

Depuración de agua lúdica, sistemas convencionales vs. alternativos.

Anton Gomà
Bellaterra, mayo de 2003

Índice

I	Introducción.....	3
II	Tratamiento convencional de agua lúdica	4
II.1	Aspectos generales.....	4
II.2	Desinfección mediante hipoclorito sódico	5
III	Problemática de la depuración mediante halogenados.....	8
III.1	Riesgos sanitarios.....	8
III.2	Riesgos ambientales.....	10
III.3	Problemas de mantenimiento	12
III.4	Falta de confort	12
IV	Soluciones a la problemática de los desinfectantes halogenados	13
IV.1	La solución más simple.....	13
IV.2	Sistemas alternativos de depuración mediante procesos de oxidación avanzada, poa	13
IV.2.a	Ozonización	15
IV.2.b	Peróxido de hidrógeno.....	22
IV.2.c	Electrólisis del agua	22
IV.2.d	Radiación Ultravioleta	22
V	Conclusión	24
VI	Bibliografía y enlaces	26

I INTRODUCCIÓN

Si bien el volumen de agua destinada a uso lúdico no deja de ser un porcentaje reducido del total de consumo de agua que la actividad humana conlleva, este volumen supone un impacto cualitativo desde el momento en que:

- Los bañistas en general y, en mayor medida, los deportistas admiten por tres vías diferentes –dermal, inhalación e ingestión - sus contaminantes químicos. Además, recientemente se ha observado como esas dos primeras vías de entrada comportan un nivel de admisión de los gases contaminantes disueltos mayor incluso que el correspondiente a la ingesta de los 2,5 litros de agua que se estima ha de poder disponer una persona diariamente de bebida.
- El proceso de depuración se realiza –salvo la pequeña cantidad de agua que se renueva diariamente- en bucle, por lo que la formación de algunos subproductos de la desinfección (DBPs) llega a amplificarse respecto a lo que ocurriría en una planta potabilizadora, la cual puede considerarse que trabaja en “lazo abierto”.
- Las aguas de renovación o de vaciado suponen una sobrecarga de esos DBPs en la cuenca en la que finalmente van a ser vertidas, con unas alteraciones contrastadas de los procesos de depuración llevados a cabo “aguas abajo” de dicha cuenca, como por ejemplo la reducción de la velocidad de admisión de oxígeno en la fase de digestión aerobia de las depuradoras y, por tanto, la caída del rendimiento de las mismas.

Todo ello motiva la búsqueda de alternativas viables, tanto tecnológicamente como económicamente, al sistema de depuración convencional basado en halogenuros puesto que ese sistema plantea numerosos inconvenientes de salud, de seguridad, ambientales, de mantenimiento y de confort.

Entre las alternativas existentes destaca la de la ozonización del agua. Se trata de un sistema que, si bien aquí de momento solo se ha implantado en piscinas mayoritariamente privadas de poco cubricaje –hasta 250 m³- o de mayor pero no ozonizando el 100% del agua, en los países europeos de nuestro entorno está funcionando prácticamente desde principios de siglo XX como sistema de depuración. Tal sistema se perfila como el ideal siempre que se pueda asumir el incremento de coste de implantación que supone. El coste de explotación es levemente menor que el de utilizar cloro.

II TRATAMIENTO CONVENCIONAL DE AGUA LÚDICA

II.1 ASPECTOS GENERALES

Desde que en 1884 empezó a ser utilizado el cloro en Alemania como primer producto químico destinado a desinfectar el agua, gracias a su bajo coste y relativa facilidad de manejo se ha mantenido como el principal sistema de depuración. Ese primer puesto lo ocupa también para el caso de tratamiento de agua de piscinas.

El agua de cada uno de los vasos de piscina presentes en una instalación recibe, de forma independiente de los demás, un tratamiento de limpieza y desinfección y un tratamiento de climatización.

En la mayoría de piscinas actuales el agua rebosa de la lámina hacia el pozo regulador, del cual las bombas de recirculación la tomarán para impulsarla, junto con un cierto porcentaje de agua tomada del fondo de la piscina, para impulsarla a través de los filtros y a través del intercambiador de calor. Antes del filtraje se procede a analizar esa agua recirculada mediante las sondas de cloro y pH, con el fin de que tras el filtraje y el calentamiento, se pueda añadir el desinfectante y el reductor de pH necesarios.

La adecuación sanitaria del agua de una piscina consta de las siguientes fases:

- Física.

En primer lugar se efectúa una adición, normalmente en continuo ligada al funcionamiento del filtraje, de sulfato de alúmina o de polímeros especiales que facilitan la floculación, es decir, el aumento de tamaño de las partículas coloidales en suspensión. Gracias a este aumento de tamaño, las mismas van a poder ser retenidas posteriormente en los filtros.

En segundo lugar se realiza la filtración, a través de filtros de arena formados por capas de diferente granulometría, o a través de filtros de diatomeas, más eficaces pero también considerablemente más costosos.

Puede introducirse otra fase físico-química de polarización de las moléculas de agua haciéndolas pasar a través del campo de un imán permanente. Esa polarización consigue cambiar ciertas características del agua, como su tensión superficial, lo que se traduce en una mayor eficacia de los aditivos químicos.

- Química.

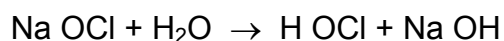
Tras esos procesos físicos puede considerarse que el agua es limpia, pero todavía no se puede garantizar la ausencia de microorganismos. Habitualmente en la fase química siguiente se oxida el agua con algún oxidante fuerte, como derivados del cloro, bromo, ion hidroxilo, ozono o rayos ultravioleta. El mecanismo de desinfección por oxidación se basa en la rotura de la pared celular, por un lado, y por otro en que el oxidante interfiere químicamente en las reacciones enzimáticas, las cuales son básicas para el funcionamiento correcto de los microorganismos.

Si el desinfectante utilizado no tiene poder residual, es decir, si tras realizar su trabajo de desinfección fuera del vaso de la piscina no tiene capacidad para neutralizar contaminaciones que los usuarios van aportando continuamente en el propio vaso, se añade al final del proceso un compuesto –normalmente un producto halogenado- que sí pueda realizar esa función.

Las diferentes normativas establecen las concentraciones de esos desinfectantes residuales.

II.2 DESINFECCIÓN MEDIANTE HIPOCLORITO SÓDICO

Aunque existe toda una gama de sistemas de depuración y desinfectantes, como ya se ha dicho el más comúnmente utilizado en piscinas por precio y facilidad de uso es el hipoclorito sódico, el cual se disocia en el agua en forma de ácido hipocloroso e hidróxido sódico.



El pH –medida del nivel de acidez (0) o alcalinidad (14)- del hipoclorito sódico, a una concentración de ingrediente activo del 10,3%, es de 13. Es decir, que a medida que se añada ese compuesto al agua para desinfectarla va a ir aumentando su pH por encima de su valor inicial de 7 hacia la zona alcalina.

