Desinfección en aguas potables. Caso del río Turia

Sergio Navalón, Mercedes Alvaro, Hermenegildo García
Departamento de Química
Universidad Politécnica de Valencia

Indice de la presentación

- Trihalometanos en agua
- Composición del agua del río Turia
- Formación de THMs a partir de carbohidratos
- Influencia de la dureza del agua en la formación de THMs
- Ventajas del dióxido de cloro como desinfectante
- Desinfección fotoquímica por radiación

Límite legal de THMs en aguas potables

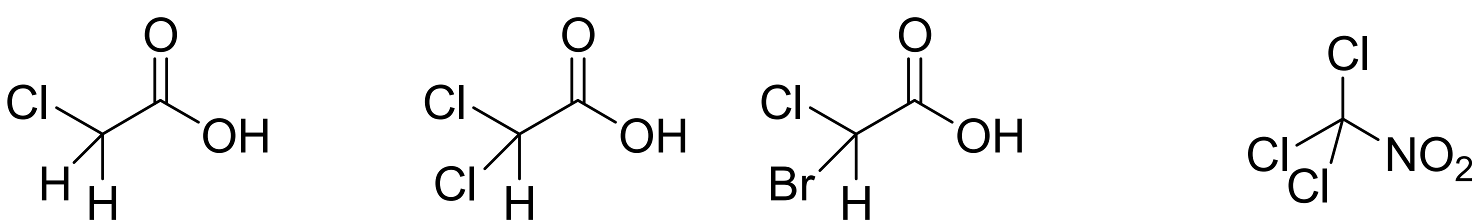
- La concentración de THMs no estaba regulada en Europa
- Directiva Europea: límite concentración total 100 ppbs
- Periodo transitorio: Ha finalizado en el 2010
- Otros halo compuestos no están contemplados
- La presencia de 1 ppm de Cl_2 como agente desinfectante es obligatoria

Trihalometanos en agua

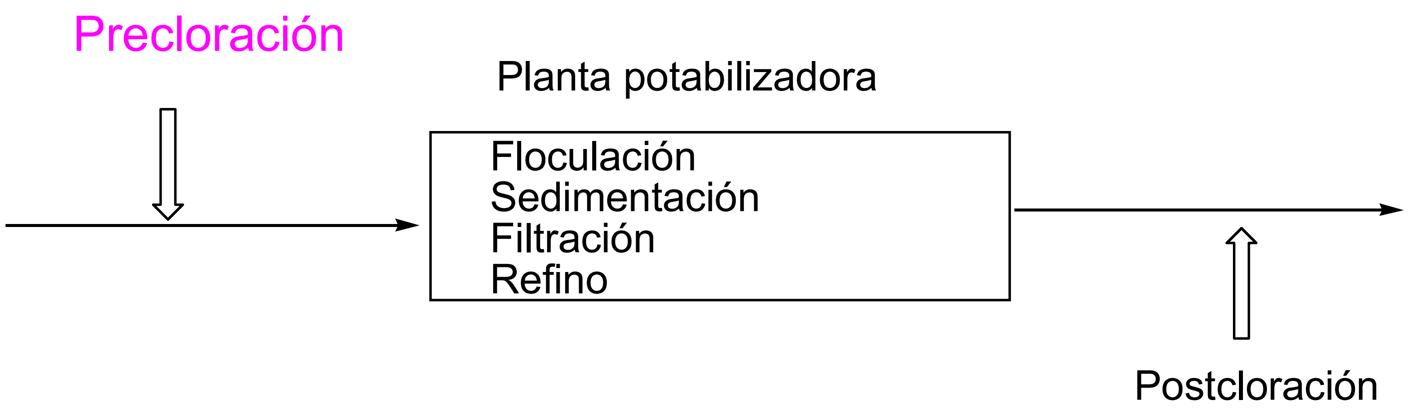
ORIGEN DE LOS THMs ES LA CLORACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA

THMs

Otros compuestos halogenados



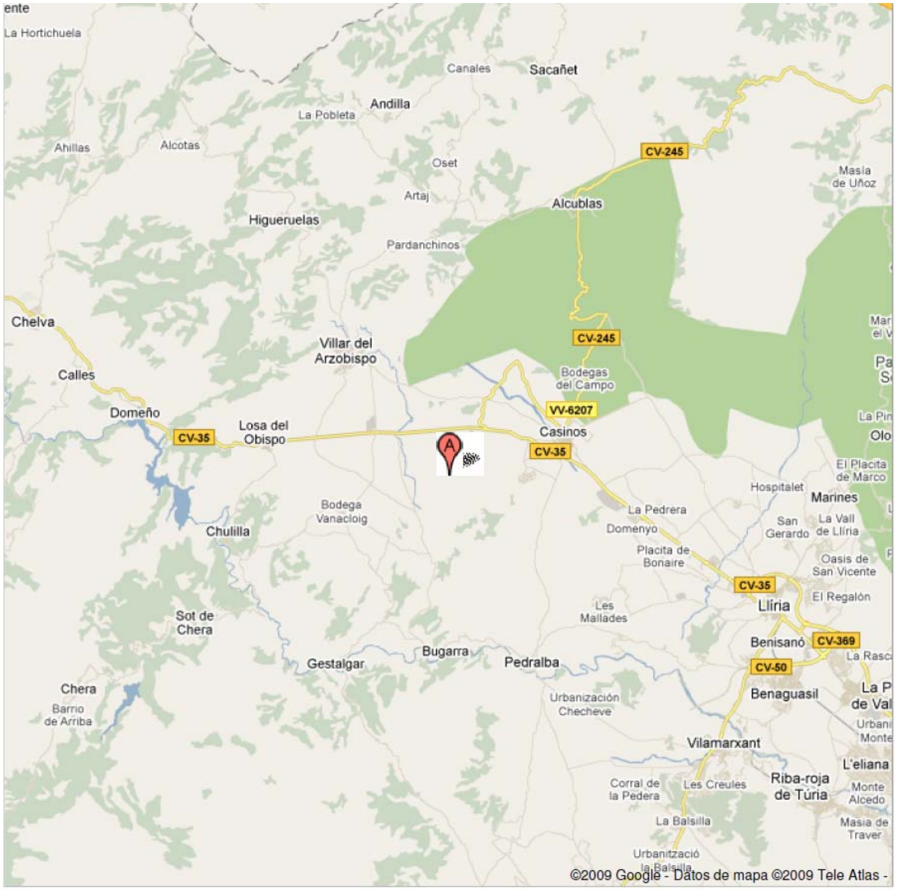
Minimización de la formación de THM en la potabilización



Alternativas a la precloración:
Agentes de desinfección O_3, ClO_2, H_2O_2, radiación

Conocimiento de la Materia Orgánica del agua del río Turia

Río Turia y Júcar
Consumidores 1.500.000
Dos plantas potabilizadoras
Concesión Aguas de Valencia
Planta de la Presa 6 $m^3 s^{-1}$




PLANTA PILOTO DE MANISES
CAG
Ozono
Ozono
UV
Coagulación
Floculación
Decantación
Lamelar
Filtro de arena
muestreo
Adición reactivos

