacteriano activo si no se desinfecta bien. (Hass y otros).

El ozono también forma bromoformo (CHBr_3) y otros derivados bromo-sustituídos por la reacción con bromuros de aguas naturales para formar ácido hipobromoso (HOBr), el cual puede reaccionar con los compuestos orgánicos naturales y dar lugar a las siguientes reacciones:



Algunos estudios han mostrado que el aporte de bromoformo no es importante si el nivel de bromuro es elevado, por ejemplo, en el caso de ciertas aguas subterráneas (Cooper y otros, 1985) y también en aguas marinas ozonizadas para el control de obstrucciones en torres de refrigeración causadas por microorganismos. (Glaze y otros, 1984).

La utilización de ozono en forma combinada con otras técnicas de tratamiento y/o pretratamiento de aguas ha mostrado buenos resultados, tanto por la remoción de

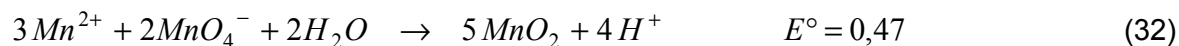
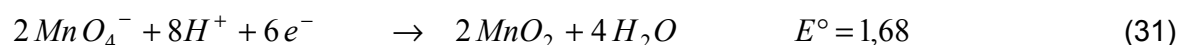
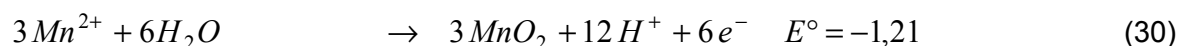
contaminantes como por los efectos que presenta sobre las instalaciones. En un trabajo presentado durante el Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental en Noviembre de 1998, Lima, Perú, se informó que la preozonización aplicada al tratamiento de agua mejoró la eficiencia de un filtro lento de arena en la remoción de color hasta en un 27% mientras que la remoción de turbiedad mejoró en un 20% (Flores y otros, 1998).

3.4. PERMANGANATO DE POTASIO

El permanganato de potasio se ha utilizado como un oxidante para el tratamiento de aguas desde hace mucho tiempo. Puede ser incorporado al agua en forma sólida o en solución preparada en el momento. El punto más común de aplicación es al comienzo del tratamiento, en el ingreso a la planta.

Recordando los potenciales termodinámicos citados en la **Tabla 1** y **Tabla 2**, el permanganato sería capaz de oxidar, prácticamente, cualquier compuesto orgánico y muchos de los contaminantes inorgánicos de interés, tales como el hierro, Mn^{++} .

La expresión de la oxidación del Mn^{++} está dada por la suma de las siguientes ecuaciones:



La reacción neta, tiene un valor de E° positivo, que en este caso, está acompañado por una velocidad de reacción favorable. El dióxido de manganeso (MnO_2) es insoluble a valores de pH neutros y alcalinos y puede ser retirado por filtración.

El MnO_2 asimismo, remueve los iones Mn^{2+} por adsorción mientras que el permanganato mejora la remoción de carbono orgánico total (COT), posiblemente por la adsorción de compuestos orgánicos sobre flóculos de dióxido de manganeso (Carlson y otros, 1986).

El permanganato se ha aplicado para la oxidación de cianuros y fenoles, el control de olores y sabores y también para la remoción de color. Generalmente no es capaz de remover sabores y olores en compuestos difíciles de oxidar así como tampoco puede oxidar completamente a compuestos que generen trihalometanos (THM).

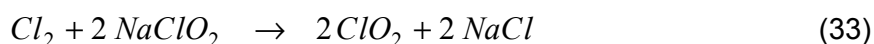
La oxidación con permanganato provoca precipitaciones difíciles de manejar debido a que, algunas veces, se forman bloques de lodo en los filtros. Por otra parte, el permanganato debe utilizarse cuidadosamente ya que un uso inadecuado podría dar lugar a que el agua se coloreara de rosado.

El uso del Permanganato de Potasio en el tratamiento de aguas ha sido estudiado por numerosos autores, como auxiliar de la coagulación-floculación (Ma y Li, 1993), oxidante de precursores de trihalometanos (Blank, 1979) y en la remoción de hierro y manganeso (Sampaio, 1995).

Es común la combinación del KMnO_4 con el carbón activado en el tratamiento de aguas, para la remoción de olores, sabores y otros compuestos orgánicos naturales y sintéticos (Gifford y otros, 1989), (Najm, 1991), (Najm y otros, 1993), (Randke y Snoeyink, 1983), (Adham, 1991). El carbón activado, puede estar tanto en la forma granular (CAG) como en polvo (CAP). Existen referencias bibliográficas en las que se han analizado las ventajas de utilizar el carbón activado en polvo en el tratamiento de aguas. (Tarcísio R. y Bresaola, 1998).

3.5. DIÓXIDO DE CLORO

El dióxido de cloro es un oxidante poderoso que se debe preparar en el lugar de su aplicación, según la siguiente reacción:

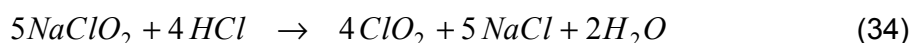


Por motivos económicos, se prefiere que la reacción entre el cloruro de sodio y el cloro se produzca a pH bajo, ya que estas condiciones mejoran la cinética de la reacción.

El ClO_2 a ser utilizado en el tratamiento de agua puede generarse de dos formas distintas. Por un lado, a partir de la incorporación de cloro a una solución de ácido hipocloroso y cloruro de sodio, o bien inyectado como gas en condiciones de vacío a la corriente de la solución de cloruro.

El primer método, apto para soluciones con una cantidad importante de cloro, puede dar origen a la formación de subproductos clorados.

Por otro lado, el dióxido de cloro puede prepararse por acidificación de una solución de cloruro, lo que causa un desequilibrio en la reacción:



Se prefiere aplicar este último método (34) en aquellos casos en que el uso del cloro no es conveniente, pero en procesos de gran escala se recomienda el primero (33).

El dióxido de cloro es un gas explosivo, pero en agua en ausencia de luz y elevadas temperaturas es estable.

En la reacción, el Cl^{+4} pasa a las formas Cl^{+3} y Cl^{+5} , clorito y clorato, ambas presentes en la reacción:



Dado que tanto los cloritos como los cloratos son fuertes agentes oxidantes (**Tabla 2**) y generan subproductos complejos que poseen efectos adversos para la salud (Condie, 1986), en presencia de dióxido de cloro residual deben mantenerse condiciones alcalinas.