Ese desplazamiento fuera de los márgenes del valor neutro –en principio por encima, pero de hecho también puede darse por debajo si de desajusta el reductor de pH- originaría dos problemas: En primer lugar podría resultar dañino no sólo para los usuarios sino también para los materiales en contacto con el agua. En segundo lugar, el ácido hipocloroso en el que se descompone el hipoclorito dentro del agua, a su vez se disocia, a medida que aumenta el pH, en ión hidrógeno y en anión hipoclorito, los cuales no tienen capacidad desinfectante. Caso de que el pH fuese excesivamente bajo, entonces sería cloro gas lo que se formaría, el cual es tóxico.



Así pues, la tendencia natural del agua desinfectada con hipoclorito sódico a aumentar su pH se contrarresta mediante la adición de un ácido o reductor de pH. Habitualmente ese ácido es el clorhídrico (HCl) o sulfamant, aunque también da muy buenos resultados la adición de anhídrido carbónico el cual formará ácido carbónico una vez esté en el agua, a la vez que resulta menos peligroso de manejo.

Un aspecto importantísimo ligado a la seguridad en una instalación de cualquier piscina utilizando ese combinado “sulfamant – lejía” es que su mezcla accidental provoca la emanación directa de gas cloro, el cual es altamente tóxico hasta el punto de poder producir la muerte por asfixia en pocas inhalaciones. Es por ello que resulta básico mantener suficientemente separados los depósitos de ambos productos, al mismo tiempo que convenientemente etiquetados, para evitar cualquier mezcla accidental. Conviene igualmente que se hallen en recintos donde, incluso en el supuesto de una fuga del depósito, un producto no pudiera llegar a entrar en contacto con el otro. La formación respecto ese tema del personal de mantenimiento es, sin duda, el factor principal a velar para asegurar la ausencia de accidentes.

Al hablar anteriormente de desinfectante residual se ha mencionado que las concentraciones vienen reguladas por ley según los diferentes reglamentos territoriales. Esas concentraciones medidas en partes por millón –ppm-, es decir, el peso en miligramos por volumen de líquido en litros, son:

- Cloro residual libre. Es el que tiene capacidad de desinfección. Su valor medio regulado según las diferentes comunidades autónomas está alrededor de 1 ppm en España. Viene determinado por el test químico DPD 1.
- Cloro residual combinado o cloraminas. Resultado de la combinación del cloro libre con el amoníaco y otros compuestos nitrogenados provenientes de las aportaciones de urea, sudor, fertilizantes contenidos en el agua de red, etc. Las cloraminas son de naturaleza irritante para ojos y mucosas y las principales responsables del típico e indeseable “olor a piscina”. Aunque son utilizadas en ciertas redes de distribución como desinfectante, su poder como tal es bajo, por lo que se fijan máximos para su concentración alrededor de las 0,6 ppm. Su eliminación es posible mediante lo que se denomina tratamiento de *break point*, en el que se añade una gran cantidad de cloro hasta alcanzar una concentración –del orden de 20 ppm- en la que se llega a oxidar el mismo cloro combinado y los residuos nitrogenados a nitrógeno elemental. La ozonización o la simple

renovación del agua pueden ser otras formas de eliminar esos compuestos indeseados.

- Cloro residual total. Es la suma de los dos anteriores. Su medición se realiza mediante el test DPD 3.

Otros subproductos de la desinfección mediante cloro como los organoclorados, cloruros, trihalometanos, haloacetoneitrilos, haloacéticos, hidrato de cloral... no son medibles mediante esos tests simples indicados antes, sino que requieren técnicas analíticas complejas. En principio la legislación vigente no establece valores máximos para ellos, por lo que no es preceptivo su control. Sin embargo, cada vez mejor se les conoce su carácter tóxico por lo que resultaría conveniente su minimización.

En ese sentido, cabe destacar que el nuevo Real Decreto 140/2003 (BOE 21/2/2003) sobre calidad de agua de consumo, ya fija en 150 $\mu\text{g/l}$ el máximo de trihalometanos a partir de 1/1/2004 y hasta 31/12/2008, bajando a partir del 1/1/2009 a un máximo de 100 $\mu\text{g/l}$. Si bien el agua de piscina en principio no atiende de momento a esa reglamentación, sí que es cierto que las normativas de agua potable y de agua de piscinas tienden a igualarse, hasta el punto que en muchos países de Europa existe ya una única normativa.

III PROBLEMÁTICA DE LA DEPURACIÓN MEDIANTE HALOGENADOS

El cloro supone añadir un nuevo elemento al agua. A partir de ese momento ese nuevo elemento reaccionará con los compuestos contenidos en la propia agua formando un número considerable de subproductos disueltos o evaporados al aire, la problemática de los cuales se puede clasificar en:

III.1 RIESGOS SANITARIOS

Una cantidad importante de esos subproductos consiste en las cloraminas y dicloraminas, formadas a partir de compuestos de nitrógeno presentes de forma natural en el agua o añadidos por el sudor y la urea de los bañistas. Ellas son las causantes de la conjuntivitis y otras irritaciones.

En ambientes cargados de cloro, deportistas que tienen tendencia a la hiperactividad bronquial, es decir, que sus vías aéreas bronquiales reaccionen con un cerramiento por encima de lo normal ante un estímulo aunque en condiciones normales no manifiesten ningún síntoma, sí que presentan problemas de tos o/y bronco constricción, como respuesta a la inhalación de gases irritantes. Ese cerramiento es precisamente lo contrario de lo que el ejercicio físico requiere, a fin de captar el mayor volumen de aire posible. Para personas que más que una tendencia a la hiperactividad bronquial, sufren claramente problemas de asma, esa reacción al ambiente clorado es aun más crítica. A la vez, tal como se ha estudiado en nadadores de alto nivel (Asunción Freixa, NTP 1994) los cuales durante años de entrenamiento sobreventilan los bronquios en un ambiente irritante, se ha observado en algunos de ellos un efecto de irritación en las mucosas bronquiales que potencia el problema descrito.

De la misma forma que los deportistas, los socorristas y las personas que trabajan en el mantenimiento de la piscina y, entre ellos, especialmente los que tienen un contacto más directo con los equipos de cloración, la exposición continuada a lo largo de los años puede dejar irritaciones en las vías respiratorias.

Otros compuestos que se forman, no deseados desde un punto de vista sanitario, son los trihalometanos, como el cloroformo, surgido de la combinación del cloro y el ácido fórmico proveniente tanto de la degradación química y biológica de residuos animales y vegetales como también de la actividad metabólica de microorganismos. Estas sustancias organocloradas están catalogadas como tóxicas o muy tóxicas y ya en 1976 se estableció su condición de cancerígenas.