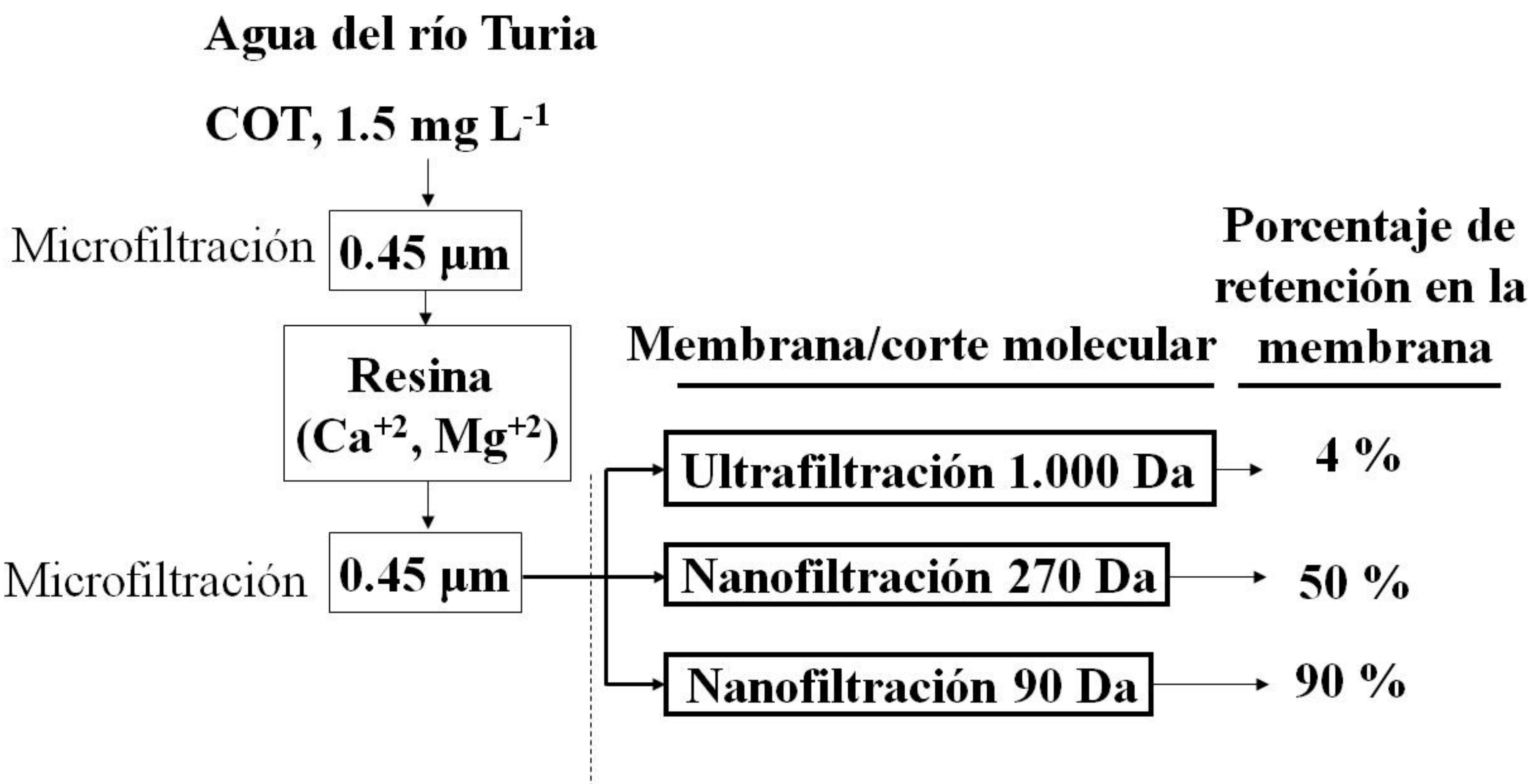
Composición del agua del río Turia

Dos muestras de 1000 L en Marzo y Septiembre 2006
Concentración en planta de nanofiltración
Fraccionamiento con resinas adsorbentes

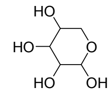
Analisis espectroscópico
IR
RMN 1H, 13C y correlación
MALDI-TOF-MS
ESI-APCI-MS
ESI-MS/MS

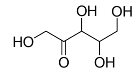
Identificación de compuestos individuales
Derivatización por sililación
Hidrólisis y derivatización

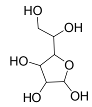
Proceso de concentración del agua natural

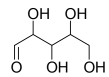


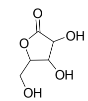
Componentes del agua del río Turia

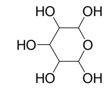

arabinosa (8.8)

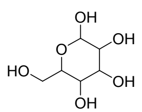

fructosa (7.3)

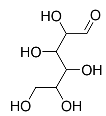

galactofuranosa (6.3)

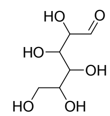

ribosa (6.6)

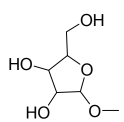

ácido ribónico lactona (13.6)

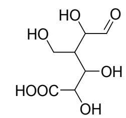

glucopiranosa (6.2)

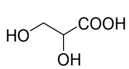

galactopiranosa (4.6)

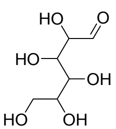

glucosa (3.5)

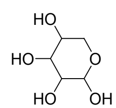

galactosa (4.6)

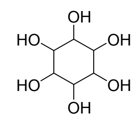

tetrahidro-2-(hidroximetil) -5-metoxifuran-3,4-diol (CL, 87) (0.9)

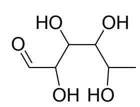

ácido glucurónico (CL, 89) (1.3)

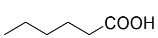

ácido glicérico (1.1)

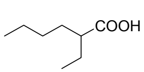

talosa (28.1)

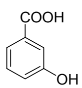

xilopiranosa (5.7)


mio-inositol (9.7)


fucosa (11.5)


ácido hexanoico (0.2)


ácido 2-etilhexanoico (1.1)

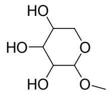

ácido 2-hidroxibenzoico (1.5)

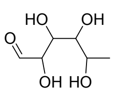
$CH_3(CH_2)_{14}$-COOH

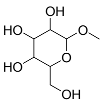
ácido palmítico (3.7)

$CH_3(CH_2)_{16}$-COOH

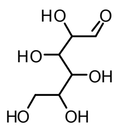
ácido esteárico (4.5)


tetrahidro-2-metoxi-2H-piran-3,4,5-triol (CL, 86) (3.2)

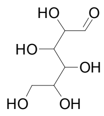

2,3,4,5-tetrahidroiyhexanal (CL, 82) (2.4)


tetrahydro-2-(hidroximetil)-6-metoxi-2H-piran-3,4,5-triol (CL, 90) (1.7)

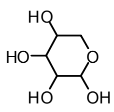
Otros componentes del agua del río Turia



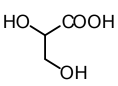
talosa
(28.1)



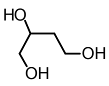
glucosa
(2.3)



xilopiranosa
(5.7)



ácido glicérico
(1.1)



1,2,4- butanodiol
(CL, 96) (0.4)

$CH_3(CH_2)_{16}$-COOH

ácido esteárico
(3.2)

$CH_3(CH_2)_{10}$-COOH

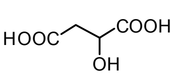
ácido laúrico
(1.2)

$CH_3(CH_2)_{14}$-COOH

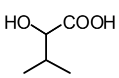
ácido palmítico
(6.0)

$CH_3(CH_2)_{16}$-$COOCH_3$

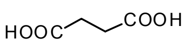
estearato de metilo
(1.8)



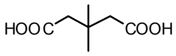
ácido
2-hidroxisuccínico
(CL, 92) (2.2)



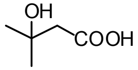
ácido
2-hidroxi-3metilbutanoico
(CL, 83) (0.4)



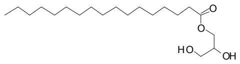
ácido
succínico
(CL, 91)(3.0)



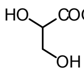
ácido
3,3-dimetilpentanodioico
(CL, 97) (5.3)



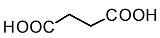
ácido
3-hidroxipentanoico
(CL, 84) (2.3)



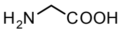
2,3 dihidroxipropil heptadecanoato
(CL, 81) (1.3)



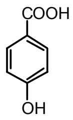
ácido glicérico
(2.6)



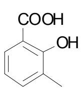
ácido
1,4 propanodioico
(CL, 89) (3.8)



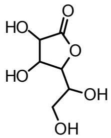
glicina
(1.1)



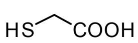
ácido
4-hidroxibenzoico
(2.7)



ácido
2-hidroxi-3metil
benzoico (MC, 81)
(1.3)



ácido
altrónico
(MC, 91)
(0.8)



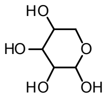
ácido
tioacético
(MC, 91)(0.8)

$CH_3(CH_2)_{14}$-COOH

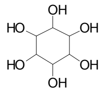
ácido
esteárico
(6.2)

$CH_3(CH_2)_{16}$-COOH

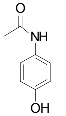
ácido
pálmítico
(4.3)



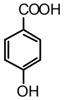
xilopyranosa
(0.3)



Mmo-inositol
(0.2)

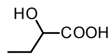


paracetamol
(4.8)

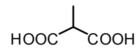


ácido 4-hidroxibenzoico
(0.1)