El cloro se produce también por la reacción del dióxido de cloro con algunos compuestos orgánicos naturales o sintéticos; por lo tanto, el nivel de dióxido de cloro utilizado para el tratamiento de agua de bebida, debe controlarse cuidadosamente.

En la actualidad, la Agencia Ambiental de EE.UU. (USEPA) recomienda que el nivel residual total para los tres oxidantes (cloritos, cloratos y dióxido de cloro) no supere a 1,0 mg/l. Efectivamente este límite de uso del dióxido de cloro está dado para situaciones en que la demanda de agua de abastecimiento es baja.

El dióxido de cloro es capaz de oxidar al hierro y al manganeso, remover color y disminuir la formación potencial de trihalometanos. También oxida muchos compuestos orgánicos y sulfurosos causantes de sabores y olores. En el tratamiento con dióxido de cloro, no se forman trihalometanos, y en general, si los hubiere, reduce su concentración (Stevens, 1982).

3.6. OXÍGENO

Debido a sus conocidos efectos oxidantes, el oxígeno puede ser utilizado a lo largo del proceso de tratamiento, tanto en una etapa inicial como en etapas intermedias o finales. La adición del mismo podrá efectuarse en forma de aire (aeración) o bien mediante la utilización de oxígeno puro (O_2); siendo esta última la más problemática por los efectos que puede provocar en las instalaciones.

La aeración (ver Capítulo VIII - Tratamientos Especiales, Numeral 10 "Aeración y Desorción" de la presente Fundamentación) constituye un método de tratamiento mediante el cual se busca un contacto íntimo del agua con el aire a fin de conseguir:

- 1). Aumentar el contenido de oxígeno.
- 2). Remover y/o disminuir el sulfuro de hidrógeno, metano u otros compuestos orgánicos volátiles, responsables de la generación del sabor y el olor.
- 3). Reducir el contenido de dióxido de carbono.

Al lograr los objetivos indicados como (1) y (2) más arriba, se mejora la calidad del agua producida. Sin embargo, la reducción del contenido de dióxido de carbono (3) no siempre es favorable, puede producir un cambio en el equilibrio carbonato-bicarbonato del agua de tal modo que se pueden formar depósitos de carbonato de calcio, situación que provoca problemas.

Al incorporarse oxígeno al agua mediante sistemas de aeración generalmente se consigue mejoras de su sabor y olor así como la oxidación del hierro, manganeso, sulfuro de hidrógeno y, hasta cierto punto, de la materia orgánica presente en el agua.

La aeración es muy utilizada para el tratamiento de aguas subterráneas con contenido demasiado elevado de hierro y manganeso. Esas sustancias imparten un sabor amargo al agua y producen manchas de tipo marrón-negruzcas en la ropa lavada con ella. El oxígeno atmosférico que se transfiere al agua a través de la aeración reaccionará con los compuestos disueltos de hierro y manganeso convirtiéndolos en óxido férrico hidratado y óxido mangánico insoluble. De este modo, estos metales pueden separarse mediante la sedimentación o filtración.

Es importante resaltar que la oxidación de los compuestos de hierro y manganeso en el agua no siempre se logra con facilidad. Es probable que la formación de precipitados de hierro y manganeso, a través de la aeración no sea muy efectiva, especialmente en aquellos casos en que el agua contiene materia orgánica. En estas circunstancias puede ser necesaria la oxidación química, un cambio en la alcalinidad o filtros especiales para la remoción del hierro y manganeso. Sin embargo, estos métodos de tratamiento son caros y complejos, y en principio, sería más conveniente la búsqueda de otra fuente de agua.

El contacto necesario entre el agua y el aire para la transferencia de oxígeno se puede lograr de muchas maneras. En el caso del agua de bebida se logra, mayormente, dispersando el agua a través del aire en capas delgadas o gotas finas (aeradores de cascada) o mezclando el agua con aire disperso (aerador de burbuja). En ambos casos el contenido de oxígeno del agua puede elevarse al 60-80% del contenido máximo de oxígeno que el agua puede contener cuando está completamente saturada. Por otra parte, en los aeradores de cascada, se efectúa una liberación apreciable de gases del agua hacia la atmósfera; mientras que en los aeradores de burbuja este efecto es mínimo. Para más detalle ver Numeral 10 “Aeración y Desorción” correspondiente al Capítulo VIII - Tratamientos Especiales de la presente Fundamentación.

El agregado de O_2 puro en la etapa intermedia del tratamiento, para mantener un control del desarrollo biológico en los filtros, podría generar inconvenientes debido a los efectos corrosivos del mismo, en las instalaciones. Además, el uso de oxígeno en la etapa final del tratamiento, o desinfección, no es muy aconsejable debido a que el mismo posee un efecto residual débil, y por lo tanto no puede proveer una protección en los sistemas de distribución.

4. EFECTO DE LA UTILIZACIÓN DE OXIDANTES EN LOS PROCESOS DE TRATAMIENTO

4.1. CONTROL DE HIERRO Y MANGANESO

El Hierro y el Manganese frecuentemente entran a la planta de tratamiento en forma soluble, generalmente como ion Ferroso (Fe^{2+}), ion (Mn^{2+}), comprendidos por diversas especies orgánicas e inorgánicas. Estos metales se encuentran frecuentemente en aguas subterráneas y ocasionalmente en aguas superficiales inducidos desde debajo de la termoclina de un reservorio estratificado.

Los iones de Hierro y Manganese pueden oxidarse y precipitar en los sistemas de distribución, causando problemas de crecimiento biológico y anomalías en el color del agua.

Frecuentemente se añaden oxidantes químicos al inicio de procesos de tratamientos para oxidar al hierro y el manganese. Si la adición de estos oxidantes es posterior, debe hacerse antes una filtración.

Casi todos los oxidantes comunes, exceptuando a las cloraminas, convierten el ion ferroso (Fe^{+2}) a férrico (Fe^{+3}) y el manganese (Mn^{+2}) a (Mn^{+4}), precipitando a continuación como hidróxido férrico y MnO_2 respectivamente.

La composición química exacta del precipitado dependerá de la naturaleza del agua. Por ejemplo, el precipitado de Manganese (Mn^{+4}) podría contener MnOOH , o el Hierro podría precipitar como el carbonato en aguas de elevada alcalinidad o de valores de pH cercanos a 9.