Finalmente, la cloración del agua actúa como sistema precursor de la formación del cloro gas Cl_2 presente en el ambiente de la piscina, gas que es conocidamente tóxico.

La siguiente tabla muestra, como ejemplo, la asimilación de trihalometano según edades y actividad en una piscina.

Nadador	Ingestión	Inhalación	Dermal	Total	
	μg	μg	μg	μg	$\mu\text{g}/\text{Kg}$ peso corporal
Niño					
Mejor caso	16	13	92	121	12
Medio	50	16	285	351	35
Peor caso	490	103	1411	2004	200
Adulto					
Mejor caso	2	26	166	194	3,2
Medio	5	33	513	551	9,2
Peor caso	49	206	2540	2795	47
Competición					
Mejor caso	29	156	664	849	14
Medio	89	195	2053	2337	39
Peor caso	882	1236	10161	12279	205
Socorrista					
Mejor caso	0	132	0	132	2,2
Medio	0	144	0	144	2,4
Peor caso	0	1088	0	1088	18

Cabe destacar que según el BOE 7/2/2003, antes mencionado, la cantidad total de trihalometanos máxima tolerada en agua de bebida entre 1/1/2004 y 31/12/2008 será de $150 \mu\text{g}/\text{l}$. Se supone una cantidad máxima media de agua de grifo ingerida diariamente de 2 l. Según ello, la cantidad diaria total de trihalometanos asimilados por ingestión de agua de grifo se asume que pueda llegar a ser de $300 \mu\text{g}$.

Aun sabiendo que ese valor de $150 \mu\text{g}/\text{l}$ se ha escrito teniendo en cuenta que existen otras vías de entrada además de la ingestión, según la tabla anterior, para un peso de 60 Kg en el caso de un nadador adulto, la asimilación está entre el 60% hasta casi el 1000%, valor ese último sin duda excesivo respecto al aconsejable.

Quizás uno de los estudios más reveladores respecto a los efectos de los subproductos de desinfección habituales presentes en una piscina es el que se resume en la siguiente tabla a continuación, según el cual aquellos podrían estar detrás del aumento de las afecciones alérgicas que se ha observado desde las dos últimas décadas.

	14 nadadores de competición	14 personas "control"
Síntomas de conjuntiva o respiratorios	11	3
Sensibilización a aeroalergenos (test en la piel)	9	4
Sensibilización a aeroalergenos (test RAST)	11	5
Sistema inmunológico celular alterado	7	2
Hiperreactividad bronquial a la metacolina	11	5

*Zwick H; "Source Lung" 1990, 168:2, 111-5
Ludwig Boltzmann Forschungsstelle für Umweltpneumologie. Viena.*

Según la OMS, no obstante, el balance entre practicar deporte en una piscina, con todos los riesgos estudiados, o no hacerlo sigue siendo favorable a los beneficios que se obtienen, aunque ello sea en una piscina tratada convencionalmente.

III.2 RIESGOS AMBIENTALES

Sea cual sea el compuesto de cloro elegido para la depuración, en su proceso de fabricación habitualmente se partirá de la producción previa de gas cloro, lo que constituye realmente el problema. La obtención por electrolisis directa del cloruro de sodio (sal común) no es un método generalizado ya que el rendimiento del proceso es bajo.

Además, el proceso más comúnmente utilizado para generar este gas se basa en la electrólisis mediante cátodo de mercurio. El uso de ese metal añade un importante riesgo ambiental.

Otro problema ambiental añadido que provocan los sistemas de depuración basados en cloro es que muchos de los compuestos de los que ya se ha descrito su formación y su peligrosidad para la salud, como los policlorometanos, son además difíciles de degradar, y de llegar a las capas altas de la atmósfera actuarán allí como catalizadores en el proceso de destrucción de la capa de ozono. Se calcula que un átomo de cloro que llegue a la ozonósfera es capaz de destruir 100 moléculas de ozono antes de quedar "inertizado".

Si el análisis de riesgos se centra en el agua que se depura, cabe señalar que utilizar hipoclorito sódico, que viene en una concentración del 15 - 20%, significa añadir sobre un 80% de algo que difícilmente será agua pura, sino que será una disolución de sales y otros compuestos que van a "ensuciar", "cargar" químicamente el agua. Un caso similar ocurre con el ácido clorhídrico.

En ese mismo sentido, los tratamientos de shock, hasta con 20 ppm de cloro, para llegar al break-point y destruir así cloro combinado que se ha ido formando, eliminar algas o algún otro organismo que se muestra resistente, comportan una sobrecarga contaminante importante así como una desviación importante en las estimaciones de cloro de depuración.

De hecho, está reglamentado que los cloruros en agua potabilizada tienen que estar por debajo los 250 mg/l. Otro factor restrictivo respecto a contaminación es el hecho que la DL_{50} –dosis letal para el 50% de la población- para peces de río del cloro es de 0,09 a 0,2. O que la DL_{50} de , también para peces de río, es de 0,06 ppm. Si se tiene en cuenta que en una piscina el nivel de cloro combinado, formado prácticamente por las cloraminas, es de hasta 0,6 ppm, aunque naturalmente éste se diluya al verter ese agua, no deja de ser ello preocupante, más cuando las demás aportaciones serán de agua que, de haber sido tratada, también contendrá un cierto nivel de cloraminas. Así, es habitual encontrarse con hasta 0,3ppm de cloro combinado en el agua de red.

Finalmente cabe también mencionar la dificultad que supone para las estaciones depuradoras de aguas residuales, existentes "aguas abajo", trabajar con la gran cantidad de cloruros que se encuentran contenidos en el agua de entrada, que es consecuencia a su vez de los vertidos altamente clorados que se producen a lo largo de la cuenca, y a los que se suman los de las piscinas desinfectadas con cloro. Su presencia inhibe la actividad biológica indispensable para los procesos de digestión que se realizan en tales plantas.

Por todo ello empiezan a existir Directivas dentro de la UE, como la 2000/60/CE, que invitan a la reducción del contenido de cloro en los vertidos de aguas residuales.

III.3 PROBLEMAS DE MANTENIMIENTO

Los costos de mantenimiento también están condicionados por la existencia de un sistema de depuración con cloro. El ambiente clorado no sólo es perjudicial para las personas sino que resulta muy agresivo para las estructuras de la instalación.

Además a menudo a causa de una mayor agitación del agua, como cuando un grupo de escolares entra a la vez en la piscina, el nivel de cloro evaporado al ambiente aumenta notablemente. Ello lleva a que haya que aumentar el número de renovaciones de aire, no ya para evitar que tal ambiente corroa las estructuras sino simplemente para garantizar la no- toxicidad del mismo. Ese aumento de la ventilación repercute, especialmente en invierno, en el coste de la climatización.

III.4 FALTA DE CONFORT

Las cloraminas y los cloro fenoles –inherentes a un sistema de depuración basado en el cloro- son los causantes del molesto olor en el ambiente y del mal sabor típicos del agua de la mayoría de piscinas, lo que provoca una de las quejas más repetida entre los usuarios.