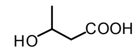
Componentes individuales tras hidrólisis



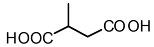
ácido 2-hidroxi butanoico (CL, 81) (6.9)



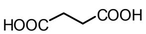
ácido metil propanodioico (CL, 88) (0.3)



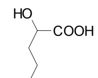
ácido 3-hidroxi butanoico (CL, 83) (2.2)



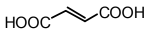
ácido metil butanodioico (CL, 91) (7.7)



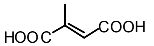
ácido butanodioico (CL, 87) (20.7)



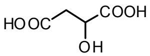
ácido 2-hidroxi pentanoico (CL, 81) (1.7)



ácido trans butenodioico (CL, 99) (2.6)



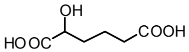
ácido trans-metil butenodioico (CL, 85) (4.5)



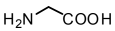
ácido hidroxi butanodioico (CL, 88) (19.3)

$HOOC\text{-}(CH_2)_3\text{-}COOH$

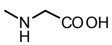
ácido pentanodioico (CL, 86) (10.6)



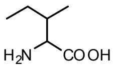
ácido 2-hidroxi hexanodioico (CL, 89) (2.5)



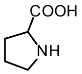
glicina (9.2)



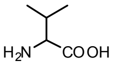
sarcosina (6.3)



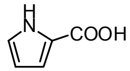
isoleucina (5.7)



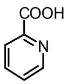
prolina (3.5)



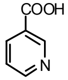
Valina (31.1)



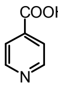
ácido 2-pirrol carboxílico (3.5)



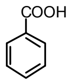
2-carboxi piridina (CL, 93) (7.4)



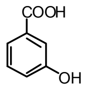
3-carboxi piridina (CL, 88) (3.8)



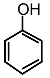
4-carboxi piridina (CL, 89) (0.5)



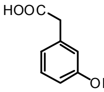
ácido benzoico (4.5)



ácido 2-hidroxibenzoico (8.2)



fenol (0.3)



ácido (2-hidroxifenil) etanoico (CL, 81) (2.1)

$CH_3(CH_2)_{16}\text{-}COOH$

ácido octadecanoido (esteárico) (1.2)

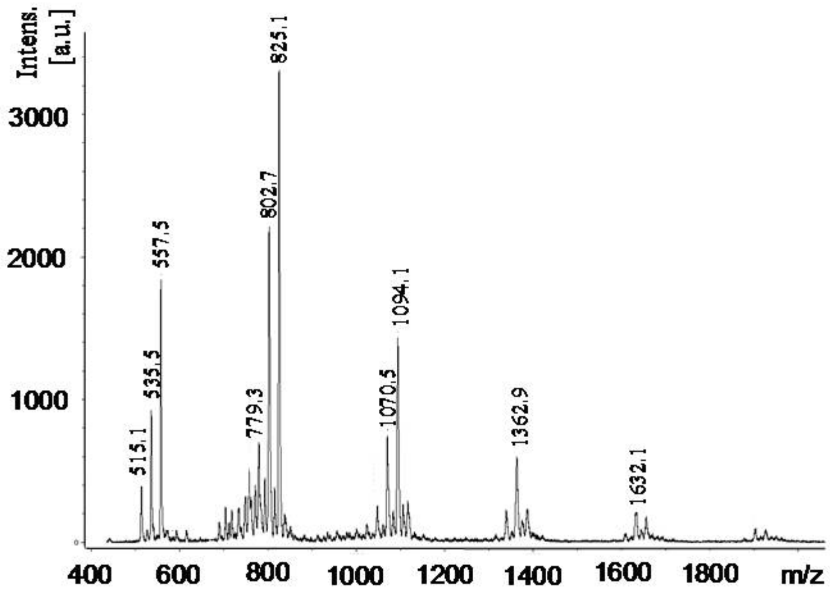
$CH_3(CH_2)_{14}\text{-}COOH$

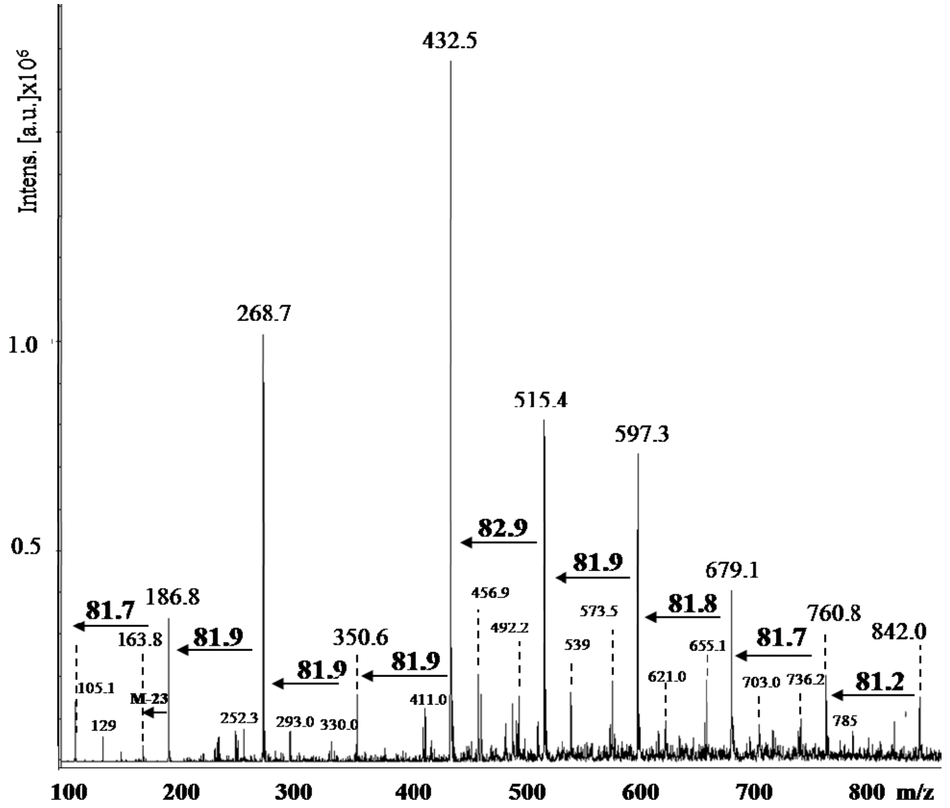
ácido tetradecanoico (palmítico) (20.8)

$CH_3(CH_2)_{12}\text{-}COOH$

ácido dodecanoico (CL, 91) (0.4)

Espectroscopía MALDI-TOF





COMPOSICIÓN DEL AGUA DEL RÍO TURIA

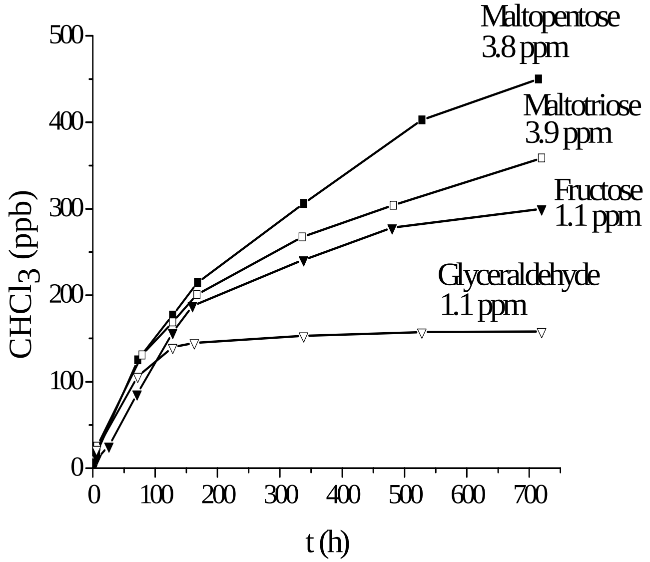
- Ausencia de ácido húmicos y fúlvicos
- Predominio de glicósidos y carbohidratos
- Presencia de ácidos grasos, ácidos dicarboxílicos y amino ácidos
- Mínima presencia de compuestos aromáticos
- Detección de contaminantes antropogénicos emergentes

