

CAPÍTULO 3.

DETERMINACIÓN DE CLORO RESIDUAL EN AGUA GRIS

Introducción.

Se ha indicado en la *Introducción* la importancia de la determinación de cloro en aguas, dado el extenso uso de este compuesto como desinfectante en aguas. También se han relacionado los métodos de análisis más comunes, de entre los cuales destacan los yodométricos (poco sensibles para el análisis de aguas) y los fotométricos (más sensibles, siendo los reactivos cromogénicos más comunes la *o*-tolidina y la DFD). En los tres casos la reacción analítica es una reacción redox que transcurre en medio ácido, y que responde al cloro residual libre y combinado.

Con anterioridad a este estudio no se han encontrado estudios de validación de la aplicación de estos métodos a otros tipos de aguas de matriz más compleja, como pueden ser las aguas grises. El reciente incremento de programas y proyectos de reutilización de aguas residuales (normalmente cloradas) ponen de manifiesto la necesidad de adaptar los métodos establecidos para aguas potables a aguas residuales.

Por todo ello, en este capítulo se aborda la determinación de cloro residual en aguas grises, centrado inicialmente en el estudio de las posibilidades analíticas de los tres reactivos más utilizados: *o*-tolidina, DFD y yoduro.

El reactivo *o*-tolidina ha permitido proponer una determinación en aguas grises tras las modificaciones necesarias con respecto al método recomendado para aguas potables [APHA, 1992]. Adicionalmente, con este mismo reactivo analítico se ha propuesto una determinación semiautomática que facilite el análisis de un elevado número de muestras. Para las determinaciones automáticas, tanto el análisis por inyección en flujo (FIA) [Valcárcel, 1987; Cañete, 1988; Ruzicka, 1998] como el análisis por inyección secuencial (SIA) [Ruzicka, 1990; Cerdà, 2001] son dos estrategias ampliamente utilizadas por sus excelentes características. En general, los métodos por inyección en flujo permiten una frecuencia de análisis más elevada, mientras que para los métodos de inyección secuencial el consumo de reactivos es menor. Considerando el carácter relativamente tóxico de la *o*-tolidina, se optó por el análisis por

inyección secuencial como mejor alternativa para abordar la automatización de la determinación de cloro.

Dado el carácter turbio de las aguas grises, la aplicación del método requiere la filtración previa de la muestra o, en su defecto, la lectura del blanco. Además, el método presenta errores negativos para muestras con elevados contenidos en materia orgánica.

La forma más simple para resolver interferencias de la matriz es la dilución. Sin embargo, el análisis de muestras más diluidas plantea la necesidad de métodos con una sensibilidad apropiada. Una opción clásica para aumentar la sensibilidad de los métodos es la concentración del producto de la reacción analítica en un pequeño volumen de disolvente orgánico mediante una extracción líquido-líquido. Además, la separación por extracción permite abordar, en principio, el análisis de disoluciones turbias sin tratamientos previos adicionales.

En base a las directrices que se acaban de exponer, se halló que el yodo formado por reacción del hipoclorito con yoduro en fase acuosa, y estabilizado en disolución en forma de anión triyoduro, es fácilmente extraíble en disolventes orgánicos. Este proceso se ha estudiado con el objetivo de proponer un nuevo método extracto-fotométrico para la determinación de cloro residual que ha sido aplicado con éxito a aguas grises.

A continuación se describen, pues, los dos métodos propuestos para la determinación de cloro residual en agua gris: el método adaptado de la *o*-tolidina y el método extracto-fotométrico.

1.- Método de la o-tolidina.

1.1. Instrumentos y equipos.

En la Figura 3.1 se puede ver el esquema del sistema de inyección secuencial utilizado para realizar el siguiente estudio. Los componentes del sistema fueron:

- Una bureta automática Crison 2301 (Crison Instrumentos, Barcelona), equipada con una jeringa de 2.5 ml, que permite un recorrido mínimo del pistón de 1 μ l; siendo las velocidades de aspiración y propulsión seleccionadas de 16.7 y 2.0 ml min^{-1} respectivamente.
- Una válvula de multiselección de ocho canales, suministrada por Crison.

Ambos equipos se controlaban a través de un ordenador personal, al que estaban conectados a través de una interfase RS 232 C.

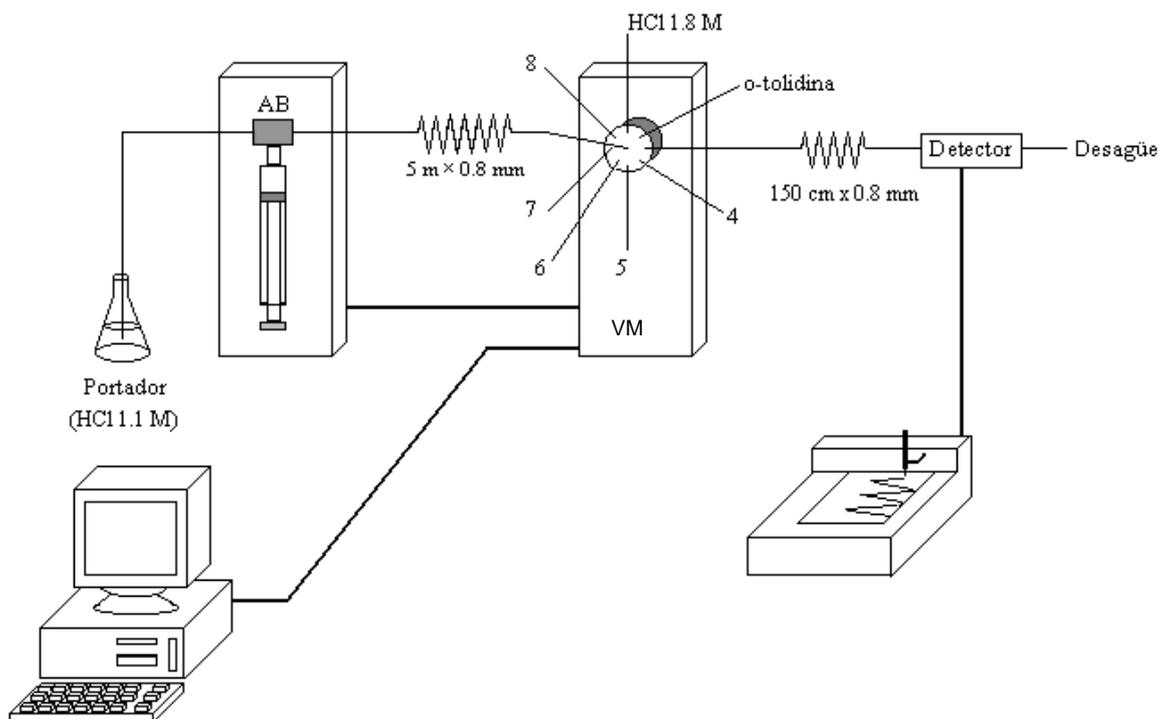


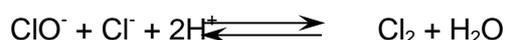
Figura 3.1. Esquema del sistema de análisis por inyección secuencial para la determinación de cloro residual en agua gris. Las muestras y/o patrones eran aspiradas por los canales 4 – 8. AB, autobureta con jeringa de 2.5 ml y 2500 pasos; VM, válvula de multiselección de 8 canales. La autobureta y la válvula se encuentran conectadas por el tubo de mezcla (*holding coil*), mientras que entre la válvula y el detector está el tubo en el que tiene lugar la reacción (*reaction coil*).

La lectura de la absorbancia se realizó con un espectrofotómetro Shimadzu UV-120-02 utilizando una cubeta de flujo de 10 mm de paso óptico y 18 μ l de volumen interno para el

método automático y 4.2 ml para el método manual. Los picos obtenidos fueron registrados en papel y como señal analítica se utilizó la altura de los mismos.

1.2. Material y reactivos.

Todos los reactivos usados para la preparación de los reactivos fueron de grado analítico. La *o*-tolidina (3,3'-dimetilbencidina) fue adquirida a Probus (España), mientras que el resto de reactivos, solución al 5% (p/v) de hipoclorito sódico, tiosulfato de sodio, yodato de potasio, yoduro de potasio y almidón soluble, a Panreac (España). El reactivo *o*-tolidina consistía en una disolución $6.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ en HCl 1.8 mol l^{-1} (ver nota a pie de página). Como portador se usó HCl 1.1 mol l^{-1} . El hipoclorito de sodio fue estandarizado diariamente [Boltz, 1978; APHA, 1992] y su concentración expresada como Cl_2 , según la relación descrita en la *Introducción*, apartado 5.1:



Las disoluciones de trabajo fueron preparadas por dilución con agua. Todas las disoluciones se prepararon con agua destilada-desionizada Milli-Q (18.2 MΩ cm).

1.3. Procedimiento.

1.3.1. Procedimiento manual.

En una cubeta para espectrofotometría (metacrilato, 4.2 ml, 10 mm paso óptico), introducir un volumen adecuado de patrón o muestra que contenga de 0.6 a 9.4 $\mu\text{g Cl}_2$ y agua hasta completar un volumen de 3 ml. A continuación añadir 150 μl del reactivo *o*-tolidina. Homogeneizar el contenido de la cubeta y esperar 9 min.; para los patrones el tiempo de espera se puede reducir hasta 1 min. Pasado ese tiempo, medir la absorbancia a 437 nm. Para las muestras debe obtenerse y restarse el blanco de muestra, o bien previamente filtrar la muestra a través de un filtro de acetato de celulosa de 0.45 μm .

1.3.2. Procedimiento automático.

La secuencia de la determinación automática de cloro residual fue:

Para preparar la *o*-tolidina, suspender 135 mg en 50 ml de agua y después ir añadiendo, lentamente, 50 ml de HCl 3.6 mol l^{-1} ; con las primeras gotas la suspensión se disuelve para dar una disolución de color pardo-rojizo. Guardar en condiciones de oscuridad. Descartar a los primeros indicios de precipitación.

1. Aspiración de 200 μl de muestra o disolución estándar, con un contenido de cloro residual de 0.5 a 5.0 $\text{mg Cl}_2 \text{l}^{-1}$.
2. Aspiración de 50 μl de la disolución de *o*-tolidina.
3. Aspiración de 200 μl de muestra o disolución estándar, con un contenido de cloro residual de 0.5 a 5.0 $\text{mg Cl}_2 \text{l}^{-1}$.
4. Propulsión de 500 μl al bucle de reacción.
5. Detención del sistema durante 3 min.
6. Propulsión de 2000 μl a través del bucle de reacción hacia la celda de flujo.
7. Registro de los valores de absorbancia a 437 nm.

Como líquido portador se usó HCl 1.8 mol l^{-1} . Trabajando en las condiciones indicadas, se obtuvo una frecuencia de muestreo de 11 picos por hora.

1.4. Resultados y discusión.

A continuación se presenta el estudio de la influencia de las principales variables en la señal analítica para los métodos manual y automático. Antes que eso, un breve estudio acerca de la estabilidad de las disoluciones de hipoclorito. Finalmente, se estudian y comparan las características analíticas de los dos métodos propuestos.

1.4.1. Estabilidad de las disoluciones.

Es sabido que las soluciones acuosas de hipoclorito son inestables, puesto que se descompone espontáneamente para dar cloruro y oxígeno. Por ello se estudió la influencia de la temperatura, el tiempo y la luz ambiental en la estabilidad de muestras y patrones. En términos generales, para los patrones (Figura 3.2.A) se produce un descenso lineal de la concentración de cloro cuando no se les protege de la luz; guardados en la oscuridad son estables hasta 2 semanas. La temperatura no afecta significativamente entre 4 y 25 $^{\circ}\text{C}$ al menos durante una semana; después la concentración de cloro disminuye ligeramente.

No obstante, tal como puede verse en la Figura 3.2.B las muestras son más inestables que los patrones, debido a la reacción lenta entre el cloro y componentes de las muestras. La máxima estabilidad se consigue en oscuridad y a 4 $^{\circ}\text{C}$ (en nevera); en tales condiciones, a partir de las 2 horas ya se observa una disminución significativa de la

concentración de cloro en la mayoría de las muestras. Este hecho confirma la inestabilidad de las muestras, y en consecuencia, la conveniencia de un seguimiento de la concentración de cloro que permita controlar la concentración de cloro en el circuito de reutilización de las aguas grises.

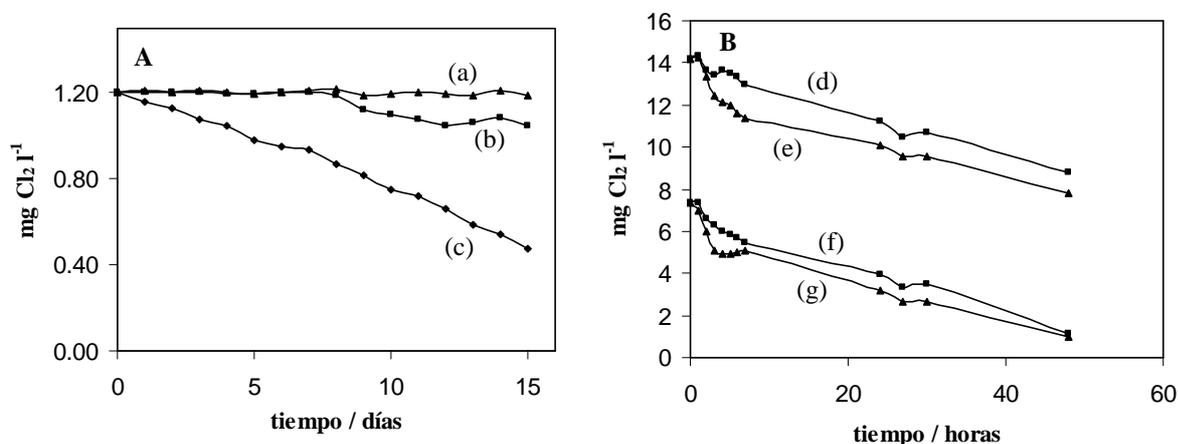


Figura 3.2. Variación de la concentración de cloro residual con el tiempo según el modo de conservación de la muestra. Figura 3.2.A: estándar mantenido en (a) oscuridad y 4°C, (b) oscuridad y temperatura ambiente, (c) luz y temperatura ambiente. Figura 3.2.B: (d) agua gris del hotel clorada mantenida en la oscuridad y 4°C, y (e) a luz y temperatura ambiente; (f) agua gris clorada mantenida en la oscuridad y 4°C, y (g) a luz y temperatura ambiente.

1.4.2. Método manual.

El método espectrofotométrico de la *o*-tolidina está generalmente recomendado para la determinación de cloro residual en agua potable. Para este tipo de muestras se recomienda un tiempo de reacción de 3 min., que es el momento en el que se alcanza una lectura estable más alta. Para tiempos más largos, la señal empieza a disminuir hasta cero (el color desaparece).

Sin embargo, la reacción analítica es más lenta en la matriz del agua gris, tal como puede verse en la Figura 3.3, en la que se muestran las evoluciones del valor de absorbancia correspondientes a patrones y muestras de distintas concentraciones de cloro residual. Este efecto en la cinética de la reacción es probablemente debido a la presencia de cloraminas, formadas al reaccionar el hipoclorito con especies nitrogenadas (aminas orgánicas e inorgánicas), que presentan menor tendencia a reaccionar con la *o*-tolidina; también puede ser debido a procesos de adsorción del hipoclorito sobre las partículas micelares de la matriz, disminuyendo así su concentración en disolución. A partir de los datos de la Figura 3.3, para el agua gris se recomienda un tiempo de reacción de 9 min.

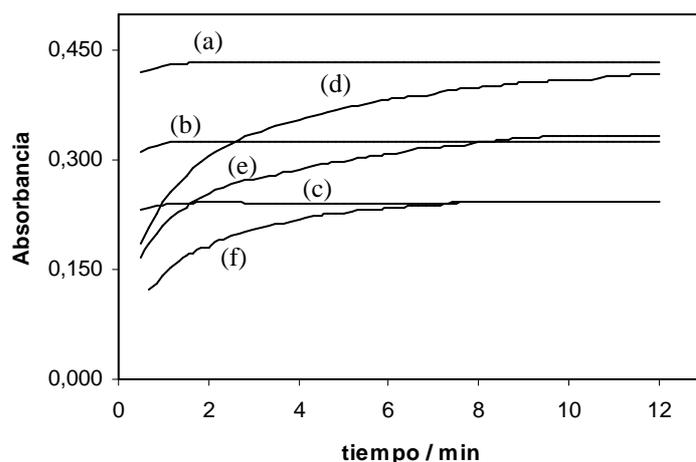


Figura 3.3. Cinéticas de la reacción analítica. (a – c) en agua potable, (d – f) en agua gris. Curvas obtenidas con 3 ml de muestra en cubeta.

1.4.3. Método automático.

Se estudiaron las variables experimentales que afectan a las características analíticas del método, como son el portador (también llamado *carrier*), la secuencia y volumen de la pila de reactivos formada en el tubo de mezcla (también llamada *sandwich*), la concentración del reactivo *o*-tolidina y el tiempo de reacción.

1.4.3.1. Estudio del portador.

Cuando se registraba el pico analítico usando agua como portador, se observó que el pico analítico estaba rodeado de dos pequeños picos (uno a cada lado) correspondientes al cambio de índice de refracción en zonas con distintas concentraciones de HCl. La presencia de estos picos alteraba la medida de los verdaderos valores de absorbancia de los picos de los blancos y de las muestras con bajo contenido de cloro residual. Este inconveniente fue resuelto mediante el uso de HCl como portador. En la Figura 3.4 se dibujan las morfologías típicas de los picos obtenidos en distintas condiciones experimentales.

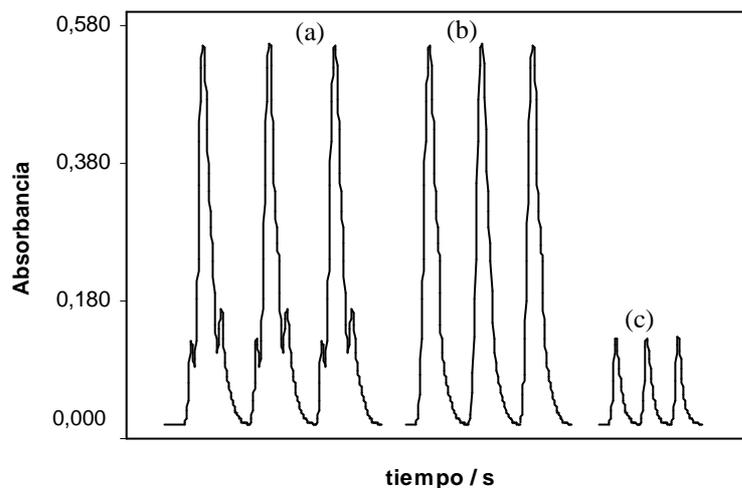


Figura 3.4. Picos típicos de absorción registrados obtenidos con el *sandwich* indicado en el procedimiento y usando (a) agua como portador (b) HCl 1.1 mol l⁻¹ como portador (c) pico correspondiente al segmento 200 μl H₂O/50 μl HCl 1.1 mol l⁻¹/200 μl H₂O usando HCl 1.1 mol l⁻¹ como portador.

Como puede verse, los picos de refracción son mínimos cuando se usa HCl como portador, puesto que al igualarse las densidades de los segmentos con la del portador se minimiza el cambio de índice de refracción. Además, el HCl que contiene la *o*-tolidina también genera un pequeño pico debido a procesos de refracción (Figura 3.4.c).

En la Figura 3.5 se ve cómo varía la absorción con la concentración del HCl usado como portador. Los mejores resultados se obtienen para una concentración de HCl de 1.1 mol l⁻¹. Para concentraciones inferiores a 0.5 mol HCl l⁻¹ reaparecen los picos debidos al cambio de índice de refracción, lo cual indica que la concentración de ácido no es suficiente como para igualar las densidades. Para concentraciones de HCl superiores a 1.2 mol l⁻¹, la señal analítica disminuye debido a que la alta concentración de iones en disolución puede perturbar la interacción entre el hipoclorito y la *o*-tolidina, aunque no aparecen los picos laterales.

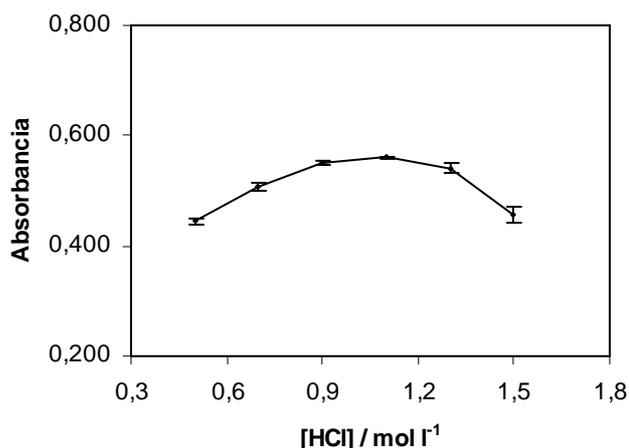


Figura 3.5. Variación de la señal analítica con la concentración de HCl usado como portador.

1.4.3.2. Influencia de la composición del sandwich.

La composición de la pila de reactivos (*sandwich*) afecta notablemente a la sensibilidad y la precisión del método, tal y como puede verse en la Tabla 3.1. Inicialmente se estudiaron distintos volúmenes para el *sandwich* binario *o*-tolidina/Cl₂, que se escogió frente al Cl₂/*o*-tolidina por evidentes diferencias de sensibilidad (experiencias 1 y 5). Para el *sandwich* binario escogido, el pico de absorbancia aumenta con el volumen del segmento entre 50 y 500 μl (experiencias 2-11). Este hecho se puede explicar por la difusión del portador en la zona de mezcla del reactivo; para un mayor volumen la zona de superposición es mayor y por tanto la dilución causada por la difusión del portador menor. No obstante, bajo nuestras condiciones experimentales y aparatos, sólo se obtuvo una precisión satisfactoria (coeficiente de variación inferior al 2%) usando segmentos de 150 ó 200 μl para cada reactivo. Volúmenes menores o mayores presentan un efecto negativo en la precisión.