Aunque en último lugar, este aspecto es el que se hace más evidente a los usuarios cuando se cambia el sistema de depuración, a la vez que es también el que lleva a decidir normalmente a los gestores por dicho cambio.

IV SOLUCIONES A LA PROBLEMÁTICA DE LOS DESINFECTANTES HALOGENADOS

IV.1 LA SOLUCIÓN MÁS SIMPLE...

Ensuciar menos el agua de piscina, tanto biológica como químicamente, será una primera solución para evitar la formación de subproductos del cloro. Así resulta importante incidir en:

- Las aportaciones de los bañistas, las cuales conviene reducir asegurando el uso del “túnel de ducha” previo al baño.
- Operaciones de limpieza de las zonas cercanas a la piscina:
 - En la medida de lo posible no utilizar productos químicos de desinfección. El amonio cuaternario o el cloruro de benzoalconio, típicos de productos de limpieza para piscina acaban, de lo contrario, entrando en contacto con el agua de piscina, lo que interferirá en su desinfección habitual.
 - Limpiar más a menudo y con agua a presión permitirá hacerlo de forma menos agresiva desde un punto de vista químico.

Aunque pudiera parecer obvio, no está de más resaltar que la cloración que se efectúe debe ser correcta, para lo cual debe ser correcto en primer lugar el análisis de nivel de cloro disponible. En ese sentido cabe recordar que los sistemas basados en la medición directa del cloro libre son mucho más fiables que los que estiman tal valor a partir de la medida del potencial redox, por lo que los primeros estarán en condiciones de realizar una cloración mucho más afinada que los segundos, evitándose picos y valles en la concentración del agua del vaso.

IV.2 SISTEMAS ALTERNATIVOS DE DEPURACIÓN MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA, POA

En una estación depuradora de aguas residuales se produce del orden de 1 Kg de materia sólida al tratar 1 m³ de agua. Sin embargo, que hayamos conseguido retirar más de esa cantidad de contaminantes del agua –más pues

parte habrán pasado a la atmósfera en forma de anhídrido carbónico, metano, etc.- no significa que se haya resuelto el problema.

En depuración debería resultar interesante no solo “retirar” de un medio –el agua- los contaminantes, a base de retenerlos en filtros de arena, filtros de carbón activo, resinas de intercambio iónico... es decir, a base de traspasarlos a otro, sino que también se debería perseguir destruirlos en la medida de lo posible hasta sus formas más inertes. Así por ejemplo, la regeneración del carbón activo a base de su calentamiento produce dioxinas, por lo que convendría que a éste ya no le llegaran los precursores de las mismas.

Los procesos de oxidación avanzada, POA, son especialmente indicados para aguas contaminadas con productos orgánicos. Implican la formación de radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), con un alto poder oxidante, produciendo una fuerte mineralización de los contaminantes orgánicos, idealmente hasta CO_2 , así como la oxidación de compuestos inorgánicos.

La tabla siguiente indica la capacidad de oxidación, medida a través del potencial de oxidación, de diferentes compuestos. Los de mayor potencial son los que intervienen en los POA.

<u>Especie</u>	<u>Potencial de oxidación (Volts)</u>
Fluor	3,03
Radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$)	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical perhidroxilo	1,70
Permanganato	1,68
Ácido hipobromoso	1,59
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Ácido hipoiodoso	1,45
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

Naturalmente estos oxidantes producen a su vez otros subproductos de la desinfección. La tabla siguiente relaciona algunos de los principales productos químicos de depuración y sus subproductos más significativos.

Principals subproductes de la desinfecció d'aigua de piscines	
Desinfectant	Subproducte (DBP)
Clor / hipoclorit	Trihalometans (THM: cloroform, bromoform, diclorbromometà...) Àcids Haloacètics Haloacetonitrils Hidrat de cloral (Tricloracetilaldeid) Cloropicrin (tricloromitrometà) Clorur de cianògen Clorats Cloramines
Ozó	Bromats Aldeids Cetones Àcids acètics Àcids carboxílics Bromoform
Diòxid de clor	Clorits Clorats
Bromur / Hipobromós	Trihalometans (THMs), en especial bromoform Hidrat de bromal Bromats Bromanines

Se trata pues de realizar un balance del conjunto de la toxicidad e impacto ambiental de cada grupo de subproductos, a la vez que valorar los demás aspectos funcionales, de calidad, económicos, etc antes de plantearse un sistema u otro.

IV.2.a Ozonización

Después de haber tratado ya en los apartados anteriores sobre la problemática del cloro o del bromo, como halogenados, cabe decir respecto al ozono que su producto de desinfección más preocupante, por la cantidad que se puede llegar a formar en una ozonización incorrecta, es el bromato, la presencia del cual está limitada en agua de bebida. No obstante, este compuesto por su condición salina, supone un problema menor cuando la vía de asimilación prácticamente se limita a la dermal como es el caso de una piscina. En cuanto a los demás, su presencia es menos significativa y, al igual que sucede con los propios

bromatos, puede limitarse su generación ajustando al mínimo suficiente la concentración de ozono dosificada.

Otra forma de limitar la presencia de bromatos es evitar que existan sus precursores, los bromuros, en el agua a tratar. Como aparte de las aportaciones de los mismos bañistas y de las impurezas del desinfectante residual utilizado, el principal aporte de bromuro puede producirse por la misma agua de red, debería realizarse un análisis previo de la misma para establecer si la cantidad de bromuros que contiene puede después de la ozonización convertirse en un exceso de bromatos.

IV.2.a.1 Qué es el ozono

El ozono, O_3 , es un gas inestable que rápidamente se recombina a O_2 , altamente oxidante, incoloro e invisible pero detectable fácilmente por su olor característico –su nombre proviene del griego “olor”- que es el que se respira, por ejemplo, después de una tempestad con abundante fenómeno eléctrico.

En las mayores cantidades se genera de forma espontánea fotoquímicamente en la estratosfera, formando dos capas –a 25 Km, la de concentración mayor, y a 55 Km- las cuales absorben los rayos ultravioleta, el exceso de los cuales sería nocivo especialmente para los seres humanos.

En el nivel de la troposfera, donde se encuentra en concentraciones muy menores, el ozono constituye un contaminante ya que por su poder oxidante causa irritaciones. Las fuentes de ozono contaminante son, por ejemplo, las emanaciones de tubos de escape cuando se combinan con una fuerte radiación solar, el funcionamiento de fotocopiadoras y faxes, aparatos de soldadura, antiguos sistemas de proyección de cine, etc. En otras palabras, se formará ozono siempre que se dé la combinación de una intensa radiación con oxígeno o con otros compuestos de él, como son ciertos contaminantes primarios, como los óxidos de nitrógeno (NO_x) o los compuestos orgánicos volátiles (COV), como los que contienen algunos disolventes.