Carbohidratos como precursores de THMs

	THMs (ppb)	THMs (µmoles)	Cl_2 consumption (µmol)	THMs/Initial_carbon (molar ratio %)	Consumed Cl_2/THMs formed (molar ratio)	Cl atoms consumed in THM (%)
<u>Monosaccharides</u>						
Aldoses						
Glyceraldehyde	106	0.89	42.9	0.51	48.2	6.2
Lyxose	115	0.96	25.7	0.57	26.8	11.2
Xylose	91.7	0.76	20.0	0.46	26.2	11.4
Ribose	101	0.85	23.6	0.49	27.8	10.8
Inositol	101	0.85	18.6	0.51	21.9	13.8
Galactose	105	0.88	22.9	0.51	25.9	11.6
Glucose	88.0	0.74	21.4	0.44	29.1	10.3
Mannose	108	0.91	21.0	0.54	23.1	13.0

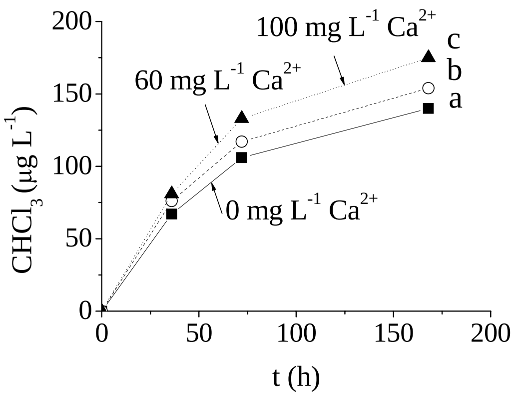
Carbohidratos como precursores de THMs

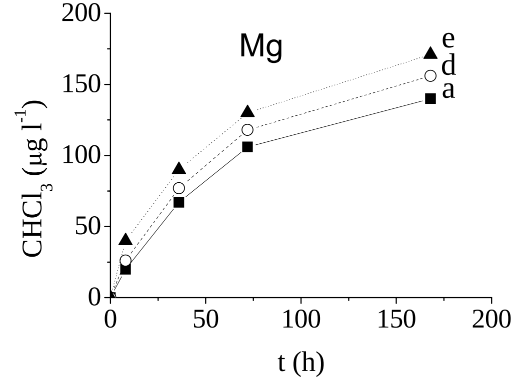
Ketoses					
83	0.69	57.1	0.35	82.3	3.7
86	0.7 4	31	0.44	42.3	7.1
Disaccharide					
106	0.89	24	0.48	27.2	11.0
Oligosaccharides					
122	1.02	27.	0.62	27.2	11.0
125	1.05	28	0.63	27.3	11.0



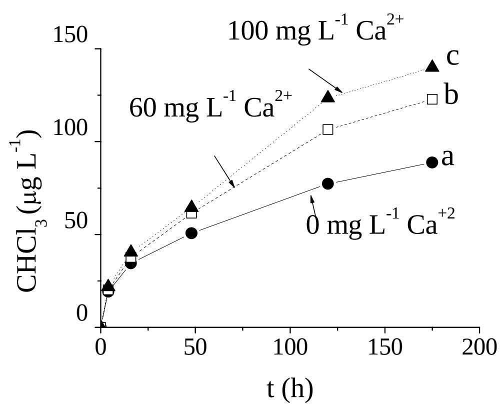
Influencia de la dureza del agua en la formación de THMs

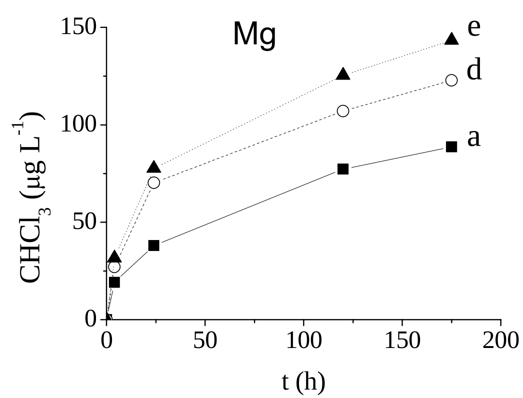
Gliceraldehído



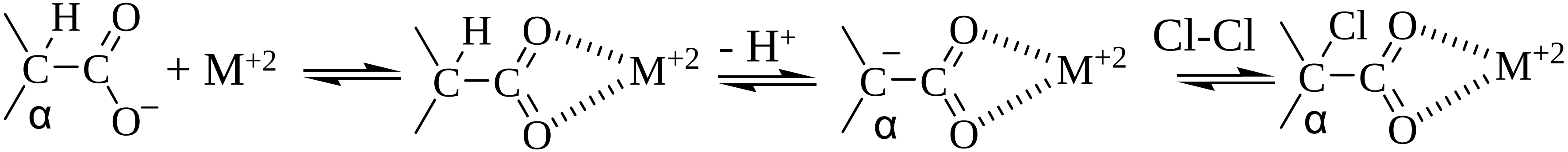


Ácido cítrico





Propuesta para racionalizar la influencia de la dureza del agua en la formación de THMs



[easier to be α-chlorinated]

ClO_2 como alternativa a la precloración

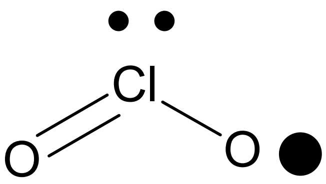
Reacciones de formación de ClO_2

$$5\ NaClO_2 + 4\ HCl \longrightarrow 4ClO_2 + 5\ NaCl + 2\ H_2O$$

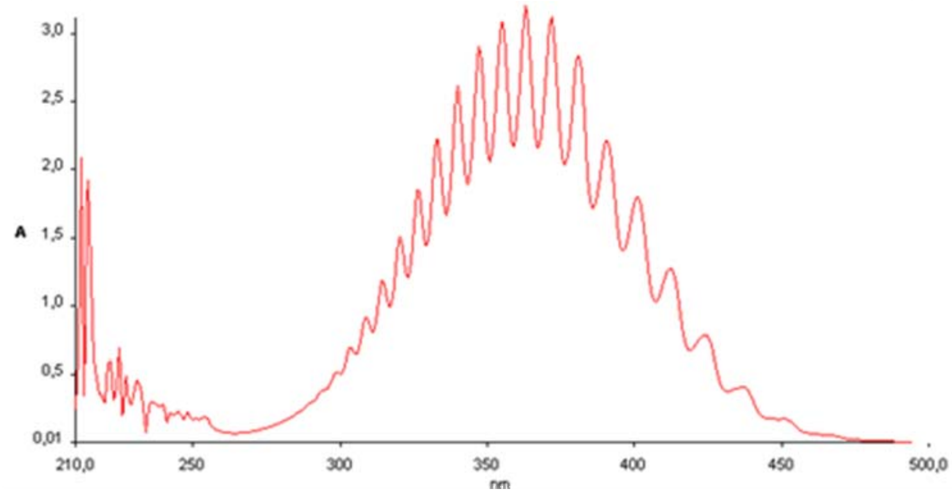
$$NaClO_2 + 1/_2\ Cl_2 \longrightarrow ClO_2 + NaCl$$