Después se compararon segmentos binarios y ternarios, pues se había observado que con segmentos ternarios se puede aumentar la sensibilidad sin perder precisión (experiencias 3, 5 y 7 frente a las 15 – 17). Dentro de los ternarios, a su vez se estudiaron dos tipos de mezcla: *o*-tolidina/Cl₂/*o*-tolidina y Cl₂/*o*-tolidina/Cl₂ (experiencias 12 – 17). Se observó que se obtiene mucha más sensibilidad con la mezcla en la que la *o*-tolidina – reactivo que está en exceso- se encuentra rodeada de muestra (Cl₂/*o*-tolidina/Cl₂); con un volumen de 200 μl para la fracción del Cl₂ se obtuvo el mejor compromiso entre sensibilidad y precisión.

Finalmente se estudió el volumen del reactivo *o*-tolidina en dicha mezcla ternaria (experiencias 18 – 23), escogiendo la nº 20 (50 µl de *o*-tolidina), por los mismos motivos de precisión y sensibilidad, como recomendada para el procedimiento propuesto.

Se probaron otros segmentos, como por ejemplo la aspiración alterna de segmentos de 10 µl de muestra y reactivo hasta un volumen final de 200 µl, con el objetivo inicial de aumentar el grado de mezcla. Los resultados obtenidos fueron menos sensibles, lo cual se atribuyó a una mayor dilución en el tubo colector como consecuencia de las múltiples aspiraciones. Además, con un número tan elevado de aspiraciones e impulsiones se alarga mucho el tiempo de análisis y para un volumen tan pequeño, la bureta tiene menos precisión.

Tabla 3.1. Estudio de la composición del *sandwich*. Se usó un patrón de 3.2 mg Cl₂ l⁻¹. Las otras condiciones experimentales están indicadas en el procedimiento.

Exp.	Composición del segmento	Volumen de cada segmento (µl)	Absorbancia ^a	cv (%)
1	Cl ₂ / <i>o</i> -tolidina	200/200	0.455	1.7
2	<i>o</i> -tolidina/Cl ₂	50/50	0.122	6.6
3	<i>o</i> -tolidina/Cl ₂	100/100	0.262	3.1
4	<i>o</i> -tolidina/Cl ₂	150/150	0.454	1.4
5	<i>o</i> -tolidina/Cl ₂	200/200	0.619	1.8
6	<i>o</i> -tolidina/Cl ₂	250/250	0.808	3.0
7	<i>o</i> -tolidina/Cl ₂	300/300	0.884	3.0
8	<i>o</i> -tolidina/Cl ₂	350/350	0.896	2.9
9	<i>o</i> -tolidina/Cl ₂	400/400	1.026	6.3
10	<i>o</i> -tolidina/Cl ₂	450/450	1.311	8.3
11	<i>o</i> -tolidina/Cl ₂	500/500	1.376	12.4
12	<i>o</i> -tolidina/Cl ₂ / <i>o</i> -tolidina	100/100/100	0.181	4.15
13	<i>o</i> -tolidina/Cl ₂ / <i>o</i> -tolidina	200/200/200	0.402	2.68
14	<i>o</i> -tolidina/Cl ₂ / <i>o</i> -tolidina	300/300/300	0.609	0.99
15	Cl ₂ / <i>o</i> -tolidina/Cl ₂	100/100/100	0.445	0.94
16	Cl ₂ / <i>o</i> -tolidina/Cl ₂	200/200/200	0.798	1.59
17	Cl ₂ / <i>o</i> -tolidina/Cl ₂	300/300/300	1.106	2.62

Capítulo 3. Determinación de cloro residual en agua gris.

18	Cl ₂ /o-tolidina/Cl ₂	200/150/200	0.826	1.51
19	Cl ₂ /o-tolidina/Cl ₂	200/100/200	0.899	1.15
20	Cl ₂ /o-tolidina/Cl ₂	200/50/200	1.015	1.53
21	Cl ₂ /o-tolidina/Cl ₂	200/25/200	1.056	2.09
22	Cl ₂ /o-tolidina/Cl ₂	200/10/200	1.035	3.09
23	Cl ₂ /o-tolidina/Cl ₂	200/5/200	1.030	3.99

^aMedia de tres medidas.

También se intentó aumentar la sensibilidad mejorando la mezcla de los segmentos implicados, llevando la mezcla reaccionante hacia delante (500 µl) y hacia atrás (500 µl). Este movimiento de oscilación provocó una rápida dilución del producto coloreado, con la consiguiente pérdida de sensibilidad. Como puede verse en la Tabla 3.2, a pesar de que la dilución afecta tanto a muestras como blancos, la señal analítica disminuye con el número de oscilaciones. Además, igual que con la experiencia anterior, se alarga el tiempo de análisis, disminuyendo por tanto la frecuencia de análisis.

Tabla 3.2. Influencia del número de oscilaciones en la señal analítica.

Nº oscilaciones	muestra	blanco	resta
0	1.327	0.158	1.169
1	1.159	0.104	1.055
2	1.085	0.079	1.006
3	0.913	0.057	0.856

1.4.3.3. Influencia del tiempo de reacción.

De los datos de la sección 4.2 del presente capítulo (Figura 3.3) se deduce que la reacción analítica en agua gris es más lenta debido al efecto de la matriz. En consecuencia, al estudiar el método automático, después de la formación de la mezcla de reactivos, el sistema se detiene por un tiempo. Se estudió la influencia de este tiempo para muestras y patrones.

Para los patrones se obtuvo el mismo resultado que en el método manual, es decir, la reacción es rápida y con 1-2 min. de espera se alcanza una lectura máxima y estable. En la Figura 3.6 se representan los resultados obtenidos para cuatro muestras reales. En base

a esta experiencia, se recomendó un tiempo de espera de 3 min. Nótese que el método manual requería para las mismas muestras aún 6 min. más por muestra. Este hecho podría ser debido a que, trabajando en estas condiciones, la relación molar entre el cloro y la *o*-tolidina sea mayor en la zona de superposición de los segmentos que en el método manual, en que toda la disolución tiene una composición homogénea. Para tiempos de espera superiores a 10 min. se observa una disminución de la señal.

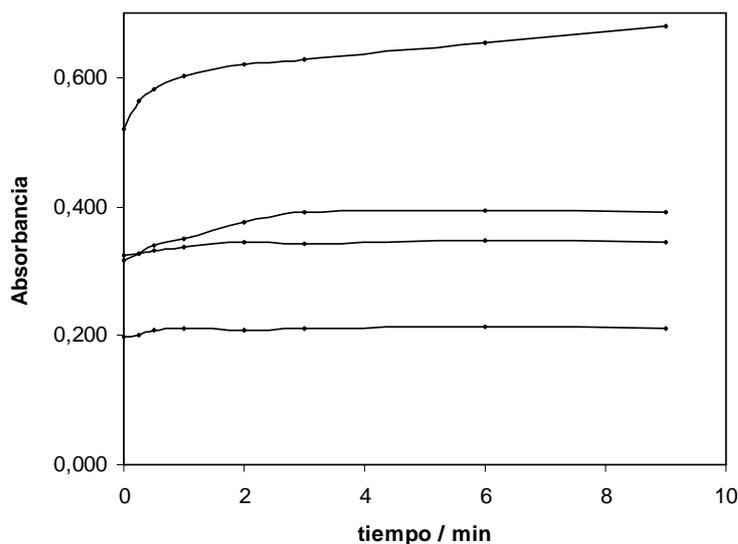


Figura 3.6. Evolución con el tiempo de la altura de los picos de absorbancia para distintas muestras de agua gris mediante el método automático.

1.4.3.4. Influencia de la concentración de *o*-tolidina.

Inicialmente se pensó en utilizar la misma concentración de *o*-tolidina que en el método manual. El reactivo (*o*-tolidina) debe estar siempre en exceso con respecto al analito (cloro; para asegurar que no quede cloro sin reaccionar por ese motivo, ya que se obtendrían valores inferiores). No obstante, la *o*-tolidina, que es insoluble en medio acuoso neutro y básico, presenta problemas de insolubilidad incluso en medio ácido a altas concentraciones (superiores a $1.9 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ en HCl 1.8 mol l^{-1}). Además, es inestable a lo largo del tiempo, especialmente en contacto con la luz, por lo que debe prepararse prácticamente a diario y rechazarse al aparecer los primeros indicios de precipitación.

Para el estudio de la concentración de *o*-tolidina se pensó en dos posibilidades: diluirla antes de ser aspirada, o bien aspirar directamente volúmenes menores de reactivo. En la Tabla 3.1 puede verse que (experiencias 13 y 18-20), una disminución del volumen de *o*-tolidina permite una mejor mezcla de reactivo y muestra, con lo que la sensibilidad va

aumentando. Esta tendencia se mantiene hasta los 50 μl , a partir de los cuales (experiencias 20-23) una disminución del volumen de reactivo no mejora la sensibilidad pero sí provoca una pérdida de precisión, del mismo modo que con el *sandwich* binario y debido al uso de volúmenes demasiado pequeños. No obstante, el volumen de reactivo puede dividirse hasta por 5 (de 50 a 10 μl) sin apenas variación en la sensibilidad, a cambio sólo de un incremento en el coeficiente de variación de al 1.5 al 3%, que en muchas ocasiones puede representar una precisión perfectamente asumible para este tipo de muestras, donde una de las características del analito es su inestabilidad.

Por otra parte, en la Tabla 3.3 se muestra la variación de la absorbancia con la concentración de *o*-tolidina diluida antes de ser aspirada. Como puede verse, para la concentración de cloro usada ($3.2 \text{ mg Cl}_2 \text{ l}^{-1}$), la *o*-tolidina puede diluirse hasta 10 veces sin pérdida de sensibilidad. A partir de ahí el reactivo ya no es suficiente y la señal disminuye progresivamente. No obstante, conviene poder asegurar el exceso de reactivo *o*-tolidina para así poder obtener un mayor intervalo dinámico. Por ello se decidió mantener la concentración de *o*-tolidina inicial ($6.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$).

Tabla 3.3. Variación de la señal analítica con la concentración de *o*-tolidina, diluida antes de ser aspirada. Se usó un patrón de $3.2 \text{ mg Cl}_2 \text{ l}^{-1}$.

<i>o</i> -tolidina ($6.3 \text{ mol l}^{-1} \times 10^3$)	1	0.5	0.1	0.02	0.01	0.001
Promedio*	0.618	0.637	0.615	0.527	0.499	0.111
cv (%)	1.54	0.40	0.83	1.69	2.34	1.88

*Promedio de 3 medidas.

1.4.4. Características analíticas.

En la Tabla 3.4 se comparan las características analíticas de los métodos manual y automático. Estas características analíticas incluyen la ecuación de la curva de calibrado (cuya pendiente determina la sensibilidad), el intervalo lineal, la precisión (expresada como coeficiente de variación) y los límites de detección y cuantificación. Como puede verse, el método manual presenta una mejor sensibilidad, precisión y límite de detección, aunque un menor intervalo lineal. La ordenada en el origen de la curva de calibrado del método manual es despreciable, mientras que la del método automático es significativamente distinta de cero ($p = 0.05$); este blanco es debido a los cambios de índice de refracción (Figura 3.4) y a la absorción de la *o*-tolidina (en el método manual la *o*-tolidina también absorbe, pero en

mucha menor proporción, lo que sugiere que la disolución de medida es más diluida). La frecuencia de muestreo del método automático resulta ser de 11 medidas hora⁻¹.

Tabla 3.4. Características analíticas^(f) de los métodos propuestos.

	Manual	Automático
Recta de calibrado ^(a)	$A = (0.669 \pm 0.008) C + (-0.012 \pm 0.009)$	$A = (0.28 \pm 0.01) C + (0.12 \pm 0.01)$
R ²	0.9995	0.9914
S _{y/x} ^(b)	0.012	0.014
S _{pend.} ^(b)	0.008	0.013
S _{o.o.} ^(b)	0.009	0.010
Desviación estándar del método ^{(b), (c)}	0.018	0.054
Intervalo lineal (mg Cl ₂ l ⁻¹)	0 – 3.0	0 – 5.0
Límite de detección ^(d) (mg Cl ₂ l ⁻¹)	0.06	0.15
Límite de cuantificación ^(e) (mg Cl ₂ l ⁻¹)	0.2	0.5
Frecuencia de medida (h ⁻¹)	-	11

^(a) $A = (b \pm S_b) C + (a \pm S_a)$; C representa mg Cl₂ l⁻¹ y A absorbancia.

^(b) Obtenido a partir de 5 patrones

^(c) Calculada como S_{y/x} / sensibilidad

^(d) Calculada como 3 S_{y/x} / sensibilidad

^(e) Calculada como 10 S_{y/x} / sensibilidad

^(f) S_{y/x} = desviación estándar de la recta; S_{pend.} = desviación estándar de la pendiente; S_{o.o.} = desviación estándar de la ordenada; R² = coeficiente de determinación.

Con el objeto de comprobar la exactitud de los métodos, en primer lugar, se estudió la recuperación del método manual, utilizando para ello muestras cloradas con un contenido de cloro residual estable (al menos en el intervalo de tiempo necesario para llevar a cabo las experiencias), analizadas por el método de adiciones de estándar. Posteriormente se compararon los dos métodos: el manual y el automático.

El método de las adiciones de estándar se aplicó a 25 muestras. Para ello, dentro de la misma cubeta de medida se introdujeron 2.0 ml de muestra y se completó hasta 3.0 ml con volúmenes adecuados de agua y de disolución patrón. Las cantidades añadidas fueron 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8 ml de una disolución patrón de 3.0 mg Cl₂ l⁻¹, con lo que las concentraciones de cloro añadido fueron 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8 mg Cl₂ l⁻¹. La recuperación (%R), calculada como:

$$\%R = \frac{b_{as}}{b} \cdot 100$$

donde b_{as} es la pendiente de la recta de las adiciones de estándar y b la pendiente del calibrado, representa la recuperación media de todas las adiciones de estándar efectuadas sobre la misma muestra.

En la siguiente figura (Figura 3.7), y a título ilustrativo, se muestra la recta de las adiciones de estándar de una de las muestras estudiadas, juntamente con la recta de calibrado. Corresponde a una muestra de agua gris clorada procedente de una de las habitaciones del Hotel Brasilia. Como puede verse, la recta obtenida con patrones pasa por el origen de coordenadas, mientras que la recta correspondiente a los patrones añadidos a la muestra es paralela a aquélla; el punto en el que la recta corta el eje de ordenadas corresponde a la concentración inicial de cloro en la muestra de agua gris.

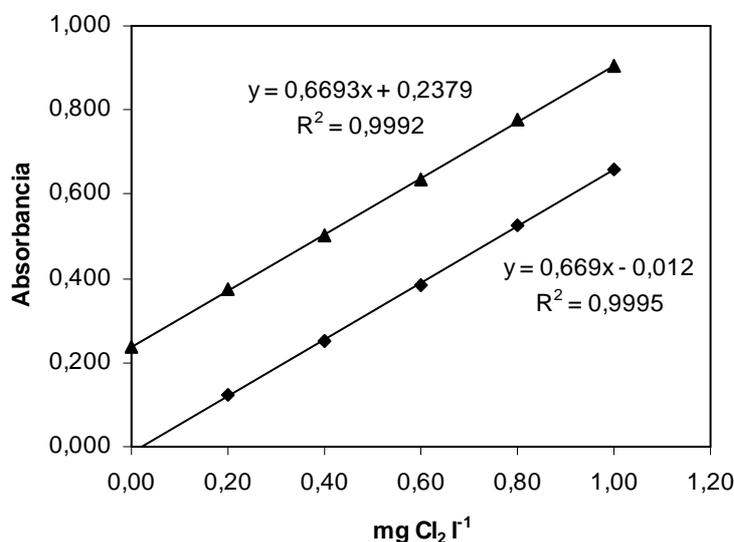


Figura 3.7. Representación gráfica de la adición de patrón sobre una muestra de agua gris clorada.

La mayoría de las muestras tuvieron una recuperación del orden del 100%; sin embargo, algunas muestras dieron una recuperación menor (70 – 95%). Este hecho indica que, dependiendo de la composición de la matriz de la muestra, se puede obtener un error negativo. Con el objeto de investigar el origen de dicha interferencia, también se determinó el carbono orgánico total (COT) de las muestras.

En la Figura 3.8 puede verse la representación de la recuperación frente al COT para dichas muestras. A partir de estos datos se pueden clasificar las muestras en dos grupos: uno con un COT < 60 mg C l⁻¹, con valores de recuperación satisfactorios (100 ± 3%); y otras muestras con un COT > 60 mg C l⁻¹, que presentan recuperaciones deficientes (entre el 75 y el 95%). Este resultado sugiere que ello es debido, al menos en parte, a la interacción del cloro con los compuestos (orgánicos) presentes en la muestra. En muestras

con bajo COT la reacción debe tener lugar en una extensión no detectable, al menos durante el tiempo necesario para la aplicación de la prueba de recuperación.

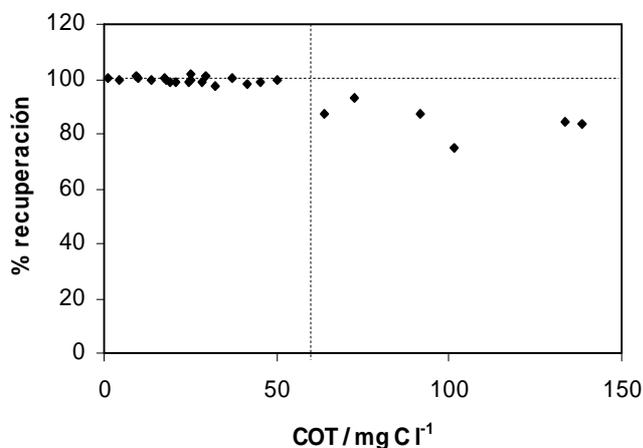


Figura 3.8. Relación entre la recuperación y el carbono orgánico total (COT) de las muestras.

Teniendo estos hechos en cuenta, se recomienda conocer el rango de COT de las muestras a analizar. Las muestras con un COT superior a 60 mg C l⁻¹ deberán ser diluidas antes del análisis. Ello plantea la necesidad de métodos de determinación sensibles que permitan realizar dichas diluciones. Las muestras de agua gris clorada procedentes de los hoteles implicados en el proyecto tuvieron siempre un COT inferior a 45 C l⁻¹ (ver *Capítulo 2*, Tablas 2.5 y 2.6). Las muestras usadas en este trabajo con un COT mayor son de origen doméstico (para la composición de las muestras denominadas “domésticas”, ver *Capítulo 2*, apartado 1.3.1).

Finalmente, para comparar los métodos manual y automático se analizaron 21 muestras distintas de agua gris. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3.5. La correlación lineal hallada para los valores medios obtenidos con el método automático (Y) frente al manual (X), fue: $Y = (1.008 \pm 0.007) \cdot X + (-0.09 \pm 0.02)$, $R^2 = 0.9998$ (X e Y en mg Cl₂ l⁻¹). Esta ecuación demuestra la buena concordancia entre ambos métodos.

Tabla 3.5. Comparación de los métodos propuestos manual y automático para la determinación de cloro residual en agua gris.

Muestra	mg Cl ₂ l ⁻¹	
	Manual	Automático
1	3.15	3.11
2	2.75	2.68
3	1.62	1.54
4	1.47	1.49
5	0.53	0.56
6	0.98	1.04
7	0.44	0.35
8	4.21	4.14
9	1.31	1.41
10	3.70	3.86
11	0.22	0.17
12	1.14	1.01
13	4.56	4.66
14	0.74	0.85
15	1.06	0.89
16	0.73	0.69
17	0.67	0.76
18	0.27	0.34
19	0.54	0.46
20	2.02	1.97
21	0.54	0.48

2.- Método de extracción líquido-líquido.

2.1. Instrumentos.

Para realizar las lecturas de absorbancia se utilizó un espectrofotómetro Varian Cary 300BIO, equipado con una cubeta de cuarzo de 0.3 ml de volumen y un paso óptico de 10 mm.

2.2. Material y reactivos.

Para la preparación de las disoluciones se utilizaron reactivos de grado analítico. El hipoclorito de sodio era estandarizado antes de cada uso [Boltz, 1978; APHA, 1992] y su concentración expresada como Cl_2 ; las disoluciones de trabajo eran preparadas por dilución con agua. El acetato de etilo (Fluka) se mantenía en contacto con tamices moleculares cilíndricos de 1.6 mm y 4 A (Aldrich) al menos 24 horas antes de ser usado (precaución necesaria para obtener valores bajos y reproducibles del blanco de reactivos). La N,N-dietil-p-fenilendiamina (DPD) fue adquirida a Sigma y la o-tolidina (3,3'-dimetilbencidina) a Probus.

Todas las disoluciones (acuosas) se prepararon con agua destilada-desionizada Milli-Q (18.2 $\text{M}\Omega$ cm).

2.3. Procedimiento.

1. En un embudo de decantación de 50 ml introducir (homogeneizar el contenido del embudo después de cada adición):

- i) 0.5 ml de KI 0.6 M.
- ii) 0.5 ml de tampón acético/acetato 1.2 M y pH = 4.8.
- iii) 5 ml de disolución de cloro de hasta $0.72 \text{ mg Cl}_2 \text{ l}^{-1}$.
- iv) 1.5 ml de acetato de etilo.

2. Agitar durante 30 segundos.

3. Dejar separar las fases (unos 30 min.).

4. Recoger la fase orgánica e introducirla en la microcubeta de cuarzo.

5. Medir la absorbancia de la fase orgánica a 362 nm.

Para obtener el blanco de la muestra se añade agua en lugar de KI. Para ajustar el cero del fotómetro se usa acetato de etilo.

2.4. Resultados y discusión.

El hipoclorito, y otras formas de cloro residual, oxidan el anión yoduro hasta yodo, que en presencia de exceso de yoduro, se estabiliza en disolución mediante la formación del anión triyoduro. Este anión es fácilmente extraíble en disolventes orgánicos. A continuación se estudian las variables que afectan a este proceso de extracción.

2.4.1. Influencia de la naturaleza de la fase orgánica.

Se estudiaron varios disolventes orgánicos de distinta polaridad para extraer el producto de reacción: acetato de etilo, tolueno, tetracloruro de carbono y hexano. En la Figura 3.9. se representan los espectros de absorción para dichos disolventes, obtenidos en exceso de yoduro y para una concentración inicial de cloro de $0.42 \text{ mg Cl}_2 \text{ l}^{-1}$. La señal analítica corresponde a la resta de la absorbancia de la muestra menos la del blanco del disolvente.