El ozono fue utilizado por primera vez como sistema de desinfección en 1893 en Oudshoorn, Holanda. En 1906 el agua de Niza se potabilizaba mediante ozonización y en 1924, en los juegos olímpicos de París, se utilizó ya algo parecido a un sistema de ozonización del agua de la piscina. No obstante, un proceso de ozonización fiable requiere una cierta tecnología, con unos equipos de medición y control solo posibles desde la aparición de sensores específicos y de los sistemas computerizados de control, los PLCs. Es por ello que puede considerarse que no es hasta el último cuarto de siglo pasado que se desarrollan y construyen plantas de tratamiento mediante ozonización, tanto para potabilización como para tratamiento de agua de piscina, especialmente en centro Europa.

IV.2.a.2 Principio de desinfección

Los sistemas de depuración de agua por ozono se basan, precisamente, en esta alta capacidad de oxidación –mayor que la del cloro-, que elimina de forma

muy rápida microorganismos, incluso virus. En medio ácido, solo el fluor y ciertos radicales libres tienen una capacidad de oxidación mayor.

La acción bactericida del ozono se basa principalmente en la oxidación de los enlaces disulfuro que mantienen el plegamiento de las proteínas. Esta oxidación comporta la destrucción de las proteínas estructurales de los microorganismos y la inactivación de los enzimas necesarios para su supervivencia. De manera similar, el ozono tiene también la capacidad de inactivar virus.

En otros compuestos orgánicos el ozono convierte enlaces covalentes dobles entre los átomos de carbono, en simples, destruyendo así su estructura molecular. En general, los compuestos orgánicos son oxidados dependiendo de su funcionalización. Así por ejemplo, las oleofinas pueden llegar a romperse, los grupos amina se oxidan a grupos nitro (destrucción de las cloraminas), etc. En menor medida, compuestos aromáticos como los cloro fenoles son también destruidos por ozonolisis.

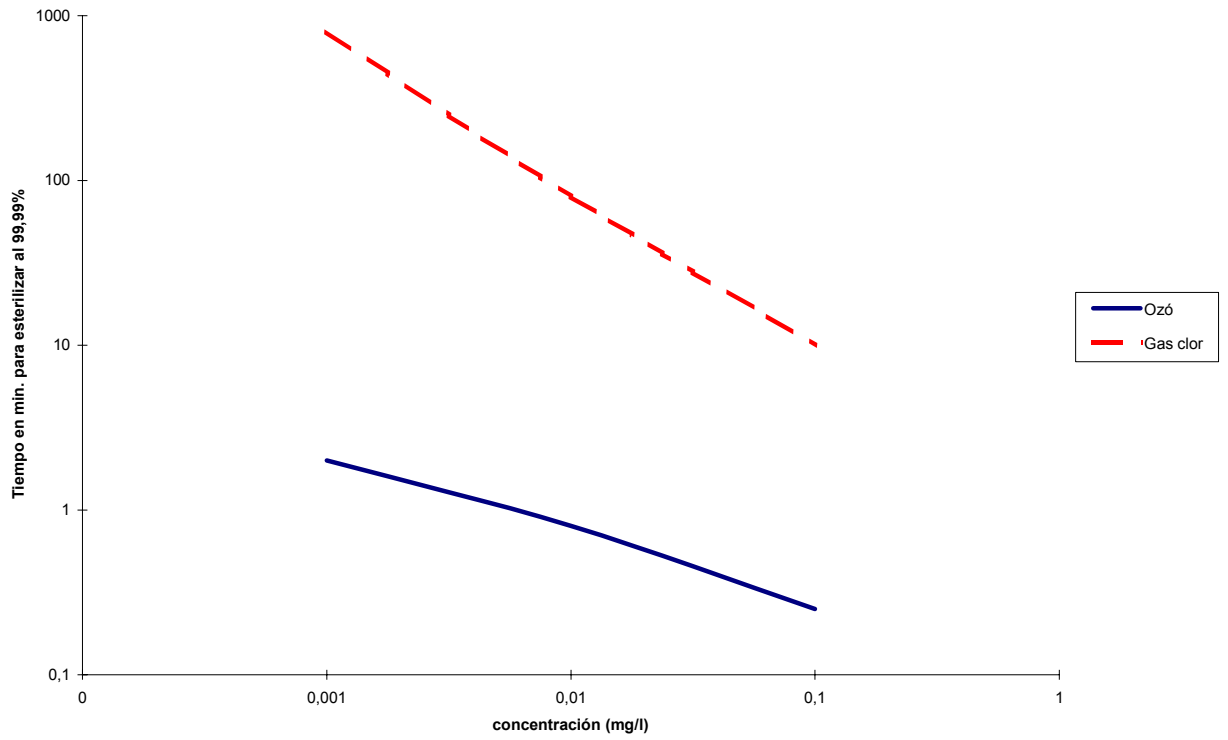
Otros compuestos inorgánicos contaminantes o los pesticidas son también oxidados por efecto del ozono.

Estos mecanismos son los propios de una oxidación, de la misma manera que sucedería si se utilizara el cloro. Las diferencias consisten en:

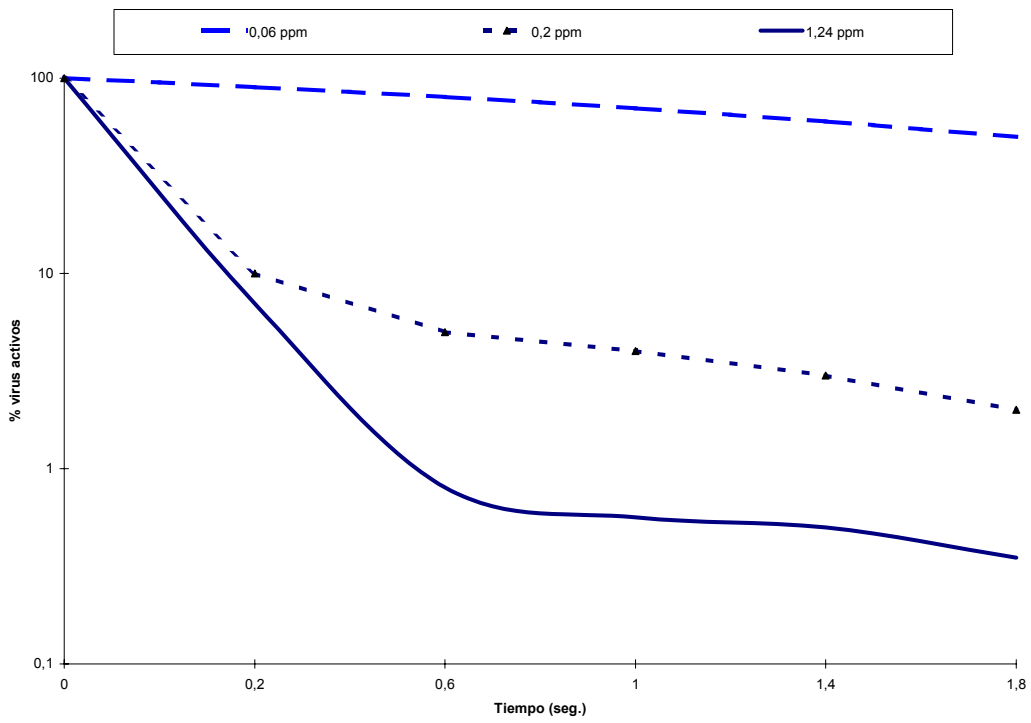
- 1) La mayor capacidad del ozono para llevarlas a cabo, y
- 2) que una vez ha actuado, el ozono da como subproductos de las reacciones: oxígeno (O_2), agua, óxidos inertes procedentes de las partículas metálicas que pudiera haber en el agua y, en pequeñas cantidades también, anhídrido carbónico (CO_2). Todos ellos son compuestos mucho más inocuos que los derivados del cloro.