El Manganese también se puede retener mediante filtros de arena. En ese medio en que el manganese se encuentra adsorbido, se produce la oxidación de Mn^{+2} catalizada por el oxígeno molecular. En general se dice que la oxidación del Manganese es más lenta que la del hierro, así como también es más difícil su manejo si se encuentra presente en el curso de agua.

La oxidación del manganese y del hierro con oxígeno atmosférico es catalizada por iones oxidrilos, de esa manera, puede acelerarse mediante la adición de un compuesto que modifique el pH, tal como cal o soda cáustica.

Debido a su gran complejidad, el hierro y el manganese no son oxidados fácilmente por el oxígeno, razón por la cual, se deben utilizar oxidantes más poderosos. La mayoría de los oxidantes utilizados para este propósito, son el cloro, el permanganato de potasio, el dióxido de cloro y el ozono.

4.2. CONTROL DEL DESARROLLO DE PELÍCULAS BIOLÓGICAS. EN PLANTAS POTABILIZADORAS

El control del desarrollo de películas biológicas es necesario en distintas instalaciones de tratamiento de aguas, ya sean estas, plantas para agua potable, torres de enfriamiento o refrigeración, tuberías del sistema de distribución, etc.

Muchas de estas plantas de tratamiento poseen tanques y filtros expuestos a la luz del sol, lo que las hace especialmente susceptibles al desarrollo de algas y otras formas de microorganismos en sus instalaciones. Utilizando un oxidante químico y manteniendo un nivel residual del oxidante en forma continua se puede disminuir el crecimiento biológico. El sistema puede tratarse con una dosis alta de oxidantes en forma ocasional.

El control de crecimientos biológicos también puede resultar necesario en los métodos de tratamiento de aguas por membranas, por ejemplo la ósmosis inversa. El cloro ha sido el oxidante más utilizado para el control de crecimiento biológico, pero en la actualidad se están investigando otras alternativas.

El ozono y el dióxido de cloro son sustitutos efectivos del cloro, pero cada uno posee algunas desventajas. El ozono es tan reactivo con los distintos contaminantes del agua que generalmente no permanece por mucho tiempo en la planta de tratamiento.

El ozono aplicado como preoxidante puede disiparse en el tiempo en que el agua llega al tanque de sedimentación, por lo tanto no resulta efectivo para el control del crecimiento biológico en los filtros. Por otro lado, como ya se ha mencionado, el ozono reacciona con compuestos orgánicos naturales del agua, para formar subproductos orgánicos de bajo peso molecular que son más biodegradables que sus precursores.

En consecuencia, el control del crecimiento biológico en tanques y/o filtros puede mejorarse mediante una pre-ozonización. La ozonización debe realizarse en dos etapas, para así poder superar los problemas de inestabilidad en su aplicación. Primero se aplica ozono al inicio del proceso y luego se repite dicha aplicación en medio del proceso de tratamiento.

Otra alternativa para el control del desarrollo biológico es la utilización de ozono en forma combinada con carbón activado impregnado con plata (CAPIP). Esto se debe a las propiedades desinfectantes que poseen dichas sustancias (Di Bernardo y Pecci, 1998).

4.3. REMOCIÓN DE COLOR

El color es una propiedad del agua causada por la presencia de sustancias orgánicas e inorgánicas, generalmente de origen natural, que absorben la luz visible. La naturaleza de estas sustancias y el origen molecular del color varía según la fuente de agua. En la mayoría de los casos, el color es causado, por compuestos orgánicos naturales (sustancias húmicas) que probablemente poseen complejos metálicos en el interior de sus estructuras.

La adición de oxidantes químicos al agua, habitualmente reduce el color, pero no lo elimina completamente.

El mecanismo por el cual esto se produce no está claro. Los agentes oxidantes atacan continuamente los cromóforos (parte de las moléculas que absorben la luz visible) para convertirlos en formas químicas que no absorben la luz visible. Por ejemplo, tanto el cloro como el ozono atacan las múltiples uniones carbono-carbono, oxidan metales, rompen complejos, es decir, atacan a todo lo que puede contribuir para absorber luz visible.

La preoxidación en combinación con la floculación química, la sedimentación y la filtración son la alternativa de tratamiento comúnmente utilizada para la remoción de color en aguas. Entre los oxidantes más comunes el cloro, ozono y el dióxido de cloro son los más efectivos.

4.4. REMOCIÓN DE SABORES Y OLORES

En las aguas de abastecimiento se pueden encontrar sabores y olores sumamente desagradables, particularmente en fuentes de aguas superficiales, susceptibles al desarrollo de microorganismos tales como las algas verde-azuladas.

En general, los problemas de sabor y olor aparecen en forma repentina e intensa, debido al desarrollo de microorganismos en las fuentes de agua.

Los procesos microbiológicos y químicos que ocurren en aguas subterráneas, también pueden causar fuertes sabores y olores, produciendo compuestos con contenido de azufre. Habitualmente los compuestos causantes de sabores y olores son detectados por la sensibilidad humana aunque se encuentren presentes en concentraciones muy bajas, del orden de los nanogramos por litro. Es muy común que algunos problemas de sabores y olores sean causados por la combinación de agentes químicos.

Dentro de los compuestos químicos identificados como “aquellos que contribuyen a dar mal sabor y olor” se pueden citar los siguientes: sulfuros, aldehídos saturados e insaturados, geosmina (trans-1.10 dimetil-trans 9 decalol), y metilisoborneol (MIB). Estos dos últimos son los más comúnmente hallados en aguas de suministro, y se encuentran continuamente generando metabolitos de algas verde-azuladas y actinomicetos.

La oxidación es uno de los métodos de tratamiento más utilizados, para el control de problemas de sabor y olor, pero no siempre es exitoso. Además cada uno de los oxidantes utilizados adiciona nuevos gustos y olores al agua.

Otro método utilizado para el control de problemas de sabor y olor es la adsorción con carbón activado granular (CAG). No es conveniente utilizar el cloro simultáneamente con el carbón activado por dos razones: por un lado provoca una reducción de la eficiencia del cloro y por otro posibilita la formación de subproductos clorados.

También se emplean con frecuencia el dióxido de cloro y el ozono para el control de sabores y olores.

De los oxidantes más comunes, el ozono parece ser el más efectivo para destruir algunos compuestos recalcitrantes causantes de sabores y olores, particularmente geosmina y

metilisoborneol, pero de todos modos, todos los oxidantes tienen una eficiencia limitada para el control de gustos y olores.