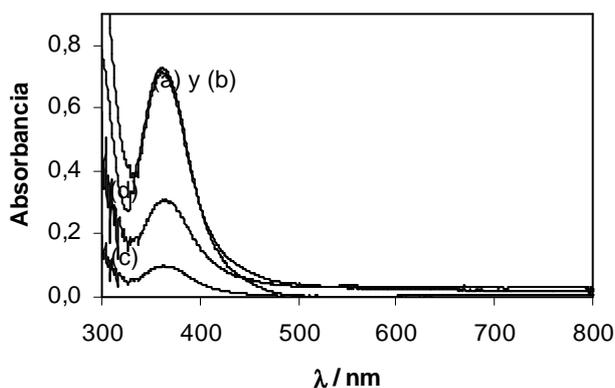


Figura 3.9. Espectros de absorción molecular de la especie extraída para varios disolventes orgánicos: (a) acetato de etilo, (b) tetracloruro de carbono, (c) tolueno, (d) hexano.

Se observa que el producto de reacción apenas se extrae en tolueno. En hexano, el color de la fase orgánica es claramente apreciable. Las sensibilidades más altas se obtuvieron con acetato de etilo y tetracloruro de carbono. Por su carácter menos tóxico se seleccionó el acetato de etilo para continuar el estudio.

Un inconveniente inicialmente asociado a esta extracción en acetato de etilo consistió en que los blancos de reactivos fueron valores relativamente altos y poco reproducibles, lo que se traducía en una pérdida de precisión. Experimentalmente se halló que el simple contacto del disolvente orgánico, al menos durante 24 horas, con tamices moleculares, disminuye los blancos de reactivos hasta valores mínimos y reproducibles. Experimentalmente se demostró que estos blancos de reactivo eran debidos a componentes del aire (como puede ser el oxígeno) que, directa o indirectamente, pueden oxidar el yoduro a yodo.

Los experimentos realizados para llegar a las conclusiones anteriores se resumen en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Evolución de la señal del blanco de reactivos en función de distintas actuaciones sobre el disolvente orgánico.

Actuación	blanco*	cv (%)
Acetato de etilo "A"***	0.015	3.94
Acetato de etilo "B"***	1.214	1.80
Acetato de etilo "B" sonificado 20 seg.	1.242	0.16
Acetato de etilo "B" sonificado 40 min.	1.373	1.12
Acetato de etilo "B" 1 h en tamices moleculares	0.552	1.21
Acetato de etilo "B" 24 h en tamices moleculares	0.015	6.67
Acetato de etilo "A" aireado 10 min.	0.145	1.82
La anterior 24 h en tamices moleculares.	0.015	6.67

*Media de tres medidas.

**Acetato de etilo "A": acetato de etilo manipulado en condiciones de contacto mínimo con el aire.

***Acetato de etilo "B": acetato de etilo manipulado normalmente.

En primer lugar se observa que con acetato de etilo manipulado sin ninguna precaución especial, los blancos de reactivo muestran valores muy altos, y que estos valores para disolventes manipulados en condiciones de contacto mínimo con el aire disminuyen notablemente. Además, los blancos de reactivos aumentan al irradiar la muestra con ultrasonidos, en concordancia con el hecho conocido de que los ultrasonidos favorecen la formación de peróxidos en determinados disolventes. También se comprobó que al airear el disolvente el blanco de reactivo aumenta, y que este mismo blanco disminuye con el contacto del disolvente con tamiz molecular. En consecuencia, para la aplicación del método analítico se recomienda mantener el acetato de etilo en contacto con un tamiz molecular.

Con el objeto de aportar datos sobre la naturaleza de la especie extraída, se registraron y compararon los espectros de absorción del yodo molecular en acetato de etilo y de la especie extraída (Figura 3.10). Como se puede observar, el espectro del yodo es claramente distinto al del producto de reacción del estudio. El máximo de absorción del yodo molecular se centra en torno a 460 nm, mientras que el del producto de reacción lo hace a 362 nm. Este resultado sugiere que la especie extraída no es exactamente la misma, lo que, posteriormente, fue comprobado por comparación con el espectro del yodo extraído en presencia de yoduro.

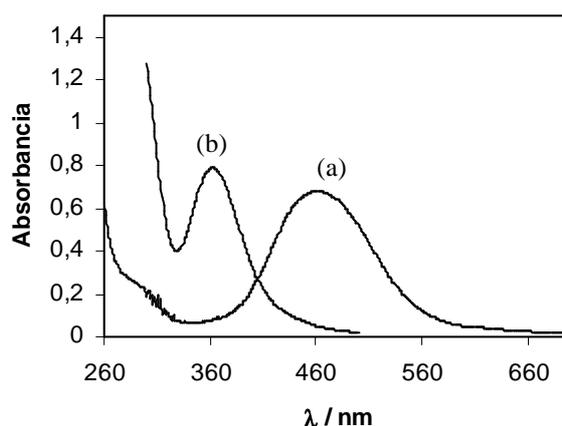


Figura 3.10. Espectros de absorción molecular del: (a) yodo -I₂- y (b) de la especie extraída - anión triyoduro (I₃⁻)- en acetato de etilo.

Al ser el triyoduro una especie aniónica, y con el fin de facilitar su extracción, se estudió el efecto de la presencia de una resina líquida de intercambio aniónico (cloruro de trioctilmetilamonio, comercialmente *Adogen 464*). La presencia de la resina no mejoró significativamente el rendimiento de la extracción, y por tanto se concluye que la extracción transcurre fundamentalmente a través de asociados iónicos entre el triyoduro y moléculas protonadas del disolvente orgánico (la extracción tiene lugar en medio ácido).

2.4.2. Influencia del pH.

Se estudió la influencia del pH siguiendo el procedimiento analítico, pero en lugar de tampón se añadieron cantidades adecuadas de HCl o NaOH para ajustar el pH de la fase acuosa en el intervalo 1 a 9. En la Figura 3.11 pueden verse los resultados obtenidos. Cada punto es el resultado de restar al promedio de tres medidas de la muestra el promedio de tres medidas del blanco de los reactivos. La desviación que se representa en la figura se calculó como $s = (s_1^2 + s_2^2)^{1/2}$. Como puede verse, a pH = 4.8 se obtiene la mayor sensibilidad manteniendo una buena precisión, con lo que este valor se seleccionó para el

procedimiento. El incremento en los valores de absorbancia a pH menor que 3 es debido a una mayor solubilidad del acetato de etilo en la fase acuosa. A pH menores que 1 el método pierde precisión.

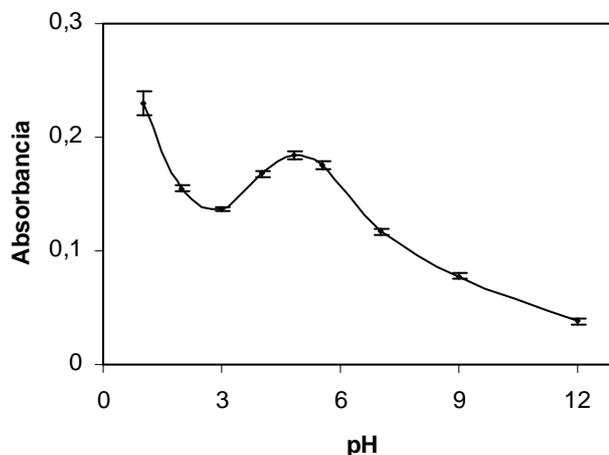


Figura 3.11. Influencia del pH sobre la señal analítica. Concentración de cloro: $0.1 \text{ mg Cl}_2 \text{ l}^{-1}$.

Para estabilizar este pH, inicialmente se consideraron diversos ácidos con un pK_a próximo a 4.8, como son el ácido acético ($pK_a = 4.8$), el bioxalato ($pK_a = 4.2$), el ácido succínico ($pK_{a1} = 4.2$, $pK_{a2} = 5.6$) y el tartrato ($pK_a = 4.1$). Por razones de solubilidad de estos ácidos, se seleccionó el sistema ácido acético – acetato como el más adecuado.

2.4.3. Influencia de la concentración de tampón.

Se observó que el sistema ácido/base seleccionado (ácido acético/acetato) afecta a la extensión de la reacción, por lo que, siguiendo el procedimiento, se estudió la influencia de su concentración. La Figura 3.12.A muestra los resultados obtenidos, donde se puede observar que se obtiene una función decreciente. Este hecho se puede atribuir, en parte, a la fuerza iónica de la fase acuosa, como también se observó cuando se añade NaCl (Figura 3.12.B). Un aumento de la concentración de iones ajenos a la extracción dificulta la formación del par iónico que será extraído y por tanto disminuye la sensibilidad. Se escogió una concentración de 0.1 M.

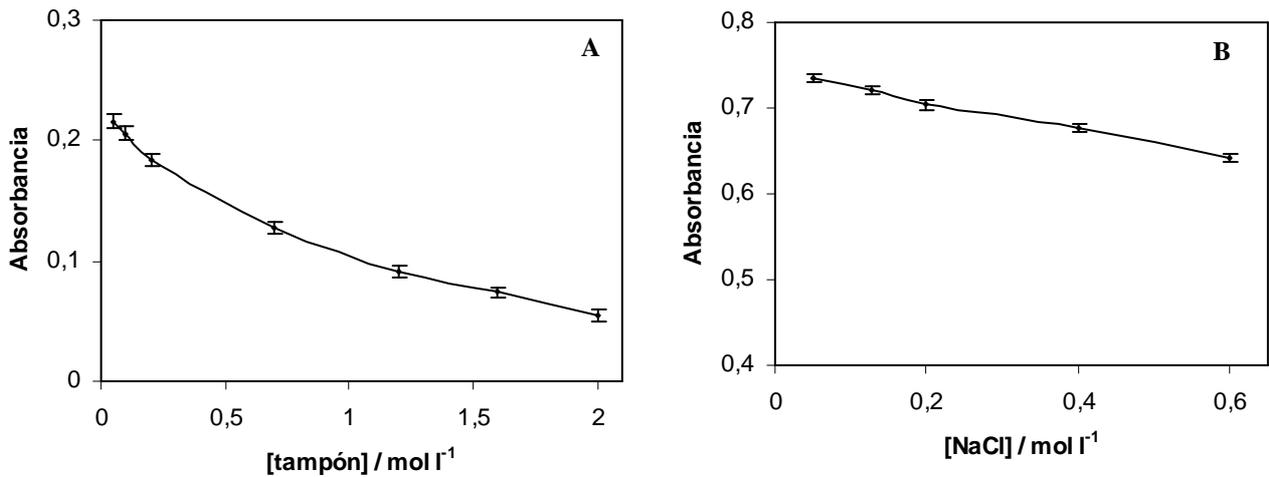


Figura 3.12. Influencia de (A) la concentración de tampón (ácido acético/acetato) y (B) la fuerza iónica, expresada como concentración de una sal neutra (NaCl). Concentración de cloro: 0.1 mg Cl₂ l⁻¹.

2.4.4. Influencia de la concentración de yoduro.

Para estudiar la influencia de la concentración de yoduro se llevó a cabo el procedimiento estándar cambiando la concentración de la disolución de KI introducida en el embudo de decantación. La influencia de la concentración de yoduro se muestra en la Figura 3.13, donde se observa que concentraciones superiores a 0.05 M provocan una ligera disminución de la absorbancia, que se atribuye al efecto de una mayor concentración iónica, como en el caso del NaCl (Figura 3.12). Se escogió una concentración de KI 0.05 mol l⁻¹.

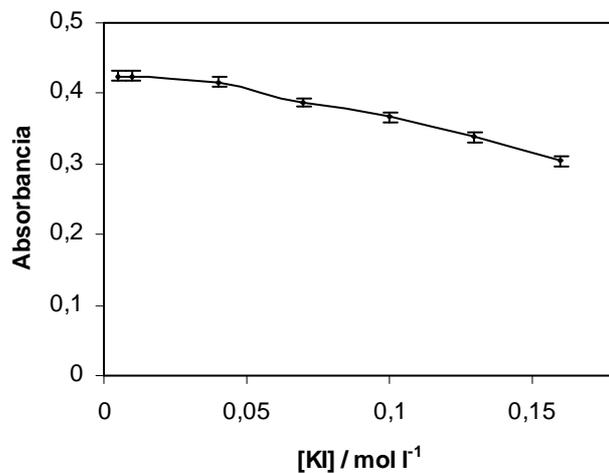


Figura 3.13. Influencia de la concentración de yoduro. Concentración de cloro: 0.1 mg Cl₂ l⁻¹.

2.4.5. Influencia del tiempo de reacción, de separación de fases y de extracción.

Para estudiar la influencia del tiempo, se llevaron a cabo tres experimentos. Por un lado, se siguió la cinética de la reacción entre el cloro y el yoduro en muestras de agua gris clorada, midiendo la absorbancia a 362 nm. Para ello, en una cubeta de cuarzo de 4 ml de capacidad se introdujeron 0.5 ml de KI 0.30 mol l^{-1} (lo que da una concentración final de yoduro de 0.05 mol l^{-1}), 0.5 ml de disolución tampón ácido acético/acetato 1.2 M pH = 4.8 y 2 ml de agua gris. Se homogeneizó la mezcla y se midió la evolución de la absorbancia a 362 nm. Las cuatro muestras estudiadas dieron el mismo resultado: la reacción es rápida y a partir de los 30 s la absorbancia ya no varía (se obtiene una línea prácticamente horizontal).

Tabla 3.7. Evolución de las señales de la muestra y el blanco de la muestra con el tiempo de reacción.

Tiempo / min.	muestra*	cv (%)	blanco*	cv (%)	resta
0	0.168	0.51	0.004	7.78	0.162
2	0.166	1.33	0.007	2.04	0.159
5	0.158	0.90	0.004	0.96	0.154
15	0.157	1.20	0.002	0.72	0.155
30	0.161	1.60	0.003	2.33	0.158
60	0.155	0.68	0.002	2.80	0.153

*Media de tres medidas.

Por otro lado, se estudió el tiempo de espera entre el final de la extracción y la lectura de absorbancia (separación de fases). Los resultados obtenidos (Tabla 3.8) demuestran que se debe esperar la completa separación de las fases (en torno a 15 min.). Este tiempo de separación de fases fue, en general, mayor para las muestras que para los patrones, por lo que en el método propuesto se recomiendan 30 min. de espera.

Tabla 3.8. Evolución de las señales de la muestra y el blanco de la muestra con el tiempo de separación de fases.

Tiempo / min.	muestra*	cv (%)	blanco*	cv (%)	resta
0	0.189	0.53	0.026	4.50	0.163
2	0.188	1.84	0.032	0.00	0.156
5	0.215	1.23	0.024	2.37	0.191
15	0.223	0.90	0.028	4.17	0.195
30	0.235	1.18	0.038	2.63	0.197

*Media de tres medidas.

Finalmente, se comprobó que tiempos de agitación de entre 0.5 y 10 minutos conducían a unos mismos rendimientos de extracción, por lo que se recomiendan 30 segundos de agitación.

2.4.6. Influencia de la concentración de amoniaco.

Con el objeto de hallar la naturaleza del grupo de especies de cloro determinadas según el método propuesto, a saber, cloro residual libre, combinado o total, se estudió la influencia de la concentración de amoniaco, pues, tal y como se ha descrito en la *Introducción*, las cloraminas son las principales representantes del cloro residual combinado. Para ello, en vasos de precipitados se mezclaron volúmenes adecuados de disolución de amoniaco e hipoclorito para llegar a un mismo volumen final (20 ml) y una concentración de cloro de $275 \mu\text{g l}^{-1}$. Después de la mezcla se lleva a cabo la determinación de cloro según el procedimiento propuesto. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3.9. Como puede verse, en el rango de relaciones molares de $\text{Cl}_2:\text{NH}_3$ entre 1:0 y 1:8 ni la señal ni el blanco se ven significativamente afectados. Eso significa que las cloraminas son capaces de oxidar, en estas condiciones, el yoduro a yodo, y por tanto son detectadas por este método con la misma sensibilidad que el cloro libre. Se puede concluir, pues, que según este método se determina cloro residual total (libre y combinado).

Tabla 3.9. Variación de las absorbancias de la muestra y del blanco de reactivos con la adición de distintas cantidades de amoniaco antes de la reacción de oxidación.

mol Cl_2 : mol NH_3	muestra*	cv (%)	blanco*	cv (%)
1 : 0	0.452	1.80	0.004	15.7
1 : 2	0.447	1.89	0.003	34.6
1 : 4	0.454	1.15	0.002	50.0
1 : 6	0.463	1.50	0.003	57.7
1 : 8	0.445	1.61	0.002	50.0

*Media de tres medidas.

2.4.7. Características analíticas.

Trabajando como se describe en el procedimiento, se obtiene la siguiente recta de calibrado ($n = 8$):

$$A = 1.672 \cdot [\text{Cl}_2] + 0.007$$

donde A = absorbancia y $[Cl_2]$ representa $mg\ Cl_2\ l^{-1}$. El resto de características analíticas son: $S_{y/x} = 0.003$, $S_{ordenada} = 0.002$, $S_{pendiente} = 0.005$, $R^2 = 0.999$, $LDD = 0.005\ mg\ Cl_2\ l^{-1}$ y $LDQ = 0.02\ mg\ Cl_2\ l^{-1}$. El rango lineal del método va de 0 a 0.6 $mg\ Cl_2\ l^{-1}$. El coeficiente de variación del método, definido como: $100 \cdot S_{y/x} / (\text{pendiente} \cdot \text{media de los patrones usados en la recta de calibrado})$ es 0.6%.

La exactitud del método se estudió mediante pruebas de recuperación y por comparación de los resultados con los obtenidos por el método de la *o*-tolidina desarrollado en la primera parte del presente capítulo.

Adiciones de estándar de 0.1, 0.2 y 0.3 $mg\ Cl_2\ l^{-1}$ a 26 muestras diferentes de agua gris, procediendo de modo análogo al descrito para el estudio del método de la *o*-tolidina, condujo a recuperaciones comprendidas en el intervalo 97 – 103 %.

En cuanto a la comparación con el método de la *o*-tolidina, 20 muestras fueron analizadas mediante ambos métodos. La representación gráfica de los resultados obtenidos con el método extracto-fotométrico en estudio (Y) frente al método de la *o*-tolidina (X), como puede verse en la Figura 3.14, para un nivel de confianza del 95%, es una recta que coincide con la recta ideal de ordenada cero y pendiente 1 ($Y = (1.005 \pm 0.004)x + (0.000 \pm 0.002)$, $R^2 = 0.9984$), lo que demuestra la concordancia entre ambos métodos.

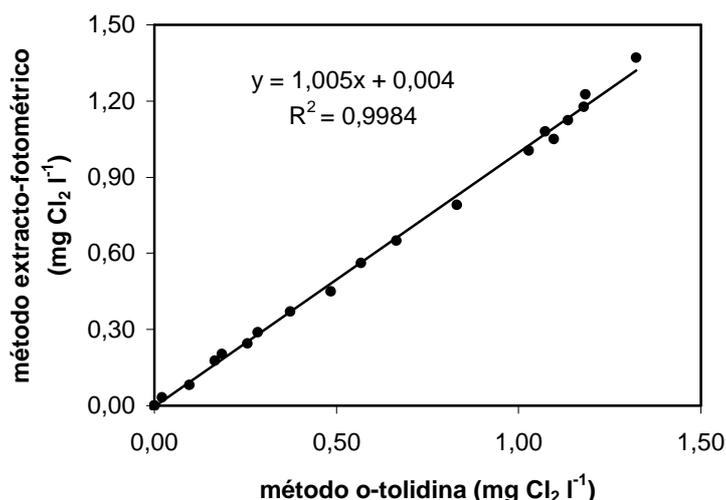


Figura 3.14. Representación de los valores de concentración de cloro residual total ($mg\ Cl_2\ l^{-1}$) obtenidos para 20 muestras de agua gris clorada mediante el método propuesto frente a los obtenidos por el método adaptado de la *o*-tolidina descrito en la primera parte del presente capítulo.

3.- Comparación de los métodos de determinación de cloro residual en agua gris.

En primer lugar se compararon las características analíticas del método extracto-fotométrico con dos métodos fotométricos usados habitualmente para la determinación de cloro residual en aguas potables; son el método de la *o*-tolidina (primera parte del presente capítulo) y el método de la DFD [APHA, 1992]. La sensibilidad obtenida para el método extracto-fotométrico, expresada como la pendiente de la recta de calibrado, fue 2.5 y 9.3 veces superior respectivamente. Esto es un hecho relevante para el análisis de agua gris, ya que como se ha mencionado previamente, permite diluir la muestra para evitar las interferencias de la matriz. En la Tabla 3.10 se comparan las características analíticas de los tres métodos comentados.

Tabla 3.10. Características analíticas de los tres métodos analíticos para la determinación de cloro con detección fotométrica estudiados: método de la *o*-tolidina, método de la DFD y método de extracción líquido-líquido.

Método	<i>o</i> -tolidina	DFD	extracto-fotométrico
pendiente	0.669	0.180	1.672
ordenada	-0.012	-0.002	0.007
R ²	0.9995	0.9961	0.9998
S _{y/x}	0.0117	0.0054	0.0033
S _{pend.}	0.0082	0.0065	0.0048
S _{o.o.}	0.0090	0.0041	0.0024
Rango lineal (mg Cl ₂ l ⁻¹)	0 – 3.0	0 – 4.0	0 – 0.6
LDD (µg Cl ₂ l ⁻¹)*	56	90	5
LDQ (µg Cl ₂ l ⁻¹)**	185	300	17
cv (%)***	1.7	1.5	0.6
λ (nm)	437	515	362

*Calculado como $3 \cdot S_{y/x} / \text{pendiente}$

**Calculado como $100 \cdot S_{y/x} / \text{pendiente}$

***Calculado como $100 \cdot S_{y/x} / (\text{pendiente} \cdot \text{media de los patrones usados en la recta de calibrado})$

En segundo lugar, la cinética de la reacción con dichos reactivos orgánicos se ve afectada por la matriz del agua gris, tal y como se explica en la primera parte del presente capítulo para la *o*-tolidina y en la Figura 3.15 para la DFD. En ella se ve la evolución de la absorbancia medida a 515 nm (longitud de onda recomendada para este método) para dos patrones, agua potable de la red de distribución y agua gris clorada. Los valores bajos de

concentración presentan medidas constantes (curvas b y c), sin embargo, altas concentraciones de cloro (curva a) presentan una rápida disminución correspondiente a la rápida reacción inicial y posterior degradación del producto formado. Inesperadamente, el agua gris (experiencia llevada a cabo con 40 muestras de distinto origen) presenta un aumento de la absorbancia con el tiempo. Esto se puede explicar en términos de formación de cloraminas, que presentan una menor reactividad con la DFD. Obviamente, estos hechos conducen a una pérdida de precisión e inhabilitan el método para la determinación de cloro residual el agua gris.