La escherichia coliform (E.coli) es destruida en 5 segundos por el ozono, mientras que el cloro necesita 15.000 seg. para la misma concentración de oxidante ($1g/m^3$). En los siguientes gráficos se muestran otras comparaciones entre el potencial de oxidación del ozono y el del hipoclorito sobre bacterias así como la capacidad de desactivación del ozono sobre los virus.

Velocidad de esterilización de bacterias



Desactivación de virus de poliomeilitis mediante Ozono (Southeimer-Berlin 1977)



IV.2.a.3 Ozonización parcial y ozonización 100%.

En la primera de estas dos tendencias sólo una parte del agua es introducida al sistema de ozonización y, se supone, que con las continuas recirculaciones toda acabará pasando por tal sistema experimentando la depuración de las cloraminas.

En la segunda no existe bypass del sistema de ozono, de forma que toda el agua se ve obligada a cruzarlo.

A favor del primer sistema juega una razón económica ya que el precio de implantación se ve reducido por no necesitar tanta capacidad de producción de ozono, de volumen de contacto o de carbón activo. El consumo del cloro es, no obstante, más elevado.

Por contra, esos primeros sistemas mixtos sólo eliminan una parte de los problemas del cloro. No tiene que suceder forzosamente que el agua recircule uniformemente y que la parte que le corresponde pasar a través de la ozonización sea siempre la que hace más tiempo que no recirculaba. De esta forma es posible percibir una mejora en la calidad del agua con una ozonización parcial, pero es posible también que en un momento dado aparezca cualquiera de los problemas de la depuración mediante cloro antes descritos.

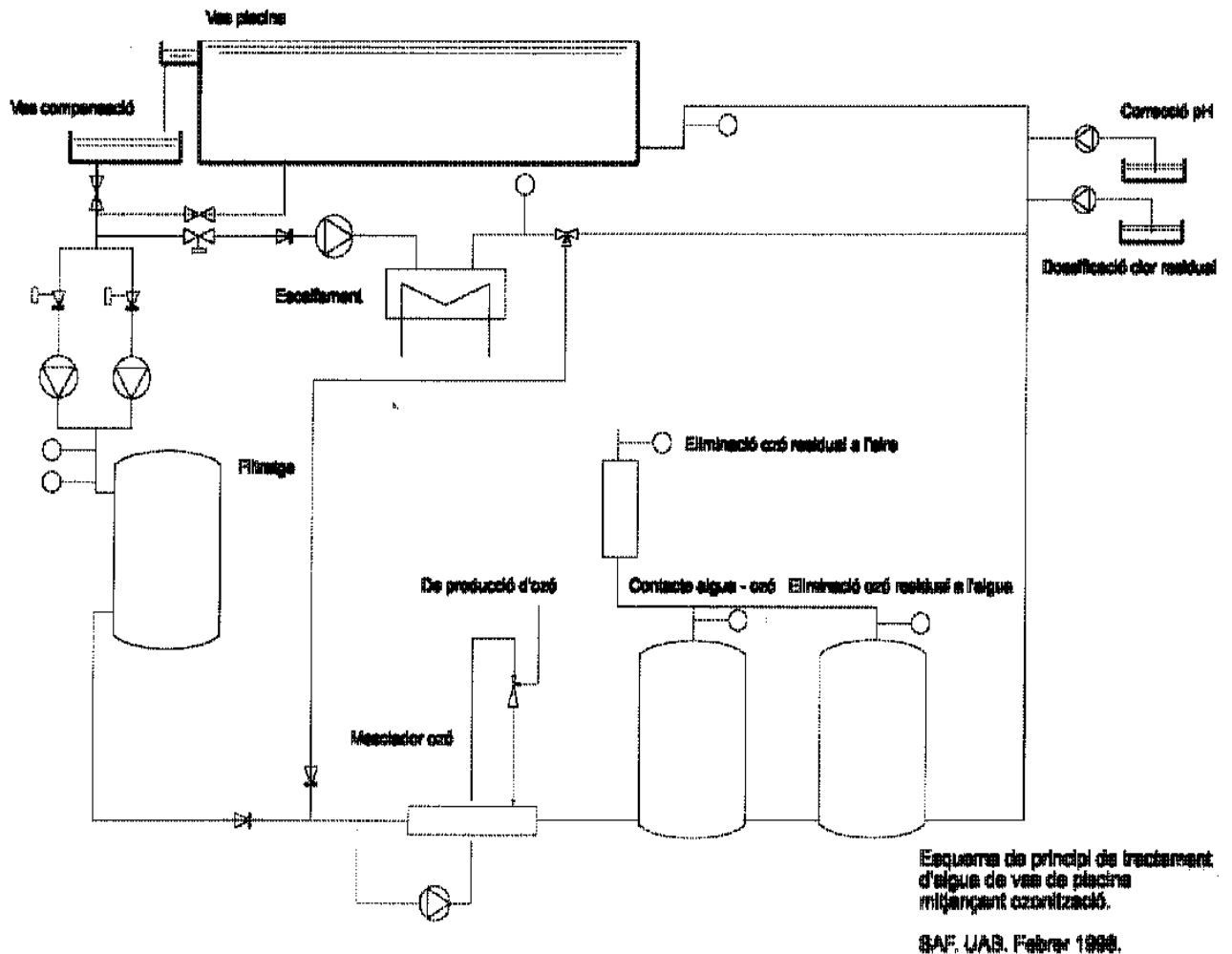
IV.2.a.4 Ozonización total. Principio de funcionamiento

El funcionamiento de un sistema de ozonización total puede resumirse como la intercalación de una nueva etapa de depuración entre la fase de filtraje mediante arenas y la fase de cloración. En esa etapa el agua se hace circular primero por las llamadas “torres de contacto”, por ser ahí donde se produce el contacto entre el agua y el ozono, por consiguiente la oxidación y, en definitiva, la depuración. En segundo lugar ese agua se pasa por una fase de filtración mediante carbón activo a fin de eliminar el posible ozono que no se hubiera consumido en las torres de contacto. De esa forma se garantiza que no se introduce ozono al vaso de la piscina, donde la normativa fija una existencia máxima de 0,0 ppm.