4.5. LA OXIDACIÓN COMO OPTIMIZADORA DE LA FLOCULACIÓN

La oxidación en aguas superficiales puede desestabilizar el material coloidal, mejorando de esta manera, la floculación, la sedimentación y la filtración. El mecanismo de este fenómeno aún no está claro, pero se han brindado diferentes explicaciones posibles.

Para tratar de explicar este fenómeno, se menciona lo que ocurre en diferentes situaciones, incluyendo la oxidación de compuestos orgánicos a formas más polares, causando una desorción y desestabilización de las partículas de arcilla; o bien, la oxidación de material húmico a formas más polares y/o grupos quelados que inducen a la coagulación; y también, la oxidación de iones metálicos originando formas insolubles tales como Fe^{+3} .

En un estudio reciente se observó que el ozono resulta más efectivo como coadyuvante de la coagulación que el cloro. Por este motivo, se utiliza en plantas de tratamiento para pretratar al agua a través de la preozonización (Prendiville, 1986).

Si la preozonización mejora la coagulación, este hecho permitirá disminuir costos, ya que se requerirían dosis de coagulantes más bajas. Además, si el ozono permite una coagulación más eficiente, las etapas de floculación y sedimentación podrían ser de menor escala, permitiendo una disminución de costos mayor aún. Sin embargo, aún es necesario investigar sobre los procesos de ozonización para proporcionar más ventajas y mejoras de eficiencia en la floculación.

4.6. OXIDACIÓN DE TRIHALOMETANOS Y PRECURSORES DE HALÓGENOS ORGÁNICOS TOTALES

Los trihalometanos (THM) y otros compuestos orgánicos halogenados se producen como resultado de la reacción del cloro con sustancias orgánicas naturales, frecuentemente llamadas húmicas. Tanto el cloro como los compuestos orgánicos naturales son necesarios para la formación de THM y precursores de halógenos orgánicos totales (TOX); de modo que la remoción de cualquiera de los dos tipos de sustancias minimizaría la formación de THM y TOX.

Una estrategia utilizada en el tratamiento de aguas es el uso de dióxido de cloro y ozono, en lugar del cloro, como preoxidantes, para oxidar a los precursores de THM y posteriormente utilizar cloro en el resto del proceso de tratamiento. Esta combinación genera importantes beneficios en el tratamiento.

Otra alternativa, es oxidar después de la coagulación, sedimentación y filtración. En ese momento la demanda de oxidante es más baja y el control de la formación potencial de THM puede ser tan efectivo como la alternativa anterior pero con dosis más bajas de oxidante.

El ozono y el dióxido de cloro son dos oxidantes efectivos que reaccionan con sustancias orgánicas naturales reduciendo la formación potencial de THM. Sin embargo, el ozono en ciertas condiciones, puede aumentar la formación potencial de THM en agua, y en otras puede generar la reducción de los mismos. Esto puede atribuirse a que la calidad del agua varía, particularmente en lo que se refiere a la cantidad de compuestos húmicos y en los niveles de bicarbonatos. Por esta razón se recomienda que cada caso que se presente sea tratado de manera individual y se realicen estudios a escala piloto.

Por ejemplo, los datos provenientes de un estudio a escala piloto en el cual se añadió ozono al agua superficial después de la coagulación, sedimentación y filtración indicaron que con una dosis de ozono de 2,5 mg/l se disminuyó entre un 10-15% la formación potencial de THM en aguas. Con dosis más altas se logró una reducción mayor aún, pero esto no era conveniente tomando como criterio de decisión a la relación costo-eficiencia.

La ozonización combinada con un pretratamiento remueve entre un 35-50% de los precursores de THM. (Glaze y Wallace, 1984).

4.7. OXIDACIÓN DE FENOLES Y COMPUESTOS ORGÁNICOS SINTÉTICOS

Los oxidantes químicos fuertes son capaces de reaccionar con compuestos orgánicos sintéticos presentes en aguas de abastecimiento.

En principio, la oxidación química es superior a otros métodos semejantes para la remoción de impurezas debido a que puede convertir compuestos orgánicos en derivados inocuos, mientras que otros métodos como la desorción por aireación (en inglés, air stripping), adsorción por carbón activado granular (GAC) y ósmosis inversa, transfieren el contaminante problema a otra fase.

La oxidación química de compuestos orgánicos sintéticos depende en gran parte de la naturaleza de los compuestos orgánicos, del oxidante, y de otros contaminantes presentes en el agua.

Algunos compuestos orgánicos son relativamente fáciles de oxidar mientras que otros son más resistentes. Por ejemplo, los compuestos fenólicos reaccionan fácilmente con el cloro, ozono y dióxido de cloro (**Figura 4**).

Con el cloro se pueden manifestar sabores y olores, debido a la formación de compuestos fenólicos clorados. Con el ozono, la oxidación completa puede formar pequeñas moléculas polares como el ácido glioxálico, pero para dosis más bajas, en oxidaciones parciales se forman especies tales como las hidroquinonas y ácido mucónico. (**Figura 4**).

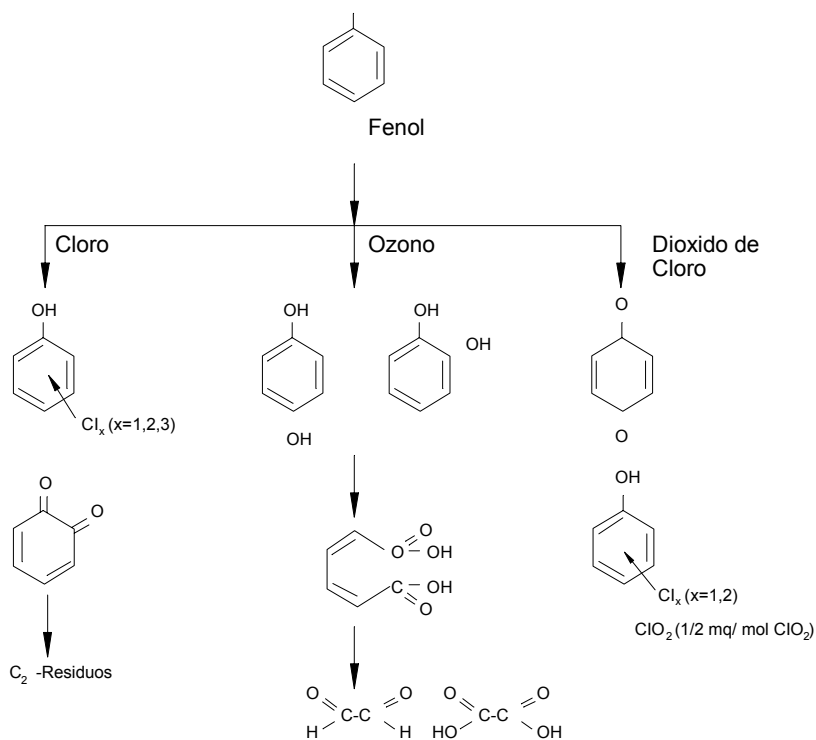


Figura 4. Principales subproductos formados en la oxidación del fenol por parte del cloro, el ozono y dióxido de cloro

En cada caso, cada oxidante, produce subproductos o derivados que dependen de la dosis de oxidante utilizada. Las dosis más bajas favorecen la formación de productos oxidados parcialmente.