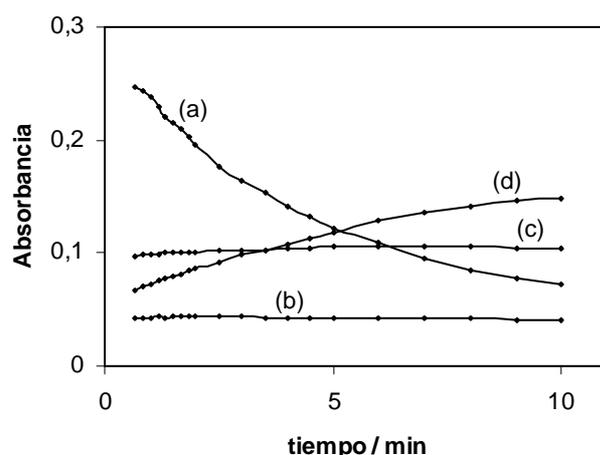


Figura 3.15. Evolución de la absorbancia a 515 nm con el tiempo, correspondiente a la reacción entre el cloro residual y la DFD [APHA, 1992] con varios tipos de muestras a distintas concentraciones: (a) patrón de 1.4 mg Cl₂ l⁻¹; (b) agua potable 0.25 mg Cl₂ l⁻¹; (c) patrón de 0.5 mg Cl₂ l⁻¹; (d) agua gris clorada.

A la misma conclusión se llega al comparar el método adaptado de la *o*-tolidina con el método de la DFD propuesto en la bibliografía para aguas potables [APHA, 1992]. Como puede verse en la Figura 3.16, los resultados demuestran una nula correlación entre ambos métodos, lo que confirma la necesidad de adaptación de los métodos analíticos habituales para realizar análisis en agua gris.

Finalmente, el método propuesto por Bosch en 1994 [Bosch, 1994] presenta la ventaja de usar un reactivo (3,3',5,5'-tetrametilbencidina, TMB) que no presenta los problemas de toxicidad de la *o*-tolidina, al tener todas las posiciones en meta al grupo amino ocupadas por grupos metilo. No obstante, las características analíticas del método son similares en cuanto a sensibilidad y selectividad, y por tanto no se justifica otro capítulo dedicado a este reactivo.

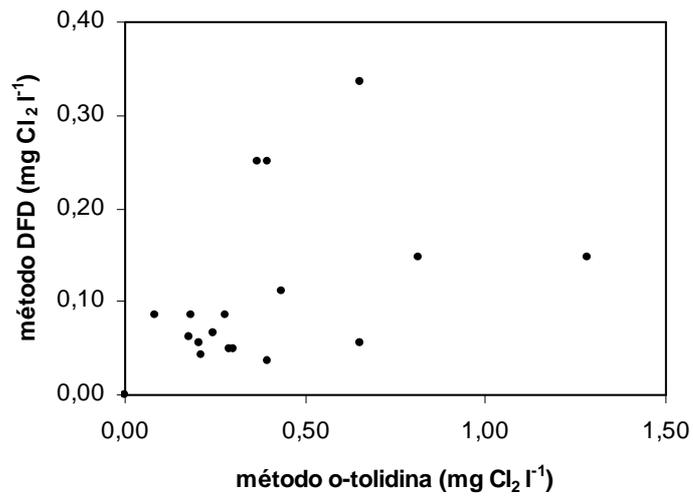


Figura 3.16. Representación de los valores de concentración de cloro residual total (mg Cl₂ l⁻¹) obtenidos para 18 muestras de agua gris clorada mediante el método de la DFD [APHA, 1992] frente a los obtenidos por el método adaptado de la *o*-tolidina descrito en el *Capítulo 3*.

CAPÍTULO 4. CINÉTICAS DE CONSUMO DE CLORO EN AGUA GRIS

Introducción.

Es conocida la inestabilidad de las disoluciones acuosas del cloro y derivados. La descomposición se ve afectada por factores como la luz, la temperatura y la concentración de cloro. Por otro lado, también es conocido que al clorar un agua con una determinada concentración inicial, ésta disminuye continuamente con el tiempo (Figura 4.1) debido además a las reacciones con la materia orgánica presente en el agua, el biofilm que se forma en las paredes internas de las tuberías [Kiene, 1998; Lu, 1999] y los propios elementos del sistema de canalización [Gotoh, 1989; Hallam, 2002], dependiendo además de su grado de corrosión [Kiene, 1998]. Dado que en la mayoría de sistemas de distribución de aguas se utiliza cloro o derivados para la desinfección y se utiliza su concentración a la salida del sistema como criterio de trabajo, es de evidente interés el conocimiento del comportamiento de esos desinfectantes en las aguas desinfectar [Powell, 2000].

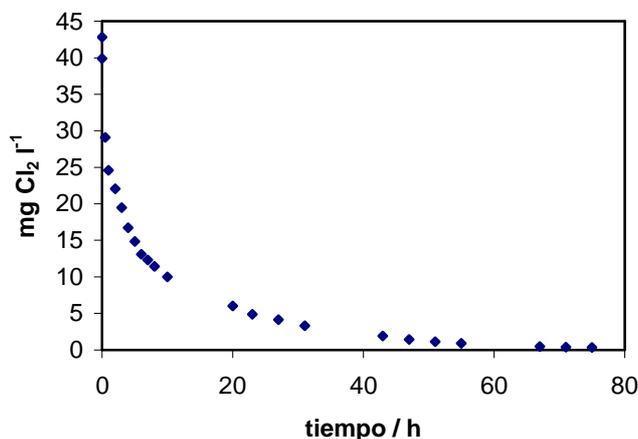


Figura 4.1. Disminución de la concentración de cloro con el tiempo en una muestra de agua gris clorada. Dosis inicial de cloro: 43 mg Cl₂ l⁻¹.

El comportamiento del cloro y derivados en diversos tipos de aguas (especialmente potables) ha sido ampliamente estudiado, e incluso se han propuesto algunos modelos matemáticos que permitan predecir su concentración a lo largo y al final del sistema de

distribución. Para aguas potables se suele asumir una cinética de primer orden [Grayman, 1988], mientras que para aguas residuales depuradas se obtienen mejores resultados con una cinética de doble primer orden.

Este trabajo constituye el primer estudio sobre cinéticas de consumo de cloro en agua gris, proponiéndose un modelo cinético basado en una cinética de doble primer orden y estudiándose los factores que afectan a dicha cinética. La información derivada de este trabajo permitiría planificar mejor la cloración de las aguas grises, lo cual implica ajustar las dosis iniciales para que sean mínimas (minimizar su utilización) y manteniendo una concentración a la salida que garantice la seguridad higiénico-sanitaria de los usuarios.

Este trabajo, al haberse realizado a escala de laboratorio, no ha tenido en cuenta la pérdida de cloro por reacción con el biofilm de las tuberías, que es muy importante en los sistemas urbanos de distribución de aguas potables. No obstante, las conclusiones pueden ser extrapoladas a sistemas como los descritos en esta Memoria, donde la reutilización de aguas grises se lleva a cabo en el mismo lugar en que se producen, evitando el transporte a largas distancias y por tanto minimizando el tiempo de contacto con la superficie interna de las canalizaciones.

Finalmente, cabe recordar que, desde el punto de vista de la reutilización de aguas grises, la concentración de desinfectante es un parámetro relevante, ya que una vez consumido éste tendría lugar una rápida recontaminación bacteriana mucho más rápida de la que se daría en aguas potables [Zhang, 2002]. En consecuencia, la dosis de cloración, su consumo por parte del agua gris y el tiempo de residencia del agua gris en el sistema son variables críticas para los sistemas de reutilización de aguas grises.

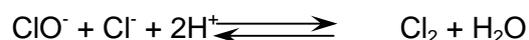
1.- Material y métodos.

Para el seguimiento de la variación de la concentración de cloro con el tiempo se usaron 200 ml de muestra cada vez, que eran cloradas manualmente con una concentración inicial de cloro en torno a $40 \text{ mg Cl}_2 \text{ l}^{-1}$, y mantenidas a $28 \text{ }^\circ\text{C}$ durante el experimento. Las muestras fueron recogidas en recipientes de vidrio estériles, y los experimentos se iniciaron como máximo 1 hora después de la toma de muestra. Para la determinación de cloro residual se utilizó el método propuesto de la o-tolidina (ver *Capítulo 3*), realizándose determinaciones a intervalos determinados durante 3 días.

Se utilizaron dos tipos de muestra: agua gris no tratada procedente del Hotel Brasilia y agua gris doméstica (ver *Capítulo 2*, apartado 1.3.1).

Los estudios de la influencia de las cantidades de detergentes y bacterias se realizaron usando agua gris sintética, la cual se obtuvo mezclando cantidades adecuadas de NaHCO_3 , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, MgSO_4 , KNO_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 , CuSO_4 , gel de ducha comercial (1 ml l⁻¹) y una suspensión concentrada de coliformes. La concentración resultante de las diferentes especies era: Ca^{2+} 60.0 mg l⁻¹, Mg^{2+} 4.9 mg l⁻¹, Na^+ 49.3 mg l⁻¹, K^+ 1.1 mg l⁻¹, Cu^{2+} 0.05 mg l⁻¹, Fe^{3+} 0.41 mg l⁻¹, Zn^{2+} 0.94 mg l⁻¹, Cl^- 42.1 mg l⁻¹, HCO_3^- 130.7 mg l⁻¹, SO_4^{2-} 19.5 mg l⁻¹, NO_3^- 12.8 mg l⁻¹, pH 8.6, coliformes totales 10⁶ UFC/100 ml, detergentes aniónicos 37.6 mg l⁻¹, demanda química de oxígeno (DQO) 126.3 mg O₂ l⁻¹, carbono orgánico total (COT) 25.7 mg C l⁻¹ (los 5 últimos fueron determinados experimentalmente).

El hipoclorito de sodio fue estandarizado diariamente según el método yodométrico normalizado [Boltz, 1978; APHA, 1992] y su concentración expresada como Cl₂, según la relación descrita en la *Introducción*, apartado 5.1:



Las disoluciones de trabajo fueron preparadas por dilución con agua. Todas las disoluciones se prepararon con agua destilada-desionizada Milli-Q (18.2 MΩ cm).

Los resultados obtenidos fueron tratados con el programa *Sigma-Plot 4.0* (SPSS Corp., USA). Los parámetros cinéticos fueron obtenidos ajustando los puntos experimentales a la Ecuación 1. También se calcularon el coeficiente de determinación y el error estándar (desviación estándar de las diferencias entre el valor de cloro predicho por el modelo y el obtenido experimentalmente).

2.- Ecuación matemática para el modelo cinético.

En primer lugar se obtuvieron las curvas cinéticas para un determinado número de muestras. Mediante el programa *Sigma-Plot* se ajustaron dichas curvas a varios modelos cinéticos, comparándose, además de las correspondientes gráficas, los coeficientes de

determinación y la desviación estándar de los residuales, tal y como se recoge en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Modelos cinéticos probados para ajustar las curvas obtenidas experimentalmente.

	Ecuación	R^2	S^c
Modelo empírico ^a	$C_o - kt^2$	0.977	1.2
Primer orden	$C_o \exp(-kt)$	0.942	2.1
Primer orden con un componente estable ^b	$C^* + (C_o - C^*) \exp(-kt)$	0.961	1.9
Doble primer orden	$C_o x \exp(-k_1 t) + C_o(1-x) \exp(-k_2 t)$	0.993	0.7
Segundo orden	$(kt + 1/C_o)^{-1}$	0.972	1.5

^aModelo cinético empírico propuesto por Taras [Taras, 1950].

^bSupone que una parte del cloro residual inicial persiste indefinidamente.

^cDesviación estándar de los residuales.

Como puede verse, el modelo que mejor se ajustó fue el de la cinética de doble primer orden, según el cual toda la disminución de la concentración de cloro es debida a dos reacciones independientes, cada una de primer orden. A partir de este momento todas las curvas fueron ajustadas a este modelo matemático para intentar comprender y predecir el comportamiento de las aguas grises cloradas.

De acuerdo con el modelo propuesto, al clorar una muestra de agua gris con hipoclorito ($C_{añadido}$ indica la concentración añadida expresada como Cl_2) tienen lugar una serie de reacciones rápidas (reacciones redox y de sustitución con sustancias orgánicas e inorgánicas) que conducen a la formación de unos productos de reacción que pueden clasificarse en dos grupos (Figura 4.2):

- El primer grupo incluye las reacciones con agentes reductores (como por ejemplo reductores inorgánicos y antioxidantes orgánicos comerciales) que reducen el hipoclorito a ion cloruro. Estas reacciones en agua gris suponen un consumo importante del hipoclorito introducido. C_w denota la parte de $C_{añadido}$ que sigue estas reacciones.

- El segundo grupo incluye la formación de compuestos clorados que mantienen capacidad oxidante y desinfectante. La concentración total de desinfectante (C_o), también llamado cloro residual, incluye estos productos y el cloro que permanece sin reaccionar (si queda). Por tanto, $C_{añadido} = C_w + C_o$.

Después de estas rápidas reacciones iniciales, y desde el punto de vista cinético, entre las especies con capacidad desinfectante que permanecen en disolución (C_o) se pueden distinguir dos grupos:

- Fracción de mayor reactividad, sea x su fracción molar, cuya concentración se indica mediante $x \cdot C_o$, y que incluye el cloro residual libre.

- Fracción con menor reactividad, cuya concentración se indica mediante $(1-x) \cdot C_o$, y que incluye el cloro residual combinado (cloraminas y otras especies cloradas no incluidas en el grupo anterior).

Nótese que los valores de x están comprendidos entre 0 y 1.

De este modo, si ambas fracciones reaccionan de forma independiente con los constituyentes del agua gris, que podemos asumir en exceso de acuerdo con una cinética de primer orden, la variación de la concentración de cloro residual con el tiempo se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$C = C_o \cdot x \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + C_o \cdot (1 - x) \cdot \exp(-k_2 \cdot t) \quad \text{Ecuación 1}$$

donde $k_1 > k_2$, por definición de x (x = fracción del cloro residual con una mayor reactividad; también llamado cloro residual libre).

De acuerdo con este modelo, el comportamiento del hipoclorito añadido al agua gris puede ser expresado en función de cuatro parámetros: dos constantes cinéticas (k_1 y k_2), la concentración de cloro residual inicial (C_o) y la fracción de dicha concentración que disminuye más rápidamente (x). Por otro lado, si se conoce la cantidad inicial de cloro añadida, la resta $C_{añadido} - C_o$ es una medida de la fracción de hipoclorito que ha sido reducida mayoritariamente a ion cloruro (C_w). De acuerdo con este comportamiento descrito para el cloro en agua gris, cabe indicar que el modelo propuesto en este trabajo (Ecuación 1) no considera dicha fracción. Por este motivo, el tratamiento matemático de las curvas experimentales se inició a los 30 segundos de la adición del desinfectante. En caso de iniciar a $t = 0$ s, los ajustes obtenidos son peores que los que se muestran en la Tabla 4.1. Este hecho ya ha sido descrito por otros autores para el agua potable [Bocelli, 2003].

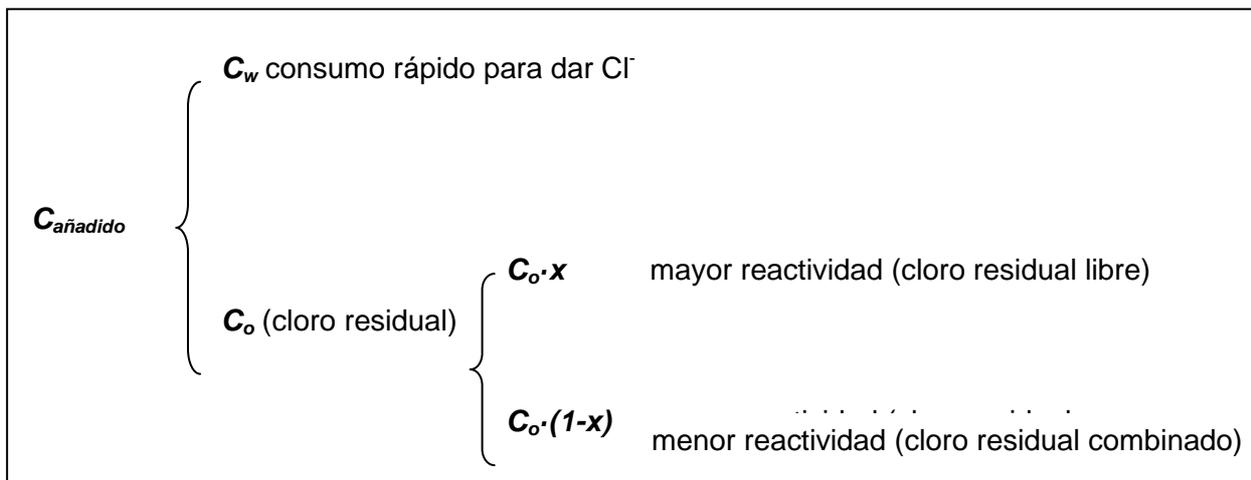


Figura 4.2. Distribución del cloro añadido en agua gris.

El consumo de desinfectante C_w puede ser relevante en agua gris, que contiene antioxidantes presentes en los productos de higiene, tal y como demostraron varias experiencias con el habitualmente usado hidroxitolueno butilado (*BHT*), que reduce el hipoclorito a cloruro. Este consumo de desinfectante, que el modelo propuesto permite estimar si se conoce $C_{añadido}$, debe tenerse en cuenta a la hora de establecer las cantidades de cloro a desinfectar. En caso contrario se podría dar una situación de desinfección incompleta, con el consiguiente riesgo para los usuarios.

En total se obtuvieron curvas cinéticas para unas 45 muestras de agua gris distintas. En la Tabla 4.2 se muestran los valores medios de los parámetros cinéticos obtenidos según el modelo propuesto. Se observa una elevada variación en los parámetros, de acuerdo con una elevada variación en la composición de las muestras de agua gris, tal y como se ha indicado en el *Capítulo 2*.

Tabla 4.2. Parámetros obtenidos para 45 muestras de agua gris real mediante el modelo propuesto de la cinética de doble primer orden.

	C_w ($mg\ l^{-1}$)	C_o ($mg\ l^{-1}$)	x	k_1 (h^{-1})	k_2 (h^{-1})
Promedio	10	31	0.4	2	0.08
S	7	7	0.2	1	0.04
CV(%)	71	23	37	80	54
Máximo	32	41	0.9	7	0.19
Mínimo	0.7	8	0.2	0.1	0.01

S, desviación estándar. CV, coeficiente de variación.

Usando los valores de la tabla anterior (Tabla 4.2), se puede dibujar la evolución promedio teórica con el tiempo de cada una de las fracciones consideradas en el modelo propuesto (Figura 4.3).

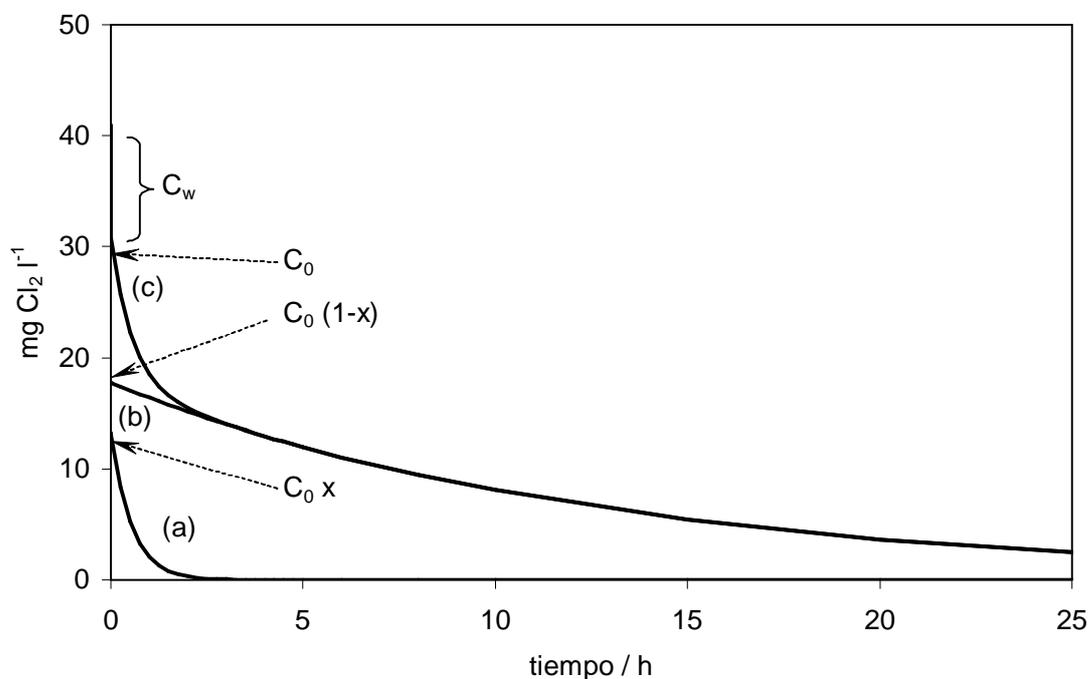


Figura 4.3. Evolución teórica con el tiempo de las distintas fracciones del cloro añadido a partir de los valores de la Tabla 4.2. (a) Fracción más reactiva; (b) fracción menos reactiva; (c) suma de las curvas (cinética real).