La etapa final es la común con cualquier otra piscina, en la que se añade el desinfectante que realizará la desinfección residual.

Puede decirse que el ozono garantiza la desinfección del agua mientras que la adición final de, por ejemplo, cloro, garantiza que ese agua sea además desinfectante.

El esquema de principio general respondería al siguiente dibujo:



IV.2.a.5 Aspectos de seguridad

El ciclo en el que se genera el ozono, se pone en contacto con el agua para depurarla y se elimina el residual tanto en el agua como en el aire empleado como medio de transporte del mismo, se realiza siempre sin contacto con el exterior, dentro de cámaras herméticas.

Los sistemas de generación se construyen de forma que ante la detección de una fuga se paren automáticamente.

No obstante, incluso en el supuesto más desfavorable de que todo el ozono generado se expulsara accidentalmente al aire, difícilmente se llegaría a concentraciones peligrosas, como la de 1.000 mgr/m^3 fijada por la estadounidense Environment Protection Agency (EPA) como umbral de toxicidad. Una ventilación correcta de la sala de producción junto con el hecho de que el ozono es un gas muy inestable que tiende a recombinarse rápidamente en su forma de oxígeno habitual (O_2) juegan un papel importante a la hora de evitar un accidente.

Se añade a favor de la seguridad de la utilización de ese gas el que el ozono se perciba olfativamente a una concentración muy por debajo del valor de toxicidad referido antes. De hecho, Protección Civil no tiene constancia de ningún accidente mortal por causa del ozono.

IV.2.a.6 Normativa relativa al ozono

La normativa que rige los parámetros del agua pretende asegurar que el tratamiento de depuración es eficaz y seguro, mientras que la que establece los parámetros del aire tiene como objetivo la seguridad ambiental.

IV.2.a.6.1 Ozono en el agua

Las últimas normativas de piscinas han contemplado ya desde hace tiempo la posibilidad de la depuración de agua mediante ozono. Concretamente la catalana –DOGC del 6.3.2000, Decreto 95/2000- establece que la cantidad de ozono antes de la desozonización del agua será de un mínimo de 0,4 ppm y en la piscina de un máximo de 0 ppm.

Ese mismo decreto, aunque en el artículo 20 prevé la posibilidad de que se modifiquen los parámetros y márgenes siempre que se pueda justificar bajo una mejora tecnológica, más adelante en el artículo 23 fija la necesidad de añadir un desinfectante residual cuando el proceso de depuración no lo incluya, como sería el caso del ozono. Es por ese motivo que, en principio, se hace necesario seguir dosificando cloro u otro desinfectante con poder residual al final del proceso de depuración, aunque la cantidad añadida va a ser claramente menor.

IV.2.a.6.2 Ozono en el aire

En España se ha adoptado la Directiva 72/92 de la UE incluyéndola en el RD 1454/1995. Dicha directiva, a diferencia de la propuesta por la EPA en Estados Unidos, no fija unas concentraciones máximas absolutas sino unas concentraciones medias durante unos ciertos periodos de tiempo. Además, según las concentraciones, fija orientativamente unos umbrales:

- 1) Umbral de protección para la salud.
 - a. 0,11 mg/m³ valor medio durante 8 horas.
- 2) Umbrales de protección para la vegetación
 - a. 0,2 mg/m³ valor medio en 1 hora
 - b. 0,065 mg/m³ valor medio en 24 horas
- 3) Umbral de información a la población
 - a. 180 µg/m³ valor medio en 1 hora
- 4) Umbral de alerta a la población
 - a. 360 µg/m³ valor medio en 1 hora.

Estos niveles de ozono son controlados, por ejemplo en Cataluña, por la Red de Vigilancia y Previsión de la Contaminación Atmosférica.

El primer umbral de protección de la vegetación, $0,2 \text{ mg/m}^3$ durante 1 hora, coincide con el fijado por la American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) como emisión máxima tolerable durante un tiempo corto. La Inspección de Trabajo tiene como referencia este organismo americano a la hora de fijar sus valores.

Por su parte la EPA fija el valor de 1.000 mg/m^3 como concentración límite a partir de la cual el ozono es tóxico.

IV.2.b Peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , o agua oxigenada, proporciona un potencial redox elevado, su potencial de oxidación es de 1,78 Volts, lo que le caracteriza para llevar a cabo procesos de oxidación avanzada. Muchas normativas lo reconocen como sistema de desinfección, aunque su uso es infrecuente y se limita a piscinas de pequeña escala o privadas.

Aunque en principio menor que el cloro, tiene poder desinfectante residual, lo que le da una ventaja importante frente al ozono.

Su principal desventaja es su mayor precio frente al cloro.

La configuración más interesante es la de su utilización como desinfectante residual en una piscina donde el trabajo de desinfección del agua recirculada lo haya realizado el ozono.

IV.2.c Electrólisis del agua

Este sistema consiste en ionizar el agua mediante electrolisis para que se formen iones OH^- , los cuales tienen también un elevado potencial de oxidación. De implantación en principio más económica que un sistema de ozonización, su uso se restringe a aguas con unos parámetros de acidez y alcalinidad más acotados. La formación de hidrógeno en uno de los dos electrodos comporta la necesidad de extremar las precauciones de seguridad.

IV.2.d Radiación Ultravioleta

De hecho, los Ultravioletas no constituyen de por sí un Proceso de Oxidación Avanzada, pero sí que potencian de forma significativa los efectos del ozono o del peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , por lo que representan un complemento perfecto para cualquiera de esos dos sistemas.

La radiación UV es poco eficaz contra compuestos orgánicos disueltos en agua.

En UV no se generan radicales $\text{OH}\cdot$ sino que se produce un mecanismo de absorción de fotones. El rendimiento cuántico –número de moléculas que se ven alteradas por la radiación / número de fotones absorbidos- determina la eficacia de la radiación UV aplicada. Ese valor depende del tipo de contaminante y de la longitud de onda. 254 nm es la radiación más estudiada.

Desde el punto de vista de mantenimiento, el principal problema de los sistemas con rayos UV es el rendimiento de las lámparas, ya que, al igual que sucede en un fluorescente convencional, éste decae rápidamente con el tiempo sin que sea fácil apreciar tal bajada de nivel de iluminación a simple vista. Por ello se hace necesaria alguna forma de medición de la potencia radiada que monitorice continuamente si la lámpara es todavía válida. Igualmente, convendrá seguir un escrupuloso programa de recambio de las mismas.