$$2\ NaClO_2 + HClO + HCl \longrightarrow 2ClO_2 + 2\ NaCl + H_2O$$

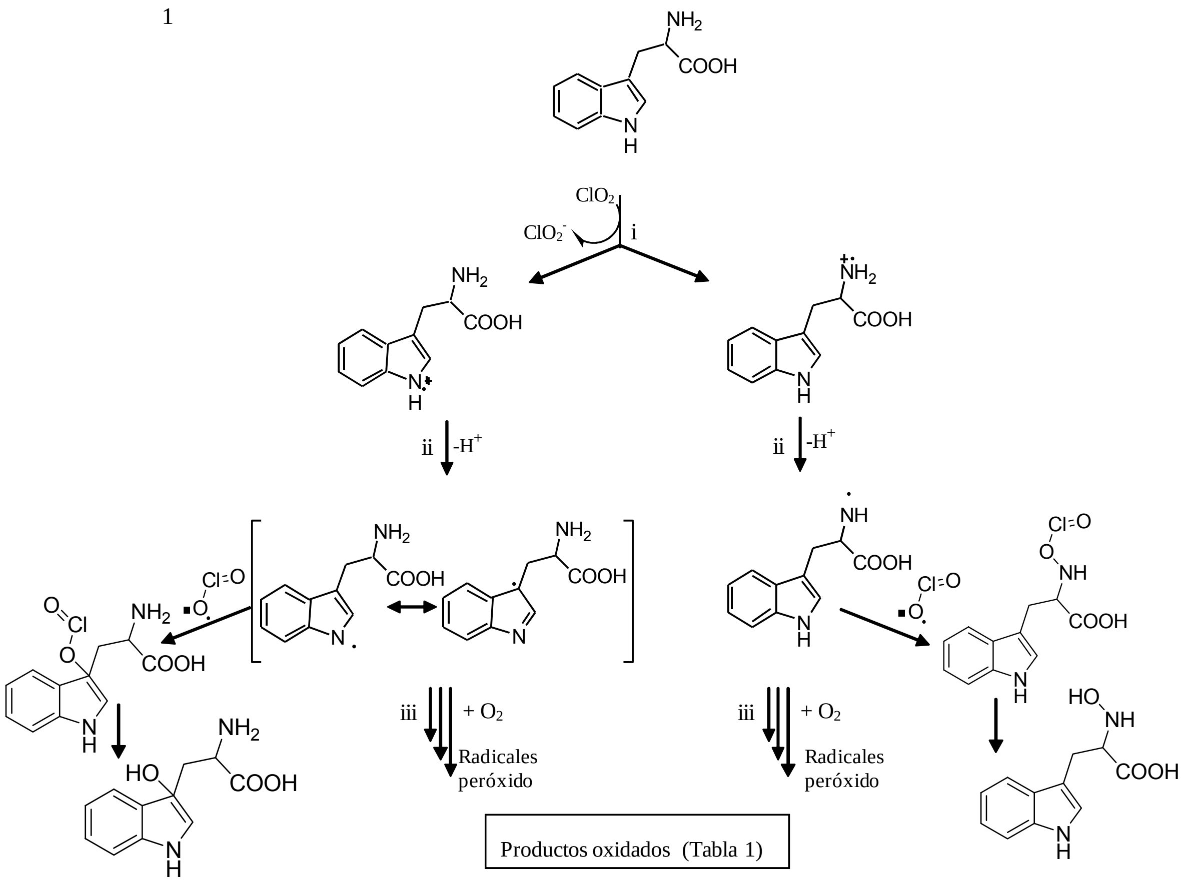
$$2\ NaClO_3 + H_2O_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2ClO_2 + O_2 + Na_2SO_4 + 2\ H_2O$$



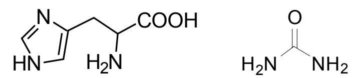
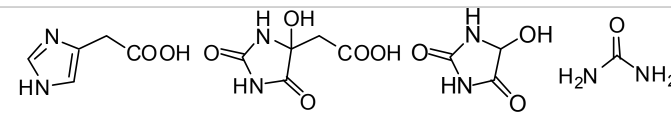
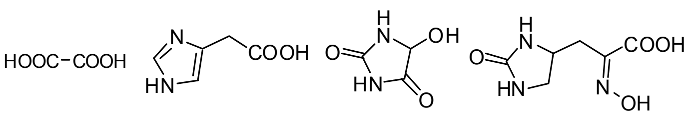
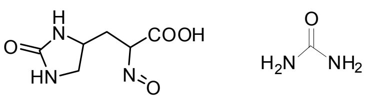
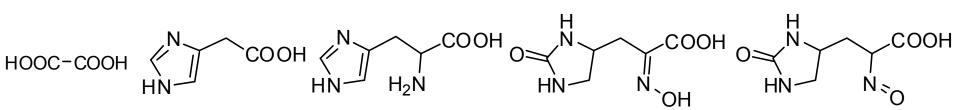
Cantidad máxima de ClO_2 a emplear 1 ppm
(6 g/s, 21.6 Kg/h)



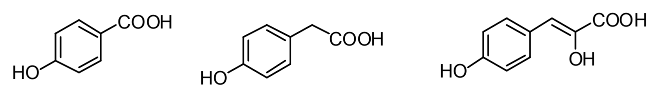
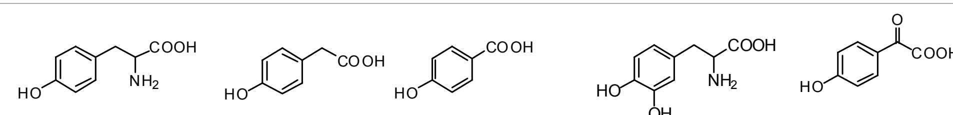
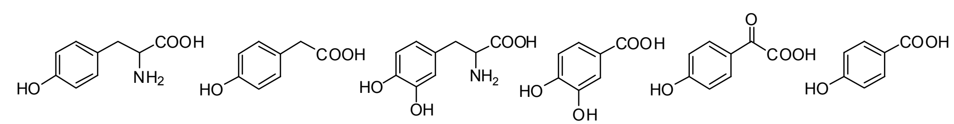
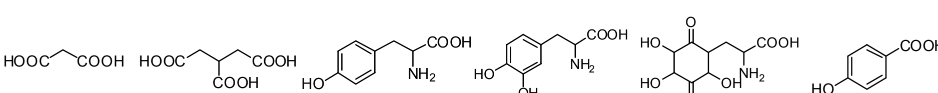
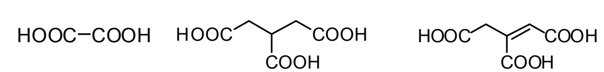
Reacción del ClO_2 con amino ácidos: Triptófano



Reacción del ClO_2 con amino ácidos: Histidina

Condiciones	Productos	Rendimientos
Relación molar Histidina / ClO_2 10, bajo atmósfera de oxígeno, pH de 6 a 4		76 %, <1 %
Relación molar Histidina / ClO_2 1, bajo atmósfera de argón, pH de 6 a 4		10 %, <1 %
Relación molar Histidina / ClO_2 1, bajo atmósfera de oxígeno, pH tamponado a 7,5		41 %, 2 %, 1 %, 1 %
Relación molar Histidina / ClO_2 1, bajo atmósfera de argón, pH tamponado a 7,5		< 1 %, 3 %, < 1 %, 2 %
Relación molar Histidina / ClO_2 0,33, bajo atmósfera de argón, pH de 6 a 4		1 %, < 1 %
		1 %, 22 %, 17 %, 5 %, 2 %

Reacción del ClO_2 con amino ácidos: Tirosina

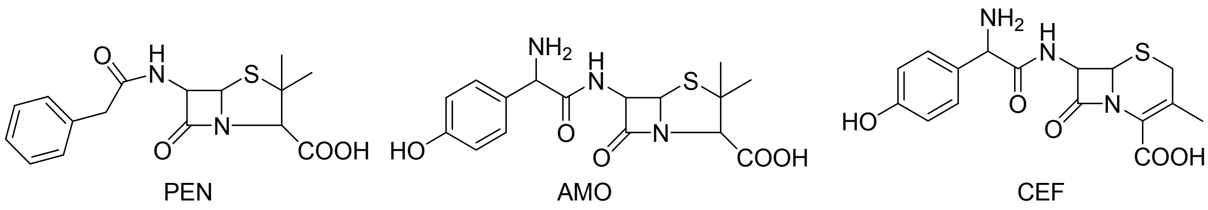
Relación molar Tirosina / ClO_2 0,25, bajo atmósfera de oxígeno, pH de 6 a 4	HOOC–COOH 16 %
Relación molar Tirosina / ClO_2 0,4, bajo atmósfera de oxígeno, pH de 6 a 4	 <1 % · 1 % · 1 %
Relación molar Tirosina / ClO_2 1, bajo atmósfera de oxígeno, pH de 6 a 4	 21 % · 2 % · <1 % · 1 % · 1 %
Relación molar Tirosina / ClO_2 1, bajo atmósfera de argón, pH de 6 a 4	 27 % · 1 % · 8 % · <1 % · 1 % · <1 %
Relación molar Tirosina / ClO_2 0,5, bajo atmósfera de oxígeno, pH tamponado a 7,5	 4 % · <1 % · 6 % · 8 % · 2 % · <1 %
Relación molar Tirosina / ClO_2 0,25, bajo atmósfera de oxígeno, pH tamponado a 7,5	 10 % · 2 % · 1 %