Como puede verse en la Figura 4.3, en torno al 25% del hipoclorito añadido (C_w) es reducido a ion cloruro, sin propiedades desinfectantes. Por su parte, el cloro residual (C_0) se divide en dos fracciones muy distintas desde el punto de vista cinético (la relación de constantes de velocidad es $k_1 / k_2 = 2.0 / 0.08 = 25$).

La fracción más reactiva ($C_0 \cdot x$) se consume rápidamente, aproximadamente en 3 horas, con lo que, pasadas varias horas, la concentración de cloro residual viene determinada por la constante k_2 y por la concentración inicial de esta fracción, $C_0 \cdot (1-x)$. En consecuencia, son estos los parámetros críticos a la hora de predecir la concentración de cloro residual a las 48 h de la cloración (tiempo de residencia habitual en los sistemas de reutilización de aguas grises). Así, cualquier modificación que suponga una disminución en x y k_2 implicará un más lento consumo de cloro, con lo que se puede pensar en reducir la dosis inicial sin aumentar el riesgo sanitario.

3.- Influencia de distintos factores en la cinética de consumo de cloro en agua gris.

Para esta segunda parte del estudio se utilizaron 14 muestras de agua gris doméstica (ver *Capítulo 2*, apartado 1.3.1). En la Tabla 4.4 se recogen los valores medios de los parámetros ajustados según el modelo propuesto para dichas muestras. Si se comparan estos valores con los obtenidos para agua gris real, se observa que los coeficientes de variación son más bajos pero continúan siendo altos, a pesar de que la composición química debiera ser relativamente constante. Este hecho puede atribuirse a la influencia que ejerce la materia de origen antropogénico (no natural) sobre la demanda de cloro.

Tabla 4.4. Valores medios de los parámetros obtenidos según el modelo propuesto para 14 muestras de agua gris obtenida en condiciones controladas.

	C_w (mg l ⁻¹)	x	k_1 (h ⁻¹)	k_2 (h ⁻¹)
Promedio	8.7	0.34	1.34	0.047
S	2.1	0.06	0.43	0.019
CV(%)	24	19	32	41
Máximo	11.2	0.45	2.3	0.09
Mínimo	5.0	0.28	0.8	0.024

S, desviación estándar. CV, coeficiente de variación.

Las variables que afectan al consumo de cloro se pueden clasificar en tres grupos. Un grupo incluye parámetros relacionados con la composición del agua gris; su estudio es interesante porque permite predecir la demanda de cloro en función de la composición del agua gris. Se estudiaron:

- pH, concentración de detergentes y cantidad de microorganismos.
- El segundo grupo incluye la adición de determinados productos químicos y su dosificación. De acuerdo con algunos tratamientos químicos usados habitualmente en aguas potables, se estudiaron: amoníaco, coagulantes catiónicos (sulfato de aluminio y tricloruro de hierro) y preoxidación con permanganato de potasio.

- Finalmente, el tercer grupo se refiere a los tratamientos físicos, como la filtración y el tiempo de almacenamiento.

3.1. pH.

De acuerdo con los datos del *Capítulo 2* de esta Memoria, el pH de las muestras de agua gris con las que se ha trabajado oscila entre 6.7 y 7.7. Los valores de pH inferiores a 6 deben evitarse para prevenir la aparición de Cl₂, muy irritante. Se estudió la influencia del pH sobre el consumo de cloro en el intervalo 6 – 9, para detectar una eventual estabilización del cloro residual en medio básico. Los valores de pH deseados se obtuvieron ajustándolo con NaOH o HCl.

Los valores obtenidos para las constantes cinéticas se resumen en la Tabla 4.5, mostrando que los parámetros cinéticos no tienen una relación significativa con el pH. Por tanto, el ajuste del pH en este intervalo no es relevante en cuanto a la velocidad de consumo de cloro, pero se recomienda su seguimiento para evitar llegar valores ácidos que pudieran dar lugar a la aparición de Cl₂.

Tabla 4.5. Parámetros cinéticos obtenidos mediante el modelo propuesto para agua gris sintética con distintos valores de pH. Dosis inicial de cloro: 42 mg l⁻¹.

pH	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0
k_1 (h ⁻¹)	0.95	0.66	1.61	0.87	0.76	1.60
k_2 (h ⁻¹)	0.035	0.036	0.036	0.035	0.035	0.037
x	0.35	0.27	0.30	0.33	0.31	0.31
C_w (mg l ⁻¹)	8.6	9.6	6.8	7.2	8.6	6.5

3.2. Concentración de detergentes.

Se obtuvieron las curvas cinéticas para diversas muestras de agua gris sintética con distintas concentraciones de jabón comercial que contenía una mezcla de detergentes aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros. Como puede verse en la Figura 4.4, cuanto mayor es la concentración de detergentes más rápidamente disminuye la concentración de cloro con el tiempo.

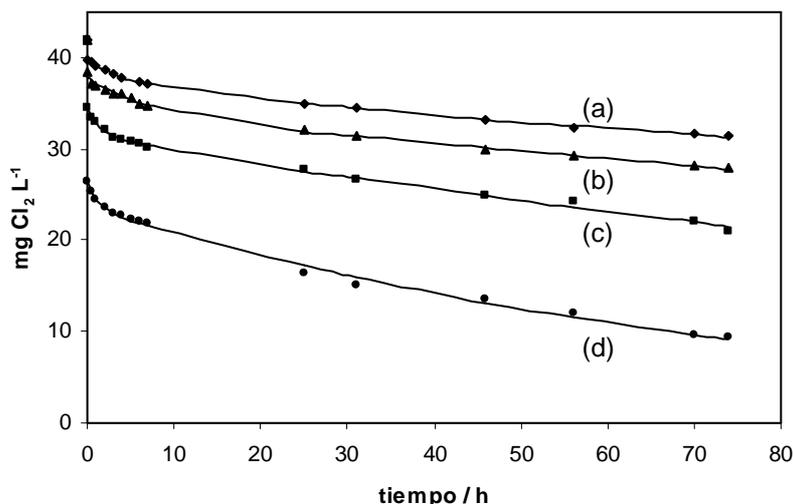


Figura 4.4. Evolución de las cinéticas de consumo de cloro en agua gris sintética con cantidades crecientes de jabón. (a) 0.5 g l⁻¹; (b) 1.0 g l⁻¹; (c) 2.0 g l⁻¹; (d) 4.0 g l⁻¹.

Los valores obtenidos para las constantes cinéticas (Tabla 4.6) revelan que la concentración de detergentes está directamente relacionada con el cloro residual que la muestra consume rápidamente (C_w). La relación lineal es:

$$C_w (\text{mg Cl}_2 \text{ l}^{-1}) = 3.86 \cdot \text{concentración de jabón (g l}^{-1}) \quad R^2 = 0.998$$

Tabla 4.6. Parámetros cinéticos obtenidos con el modelo propuesto para agua gris sintética con distintas concentraciones de jabón. Dosis inicial de cloro: 42 mg l⁻¹.

Jabón (g l ⁻¹)	0.5	1.0	2.0	4.0
k_1 (h ⁻¹)	0.19	0.16	0.64	0.83
k_2 (h ⁻¹)	0.0022	0.0028	0.0051	0.013
x	0.075	0.095	0.092	0.11
C_w (mg l ⁻¹)	2.2	4.0	7.5	15.5

Estos resultados sugieren que el rápido consumo inicial de cloro (C_w) está relacionada estequiométricamente con la cantidad de jabón presente en la muestra. Este hecho se puede atribuir a la presencia de sustancias estabilizantes con propiedades antioxidantes en los preparados comerciales del jabón. Por otro lado, la presencia de jabón también afecta a las constantes cinéticas: k_1 y k_2 aumentan con la concentración de jabón. Este hecho se puede atribuir a la limitación del modelo de la cinética de primer orden, según

el cual la concentración de las especies que reaccionan con el cloro está incluida en la constante. Desde el punto de vista práctico, estos resultados indican que el jabón es un consumidor de cloro importante en las muestras de agua gris clorada. En consecuencia, cualquier tratamiento (o cambio de hábitos personales) que disminuya su concentración repercutirá en una menor demanda de cloro.

3.3. Cantidad de microorganismos.

Un aumento en la concentración de microorganismos en la muestra de agua gris supone un aumento en la velocidad de consumo de cloro, de la misma forma en que ocurría para el jabón. En términos generales, los parámetros cinéticos siguen una evolución similar (Tabla 4.7), pero en este caso el modelo revela que la presencia de cantidades crecientes de microorganismos incrementa también la fracción x más reactiva del cloro residual (para el jabón este efecto no era significativo). Esto quiere decir que hay especies químicas normalmente incluidas en la fracción menos reactiva (como por ejemplo las cloraminas) que reaccionan rápidamente con los microorganismos y por tanto cinéticamente se incluyen en la fracción más reactiva. En otras palabras: además de la relación estequiométrica con el consumo de cloro, grandes cantidades de microorganismos contribuyen a hacer el cloro residual más reactivo, y por este motivo cuanto menor sea su número en agua gris más lentamente disminuirá la concentración de cloro.

Tabla 4.7. Parámetros cinéticos obtenidos mediante el modelo propuesto para agua gris sintética con distintas cantidades de bacterias. Dosis inicial de cloro: 42 mg l^{-1} .

Bacterias $\cdot 10^6$ (UFC/100 ml)	0.5	1.0	2.0	4.0
k_1 (h^{-1})	0.17	0.23	0.58	0.73
k_2 (h^{-1})	0.0049	0.0057	0.014	0.060
x	0.11	0.23	0.27	0.41
C_w (mg l^{-1})	5.7	6.5	7.3	9.2

3.4. Concentración de amoníaco.

El amoníaco reacciona con el hipoclorito para formar cloraminas. Las cloraminas se usan habitualmente en la desinfección de aguas potables, ya que, con un tiempo de contacto adecuado, tienen el mismo poder desinfectante que el hipoclorito pero menor capacidad oxidante [Maier, 2000; Vikesland, 2001; Zhang, 2002]. Así, se estudió el efecto de la adición de amoníaco en agua gris clorada. Los resultados obtenidos se recogen en la Figura 4.5, en la

cual se puede observar que, dependiendo de la cantidad de amoniaco añadida, el cloro residual presenta dos comportamientos bien distintos.

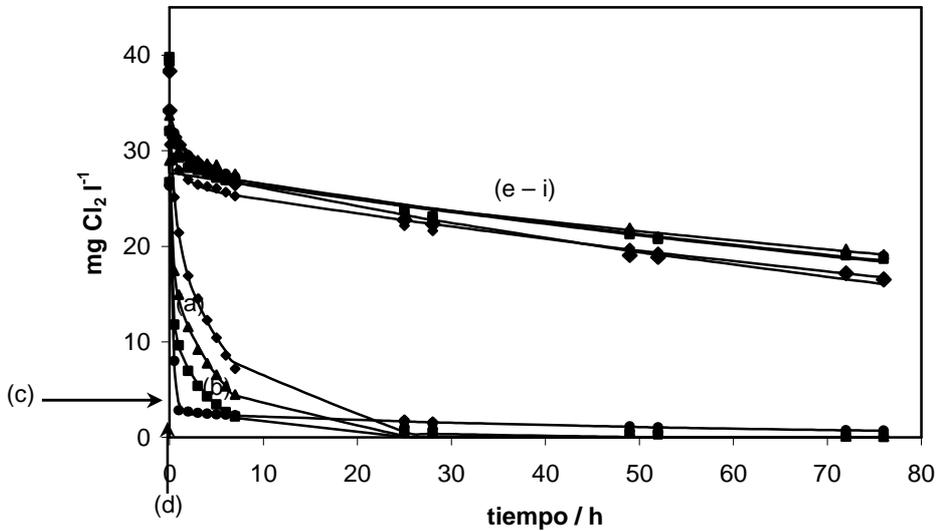


Figura 4.5. Curvas cinéticas correspondientes al consumo de cloro en presencia de amoniaco. Dosis inicial de hipoclorito: $40 \text{ mg Cl}_2 \text{ l}^{-1}$. Concentración de amoniaco, en mg l^{-1} : (a) sin NH_3 ; (b) 1; (c) 2; (d) 5; (e) 10; (f) 15; (g) 20; (h) 40; (i) 80; que corresponden a las siguientes relaciones molares amoniaco/hipoclorito: (a) 0; (b) 0.1; (c) 0.2; (d) 0.5; (e) 1.0; (f) 1.5; (g) 2.0; (h) 4.0; (i) 8.0.

Las curvas con una concentración de amoniaco correspondiente a una relación molar amoniaco/hipoclorito menor de 0.5 muestran una disminución rápida (curvas a – d). Tomando valores medios, la ecuación correspondiente a este grupo sería:

$$\text{mg Cl}_2 \text{ l}^{-1} = 31.3 \cdot 0.54 \cdot e^{-3.68 \cdot t} + 31.3 \cdot 0.46 \cdot e^{-0.16 \cdot t} \quad \text{Ecuación 2}$$

En cambio, para relaciones molares amoniaco/hipoclorito entre 1 y 9, el cloro residual queda fuertemente estabilizado, de forma que la disminución de la concentración de cloro llega a ser prácticamente independiente del exceso de amoniaco. En este caso (curvas e – i) la ecuación correspondiente sería:

$$\text{mg Cl}_2 \text{ l}^{-1} = 35.6 \cdot 0.17 \cdot e^{-0.53 \cdot t} + 35.6 \cdot 0.83 \cdot e^{-0.0054 \cdot t} \quad \text{Ecuación 3}$$

La siguiente serie de reacciones permite explicar este hecho, ya que en exceso de hipoclorito se favorece la formación de la dicloramina (que se descompone más rápidamente que la monocloramina mediante reacciones con el hipoclorito o la propia monocloramina).

Globalmente, en exceso de hipoclorito, el amoníaco actúa como un consumidor adicional de cloro.



Sin embargo, para cantidades de amoníaco equimoleculares (o mayores) se favorece la formación de la monocloramina (la cloramina menos reactiva), y en consecuencia el cloro residual permanece más tiempo en disolución. Si se comparan las ecuaciones 2 y 3, se puede observar que la presencia de amoníaco en niveles de concentración que favorecen la formación de monocloramina provoca también un notable incremento en la fracción molar x que presenta una disminución más lenta (de 0.46 a 0.83).

Estos hechos indican claramente que la cloraminación representa una estrategia adecuada para reducir las dosis de hipoclorito en la cloración de aguas grises. No obstante, sólo se obtendrán resultados significativos si la relación molar amoníaco/hipoclorito es del orden de 1 o superior. No debe esperarse ninguna mejora para relaciones molares inferiores.

Desde el punto de vista práctico, también se ha de tener en cuenta el proceso de mezcla de los dos reactivos, amoníaco e hipoclorito. Se puede hacer de dos maneras. Una es la adición separada de los reactivos a partir de disoluciones independientes; en este caso las cloraminas se forman directamente en el seno del agua gris. La otra alternativa consiste en mezclar previamente los reactivos y después añadir la mezcla al agua gris; las cloraminas se formarían en dicha mezcla y no en el agua gris. Los experimentos llevados a cabo para comparar ambas posibilidades se realizaron usando una relación molar amoníaco/hipoclorito = 1. En la Figura 4.6 se dibujan las curvas obtenidas en ambos casos, que resultaron ser paralelas. La curva inferior corresponde al proceso de mezcla previo. Estos resultados se pueden explicar como consecuencia de una descomposición más rápida de las cloraminas (en este caso de la monocloramina) en disoluciones concentradas, así como el consumo de cloro por reacción del hipoclorito con otras especies presentes en agua gris cuando se realiza la adición separada de los reactivos. En nuestras condiciones experimentales la concentración de la mezcla era 0.12 mol l^{-1} en ambos componentes, y la mezcla se preparó justo 2 minutos antes de añadirla al agua gris. Este corto periodo de tiempo dió como resultado una diferencia media de cloro residual entre las curvas de 5.7 mg

$\text{Cl}_2 \text{ l}^{-1}$. Los valores de las constantes cinéticas según el modelo propuesto permiten llegar a las mismas conclusiones: no hay diferencias significativas entre los parámetros cinéticos (x , k_1 y k_2), pero la concentración inicial disponible es menor cuando los reactivos son mezclados previamente (24.8 frente a $30.3 \text{ mg Cl}_2 \text{ l}^{-1}$). Es este un resultado crucial que debe ser tenido en cuenta en procesos de cloraminación, en los cuales debe evitarse el uso de mezclas concentradas de hipoclorito y amoníaco. En caso contrario se desperdicia una parte importante de dichos reactivos.

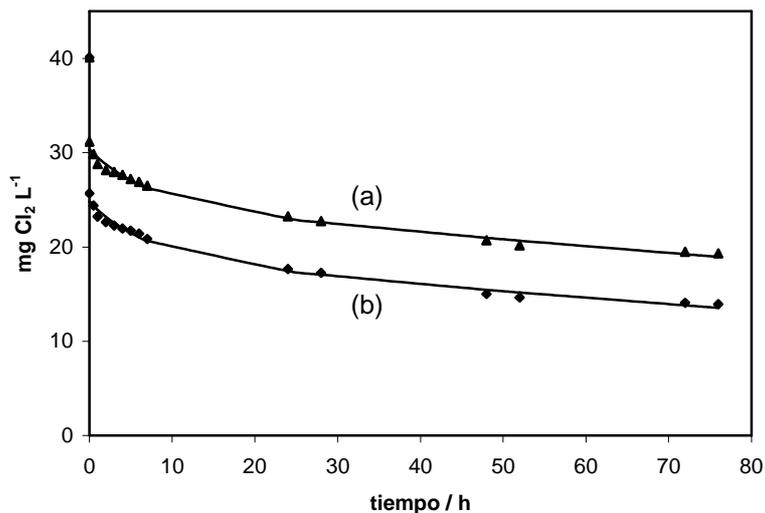


Figura 4.6. Cinéticas de consumo de cloro en agua gris en presencia de amoníaco según el modo de adición de los reactivos. (a) Añadidos por separado; (b) Añadidos conjuntamente en forma de mezcla concentrada.

3.5. Tratamiento con coagulantes.

El agua gris contiene cantidades importantes de materia coloidal [Ramon, 2004]. Por tanto, se estudió el efecto de la adición de coagulantes para eliminar esta materia susceptible de consumir cloro, así como su efecto sobre las cinéticas de consumo de cloro. Los productos coagulantes más habitualmente utilizados son sales de Al(III) y Fe(III) , ambos cationes de pequeño radio iónico y alta carga (alta carga nuclear efectiva). En este caso se usaron el sulfato de aluminio y el tricloruro de hierro. Para realizar el experimento, a 1 litro de agua gris se añadieron cantidades adecuadas de dichas sales y se agitó magnéticamente la solución primero durante 2 minutos a 8000 rpm (coagulación) y después durante 10 minutos a 2000 rpm (floculación). Después se dejó reposar hasta que la capa sobrenadante era clara (normalmente entre 30 y 60 minutos). Para llevar a cabo el proceso de cloración y el seguimiento de la cinética se tomaron 200 ml de dicho sobrenadante.

Se observó una ligera estabilización del cloro debida al tratamiento. No obstante, las curvas cinéticas no dependen mucho ni de la naturaleza ni de la dosis del coagulante. El ajuste de estas curvas al modelo cinético propuesto revela que las constantes cinéticas (k_1 y k_2) disminuyen en presencia de grandes cantidades de agente coagulante, mientras que C_0 y x se pueden considerar constantes (Tabla 4.8).

Tabla 4.8. Parámetros cinéticos obtenidos mediante el modelo propuesto para dos sales coagulantes a distintas concentraciones. Dosis inicial de cloro: 42 mg l^{-1} .

$\text{FeCl}_3 \text{ (mg l}^{-1}\text{)}$	-	20	40	60	80	100
$k_1 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	2.26	2.54	1.31	0.86	1.10	0.80
$k_2 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0.09	0.07	0.06	0.05	0.05	0.05
x	0.32	0.28	0.27	0.28	0.27	0.31
$C_w \text{ (mg l}^{-1}\text{)}$	1.27	0.35	0.79	0.72	0.0	0.98

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ (mg l}^{-1}\text{)}$	-	20	40	60	80	100
$k_1 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	2.26	1.68	1.28	1.33	0.86	1.20
$k_2 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0.09	0.06	0.05	0.05	0.04	0.05
x	0.32	0.31	0.30	0.29	0.27	0.26
$C_w \text{ (mg l}^{-1}\text{)}$	1.27	1.96	0.68	0.0	1.78	2.04

A partir de estos datos se puede concluir que la presencia de materia coloidal no afecta a la distribución de las especies que forman el cloro residual (ya que x no cambia). Además, la materia coloidal tampoco está implicada en el rápido consumo inicial de hipoclorito (C_w tampoco cambia). No obstante, la presencia de materia coloidal aumenta significativamente las constantes de reacción del hipoclorito (igual que ocurría con los microorganismos). Esto podría significar que la materia coloidal cataliza las transformaciones del hipoclorito y, por tanto, favorece su consumo. Esta afirmación es coherente con el conocido hecho de que las superficies sólidas, dependiendo de su naturaleza (PVC, cemento, polietileno, etc.), afectan a la demanda de cloro en las redes de distribución de aguas, así como que la presencia de biofilm en las paredes internas de las tuberías aumenta la demanda de cloro [Lu, 1999; Hallam, 2002].

Por otro lado, cabe comentar que, para un sistema de reutilización de aguas grises, el tratamiento con coagulantes, además de disminuir la velocidad de consumo de cloro, provoca importantes mejoras en otros parámetros de calidad como por ejemplo la turbidez o los sólidos en suspensión.

Los dos coagulantes estudiados dieron resultados similares. La fase sólida precipitada era de color ocre para el Fe(III) y blanca para el Al(III).

3.6. Tratamiento con permanganato de potasio.

Normalmente el agua gris contiene compuestos reductores que reaccionan rápidamente con el hipoclorito (C_w). En consecuencia, cualquier tratamiento de preoxidación previo a la cloración disminuirá el consumo de cloro. De hecho, la preoxidación con $KMnO_4$ se usa habitualmente en aguas potables para mejorar la calidad del agua de bebida (elimina olores y sabores desagradables) y minimizar la formación de compuestos organoclorados. Además, también se ha demostrado que este tipo de tratamiento favorece los procesos de coagulación-floculación en aguas superficiales [Ma, 1993]. Por estos motivos se decidió estudiar la influencia de la preoxidación del agua gris con $KMnO_4$, así como sus efectos sobre las cinéticas de cloración.