El ozono y la mayoría de los oxidantes son teóricamente capaces de reaccionar con otros compuestos orgánicos sintéticos, pero son altamente selectivos.

5. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Como se describió anteriormente, la descomposición del ozono se inicia por la acción de diferentes contaminantes presentes en el agua, tales como el ion hidróxido (a valores de pH elevados), los materiales húmicos, y los metales de transición.

Esta descomposición, generalmente, se inicia con la transferencia de un electrón que reacciona para formar un ion superóxido inestable, $O_2^{\cdot-}$, o un radical ozónido $O_3^{\cdot-}$. (Ec. 21 y 23 respectivamente) para continuar con una serie de reacciones en cadena que consumen más ozono y liberan gran cantidad de energía proveniente de especies oxidadas.

Al utilizar al radical hidroxilo en particular como agente oxidante, se debe recordar que es una de las especies oxidantes más poderosas (Ec. 25) y que tan pronto como el ozono sea descompuesto, la energía generada en la oxidación (con dicho radical hidroxilo) puede ser aprovechada de manera eficiente.

En la actualidad se analizan varios métodos con el objeto de poder determinar mecanismos de oxidación nuevos, capaces de generar radicales hidroxilos por descomposición del ozono y así ser aprovechados para procesos de oxidación futuros para el tratamiento del agua. Entre los procesos más promisorios se encuentra la descomposición de ozono por radiación ultravioleta (UV) y por peróxido de hidrógeno.

Como muestra la **Tabla 1** el peróxido de hidrógeno es un agente oxidante de moderado poder, pero no es muy aceptado por sí solo como oxidante para el tratamiento de agua de bebida y además su eficiencia como oxidante es limitada debido a su cinética química desfavorable. Para mejorar su efecto oxidante, el peróxido de hidrógeno puede combinarse con radiación ultravioleta (UV) u ozono, tornándolo más poderoso y generando radicales hidroxilos.

El peróxido de hidrógeno (ácido débil), reacciona con el ozono a través de su base conjugada HO_2^- :



El radical ozónido $O_3^{\cdot-}$ es el precursor del radical hidroxilo, como se indicó en las Ec. 24 y 25.

Se ha demostrado que el ozono en presencia de luz UV forma peróxido de hidrógeno "in situ" mediante la siguiente reacción:



Las combinaciones del ozono/UV o del ozono/peróxido han demostrado tener mayor efectividad que el ozono sólo con respecto a la oxidación de compuestos orgánicos naturales precursores de THM y compuestos orgánicos sintéticos tales como el tri- y tetracloroetileno. También se muestran como oxidantes alternativos para la destrucción

de compuestos que generan sabores desagradables y olores, tales como geosmina y metilisoborneol (MIB) que son resistentes a otros oxidantes.

Los procesos de ozono/UV y/o de ozono/peróxido poseen dos desventajas:

- Costo: Son relativamente caros comparados con los métodos tradicionales de tratamiento de agua. No obstante, pueden ser competitivos con respecto a procesos tales como adsorción con carbón activado.
- Los procesos que involucran radicales intermediarios se encuentran sujetos a la interferencia de los radicales “trampa”. Estos radicales trampa son sustancias tales como los iones bicarbonato que reaccionan con los radicales de HO^\cdot originando una disminución en la eficiencia de los procesos de destrucción de compuestos orgánicos. Por este motivo, para la aplicación de los procesos de ozono/UV u ozono/peróxido es aconsejable priorizar la disminución de la alcalinidad del agua a tratar, ya que puede poseer niveles elevados de bicarbonatos.

Además de estas desventajas, los procesos de ozono/UV requieren equipamiento más costoso y un mantenimiento más complejo.

5.1. LA OXIDACIÓN DE AGUA EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS

La oxidación de agua en condiciones supercríticas (del inglés, Supercritical Water Oxidation – SCWO –) es otra de las tecnologías alternativas aplicadas al tratamiento de aguas, desde hace más de una década en los EE.UU. (Department of Energy US, 1991).

En diferentes Institutos de investigación y universidades se está estudiando la posibilidad de aplicar la SCWO para el tratamiento de efluentes que contienen determinados contaminantes que por sus características, no son fácilmente eliminables por métodos tradicionales; como por ejemplo, los combustibles de cohetes, explosivos, así como también para aquellos efluentes provenientes de plantas nucleares, de misiones espaciales, etc. (EPA, Engineering Bulletin, 1992).

5.1.1. Descripción de la Tecnología

Esta tecnología se basa en el comportamiento que posee cualquier fluido en condiciones supercríticas. En estas condiciones, todo fluido se encuentra en un estado de la materia tal, en el que el estado gaseoso y el líquido son indistinguibles. Esto ocurre al someter a dicho fluido a presión y temperatura simultáneas superiores a las correspondientes a su punto crítico, que en el caso del agua tiene lugar a una presión $P_c = 221 \text{ atm.}$ y a una temperatura $T_c = 374 \text{ }^\circ\text{C.}$

En la **Figura 5**, se muestra un esquema de un proceso de oxidación de agua en condiciones supercríticas.