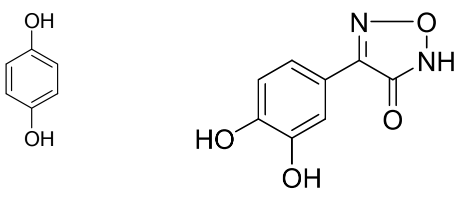
Efecto del pretratamiento con ClO_2 en la formación de THMs

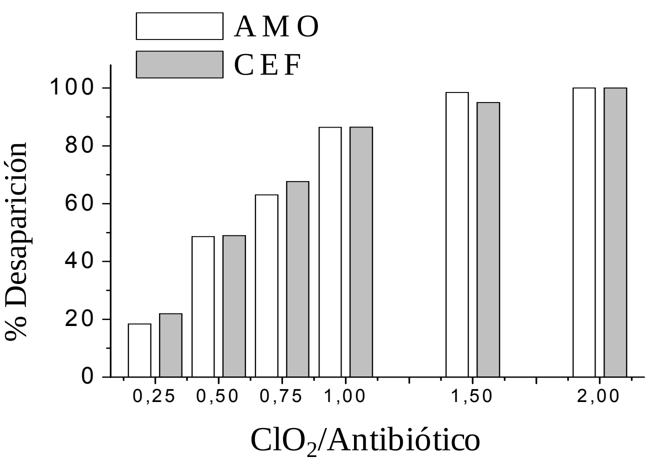
	$CHCl_3$	Porcentaje de reducción (%)	Cl_2 residual (mg L^{-1})
Triptófano			
0	47.6	--	4.8
1.4	24.2	49.2	5.7
Tirosina			
0	40.6	--	5.8
1.4	31.2	23.2	7.7
Histidina			
0	11.1	--	6.4
1.4	9.7	12.6	8.1

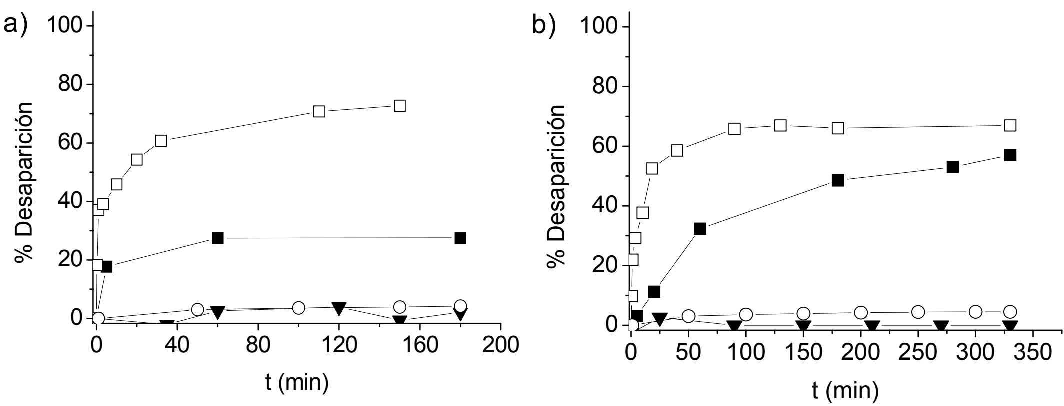
Condiciones de reacción: 1 mg L^{-1} sustrato, pH 8, 3 h ClO_2, 24 h ClO^-, 10 mg L^{-1} Cl^2