Se añadieron dosis crecientes de $KMnO_4$ a muestras de agua gris y se mantuvieron con agitación (4000 rpm) durante 1 hora. Después las muestras así tratadas fueron filtradas a través de una malla de nylon de 25 μm , fueron cloradas con 41 mg $Cl_2 l^{-1}$ y se siguió la cinética de consumo de cloro tal y como se describe en el apartado de *Materiales y métodos* del presente capítulo. El resultado de las curvas obtenidas mediante el modelo propuesto se recoge en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9. Parámetros cinéticos obtenidos con el modelo cinético propuesto para el tratamiento de preoxidación con distintas dosis de $KMnO_4$. Dosis inicial de cloro: 41 mg l^{-1} .

$KMnO_4$ (mg l^{-1})	0	2.0	5.0	10.0	15.0	20.0
k_1 (h^{-1})	0.80	0.86	1.19	1.07	0.96	0.96
k_2 (h^{-1})	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04
x	0.44	0.39	0.39	0.37	0.39	0.37
C_w (mg l^{-1})	9.0	7.6	3.7	2.5	1.5	0.5

C_w disminuye con la cantidad de $KMnO_4$ sin efectos adicionales sobre el consumo de hipoclorito (x , k_1 y k_2 permanecen constantes). En consecuencia, puede afirmarse que el

proceso de preoxidación con KMnO_4 ha permitido una reducción en la dosis de hipoclorito proporcional a la cantidad de KMnO_4 añadido.

3.7. Filtración.

Como se ha visto en el *Capítulo 1*, la reutilización del agua gris, especialmente para la descarga de inodoros, requiere una adecuada filtración para eliminar determinados sólidos (pelos, etc.) que podrían dar lugar a problemas de obstrucción en canalizaciones, bombas y válvulas, además del correspondiente rechazo por motivos estéticos. En este caso se estudió la influencia del tamaño de poro de un filtro de malla de nylon en el intervalo comprendido entre 200 y 25 μm . Las curvas obtenidas no difieren significativamente entre sí, y por tanto no provocan mejoras en el consumo de cloro. Sin embargo, y como se ha dicho anteriormente, la filtración es necesaria para mejorar otras características del agua gris, como por ejemplo la turbidez y los sólidos en suspensión.

3.8. Tiempo de almacenamiento.

El tiempo de almacenamiento es una variable a tener en cuenta en sistemas de reutilización de aguas grises, especialmente en aquellos en que el agua gris se reutiliza en el mismo lugar en el que se produce, ya que la descomposición de los componentes del agua gris da lugar a la aparición de olores muy desagradables que impedirían su reutilización. Normalmente se recomienda un tiempo máximo de 48 horas. Sin embargo, no existen datos sobre la influencia de este tiempo sobre el consumo de cloro. Por tanto, se estudiaron periodos de almacenamiento entre 1 y 72 horas previos a la cloración. Se compararon dos condiciones de almacenamiento: aerobia (en contacto directo con la atmósfera, con una relación volumen/superficie = 7.6 cm) y anaerobia.

Como puede verse en la Figura 4.7, no se observaron diferencias significativas entre 1 y 48 horas. En cambio, a las 72 horas el consumo de cloro es más rápido en condiciones anaerobias. El modelo cinético propuesto asigna este hecho a un mayor consumo inicial de cloro (C_w pasa de 11 a 18 $\text{mg Cl}_2 \text{ l}^{-1}$), el cual puede ser atribuido a la generación de compuestos reductores procedentes del metabolismo bacteriano.

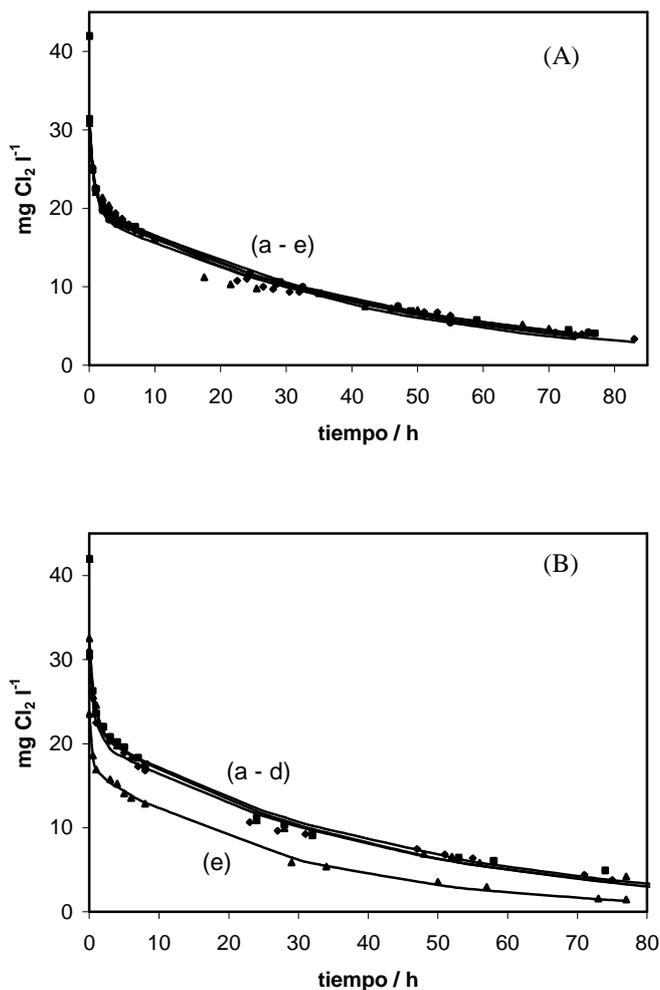


Figura 4.7. Evolución del consumo de cloro con el tiempo de almacenamiento en condiciones (A) aeróbicas, (B) anaeróbicas. Dosis inicial de cloro: 40 mg l⁻¹. (a) 1 h; (b) 6 h; (c) 24 h; (d) 48 h; (e) 72 h.

Tal y como han descrito otros autores [Dixon, 1999b] y confirmamos en nuestro laboratorio, durante el tiempo de almacenamiento el crecimiento de los microorganismos es exponencial. Por ejemplo, una muestra de agua gris que inicialmente contiene 100 UFC/100 ml, al cabo de 72 horas contiene $8.4 \cdot 10^6$ UFC/100 ml. Esta actividad microbiológica está proporcionalmente relacionada con el consumo de materia orgánica en general, y especialmente con los detergentes. Ambos hechos (aumento del número de microorganismos y disminución de la cantidad de detergentes), como se ha visto en este capítulo, tienen efectos contrarios sobre el consumo de cloro. Ambos efectos se compensan mutuamente, lo que explica el hecho de que el tiempo de almacenamiento no afecte al consumo de cloro de forma significativa hasta las 48 horas.

A partir de estos resultados resulta difícil concluir cuál ha de ser el mejor momento para clorar las aguas grises. Si la cloración tiene lugar justo después de la producción del agua gris, se interrumpe el crecimiento bacteriano, pero se necesita una dosis más elevada para poder mantener una cantidad de cloro adecuada a la salida del sistema de reutilización. En cambio, si se clora en puntos próximos a la salida, la dosis necesaria es mucho menor, pero aumenta el riesgo microbiológico a lo largo del sistema de reutilización. Son necesarias más experiencias para tener más criterio a la hora de decidir el momento de la cloración más adecuado.

Los resultados obtenidos sugieren que las condiciones aeróbicas son más recomendables que las anaeróbicas, especialmente para tiempos de almacenamiento superiores a 48 horas.

CAPÍTULO 5.

ESTUDIO DE LAS CURVAS DE CLORACIÓN DE AGUAS GRISES

Introducción.

Se ha comentado en la *Introducción*, apartado 5.2, la particularidad de las reacciones entre el cloro y el amoníaco, y que al representar gráficamente el cloro residual encontrado en disolución frente al añadido se dibuja una curva que presenta un máximo y un mínimo, para después continuar ascendiendo. El mínimo de la curva recibe el nombre de punto de ruptura o “*breakpoint*”, y tiene importantes aplicaciones a la hora de establecer criterios sobre la cloración de aguas (potables).

A pesar del alto contenido en agentes reductores y materia orgánica del agua gris no tratada, en agua gris se observaron curvas similares a las obtenidas en aguas blancas. Por ello en este capítulo se estudian dichas curvas, su significado y sus implicaciones.

1.- Material y métodos.

En total se utilizaron 30 muestras de agua gris doméstica (ver *Capítulo 2*, apartado 1.3.1). Se recogieron en frascos de vidrio estériles y los experimentos se iniciaron como máximo 1 hora después de la toma de muestra. Las muestras fueron filtradas a través de una malla de nylon de 200 μm de tamaño de poro para eliminar los sólidos gruesos eventualmente presentes.

Todos los reactivos usados para la preparación de los reactivos fueron de grado analítico. La *o*-tolidina (3,3'-dimetil bencidina) fue adquirida a Probus (España), mientras que el resto de reactivos, solución al 5% (p/v) de hipoclorito sódico, tiosulfato de sodio, yodato de potasio, yoduro de potasio y almidón soluble, a Panreac (España). El hipoclorito de sodio fue estandarizado diariamente [Boltz, 1978; APHA, 1992] y su concentración expresada como Cl_2 , según la relación descrita en la *Introducción*, apartado 5.1:



Las disoluciones de trabajo fueron preparadas por dilución con agua. Todas las disoluciones se prepararon con agua destilada-desionizada Milli-Q (18.2 MΩ cm).

Los experimentos de cloración de agua gris se llevaron a cabo en vasos de precipitados de vidrio de 50 ml, en los cuales se introducían 19 ml de agua gris y cantidades de disolución de hipoclorito de sodio tales que, al ajustar con agua el volumen final a 20 ml, resultara un rango de concentraciones entre 0 y 40 mg Cl₂ l⁻¹. Las muestras así cloradas eran mantenidas en condiciones de oscuridad hasta el momento de la determinación de cloro residual, de acuerdo con el método fotométrico de la *o*-tolidina descrito en el *Capítulo 3*.

El análisis de los coliformes totales (UFC, unidades formadoras de colonias) se llevó a cabo por filtración a través de membrana de 0.45 μm e incubación a 37°C durante 24 h

[APHA, 1992].

2.- Resultados y discusión.

2.1. Morfología de las curvas.

Trabajando como se ha indicado en la sección anterior, y para cada experimento, se obtuvieron las curvas resultantes de representar el cloro residual encontrado en disolución después de 1 hora de tiempo contacto frente al cloro añadido. Considerando el método analítico utilizado, el cloro residual encontrado se corresponde con el cloro residual total, suma del libre y el combinado. Todas las curvas obtenidas presentaron una morfología similar; en la Figura 5.1 se muestran dos ejemplos típicos.

En todos los casos, al comparar el cloro introducido con el encontrado, se puede observar que un elevado porcentaje del cloro añadido se consume a través de reacciones redox y de sustitución que conducen a la formación de compuestos (mayoritariamente cloruro) no detectables mediante el método utilizado. Por otro lado, se dibuja con claridad el típico máximo y mínimo atribuible a las reacciones entre el amoníaco (y aminas orgánicas) y el cloro (curva del punto de ruptura o “*breakpoint*”). En agua gris, muchos de los compuestos que contienen grupos amino provienen de la degradación de los microorganismos por parte del hipoclorito [Shang, 2001].

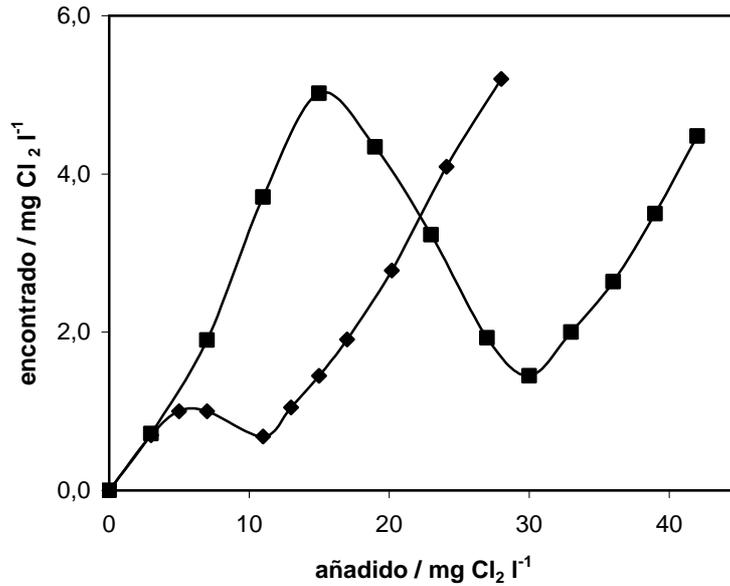


Figura 5.1. Morfologías típicas de las curvas de cloración obtenidas en agua gris. Tiempo de contacto: 1 hora.

De acuerdo con lo descrito en la *Introducción* (apartado 5.2) para aguas blancas, el máximo de la curva se corresponde con la formación (ascenso) y posterior destrucción (descenso) de las cloraminas formadas por reacción entre el hipoclorito y el amoníaco y las aminas orgánicas presentes en el agua gris. Estas cloraminas se agrupan bajo el nombre de cloro residual combinado. A partir del mínimo de la curva la especie predominante es el cloro residual libre, junto con algunas cloraminas persistentes que todavía no han sido destruidas (probablemente por motivos cinéticos). También se ha descrito la presencia de tricloramina en esta zona, cuya presencia sería mínima antes del denominado punto de ruptura [Shang, 1999].

En agua gris, y a pesar de que la mayor parte del hipoclorito introducido reacciona con la materia orgánica presente en la muestra, la morfología de las curvas evidencia la existencia de estas reacciones de formación y destrucción de cloraminas. Por otro lado, el hecho de que la pendiente de la curva a partir del punto de ruptura sea claramente inferior a 1 indica que el hipoclorito continúa reaccionando con materia orgánica presente en agua gris, y que por tanto continúa ejerciendo una cierta demanda de cloro.

En la siguiente tabla (Tabla 5.1) se resumen las características fisicoquímicas generales de las muestras objeto de estudio. Los valores obtenidos son comparables con los obtenidos para muestras utilizadas en los distintos estudios de esta Memoria (ver

Capítulo 2). También se dan los valores promedios para el máximo y el mínimo de las curvas obtenidas. Como puede verse, el valor del máximo de la curva de cloración es aproximadamente la mitad del valor del punto de ruptura. Shang y Blarchtley [Shang, 1999] obtuvieron resultados similares en la cloración de compuestos aminados puros.

Tabla 5.1. Características de las muestras de agua gris estudiadas (n = 30).

Parámetro	Promedio	S	Máximo	Mínimo
pH	7.62	0.35	8.19	6.85
SS (mg l ⁻¹)	32.2	26.7	111.5	5.0
Turbidez (UNT)	19.2	11.5	41.1	4.8
COT (mg C l ⁻¹)	61.2	44.6	161.5	19.0
DQO (mg O ₂ l ⁻¹)	151.0	78.7	451.4	50.0
N total (mg N l ⁻¹)	10.4	6.0	27.1	2.8
Detergentes aniónicos (mg l ⁻¹)	18.7	14.5	50.0	5.1
Coliformes totales (UFC/100 ml)	5.3·10 ⁶	9.3·10 ⁵	2.0·10 ⁷	2.6·10 ³
Cloro añadido en el mínimo de la curva (mg Cl ₂ l ⁻¹)	18.2	12.5	53.0	9.0
Cloro añadido en el máximo de la curva (mg Cl ₂ l ⁻¹)	8.9	5.0	21.0	5.0

S, desviación estándar.

2.2. Evolución de las curvas de cloración con la concentración de compuestos formadores de cloraminas.

Los siguientes experimentos se llevaron a cabo con el objeto de estudiar la evolución de las curvas de cloración con la concentración de amoníaco y otros compuestos formadores de cloraminas. Se incrementó su concentración mediante adición de amoniaco, mientras que para disminuirla se efectuaron diluciones progresivas. El resultado de estas experiencias se muestra en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Efecto de la concentración de amoníaco y otros compuestos formadores de cloraminas sobre las curvas de cloración. Valores en mg Cl₂ l⁻¹.

Curva	Máximo		Mínimo	
	Añadido*	Encontrado**	Añadido*	Encontrado**
Agua gris A	5.0	0.3	10.0	0.2
Agua gris A + 0.8 mg NH ₃ l ⁻¹	7.7	0.8	15.0	0.3
Agua gris A + 1.6 mg NH ₃ l ⁻¹	10.3	1.3	20.0	0.4
Agua gris B	15.2	1.1	30.0	0.3
Agua gris B diluida 25% (v/v)	12.0	0.6	23.2	0.3
Agua gris B diluida 65% (v/v)	9.1	0.5	17.6	0.3

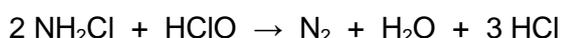
* Concentración de cloro introducida en disolución.

** Cloro residual encontrado en disolución, determinado mediante el método de la o-tolidina descrito en el Capítulo 2 de la presente Memoria.

Para una mejor comprensión de estos resultados, en las Figuras 5.2 y 5.3 se dibujan las curvas obtenidas. En el caso de la adición de amoníaco, al aumentar la concentración del mismo aumentan los valores tanto del cloro encontrado como del añadido. Aumentan tanto el cloro necesario para alcanzar el máximo como el mínimo de las curvas de cloración, así como también el cloro residual encontrado en el máximo. Este último incremento es consecuencia de una mayor formación de cloraminas debido a la mayor disponibilidad de amoníaco para formarlas. También puede observarse que para alcanzar el máximo de la curva son necesarios 2.7 mg de cloro añadido por cada mg de amoníaco, lo cual corresponde a una relación molar Cl₂ / NH₃ = 0.8. Para alcanzar el mínimo esta relación molar aumenta hasta 1.5, de acuerdo con la simetría de la curva que se dibuja en torno al máximo. Ello sugiere que para degradar 1 mol de amoníaco son necesarios 1.5 moles de cloro (o hipoclorito). En consecuencia, se puede afirmar que las reacciones que prevalecen entre el amoníaco y el hipoclorito en agua gris son:

- La formación de monocloramina: $\text{NH}_3 + \text{HClO} \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$; que consume 1 mol de HClO por cada mol de NH₃.

- Le sigue la oxidación de la monocloramina, que de acuerdo con la bibliografía tiene lugar según dos reacciones independientes, que requieren 0.5 moles de HClO por mol de NH₂Cl:



Por tanto, en las condiciones estudiadas la formación de la dicloramina (NHCl_2) parece que no tiene lugar, así como otras reacciones con una relación molar mayor; en caso contrario el desplazamiento del punto de ruptura por mol de amoníaco debería ser mayor que el 1.5 mol hallado. Esta observación concuerda con el hecho conocido de que la dicloramina se forma preferentemente en medio ácido ($\text{pH} = 3 - 5$), mientras que las muestras estudiadas se encuentran en el intervalo 6.9 – 8.2.

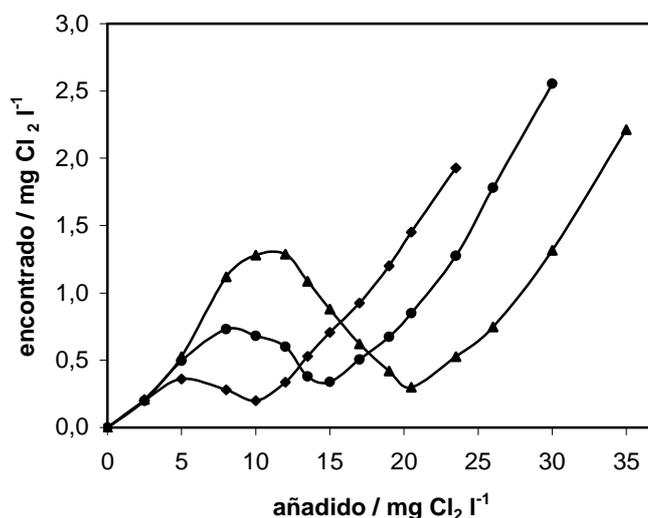


Figura 5.2. Evolución de las curvas de cloración con la concentración de amoníaco añadida. (a) 0 mg $\text{NH}_3 \text{l}^{-1}$; (b) 0.8 mg $\text{NH}_3 \text{l}^{-1}$; (c) 1.6 mg $\text{NH}_3 \text{l}^{-1}$.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos por otros autores en estudios similares. Por ejemplo, Conyers y Scully [Conyers, 1997] obtuvieron resultados similares en la cloración de aminoácidos, lo cual nos hizo pensar que los compuestos orgánicos aminados debían de presentar reacciones parecidas.

En la Figura 5.3 se muestra el efecto de la dilución sobre la concentración de los precursores de las cloraminas y por tanto sobre las curvas de cloración. Una disminución de su concentración (fruto de la dilución) provoca una disminución del cloro añadido necesario para alcanzar tanto el máximo como el mínimo que es proporcional al factor de dilución. Este hecho confirma la existencia de una relación estequiométrica entre el cloro añadido y el amoníaco y las aminas orgánicas. También cabe comentar que el cloro residual encontrado en el punto de ruptura parece ser independiente de la concentración inicial de compuestos formadores de cloraminas (al menos en el intervalo estudiado: 0.2 – 0.4 mg Cl_2 encontrado l^{-1} , ver Tabla 5.2). Este hecho se explica asumiendo que en este punto la mayoría de las cloraminas han sido ya destruidas.