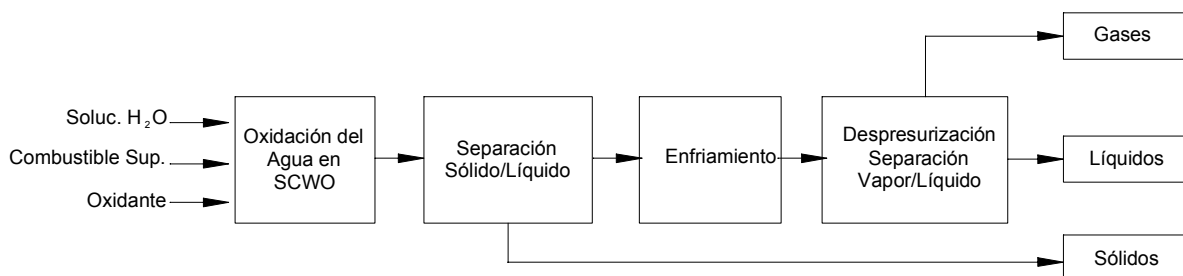


Figura 5. Esquema del tratamiento del agua por oxidación supercrítica (del inglés, Supercritical Water Oxidation – SCWO –)

La característica fundamental que presenta un fluido en condiciones supercríticas es que sus propiedades se encuentran completamente alteradas con respecto a las que presenta en la región subcrítica. De modo que, el agua en condiciones supercríticas es completamente miscible con el oxígeno, presentando las propiedades de un líquido orgánico moderadamente polar, pudiendo disolver hidrocarburos y compuestos aromáticos y, por el contrario, la solubilidad de las sales inorgánicas como NaCl y CaCl_2 , se reduce drásticamente a niveles de partes por millón (ppm) (Fundación MAPFRE, 1995).

5.1.2. Aplicaciones

En general, los procesos de oxidación de agua en condiciones supercríticas permiten tratar residuos líquidos, barros (Adrián M., 1991) y sólidos suspendidos (Buelow y otros, 1990). Esta técnica, se ha experimentado con resultados positivos en el tratamiento de compuestos variados, a saber: compuestos halogenados y alifáticos no halogenados, aldehídos, cetonas, ésteres, carbohidratos, compuestos orgánicos nitrogenados, bifenilos policlorados (PCB's), fenoles y bencenos; alcoholes alifáticos y aromáticos; patógenos y virus; mercaptanos, sulfitos y otros compuestos sulfurados; dioxinas y furanos; metales, lixiviados y componentes de combustible de cohetes (Adrián M., 1991), (Buelow y otros, 1990), (Cloyne y Johnston, 1988), (US- EPA-, Septiembre 1988).

Por lo general, el proceso requiere tiempos de residencia muy bajos.

5.1.3. Limitaciones

La principal limitación de la oxidación de agua en condiciones supercríticas (SCWO) radica en las condiciones extremas de presión y temperatura a las que han de ser sometidos los materiales de construcción de los reactores, provocando una corrosión importante en los mismos.

Otra limitación se debe a que; considerando que la densidad del agua disminuye rápidamente entre los 300 y 400 °C y que los sistemas de SCWO operan normalmente a temperaturas por encima de los 400 °C, la baja densidad sumada a temperaturas supercríticas, provoca la precipitación de sales y carbonizaciones pirolíticas. Esta precipitación, a su vez genera la necesidad de realizar un mantenimiento de limpieza.

Para solucionar o al menos disminuir este problema, algunos investigadores prefieren oxidar el agua a temperaturas cercanas al punto crítico (aproximadamente 300 °C) en el cual la densidad del agua es mayor, de manera de evitar que precipiten los compuestos. Otros prefieren buscar investigar el problema de la deposición del material y tratar de solucionarlo.

5.2. OTROS PROCESOS DE OXIDACIÓN

Existen otros procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de agua para remover contaminantes orgánicos e inorgánicos. En estos sistemas se utiliza un proceso fotocatalítico con TiO_2 y luz UV (Alberici y otros, 1998).

La utilización de procesos fotocatalíticos para la descontaminación de aguas y aguas residuales es una alternativa promisoría, tanto por la eliminación de compuestos malolientes presentes en plantas de tratamiento como por la posibilidad de utilizar, como variante, la energía solar (Alberici y otros, 1998).

En resumen, los procesos de oxidación avanzada son considerados como una alternativa válida de los oxidantes tradicionales, ya que permiten eliminar sustancias que resisten las técnicas de remoción convencionales.

Las investigaciones futuras que se realicen sobre estos procesos determinarán si pueden ser considerados como alternativa adecuada para el tratamiento de aguas teniendo en cuenta la relación costo/eficiencia.

6. EFICIENCIA DE LOS OXIDANTES EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS

De los diversos agentes oxidantes que hemos abordado a lo largo de este punto, con un objetivo práctico se brindará un resumen de los fundamentos de cada alternativa enumerando ventajas y desventajas de cada uno.

6.1. CLORO

El cloro es el oxidante de mayor uso en el tratamiento de aguas. Puede presentarse en estado líquido y/o gaseoso, así como en solución acuosa concentrada de hipoclorito de sodio, o bien como hipoclorito de calcio sólido.

Puede utilizarse en tres instancias diferentes:

- **Precloración:** se realiza con el objeto de minimizar los problemas asociados a la operación de la planta, como por ejemplo desarrollo o crecimiento biológico en filtros, cañerías y tanques así como para disminuir problemas de olores y sabores.
- **Poscloración:** su objetivo principal es la reducción del contenido microbiano y producir un efecto inactivante dado por un tiempo de contacto adecuado entre microorganismo-agente oxidante, en forma previa a la distribución del agua.
- **Supercloración-Decloración:** generalmente es empleado para el tratamiento de aguas de mala calidad, con alta concentración de nitrógeno de amonio o tal vez con aguas que presentan problemas severos de olores y sabores. El cloro es incorporado más allá del breakpoint (ver "Cloración al breakpoint").

Ventajas del cloro

- Fuerte efecto oxidante.
- Incorporación sencilla.
- Persistencia residual.
- Utilizado desde hace mucho tiempo.

Desventajas del cloro

- Formación de subproductos clorados. (En particular trihalometanos, THM's)
- Posible generación de olores y sabores.
- Eficiencia dependiente del pH.

6.2. CLORAMINAS

Este proceso, utilizado comúnmente en el tratamiento de aguas se basa en la reacción entre el cloro libre en solución (desinfectante más potente) con el amoníaco del agua, formando las cloraminas.

Las cloraminas se utilizan comúnmente para mantener un efecto de desinfección residual en el sistema de distribución del agua.

Ventajas de las cloraminas

- Persistencia residual.
- Minimización de sabores y olores.
- Niveles inferiores o nulos en la formación de trihalomentanos (THM) y ácido haloacético (AHA).
- Desinfección eficaz para el control del desarrollo biológico en las instalaciones del sistema de distribución.
- Incorporación sencilla.
- Utilizado desde hace mucho tiempo.