Reacción del ClO_2 con antibióticos

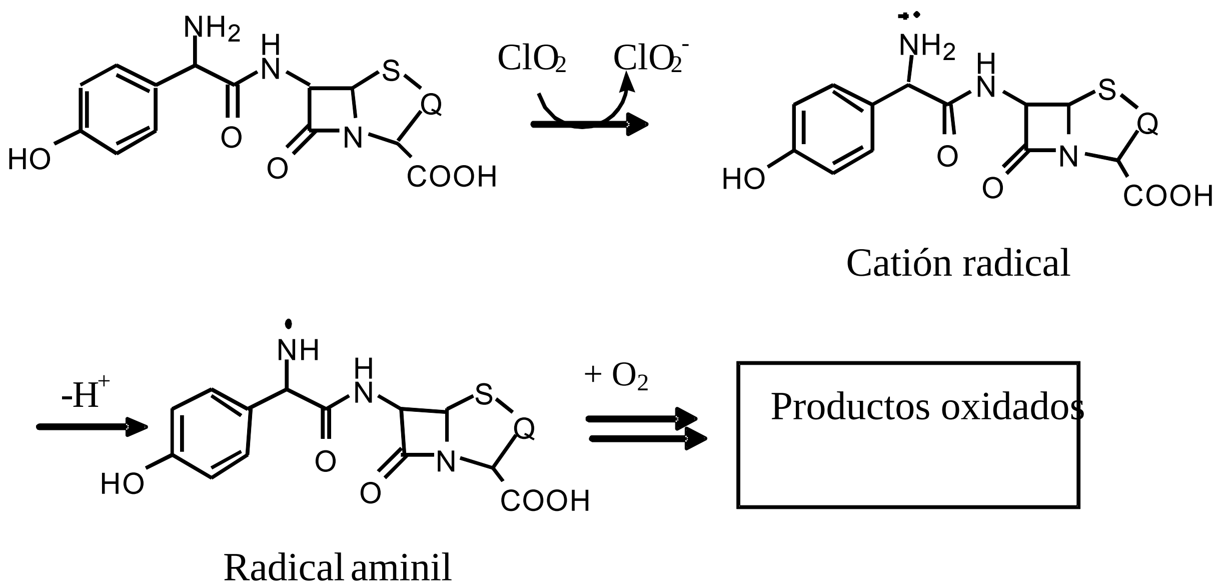








Mecanismo de acción del ClO_2

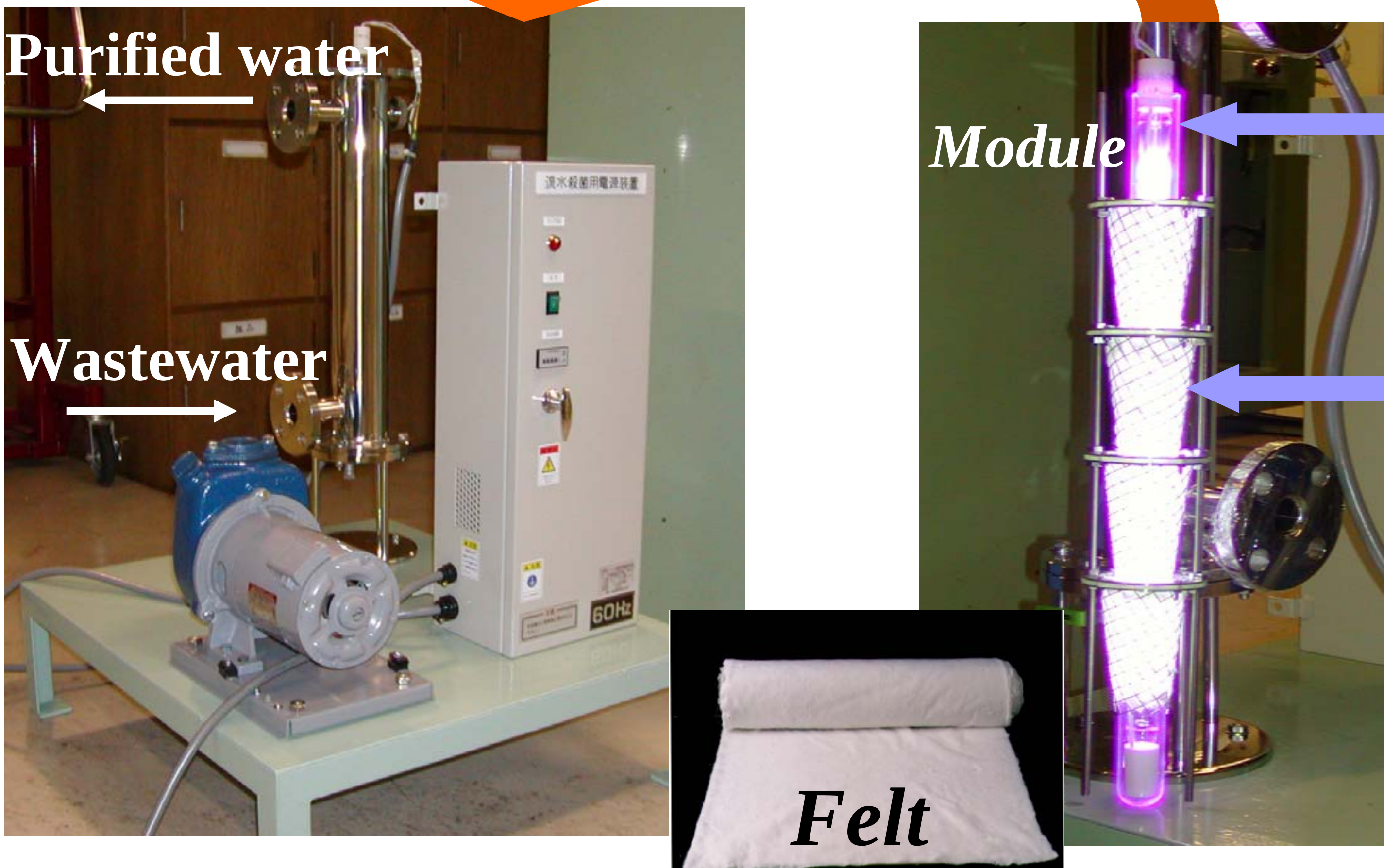


Q	
AMO:	$C(CH_3)_2$
CEF:	$CH_2\text{-}C(CH_3)$

Influencia del pretratamiento con ClO_2 en la formación de THMs

	Razón molar ClO_2 / antibiótico	THMs, µg L^{-1}	Reducción de THMs, %
AMO (2 mg L^{-1} COT)	0	27.1	-
	3	25.1	7.6
	7.5	17.5	35.6
	8	13.4	46.2
AMO (1 mg L^{-1} COT)	0	23.9	-
	0.35	14.3	40
	0.75	15.3	36
	1	16.4	32
	4	14.1	41
	8	10	59
CEF (2 mg L^{-1} COT)	0	63.5	-
	4	47.8	24.8
	8	30.6	[illegible]
CEF (1 mg L^{-1} COT)	0	47	
	0.75	42.4	6.2
	1	42.2	10.2
	4	38.2	10.1
PEN (2 mg L^{-1} COT)	0	10.3	-
	1	10.7	0
	2	12	0
	4	10.3	0
	6	10.44	0
	8	14.68	0

Desinfección fotocatalítica



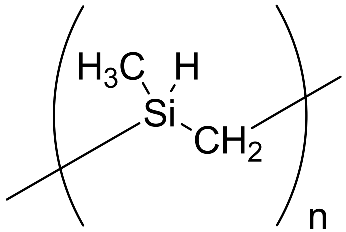
UV lamp (50W)

Felt made of TiO_2/SiO_2 fiber

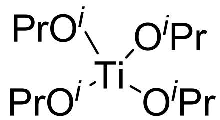
- *Legionella germ* ***and*** *coliform* ***included in the water***

www.fotocatalizador.com
CECA

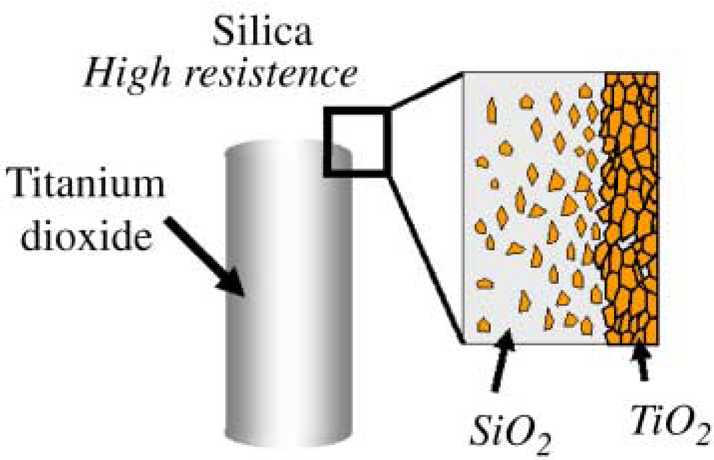
Ceramic nanoparticles TiO_2

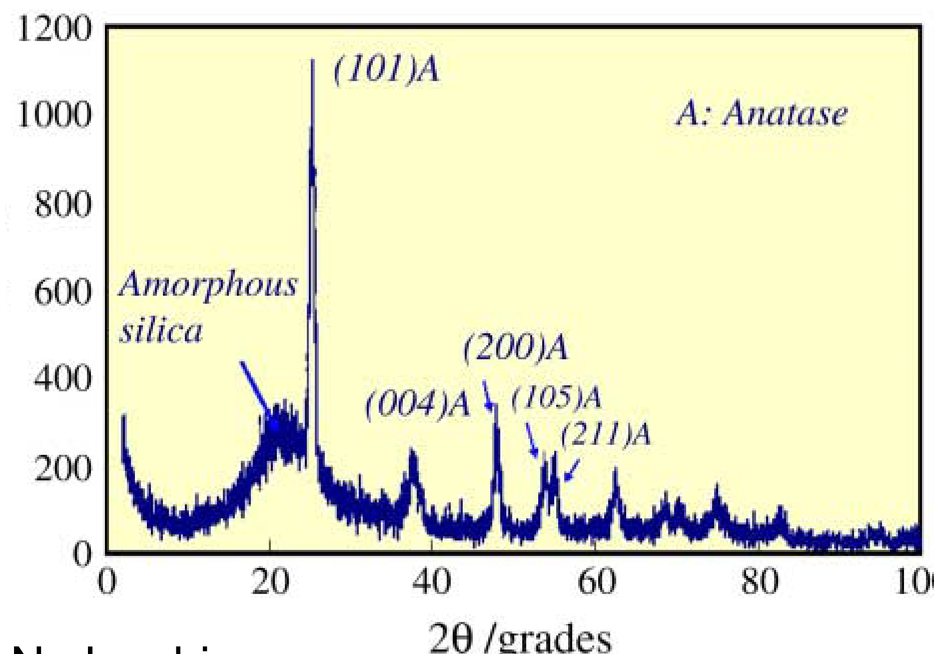


$+ O_2 \longrightarrow SiO_2 + CO_2 + H_2O$



$+ O_2 \longrightarrow TiO_2 + CO_2 + H_2O$





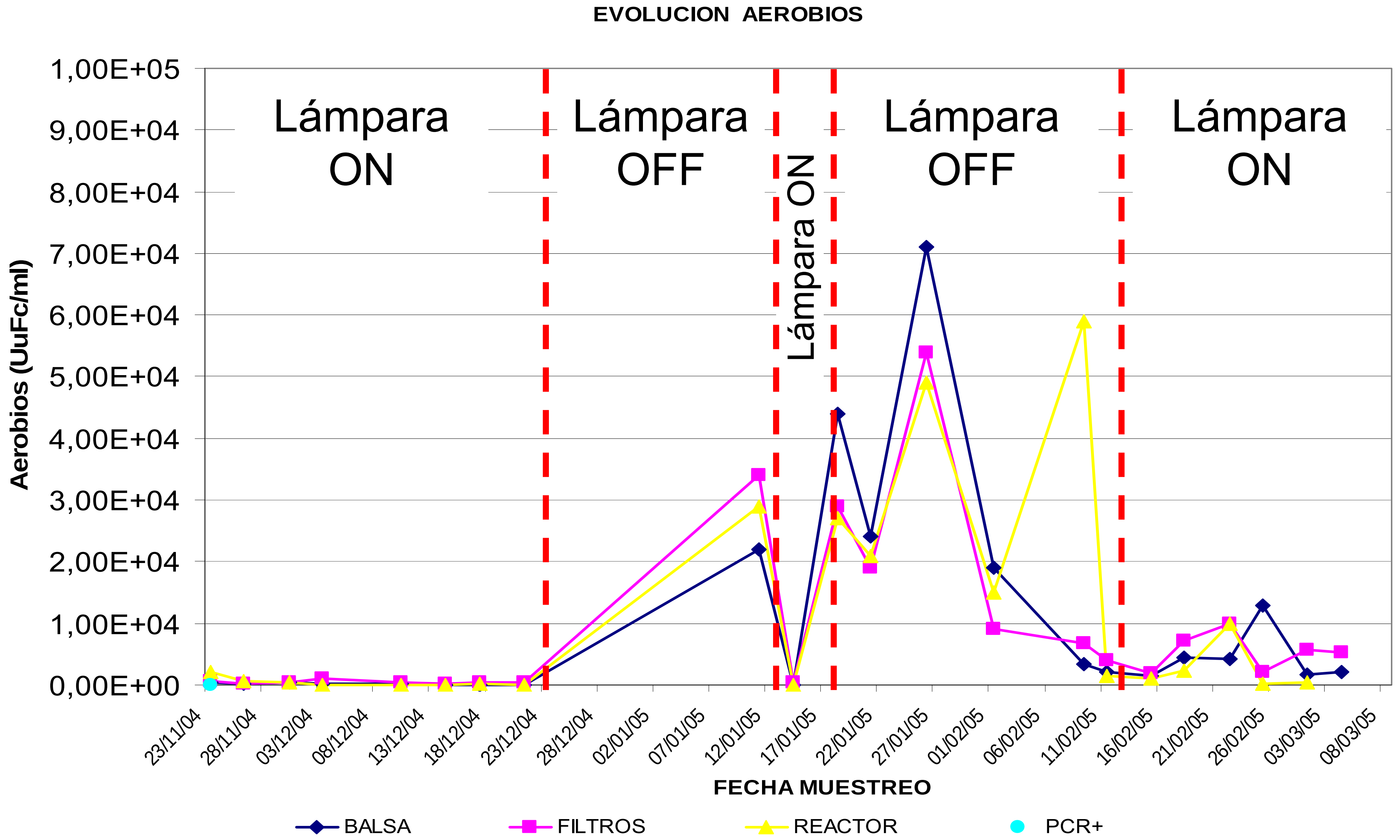
Titania forming part of a ceramic matrix: No leaching