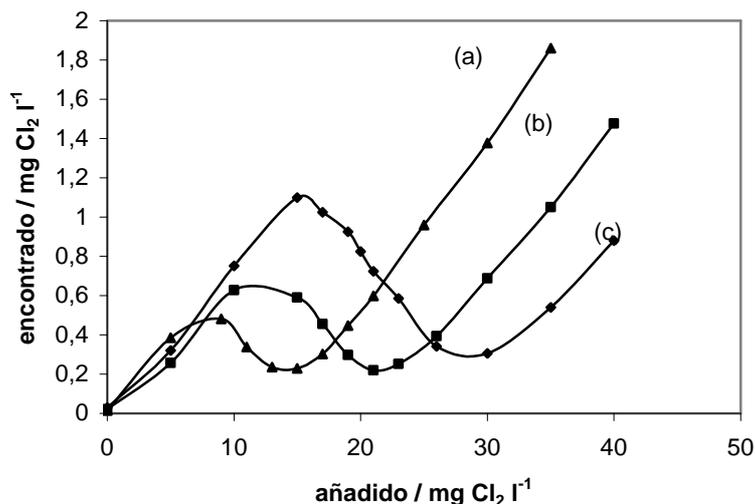


Figura 5.3. Efecto de la concentración de compuestos formadores de cloraminas sobre las curvas de cloración, expresado como dilución del agua gris. (a) no diluida; (b) diluida 25% (v/v); (c) diluida 65% (v/v).

La confirmación de que la forma de las curvas de cloración (el máximo y el mínimo) es debida a las reacciones entre el cloro y las aminas, y es independiente de otras reacciones en las que puede estar involucrado el hipoclorito, se llevó a cabo mediante el siguiente experimento. Se obtuvieron las curvas de cloración en muestras de aguas gris a las que se añadieron cantidades crecientes de dodecibencenosulfonato de sodio (DBS), un detergente comercial habitualmente usado y que no contiene en su molécula ningún átomo de nitrógeno. Como puede verse en la Figura 5.4, la adición de materia orgánica no nitrogenada no provoca ninguna variación en el tramo previo al punto de ruptura (el máximo y el mínimo se mantienen constantes), mientras que a partir de dicho punto la pendiente de la recta disminuye al aumentar la concentración de materia orgánica por la demanda de cloro que ejerce.

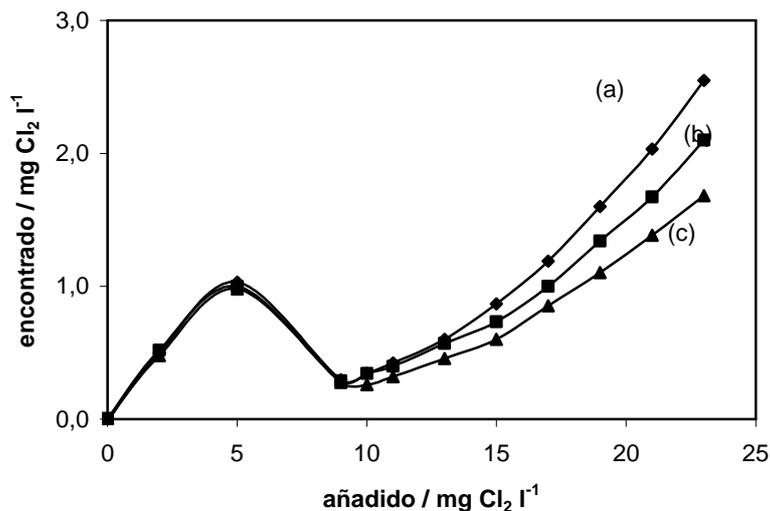


Figura 5.4. Efecto de la adición de materia orgánica no nitrogenada sobre las curvas de cloración, expresado como concentración de DBS. (a) 0 mg l⁻¹; (b) 10 mg l⁻¹; (c) 20 mg l⁻¹.

2.3. Evolución de las curvas de cloración con el tiempo de contacto.

Dado que las curvas de cloración se obtuvieron en condiciones de no equilibrio, se estudió la influencia de el tiempo de reacción sobre las mismas, con el objeto de obtener información acerca del comportamiento del cloro residual en agua gris clorada. La evolución de las curvas de cloración con el tiempo de contacto se dibuja en la Figura 5.6. Tanto la posición del máximo (16 mg Cl₂ l⁻¹) como del mínimo (30 mg Cl₂ l⁻¹) sobre el cloro añadido permanecen constantes. En cambio, el cloro residual encontrado disminuye a lo largo de toda la curva con el tiempo, siendo la disminución más lenta en el tramo anterior al punto de ruptura. Este hecho se ilustra (Figura 5.6.B) con el ejemplo de la cinética de disminución de concentración de cloro residual en dos puntos de la curva, el correspondiente al máximo (16 mg Cl₂ l⁻¹) y uno posterior al punto de ruptura (38 mg Cl₂ l⁻¹) que da la misma concentración de cloro residual encontrado a los 15 minutos de tiempo de contacto. Este hecho, que es consecuencia de una mayor estabilidad química de las cloraminas frente al cloro residual libre, podría tener importantes implicaciones en la minimización de las dosis de hipoclorito necesarias para la desinfección del agua gris (como se comenta más tarde en el apartado 2.5).

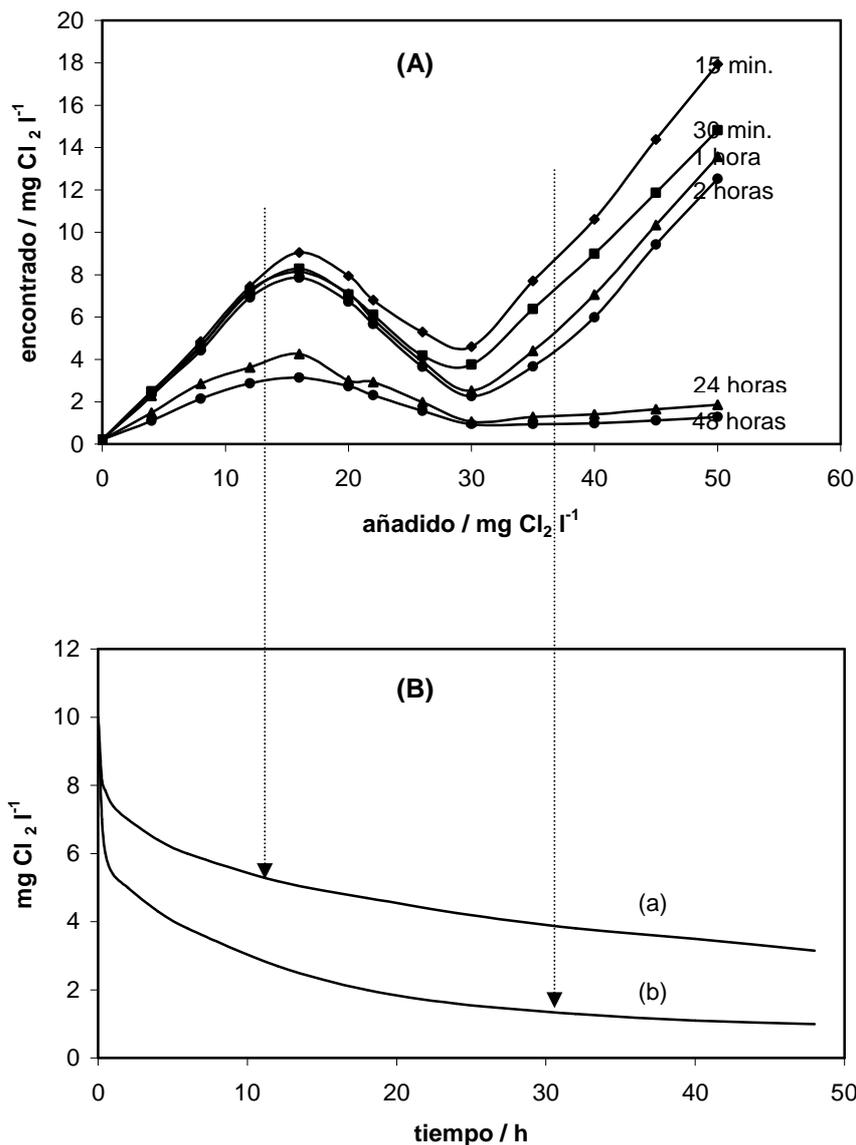


Figura 5.6. (A) Evolución de las curvas de cloración con el tiempo de contacto; (B) Disminución de la concentración de cloro residual con el tiempo a dos dosis de cloro añadido: (a) 16 mg Cl₂ l⁻¹ (correspondiente al máximo de la curva) y (b) 38 mg Cl₂ l⁻¹.

2.4. Desinfección del agua gris según la dosis de cloración.

A partir de los resultados obtenidos en el apartado anterior se plantearon las siguientes cuestiones: ¿cuál es la dosis más adecuada para la cloración de aguas grises? ¿Puede ser inferior al punto de ruptura? Para responder a estas y otras cuestiones se llevaron a cabo varias experiencias.

En primer lugar se investigó la presencia de coliformes totales a lo largo de la curva de cloración. Para ello, se obtuvo la curva de varias muestras de agua gris y se determinaron los coliformes totales en distintos puntos de la misma; a saber: 0.25·max, 0.5·max, 1·max, 1.5·max, 2.0·max y 3.0·max, siendo max la dosis de cloro a añadir necesaria para alcanzar el máximo de la curva después de 1 hora de tiempo de contacto. Todas las muestras estudiadas fueron negativas en coliformes totales en la dosis 0.5·max. Al nivel 0.25·max la mayoría de las muestras dieron positivo aunque mostraron valores muy bajos de coliformes, entre 5 y 250 UCF/100 ml.

En segundo lugar se evaluó la eficacia de la desinfección en función del tiempo de contacto. Para ello, varias muestras de agua gris se dividieron en dos fracciones. Con la primera se obtuvo la correspondiente curva de cloración y se determinó el máximo. Con la segunda se cloraron distintas alícuotas a la dosis del máximo de la curva y se determinaron los coliformes totales a distintos tiempos de contacto. Todas las muestras fueron negativas en coliformes totales a partir de los 20 – 30 minutos. Por otra parte, dichas muestras fueron conservadas a temperatura ambiente y en contacto con la atmósfera durante varios días; periódicamente se determinaron los coliformes totales. Los primeros indicios de recontaminación se detectaron a los 4 – 5 días, lo cual indicaría que, desde un punto de vista higiénico-sanitario, esta dosis podría ser adecuada en sistemas de reutilización con tiempos de residencia cortos, como los descritos en el *Capítulo 1*.

2.5. Criterio propuesto para la cloración de aguas grises.

Como se ha indicado en la *Introducción*, son pocos los criterios para una reutilización segura de aguas residuales existentes en la bibliografía [Crook, 1996; Gregory, 1996; Nolde, 1999]. Normalmente dependen del uso que se le va a dar al agua reciclada, y se suelen basar en la concentración de agente desinfectante (normalmente cloro) y en el número de microorganismos en el punto de utilización del agua. De hecho, en las plantas reales estudiadas en el *Capítulo 1*, las condiciones seguras se asumían a partir de una cloración relativamente elevada seguida de un control periódico de la concentración de cloro a la salida del sistema de reutilización.

Los resultados experimentales obtenidos en este capítulo podrían sugerir un criterio de cloración de aguas grises. Se ha demostrado que la cloración en torno al máximo de la curva y con un tiempo de contacto adecuado (30 min.) conduce a la formación de cloraminas que son capaces desinfectar el agua gris y mantenerla así durante varios días.

Además, para conseguir la misma concentración de cloro residual añadiendo cloro por encima del punto de ruptura sería necesaria una dosis mucho mayor, lo cual representa una dosificación innecesaria con consecuencias tanto sobre la economía como sobre el medioambiente.

Si bien en aguas potables se recomienda la cloración en torno al punto de ruptura, es para minimizar sabores y olores desagradables debidos al cloro residual combinado, y que evidentemente cabe evitar. No obstante, este no es el caso de la reutilización de aguas para usos no potables, para las cuales las condiciones de trabajo son aquellas que mantienen el agua desinfectada con una mínima dosificación inicial de cloro.

CONCLUSIONES

- 1.** Se ha efectuado el seguimiento de dos sistemas de reutilización de aguas grises para la descarga de inodoros en hoteles. De los resultados se deduce que esta estrategia es viable desde todos los puntos de vista, incluyendo el económico. Con estos sistemas se han conseguido ahorros medios de agua de 33 y 73 l persona⁻¹ día⁻¹. Por ello, el agua gris, más que un residuo, puede ser considerada como un recurso.
- 2.** Una etapa de filtración/sedimentación seguida de una desinfección con hipoclorito de sodio han sido suficientes para obtener un producto satisfactoriamente aceptado por parte de los usuarios.
- 3.** De la experiencia acumulada durante tres 3 años de estudio se desprende que los sistemas son robustos. El programa de mantenimiento necesario para el buen funcionamiento del sistema es simple. Incluye: retirada de materiales sedimentados, limpieza de filtros, reposición de desinfectante y control del tiempo de residencia (no debería ser superior a 48 horas).
- 4.** Las aguas grises han sido caracterizadas en base a la determinación de parámetros físico-químicos de carácter genérico. Al comparar con valores bibliográficos, se puede deducir que los niveles de contaminación de estas aguas se sitúan en la parte baja del intervalo de valores publicados. Ello es debido, en parte, a que los efluentes grises reutilizados en este trabajo (ducha, bañera y lavabo) son, habitualmente, los menos contaminados. No pudiéndose descartar además que, al estar los usuarios en su período de vacaciones, se dé un cambio en el hábito individual hacia un mayor consumo de agua.
- 5.** Se ha evidenciado cierta correlación entre sólidos en suspensión, turbidez, COT y DQO, lo que sugiere que, para este tipo de muestras, tanto los sólidos en suspensión como los compuestos responsables de la turbidez son de fundamentalmente de naturaleza orgánica. El N_{total} no se correlaciona con ningún otro parámetro, lo cual apunta a que ni los microorganismos ni los compuestos orgánicos nitrogenados constituyen contribuciones mayoritarias de N. El pH se correlaciona negativamente con las UFC, lo cual se puede atribuir al metabolismo ácido de estos microorganismos.

6. El análisis de los componentes principales de una muestra estadística de aguas grises, donde además de aguas procedentes de los cuartos de baño se incluyeron aguas grises de lavandería, revela que 2 CP explican el 84.4 % de la información. Las cargas más notables del CP1 son turbidez, sólidos en suspensión, DQO y COT, mientras que las contribuciones de mayor ponderación en el CP2 son N_{total} y UFC. Además, las puntuaciones del CP2 frente a CP1 permiten clasificar las muestras de acuerdo con que su origen sea el cuarto de baño o la lavandería.

7. Se ha abordado la determinación espectrofotométrica de cloro residual en aguas grises. Se ha constatado que los métodos recomendados para aguas potables y aguas residuales depuradas, en general, no deben ser aplicados directamente ya que, al ser la matriz más compleja, se pueden dar errores importantes. En consecuencia, previamente a la determinación de cloro residual en aguas grises son necesarios estudios de optimización y validación que aseguren la calidad de las determinaciones. En este sentido se han desarrollado determinaciones de cloro residual basadas en dos reacciones.

- Una está basada en una modificación del conocido método de la o-tolidina. Para muestras con elevados contenidos de materia orgánica ($COT > 60 \text{ mg C l}^{-1}$), este método muestra un sesgo negativo, que puede ser resuelto mediante una mayor dilución de la muestra. El mismo método ha sido automatizado mediante técnicas de inyección secuencial (SIA). Ambas versiones son útiles para la determinación de cloro residual en aguas grises cloradas, siendo el método manual más sensible y con un intervalo de linealidad menor que el método automático. El método automático permite la realización de 11 medidas por hora.

- La otra reacción estudiada con fines analíticos ha sido la oxidación del yoduro hasta yodo por parte del cloro, y en la posterior extracción líquido-líquido del yodo formado en acetato de etilo. El método es más sensible que los anteriores, lo cual permite una mayor dilución de la muestra, minimizando de esta manera los efectos de la matriz sobre la determinación.

Ambas alternativas se han propuesto para la determinación de cloro residual en aguas grises cloradas.

8. Se ha estudiado la estabilidad del cloro residual en aguas grises cloradas con hipolorito de sodio. Se ha hallado que la concentración de cloro residual decae con el tiempo

describiendo curvas que se ajustan satisfactoriamente al modelo cinético de doble primer orden. Ello significa que, desde un punto de vista cinético, las especies químicas que constituyen el cloro residual pueden ser clasificadas en dos conjuntos de reactividad distinta. Así, se pueden diferenciar

- la porción más reactiva que podría ser identificada con el cloro residual libre (de fracción molar x y constante cinética k_1), y

- la porción menos reactiva, identificable con el cloro residual combinado (sea k_2 su constante cinética)

Al decaer ambas porciones independientemente, según reacciones de primer orden, la concentración de cloro residual (C) en función del tiempo viene dada por :

$$C = C_o \cdot x \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + C_o \cdot (1 - x) \cdot \exp(-k_2 \cdot t)$$

Donde C_o representa la suma de las concentraciones iniciales de todas las especies englobadas bajo la denominación de cloro residual.

9. La concentración inicial de cloro residual, C_o , calculada a partir de la ecuación anterior ha resultado ser, en todos los casos estudiados, claramente menor que la concentración de hipoclorito añadida, por lo que se concluye que en una primera y rápida etapa el hipoclorito añadido es consumido, previsiblemente por reacción con reductores presentes en las muestras que reducen el hipoclorito hasta cloruro. Ello significa una pérdida de desinfectante, cuyo valor se puede estimar a partir de la diferencia entre la concentración añadida y la inicial.

10. Al aplicar el modelo cinético de doble primer orden a las curvas concentración de cloro residual en función del tiempo, se obtiene que la porción más reactiva se consume en cuestión de horas. Por contra, la porción menos reactiva decae lentamente dibujando curvas que se extienden a lo largo de días. Por lo tanto, la concentración de cloro residual en disolución para tiempos prolongados, que son los que interesan cuando se trata de aguas cloradas para su reutilización, viene determinada por la fracción molar de la porción menos reactiva (en este caso, $1-x$) y su correspondiente constante cinética k_2 , mientras que los valores de la fracción molar de la especie más reactiva, x , y su correspondiente constante de velocidad, k_1 , son irrelevantes para tiempos largos.

11. Se ha investigado el efecto de determinadas variables sobre las curvas de disminución de la concentración de cloro residual. Del estudio realizado se desprenden las siguientes relaciones:

- Para valores pH en el intervalo 6.5 - 9, las curvas obtenidas se pueden considerar independientes del pH.

- La presencia de detergentes comerciales, así como la contaminación microbiológica, provocan una disminución más rápida del cloro residual con el tiempo.

- La adición de amoníaco ejerce efectos relevantes sobre la disminución del cloro residual. Se ha observado que en función de la relación molar amoníaco:cloro, las curvas pueden ser reunidas en dos grupos. Para relaciones molares menores que 0.5, el amoníaco se comporta como un consumidor moderado de cloro residual, observándose una disminución sensiblemente más rápida al aumentar la concentración de amoníaco. Por contra, para relaciones molares superiores a 1, el cloro residual aparece claramente estabilizado, tal y como muestra su curva de disminución más lenta. Estas observaciones son perfectamente coherentes con la química de las cloraminas. En condiciones equimolares de amoníaco y cloro (o exceso de amoníaco) se forma predominantemente monocloramina, menos reactiva que el hipoclorito. Por contra, en presencia de exceso de hipoclorito (relaciones molares amoníaco:cloro inferiores a 0.5), la monocloramina formada continua reaccionando con el hipoclorito formándose, en primera instancia, dicloraminas que posteriormente pueden evolucionar hasta nitrógeno molecular. Adicionalmente, se ha constatado que la estabilidad de la monocloramina es mayor en disoluciones más diluidas.

- La separación de materia coloidal mediante el tratamiento con cationes coagulantes, así como una preoxidación con permanganato de potasio, en términos prácticos, conducen al mismo resultado: ralentizan la disminución de la concentración de cloro residual. No obstante, del ajuste de las curvas a la cinética de doble primer orden se desprende que los coagulantes ralentizan la disminución a través de una disminución en los valores de las constantes cinéticas, mientras que el efecto de la preoxidación está basado en una evidente disminución del hipoclorito consumido en las rápidas reacciones que se dan inmediatamente después de la cloración.

- Una etapa de filtración con mallas de tamaño de poro en el intervalo 200 - 25 μm , no ejerce efecto alguno sobre las curvas de disminución de cloro residual.

- Al igual que en la conclusión anterior, tiempos de almacenamiento del agua gris en condiciones aerobias inferiores a las 72 horas no tienen efectos sobre la disminución de cloro residual. No obstante, si el agua gris se ha mantenido en condiciones anaerobias, a partir de las primeras 48 horas de almacenamiento la disminución es más rápida al aumentar el tiempo de almacenamiento previo a la cloración.

12. Se ha observado que al clorar aguas grises con distintas cantidades de hipoclorito, la representación del cloro residual hallado frente al cloro añadido perfila la forma típica de una montaña, correspondiente a la formación-destrucción de cloraminas, seguida de una pendiente que se corresponde con la presencia de cloro residual libre. Se ha constatado que esta forma típica es consecuencia de la presencia de amoníaco (u otros compuestos aminados orgánicos). La relación molar cloro:amoníaco necesaria para alcanzar el el mínimo de la curva resultó ser 1.5, lo cual sugiere que para este tipo de matrices, son necesarios 1.5 moles de cloro para degradar 1 mol de amoníaco. Esta relación molar permite suponer que la degradación del amoníaco transcurre a través de la formación de monocloramina y posterior oxidación hasta monóxido de dinitrógeno, sin que se formen cantidades importantes de dicloramina.

13. El estudio de la evolución con el tiempo de este tipo de curvas ha evidenciado que la disminución del cloro residual hallado con el tiempo es claramente más rápida en la zona de la pendiente que en la zona de la montaña, lo cual se traduce en el hecho de que con una menor dosis de cloro añadido, resulta ser mayor la concentración de cloro residual hallada en disolución.

14. Las especies cloradas que constituyen el cloro residual en la zona de la montaña (mayoritariamente monocloramina), han demostrado tener capacidad desinfectante suficiente para bajar hasta cero el número de coliformes detectables en cuestión de minutos, y que posteriormente no aparecen indicios de recontaminación hasta los 4 o 5 días.

15. De las conclusiones anteriores podrían derivar criterios razonables para la cloración de aguas grises, donde la idea básica consiste en no clorar con dosis que sobrepasen el máximo de la montaña. Para los efluentes en los que la formación de la montaña tiene lugar

con bajas cantidades de cloro añadido, la dosis correspondiente al máximo puede ser considerada insuficiente. En estos casos la adición de amoníaco debería ser considerada.