Desventajas de la cloramina

- Oxidante débil (Presenta propiedades más débiles de oxidación y desinfección que el cloro libre).
- Formación de subproductos de desinfección, incluidos los compuestos basados en nitrógeno, así como de compuestos orgánicos halogenados totales (TOX).
- Hay escasa información sobre la toxicidad de los subproductos de desinfección por cloraminas. En un análisis de los efectos sobre la salud de las opciones de desinfección, Bulí sostiene que "existe poca información sobre la cual basar un cálculo del riesgo para la salud que plantea la cloramina" (Bulí y Kopfler, 1991).
- Presenta problemas para aquellos individuos que deben ser sometidos al tratamiento de diálisis. Los residuos de cloramina en el agua del grifo pueden pasar por membranas de las máquinas de diálisis y producir un efecto oxidante, que dañe a los eritrocitos.
- La exposición a altos niveles de cloramina puede irritar los ojos.
- Requiere mayor dosificación y tiempo de contacto.
- Tiene una eficiencia dudosa, como germicida viral y parasitario.
- Puede promover el crecimiento de algas en reservorios y el aumento del número de bacterias en el sistema de distribución, debido al amoníaco residual.
- Puede producir altos niveles de ácido haloacético (AHA).
- Eficiencia afectada por el pH.

- Genera posibles problemas de olor y sabor.

6.3. DIÓXIDO DE CLORO (ClO_2)

La popularidad del dióxido de cloro como un desinfectante de agua aumentó en los años setenta cuando se descubrió que no promueve la formación potencial de trihalometanos (THM).

Ventajas del dióxido de cloro

- Oxidante fuerte.
- Posee una relativa persistencia residual.
- Actúa como una excelente sustancia virucida.
- No reacciona con nitrógeno amoniacal para formar aminas cloradas.
- No reacciona con material oxidable para formar THM y destruye hasta 30% de los precursores del THM.
- Destruye los fenoles que causan problemas de sabor y olor en los abastecimientos de agua potable.
- Forma pocos subproductos clorados, como THM o AHA (ácido haloacético).
- Desinfecta y oxida eficazmente, incluyendo una buena desinfección respecto tanto de Giardia como Cryptosporidium.
- Dosificación baja en la etapa de posdesinfección.
- Mejora la remoción del hierro y manganeso por oxidación y sedimentación rápida de compuestos oxidados.
- No reacciona con bromuro para formar bromato o subproductos del bromo.
- No afecta el pH.

Desventajas del dióxido de cloro

- Formación de Compuestos Orgánicos Halogenados Totales (TOX).
- Se descompone en subproductos inorgánicos. El dióxido de cloro se descompone en clorito y en menor grado en ion de clorato.
- Requiere equipo de generación y manejo de productos químicos en el lugar.
- Ocasionalmente plantea problemas de olor y sabor.
- Acarrea mayores problemas de manejo para los operadores.

6.4. OZONO

En algunos países de Europa se ha utilizado el ozono para efectuar el control de sabores y olores durante décadas, como así también para la remoción de colores y para la desinfección.

Ventajas del ozono

- Actúa como una excelente sustancia virucida.
- Desinfecta y oxida muy eficazmente.
- Produce muy pocos trihalometanos (THM), ácido haloacético (AHA) u otros subproductos clorados.
- Mejora la remoción de turbiedad bajo ciertas condiciones.
- Desactiva tanto al *Cryptosporidium* como a la *Giardia Lamblia*, así como a otros agentes patógenos conocidos.
- Controla sabores y olores.
- Ejerce menores efectos sobre el pH.
- Produce un efecto beneficioso en la coagulación.

Desventajas del ozono

- Produce subproductos de desinfección que incluyen:
 - Aldehídos.
 - Cetonas.
 - Ácidos carboxílicos.
 - THM de bromo incluido el bromoformo.
 - Ácidos Acéticos de bromo.
 - Bromato.
 - Quinonas.
 - Peróxidos.
- Cuando se combinan algunos subproductos de ozonización con procesos secundarios de desinfección pueden llegar a fomentar la formación de THM. Por lo tanto, será necesario un filtro biológicamente activo para eliminar estos precursores recién formados.
- No proporciona un efecto residual persistente.
- En el caso de utilizarse ozono, la normativa futura sobre subproductos de la desinfección deberá contemplar la necesidad de instalar sistemas de remoción de precursores de trihalometanos (THM) que resultan costosos. Un ejemplo de ellos son los sistemas granulares de filtración con carbón activado.

- Requiere inversión de capital. El ozono se debe producir en el lugar por medio de una tecnología costosa que requiere un alto nivel de mantenimiento y capacitación de operadores por ser corrosivo.
- Promueve el crecimiento microbiano. El ozono reacciona fácilmente con la materia orgánica más compleja y puede descomponerla en compuestos más pequeños que sirven para aumentar la disponibilidad de nutrientes en los abastecimientos de agua. Por lo tanto, beneficia al crecimiento microbiano en los sistemas de distribución de agua.

6.5. PERMANGANATO DE POTASIO

Este oxidante ha sido utilizado para el tratamiento de aguas durante muchos años.

Ventajas del permanganato de potasio

- Fácil administración.
- No forma Trihalometanos (THM).

Desventajas del permanganato de potasio

- Posee un efecto oxidante moderado.
- Genera algunos subproductos desconocidos.
- Origina precipitaciones.
- Colorea las aguas de rosado.

6.6. OXÍGENO

En muchas plantas de tratamiento de agua se ha utilizado el oxígeno, en distintas instancias del proceso, por sus conocidos efectos oxidantes.

Ventajas del Oxígeno

- Administración sencilla.
- No genera subproductos.
- No es tóxico.

Desventajas del Oxígeno

- Posee un efecto oxidante débil.
- Efectos corrosivos en instalaciones.

6.7. RADIACIÓN ULTRAVIOLETA (UV)

En este proceso, el agua a tratar se expone a la radiación ultravioleta (UV) que produce la desactivación de diversos microorganismos. La utilización de esta técnica ha ido creciendo en los últimos años en el tratamiento de aguas residuales, pero su aplicación ha sido muy limitada en el tratamiento de agua potable.

Ventajas de la radiación ultravioleta

- No requiere almacenamiento de productos químicos, ni tampoco equipo de dosificación.
- No produce subproductos de desinfección.

Desventajas de la radiación ultravioleta

- No posee una acción residual.
- Requiere un mantenimiento intensivo.
- Elevados costos de capital inicial.
- Elevados costos operativos (energía).
- La acción de desinfección puede verse comprometida por variables tales como la claridad del agua, su dureza (formación de incrustaciones en los tubos de UV), longitud de las ondas de radiación UV o falta de energía.