V CONCLUSIÓN

Tras ese repaso a los diferentes sistemas para tratar agua en “lazo cerrado”, se podría apostar por uno de ideal en el que se conjuntaran:

- Una correcta y siempre imprescindible fase de tratamiento físico, con la adecuada floculación y filtración.
- Una etapa de ozonización encargada de llevar el peso de la depuración. En esta etapa es básico el adaptar la concentración de gas suministrado la cual debe ser suficiente para eliminar los gérmenes patógenos, romper las moléculas de organoclorados, destruir las cloraminas o oxidar metales disueltos, pero debe ser también insuficiente para llegar a oxidar cloruros y, especialmente bromuros que se convertirían en el subproducto indeseado bromato. Según algunos estudios, concentraciones bajas de 0,2 ppm pueden ser suficientes para esos fines. Por su parte, son preferibles tiempos de contacto lo mayores posible para aumentar el rendimiento del ozono.
- Una segunda fase en la que los rayos ultravioleta sean utilizados para complementar el trabajo del ozono a la vez que para destruir aquellas pequeñas cantidades del mismo que no se hayan consumido y que, por normativa, deben ser eliminadas antes de devolver el agua al contacto con las personas.
- Una tercera fase con un corto paso por carbón activo, presente éste para eliminar posibles radicales libres generados en la primera etapa, pero sin capacidad suficiente para eliminar el efecto del desinfectante residual. Es presumible decir que el carbono activo, situado tras las dos anteriores etapas químicas, podría disfrutar de un tiempo de vida bastante largo al haber realizado aquellas ya el trabajo “más grueso”.
- Finalmente, ese desinfectante residual podría ser el peróxido de hidrógeno, por su ventaja como elemento más seguro que el cloro. En principio es más caro que aquel pero no hay que olvidar que la cantidad necesaria en un sistema óptimo como el descrito, en el que el trabajo de depuración, al igual que lo que refería al carbón activo, ya está hecho y en el que solo se persigue la capacidad desinfectante del medio, podría hacer asumible ese incremento de precio unitario.

Naturalmente la presencia de tantos sistemas diferentes encarecerá, en principio, la implantación de la planta depuradora. Aun en tal supuesto, es discutible la incidencia de ese coste cuando el resultado es la obtención de un agua que invita al fin para el que estaba pensada lo que se debería

traducir en un mayor número de usuarios, abonados a la instalación, en definitiva, en unos mejores resultados de explotación. Es de esperar, no obstante, que los fabricantes avancen en la puesta en el mercado de sistemas compactos en los que se conjuguen diferentes formas de depuración, como las descritas, aprovechando las ventajas de cada una de ellas y minimizando los inconvenientes que inevitablemente también, cada una de ellas, presentan.

VI BIBLIOGRAFÍA Y ENLACES

Tesis doctoral: “Subproductos de desinfección generados en el proceso de potabilización del agua (estación de tratamiento de agua potable de Sant Joan Despí)”. Beatriz Cancho Grande. Departamento de química analítica. Universitat de Barcelona. 1999.

Design guidance manual for ozone systems. M.A. Dimitriou. International Ozone Association. 1990.

Environmental and biological monitoring of chloroform in indoor swimming pools. Aggazzotti G, Fantuzzi G, Righi E, Predieri G (1995) Journal of chromatography, A710: 181–190.

Investigation of swimming- and bath-water treatment. Stauder, Stefan. DVGW Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe, Germany. Energie Wasser Praxis (2001), 52(7/8), 28-29. CODEN: EWAPFC ISSN: 1436-6134. CAN 136:74131 AN 2001:905106 CAPLUS (Copyright 2002 ACS)

Tratamiento de aguas mediante oxidación avanzada. I – Procesos con ozono, radiación ultravioleta y combinación ozono / ultravioleta. Y II – Procesos con peróxido de hidrógeno. Beltran, F.; González, M.; Álvarez, P. “Ingeniería Química” febrero 1997.

Irritating effects of disinfection byproducts in swimming pools. Erdinger, Lothar; Kirsch, Frank; Sonntag, Hans Guenther. Hygiene Institut, Abteilung Hygiene Medizinische Mikrobiologie, Universitaet Heidelberg, Heidelberg, Germany. Zentralblatt fuer Hygiene und Umweltmedizin (1998), 200(5-6), 491-503. CODEN: ZHUMEO ISSN: 0934-8859. CAN 128:208865 AN 1998:190400 CAPLUS (Copyright 2002 ACS)

Use of ozone for treatment of water in swimming pools. Samoilovich, V. G. MGU im. M. V. Lomonosova, Moscow, Russia. Vodospabzhenie i Sanitarnaya Tekhnika (2000), (1), 19-20. CODEN: VSTEO ISSN: 0321-4044. CAN 132:313194 AN 2000:293111 CAPLUS (Copyright 2002 ACS)

Disinfection by-products in water produced by ozonation and chlorination. Hu, J. Y.; Wang, Z. S.; Ng, W. J.; Ong, S. L. Civil Engineering Department, The National University of Singapore, Singapore, Singapore. Environmental Monitoring and Assessment (1999), 59(1), 81-93. CODEN: EMASDH ISSN: 0167-6369. CAN 132:6161 AN 1999:775064 CAPLUS (Copyright 2002 ACS)

Chloroform in the water and air of Korean indoor swimming pools using both sodium hypochlorite and ozone for water disinfection. Jo, Wan K. Department of Environmental Health Science, Hyosung Women's University, Kyungsan, S. Korea. J. Exposure Anal. Environ. Epidemiol. (1994), Volume Date 1994, 4(4), 491-502. CODEN: JEAEE9 ISSN: 1053-4245. CAN 123:295798 AN 1995:864054 CAPLUS (Copyright 2002 ACS)

Skin irritation in users of brominated pools. Kelsall, Helen L.; Sim, Malcolm R. Public Health and Development Division, Department of Human Services, Melbourne, Australia. International Journal of Environmental Health Research (2001), 11(1), 29-40. CODEN: IJEREO ISSN: 0960-3123. CAN 134:344235 AN 2001:264080 CAPLUS (Copyright 2002 ACS)

Death in Small Doses: The effects of organochlorines on aquatic ecosystems Greenpeace International, 1992

Body of Evidence: The effects of chlorine on human health Greenpeace International, 1995

http://www.who.int/water_sanitation_health/Recreational_water/htm/Volume2/recreatll-chap4.htm

Organización Mundial de la Salud. Compendio sobre toxicidad de los DBPs de desinfección de agua de piscina y sus efectos. Muy interesante.

<http://www.unep.org/themes/atmosphere/>

Naciones Unidas, temas ambientales atmosféricos.

<http://www.eurochlor.org/chlorine/industry/manufact.htm>

EuroChlor, Organización que agrupa a los fabricantes de cloro.

http://www.c3.org/chlorine_knowledge_center/#7

Chlorine Chemistry Council. Información general sobre el cloro y sus usos.