Desinfección Fotocatalítica

	Entry	Irradiation time (min)	ClO$^-$ (ppm)	C.Parvum (oocyst/20 L) Initial	C.Parvum (oocyst/20 L) Final	G.Lamblia (cysts/20 L) Initial	G.Lamblia (cysts/20 L) Final
Photochemical UV irradiations without photocatalyst							
	1	14	0	51	40	165	165
				21.5 %		0 %	
	2	30	0	36	1	299	41
				97.2 %		86.2 %	
	3	4.5	0.15	52	51	135	135
				1.92 %		0 %	
Photocatalytic irradiations							
	4	10	0	19	4	114	16
				78.9 %		86 %	
	5	18	0	72	1	282	16
				98.6 %		94.3 %	
	6	30	0	29	0	225	11
				100 %		95.1 %	
	7	4.5	0.15	12	4	61	17
				66 %		72 %	
	8	8.5	0.15	21	0	77	0
				100 %		100 %	

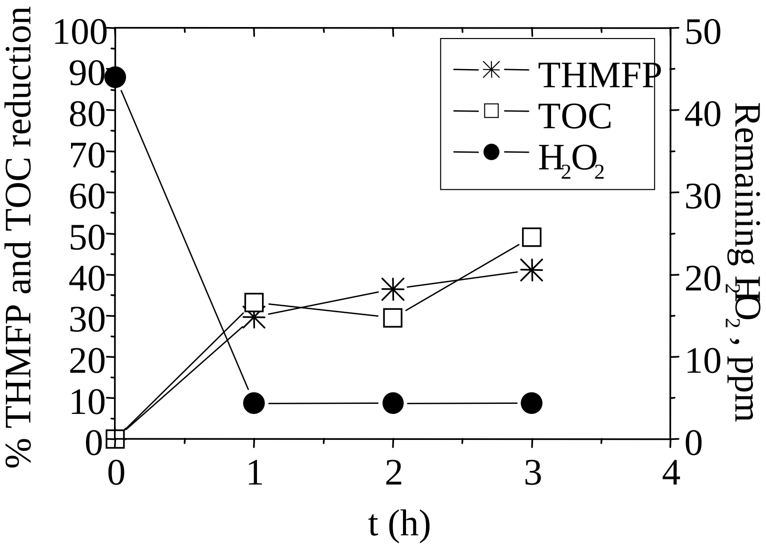
ELIMINACIÓN DE LEGIONELLA Y REDUCCIÓN DE BACTERIAS AEROBIAS EN SISTEMAS DE HUMIDIFICACIÓN.

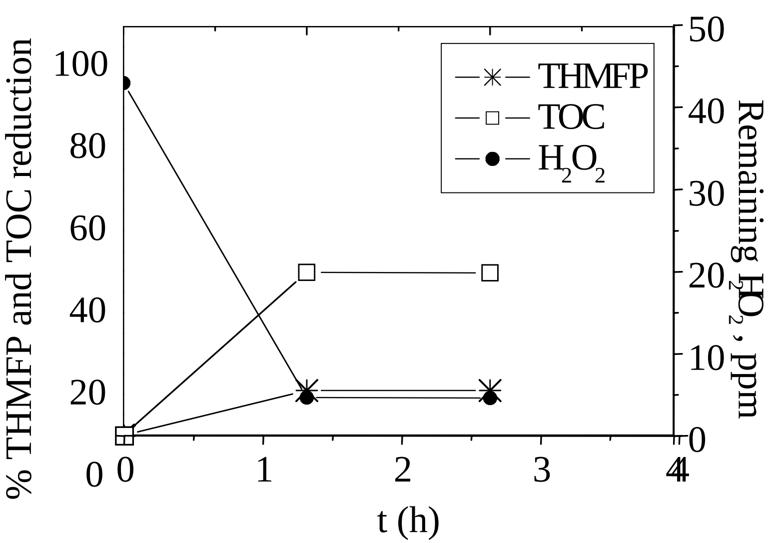
Test en un sistema de humidificación colocado en una industria de la Comunidad Valenciana.



REDUCCIÓN DE FORMACIÓN DE TRIHALOMETANOS, HALOACÉTICOS POR RADIACIÓN

Reducción fotocatalítca de THMs





CONCLUSIONES

- El conocimiento de la composición de la materia orgánica presente en el agua sirve para establecer estrategias que conducen a la reducción de THMs

- Los carbohidratos generan THMs

- Las aguas duras generan mayor cantidad de THMs debido a la presencia del Ca^{2+} y Mg^{2+}

- El ClO_2 reduce la concentración de THMs que se forman en la cloración posterior

- Técnicas de radiación fotoquímica potenciadas por agentes desinfectantes son eficaces en el control de microorganismos y en la reducción de THMs.

Publicaciones

(1) Navalon, S.; Alvaro, M.; Garcia, H., Carbohydrates as trihalomethanes precursors. Influence of pH and the presence of Cl- and Br- on trihalomethane formation potential ***Water Research* 2008**, *42*, 3990-4000.

(2) Navalon, S.; Alvaro, M.; Garcia, H., Reaction of chlorine dioxide with emergent water pollutants: Product study of the reaction of three beta-lactam antibiotics with ClO2 ***Water Research* 2008**, *42*, 1935-1942.

(3) Navalon, S.; Alvaro, M.; Garcia, H., Ca2+ and Mg2+ present in hard waters enhance trihalomethane formation ***J. Hazard. Mater.* 2009**, *169*, 901-906.

(4) Navalon, S.; Alvaro, M.; Garcia, H., Highly dealuminated Y zeolite as efficient adsorbent for the hydrophobic fraction from wastewater treatment plants effluents ***J. Hazard. Mater.* 2009**, *166*, 553-560.

(5) Navalon, S.; Alvaro, M.; Garcia, H.; Monforte, L., Photochemical treatment for water potabilization. Influence of wavelength and hydrogen peroxide concentration on the reduction of trihalomethanes ***Desalination and Water Treatment* 2009**, *3*, 21-28.

(6) Navalon, S.; Alvaro, M.; Garcia, H., Chlorine dioxide reaction with selected amino acids in water ***J. Hazard. Mater.* 2009**, *164*, 1089-1097.

(7) Navalon, S.; Alvaro, M.; Garcia, H.; Escrig, D.; Costa, V., Photocatalytic water disinfection of Cryptosporidium parvum and Giardia lamblia using a fibrous ceramic TiO2 photocatalyst ***Water Sci. Technol.* 2009**, *59*, 639-645.

Agradecimientos

UE Life project
AGUAS DE VALENCIA
UBE CHEMICALS