7. BIBLIOGRAFÍA

- A.A. Stevens, "Reaction Products of Chlorine Dioxide", Environmental Health Perspect., Vol. 46, 1982, pág. 101.
- Adham, S. S. et al, "Predicting and Verifying Organics Removal by PAC in na Ultrafiltration System", Journal American Water Works Association, V. 83, N° 12, pág. 81-91, 1991.
- Adrián, M. "A Partial Literature Survey on Supercritical Water Oxidation". Austin, Universidad de Texas, Mayo 1991.
- Alberici R.M., Nogueira R.P y otros "Advanced Oxidation Processes Applied to the Treatment of Organic and Inorganic Contaminants." (Brasil) Trabajo presentado durante el Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental en Noviembre de 1998, Lima, Perú.
- Blank, C. A. Trihalomethane Reduction in Operating Water Treatment Plants. Journal of American Water Works Association, N° 71, pág. 527-528, 1979.
- Buelow, S. J., R. B. Dyer, y otros. "Destruction of Propellant Components in Supercritical Water". Submitted to the Workshop on the Alternatives to Open Burning/Open Detonation of Propellants and Explosives. Prepared by the Los Alamos National Laboratory for the U.S. Department of Energy. May 1990.
- Cloyna, E. F., y K. Johnston. "Supercritical Water y Solvent Oxidation". Trabajo presentado en el 11^{vo} Simposio Industrial, sobre El Tratamiento de Agua, Montreal, Quebec, Canadá, Noviembre 21/22 de 1988.
- Di Bernardo L., Pecci R., "Ozonizacao, Adsorcao em Carvao Ativado e Flotacao para Pré-tratamiento de Agua". (Brasil) Trabajo presentado durante el Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental en Noviembre de 1998, Lima, Perú.
- Flores Ordeñana L. M., González Herrera A., Avilés Flores M, "Efecto de la Preoxidación sobre la Eficiencia del Funcionamiento de Filtros Lentos de Arena." Trabajo presentado durante el Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental en Noviembre de 1998, Lima, Perú.
- Fundación MAPFRE, "Implicación Ambiental de la Incineración de Residuos Urbanos, Hospitalarios e Industriales", Cap. 4, pág. 95.
- G. W. Miller, R. G. Rice, C. M. Robson, R. L. Scullin, W. Kuhn, and H. Wolf, en "Assessment of Ozone and Chlorine Dioxide Technology for Treatment of Municipal Water Supplies", EPA-600/2-78-147, EPA, Cincinnati, Octubre 1978.
- Gifford, J. S., George, D. B., Adams, V. D." Synergistic Effects of Potassium Permanganate and PAC in direct filtration systems for THM Precursor Removal", Water Research, V. 23, N°10, pág. 1305-1312, Oct. 1989.
- J. Staehelin y J. Hoigne, "Descomposition of Ozone in Water in the Presence of Organics Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reaction", Environmental Sci. Tech., Vol. 19, 1985, pág. 1206.

- J.C. Morris, "Formation of Halogenated Organics by Chlorination of Water Supplies", EPA -600/1 - 75-002, EPA, Washington, 1975.
- L. W. Condie, "Toxicological Problems Associated With Chlorine Dioxide", J. AWWA , Vol. 78, N° 6, Junio 1986, pág. 73.
- M. A. Carlson, R. C. Hoehn, W. R. Knocke, and D. H. Hair, "Experiences with the Use of Chlorine Dioxide and Potassium Permanganate as Preoxidants for Trihalomethane and Manganese Control," Proc. AWWA Conferencia Anual de Denver, June 1986.
- MA, J. y Li, G. Laboratory and Full-Scale Plant Studies of Permanganate Oxidation As an Aid in Coagulation, Water Science and Technology, v. 27, N° 11, 1993.
- Najm, I. N. et al., "Using Powdered Activated Carbon: A Critical Review", Journal American Water Works Association, V. 83, N° 1, Pág. 65-76, 1991.
- Najm, I. N., Snoeyink, V. L., Richard, y. "Removal of 2,4,6-Triclorophenol and Natural Organic Matter From Water Supplies Using PAC in Floc-Blanket Reactors, Water Research, V.27, N° 4, pág. 551-560, 1993.
- P.W. Prendiville, "Ozonation at the 900 cfs Los Angeles Water Purification Plant" Ozone: Sci. Eng., Vol. 8, 1986.
- Randke, S. J., Snoeyink, V. L. "Evaluating GAC Adsorptive Capacity". Journal American Water Works Association, 75:8:406, 1983.
- Sampaio, C. A. A. Remoção de Ferro E Manganés Pelo Pré-Tratamento de Águas de Abastecimento Com Permanganato de Potássio, Campinas, 1995 Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP, 1995.
- Supercritical Oxidation Destroys Aqueous Toxic Wastes. Nota técnica (NTIS) Realizada por el Departamento de Energía Norteamericano, de Whashington, DC, en Febrero 1991.
- Supercritical Water Oxidation, Engineering Bulletin, EPA /540/S-92/006, Septiembre 1992.
- Tarcísio Ribeiro J., Bresaola R., "Uso do Permanganato de Potassio e Carvão Ativado em Pó na Remoção de Manganês." (Brasil) Trabajo presentado durante el Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental en Noviembre de 1998, Lima, Perú.
- Technology Screening Guide for Treatment of CERCLA Soils and Sludges. Office of Solid Waste and Emergency Response, Office of Emergency Remedial Response, EPA/540/2-88/004, U.S. EPA, Washington, DC, Septiembre de 1988.
- W. H. Glaze and J. L. Wallace, "Control of Trihalomethane Precursors in Drinking Water: Granular Activated Carbon With and Without Preozonation," J. AWWA, vol. 76, n° 2, February 1984, p. 68.
- W. H. Glaze, J.-W. Kang, and E. M. Aieta, "Ozone-Hydrogen Peroxide Systems for Control of Organics in Municipal Water Supplies," The Role of Ozone in Water and Wastewater Treatment, de la 2^{da} Conferencia Internacional, Edmonton, Alberta, Abril 28-29, 1987.
- W. J. Cooper, R. G. Zika y M.S. Stainhauer, "Bromide-Oxidant Interactions and THM Formations : A Literature Review", J. AWWA, Vol. 77, N° 4, Abril 1985, p. 116.