BIBLIOGRAFÍA

- [Adin, 1998] A. Adin and T. Asano *The role of physical-chemical treatment in wastewater reclamation and reuse*. Water Science and Technology 37 (1998) 79-90.
- [Aguirre, 2002] G. Aguirre, L. Monforte y S. Tós *Efecto de la utilización de $KMnO_4$ sobre la formación de trihalometanos en la potabilización de aguas*. Química e Industria 49 (2002) 113-117.
- [Al-Jayyousi, 2003] O.R. Al-Jayyousi *Greywater reuse: towards sustainable water management*. Desalination 156 (2003) 181-192.
- [Almeida, 1999] M.C. Almeida, D. Butler and E. Friedler *At-source domestic wastewater quality*. Urban Water 1 (1999) 49-55.
- [Anderson, 1996] J.M. Anderson *Current water recycling initiatives in Australia: scenarios for the 21st century*. Water Science and Technology 33 (1996) 37-43.
- [AOAC, 1990] Association of Official Analytical Chemists *Official Methods of Analysis*. Vol.1, 15th ed., Arlington (USA), 1990.
- [Aoki, 1983] T. Aoki and M. Munemori *Continuous flow determination of free chlorine in water*. Analytical Chemistry 55 (1983) 209-212.
- [APHA, 1992] APHA, AWWA, WEF *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*. Díaz de Santos, Madrid, 1992.
- [Asano, 1996] T. Asano and A. Levine *Wastewater reclamation, recycling and reuse: past, present and future*. Water Science and Technology 33 (1996) 1-14.

- [Asmus, 1953] E. Asmus and H. Garschagen *Use of barbituric acid for the photometric determination of chlorine in water*. Zeitschrift fuer Analytische Chemie 138 (1953) 404-414
- [Balkema, 2002] A.J. Balkema, H.A. Preisig, R. Otterpohl and F.J.D. Lambert *Indicators of the sustainability assessment of wastewater treatment systems*. Urban Water 4 (2002) 153-161.
- [Berg, 1978] G. Berg *Indicators of viruses in water and food*. Ann-Arbor Science, Michigan, 1978.
- [Best, 1985] D.G. Best and K.E. de Casseres *Stabilisation of DPD reagent for the determination of free available residual chlorine in water*. Analyst 110 (1985) 221-222.
- [Bingley, 1996] E.B. Bingley *Greywater reuse proposal in relation to the Palmyra Project*. Desalination 106 (1996) 371-375.
- [Biswas, 1993] P. Biswas, C. Lu and R.M. Clarck *A model for chlorine concentration decay in pipes*. Water Research 27 (1993) 1715-1724.
- [Blatchley, 1997] E.R. Blatchley III, B.A. Hunt, R. Duggirala, J.E. Thompson, J. Zhao, T. Halaby, R.L. Cowger, C.M. Straub and J.E. Alleman *Effects of disinfectants on wastewater effluent toxicity*. Water Research 31 (1997) 1581-1588.
- [Boccelli, 2003] D.L. Boccelli, M.E. Tryby, J.G. Uber and R.S. Summers *A reactive species model for chlorine decay and THM formation under rechlorination conditions*. Water Research 37 (2003) 2654-2666.
- [Boltz, 1978] D.F. Boltz, W.J. Holland and J.A. Howell, en: D.F. Boltz, J.A. Howell (Eds.) *Colorimetric Determination of Nonmetals*. Interscience, New York, 1978.
- [Bosch, 1994] F. Bosch Serrat *Colorimetric method for determination of chlorine with 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine*. Talanta, 41 (1994) 2091-2094.

- [Cañete, 1988] F. Cañete, A. Ríos, M.D. Luque de Castro and M. Valcárcel *Determination of pH, conductivity, residual chlorine, and ammonium and nitrite ions in water with an unsegmented flow configuration.* Analyst 113 (1988) 739-742.
- [Carlsson, 1999] K. Carlsson, L. Moberg and B. Karlberg *The miniaturisation of the standard method based on the N,N'-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) reagent for the determination of free or combined chlorine.* Water Research 33 (1999) 375-380.
- [Casanova, 2001] L.M. Casanova, C. Gerba, M. Karpiscak *Chemical and microbial characterization of household graywater.* Journal of Environmental Science Health A36 (2001) 395-401.
- [Catalá Icardo, 2001] M. Catalá Icardo, J.V. García Mateo and J. Martínez Calatayud *o-Dianisidine: a new reagent for selective spectrophotometric, flow injection determination of chlorine.* Analyst 126 (2001) 2087-2092.
- [Catalán, 1990] J. Catalán Lafuente *Química del agua.* Bellisco, Barcelona, 1990.
- [Cerdà, 2001] V. Cerdà, A. Cerdà, A. Cladera et al. *Monitoring of environmental parameters by sequential injection analysis.* Trends in Analytical Chemistry 20 (2001) 407-418.
- [Cheregi, 2000] M.C. Cheregi and A.F. Danet *Method for determination of free chlorine in water using the principle of flow injection analysis.* Revista de Chimie 51 (2000) 566-571.
- [Chandy, 2001] J.P. Chandy and M.L. Angles *Determination of nutrients limiting biofilm formation and the subsequent impact on disinfectant decay.* Water Research 35 (2001) 2677-2682.
- [Chang, 1996] A.C. Chang, A.L. Page, T. Asano and I. Hespanhol *Developing human health-related chemical guidelines for reclaimed wastewater irrigation.* Water Science and Technology 33 (1996) 463-472.

- [Christova, 1996] D. Christova-Boal, R.E. Eden and S. McFarlane *An investigation into greywater reuse for urban residential properties*. Desalination 106 (1996) 391-397.
- [Conyers, 1997] B. Conyers and F.E. Scully *Chloramines V: products and implications of the chlorination of Lysine in municipal wastewaters*. Environmental Science and Technology 31 (1997) 1680-1685.
- [Crook, 1996] J. Crook and R.Y. Surampalli *Water reclamation and reuse criteria in the US*. Water Science and Technology 33 (1996) 451-462.
- [Degremont, 1979] *Manual técnico del agua*. Degremont, Bilbao, 1979.
- [de Laat, 1982] J. de Laat, N. Merlet and M. Dore *Chlorination of organic compounds: chlorine demand and reactivity in relationship to the THM formation. Incidence of ammoniacal nitrogen*. Water Research 16 (1982) 1437-1450.
- [Del Campo, 2005] F.J. Del Campo, O. Ordeig and F.J. Muñoz *Improved free chlorine amperometric sensor chip for drinking water applications*. Analytica Chimica Acta 554 (2005) 98-104.
- [Devine, 1998] B. Devine, B. Bowden, J.E. Schlafrig and R.J. Fimmel *Greywater recycling in western Australia*. Water 25 (1998) 18-22.
- [Diaper, 2001] C. Diaper, A. Dixon, D. Butler, A. Fewkes, S.A. Parsons, M. Strathern, T. Stephenson and J. Strutt *Small scale water recycling systems – risk assessment and modelling*. Water Science and Technology 43 (2001) 83-90.
- [Dixon, 1999a] A.M. Dixon, D. Butler and A. Fewkes *Guidelines for greywater re-use: Health issues*. Journal of the Chartered Institution of Water and Environmental Management 13 (1999) 322-326.
- [Dixon, 1999b] A. Dixon, D. Butler, A. Fewkes and M. Robinson *Measurement and modelling of quality changes in stored untreated grey water*. Urban Water 1 (1999) 293-306.

- [Dixon, 1999c] A. Dixon, D. Butler and A. Fewkes. *Water saving potential of domestic water reuse systems using greywater and rainwater in combination*. Water Science and Technology 39 (1999) 25-32.
- [Donnermair, 2003] M.M. Donnermair and E.R. Blatchley. *Disinfection efficacy of organic chloramines*. Water Research 37 (2003) 1557-1570.
- [Dossier, 1997] F. Dossier-Berne, B. Panais, N. Merlet, A. Hadas-Hécart, B. Cauchi and B. Legube *Automation of long term chlorine demand measurement of treated waters*. Water Research 31 (1997) 375-384.
- [El-Rehaili, 1995] A.M. El-Rehaili *Response of BOD, COD and TOC of secondary effluents to chlorination*. Water Research 29 (1995) 1571-1577.
- [Eriksson, 2002] E. Eriksson, K. Auffarth, M. Henze and A. Ledin *Characteristics of grey wastewater*. Urban Water 4 (2002) 85-104.
- [Fayyad, 2001] M.K. Fayyad and A.M. Al-Sheikh *Determination of N-chloramines in As-Samra chlorinated wastewater and their effect on disinfection*. Water Research 35 (2001) 1304-1310.
- [Fittschen, 1997] I. Fittschen and J. Niemczynowicz *Experiences with dry sanitation and greywater treatment in the ecovillage Toarp, Sweden*. Water Science and Technology 35 (1997) 161-170.
- [Friedler, 2004] E. Friedler *Quality of individual domestic greywater streams and its implication for on-site treatment and reuse possibilities*. Environmental Technology 25 (2004) 997-1008.
- [Friedler, 2005] E. Friedler, R. Kovalio and N.I. Galil *On-site greywater treatment and reuse in multi-storey buildings*. Water Science and Technology 51 (2005) 187-194.
- [Gallard, 2002] H. Gallard and U. von Gunten *Chlorination of natural organic matter: kinetics of chlorination and of THM formation*. Water Research 36 (2002) 65-74.

- [Gang, 2002] D. Gang, T.E. Clevenger and S.K. Banerji *Relationship of chlorine decay and THMs formation to NOM size*. Journal of Hazardous Materials. 3909 (2002) 1-12.
- [Garland, 2000] J.L. Garland, L.H. Levine, N.C. Yorio, J.L. Adams and K.L. Cook *Graywater processing in recirculating hydroponic systems: phytotoxicity, surfactant degradation and bacterial dynamics*. Water Research 34 (2000) 3075-3086.
- [Glaze, 1993] W.H. Glaze, J.B. Andelman, R.J. Bull, R.B. Conolly, C.D. Hertz, R.D. Hood and R.A. Pegram *Determining health risks associated with disinfectants and disinfection by-products: research needs*. Journal of American Water Works Association 85 (1993) 53-56.
- [GIB, 2000] Govern de les Illes Balears. Conselleria de Medi Ambient *Guia de les bones pràctiques ambientals per a instal·lacions turístiques: la gestió de l'aigua*. Palma de Mallorca, 2000.
- [Gilcreas, 1935] F.W. Gilcreas and F.J. Hallinan *Iodide technique for colorimetric determination of chlorine in water*. Journal of American Water Works Association 31 (1939) 1723-1733.
- [Gord, 1988] J.R. Gord, G. Gordon and G.E. Pacey *Selective chlorine determination by gas-diffusion flow injection analysis with chemiluminiscent detection*. Analytical Chemistry 60 (1988) 2-4.
- [Gordon, 1991] G. Gordon, D.L. Sweetin, K. Smith and G.E. Pacey *Improvements in the DPD method for the determination of free and combined chlorine through the use of FIA*. Talanta 38 (1991) 145-149.
- [Gotoh, 1989] K. Gotoh *Residual decreasing rate coefficients for various pipe materials*. Water Science and Technology: Water Supply 7 (1989) 164-172.
- [Gray, 2003] S. Gray and N. Booker *Wastewater services for small communities*. Water Science and Technology 47 (2003) 65-71.

- [Gregory, 1995] J.D. Gregory, R. Lugg and B. Sanders *Revision of the national reclaimed water guidelines*. Desalination 106 (1995) 263-268.
- [Günther, 2000] F. Günther *Wastewater treatment by greywater separation: Outline for a biologically based greywater purification plant in Sweden*. Ecological Engineering 15 (2000) 139-146.
- [Hallam, 2001] N.B. Hallam, J.R. West, C.F. Forster and J. Simms *The potential for biofilm growth in water distribution systems*. Water Research 35 (2001) 4063-4071.
- [Hallam, 2002] N.B. Hallam, J.R. West, C.F. Forster, J.C. Powell and I. Spencer *The decay of chlorine associated with the pipe wall in water distribution systems*. Water Research 36 (2002) 3479-3488.
- [Harp, 2000] D.L. Harp. *Specific determination of inorganic chloramines in chlorinated wastewater*. Water Environmental Research 72 (2000) 706-716.
- [Hass, 1984] C.N. Hass and S.B. Karra *Kinetics of wastewater chlorine demand exertion*. Journal of Water Pollution Control Federation 56 (1984) 170-173.
- [Hass, 1984] C.N. Hass and S.B. Karra *Kinetics of microbial inactivation by chlorine-II. Kinetics in the presence of chlorine demand*. Water Research 18 (1984) 1451-1454.
- [Hemming, 1986] J. Hemming, B. Holmbom, M. Reunanen and L. Kronberg *Determination of the strong mutagen 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone in chlorinated drinking and humic waters*. Chemosphere, 15 (1986) 549-556.
- [Hernández, 2001] A. Hernández Muñoz *Depuración y desinfección de aguas residuales*. Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Madrid, 2001.

- [Hernlem, 2000] B.J. Hernlem and L.J. Tsai *Titration of chlorine: amperometric versus potentiometric*. Journal of American Water Works Association 92 (2000) 101-107.
- [Hespanhol, 1994] I. Hespanhol and A.M.E. Prost *WHO guidelines and national standards for reuse and water quality*. Water Research 28 (1994) 119-124.
- [Hidalgo, 2002] E. Hidalgo, R. Bartolome and C. Domínguez *Cytotoxicity mechanisms of sodium hypochlorite in cultured human dermal fibroblasts and its bactericidal effectiveness*. Chemico-Biological Interactions 139 (2002) 265-282.
- [Higgins, 2002] J. Higgins, J. Warnken, P.P. Sherman and P.R. Teasdale *Survey of users and providers of recycled water: quality concerns and directions for applied research*. Water Research 36 (2002) 5045-5056.
- [Hills, 2001] S. Hills, A. Smith, P. Hardy and R. Birks *Water recycling at the Millenium Dome*. Water Science and Technology 43 (2001) 287-294.
- [Hua, 1999] F. Hua, J.R. West, R.A. Barker and C.F. Forster *Modelling of chlorine decay in municipal water supplies*. Water Research 33 (1999) 2735-2746.
- [Iketake, 1999] H. Iketake and A. Yamada *Determination of residual chlorine by flow injection/electrochemical detector*. Bunseki Kagaku 48 (1999) 1123-1127.
- [Inazumi] Y. Inazumi, Y. Harada, T. Skoji and D. Yamamoto Patent No JP 09243629.
- [Irons, 1994] G.P. Irons and G.M. Greenway *Detection of chlorine species in water by chemiluminescence with electrochemical analyte modification*. Analytical Processes 31 (1994) 91-93.
- [Irons, 1995] G.P. Irons, G.M. Greenway *Investigation into the detection of chlorine species by Rhodamine 6G chemiluminescence with electrochemical modification*. Analyst 120 (1995) 477-483.

- [Iwai] T. Iwai, Patent No JP 2001318057.
- [Jackson, 1991] J.E. Jackson *A User's Guide to Principal Components*. John Wiley & Sons, New York (USA), 1991.
- [Jackson, 2000] R. Jackson and E. Ord *Greywater re-use: benefit or liability? The UK perspective*. *Water* 21 (2000) 38-39.
- [Jefferson, 1999] B. Jefferson, A. Laine, S. Parsons, T. Stephenson and S. Judd *Technologies for domestic greywater recycling*. *Urban Water* 1 (1999) 285-292.
- [Jefferson, 2000] B. Jefferson, A. Laine, S. Judd and T. Stephenson. *Membrane bioreactors and their role in wastewater reuse*. *Water Science and Technology* 41 (2000) 197-204.
- [Jefferson, 2001a] B. Jefferson, A. Laine, T. Stephenson and S. Judd *Advanced biological units processes for domestic water recycling*. *Water Science and Technology* 43 (2001) 211-218.
- [Jefferson, 2001b] B. Jefferson, J.E. Burgess, A. Pichon, J. Harkness and S.J. Judd *Nutrient addition to enhance biological treatment of greywater*. *Water Research* 35 (2001) 2702-2710.
- [Jeppesen, 1996] B. Jeppesen *Domestic greywater reuse: Australia's challenge for the future*. *Desalination* 106 (1996) 311-315.
- [Johnson, 1969] J.D. Johnson and R. Overby *Stabilized neutral orthotolidine, SNORT, colorimetric method for chlorine*. *Analytical Chemistry* 41 (1969) 1744-1750.
- [Kajino, 1999] M Kajino, K. Morizane, T. Umetani and K. Terashima *Odors arising from ammonia and amino acids with chlorine during water treatment*. *Water Science and Technology* 40 (1999) 107-114.

- [Kang, 2005] C.Y. Kang, D.L. Xi, S.M. Zhou and Z.L. Jiang *A novel and selective spectral method for the determination of trace chlorine in water basing on the resonance scattering effect of rhodamine B-I₃ association nanoparticles*. *Talanta* (2005) *en prensa*.
- [Kar, 1995] S. Kar and M.A. Arnold *Fiber-optic chlorine probe based on fluorescence decay of N-(6-methoxyquinoly)-acetoethyl ester*. *Talanta* 42 (1995) 663-670.
- [Kiene, 1998] L. Kiene, W. Lu and Y. Levi *Relative importance of the phenomena responsible for chlorine decay in drinking water distribution systems*. *Water Science and Technology* 38 (1998) 219-227.
- [Kiya, 1991] F. Kiya and H. Aya *Trends and problems of wastewater reuse systems in buildings*. *Water Science and Technology* 23 (1991) 2189-2197.
- [Kroll] D.J. Kroll Patent No US 6180412.
- [Kul'berg, 1956] L.M. Kul'berg and L.D. Borzova *New method for specific determination of chlorine*. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii* 11 (1956) 495-502.
- [Lazarova, 1999] V. Lazarova, P. Savoye, M.L. Janex, E.R. Blatchley III and M. Pommeuy *Advanced wastewater disinfection technologies: state of the art and perspectives*. *Water Science and Technology* 40 (1999) 203-213.
- [Lazarova, 2003] V. Lazarova, S. Hills and R. Birks *Using recycled water for non-potable, urban uses: a review with particular reference to toilet flushing*. *Water Science and Technology* 3 (2003) 69-77.
- [Leggett, 1982] D.J. Leggett, N.H. Chen and D.S. Mahadevappa *Rapid determination of residual chlorine by flow injection analysis*. *Analyst* 107 (1982) 433-441.
- [Leggett, 1983] D.J. Leggett, N.H. Chen and D.S. Mahadevappa *A flow injection method for analysis of residual chlorine by the DPD procedure*. *Fresenius Z. Analytical Chemistry* 315 (1983) 47-50.

- [Lu, 1999] W. Lu, L. Kiéné and Y. Lévi *Chlorine demand of biofilms in water distribution systems*. Water Research 33 (1999) 827-835.
- [Lu, 2003] W. Lu and A.Y.T. Leung *A preliminary study on potential of developing shower/laundry wastewater reclamation and reuse system*. Chemosphere 52 (2003) 1451-1459.
- [Ma, 1993] J. Ma and G. Li *Laboratory and full-scale plant studies of permanganate oxidation as an aid in coagulation*. Water Science and Technology 27 (1993) 47-54.
- [Maier, 2000] S.H. Maier, R.S. Powell and C.A. Woodward *Calibration and comparison of chlorine decay models for a test water distribution system*. Water Research 34 (2000) 2301-2309.
- [Marecos, 1996] M.H.F. Marecos do Monte, A.N. Angelakis and T. Asano *Necessity and basis for establishment of European guidelines for reclaimed wastewater in the Mediterranean region*. Water Science and Technology 33 (1996) 303-316.
- [Marín, 2003] R. Marín *Fisicoquímica y microbiología de los medios acuáticos. Tratamiento y control de calidad de aguas*. Díaz de Santos, Madrid, 2003.
- [Marks, 1948] R. Marks and R.R. Joiner *Determination of residual chlorine in sewage*. Analytical Chemistry 20 (1948) 1197-1199.
- [Marqués, 2001] A.M. Marqués and L. Bueno *Using chemical and physical parameters to define the quality of Pardo river water (Botucatu-SP-Brazil)*. Water Research 35 (2001) 1609-1616.
- [Mars, 1999] R. Mars, K. Mathew and G. Ho *The role of the submergent macrophyte Triglochin huegellii in domestic greywater treatment*. Ecological Engineering 12 (1999) 57-66.

- [Massart, 1997] D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, L.M.C. Buydens, S. de Jong, P.J. Lewi and J. Smeyers-Verbeke *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics*. Elsevier, Amsterdam, 1997.
- [Matuszewski, 1988] W. Matuszewski and M. Trojanowicz *Selective flow-injection determination of residual chlorine at low levels by amperometric detection with two polarized platinum electrodes*. *Analytica Chimica Acta* 207 (1988) 59-65.
- [Mesquita, 2005] R.B.R. Mesquita and A.O.S.S. Rangel *Gas diffusion sequential injection system for the spectrophotometric determination of free chlorine with o-dianisidine*. *Talanta* 68 (2005) 268-273.
- [Metcalf-Eddy, 1995] Metcalf-Eddy *Tratamiento y depuración de aguas residuales*. Ed. Díaz de Santos, Madrid, 1995.
- [Miller, 2002] N.J. Miller and J.C. Miller *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. Prentice Hall, Madrid, 2002.
- [Milton, 1949] R.F. Milton *Test for free chlorine or bromine*. *Nature* 164 (1949) 448.
- [Moberg, 2000] L. Moberg and B. Karlberg *An improved DPD method for the determination of free chlorine based on multiple wavelength detection*. *Analytica Chimica Acta* 407 (2000) 127-133.
- [Momba, 2002] M.N.B. Momba and M.A. Binda *Combining chlorination and chloramination processes for the inhibition of biofilm formation in drinking surface water system models*. *Journal of Applied Microbiology* 92 (2002) 641-648.
- [Monarca, 2000] S. Monarca, D. Feretti, C. Collivignarelli, L. Guzzella, I. Zerbini, G. Bertanza and R. Pedrazzani *The influence of diferents disinfectants on mutagenicity and toxicity of urban wastewater*. *Water Research* 34 (2000) 4261-4269.

- [Morris, 1951] H.A. Morris and P.K. Grant *Modification of Milton's method for estimation of total available chlorine in water*. Analyst 76 (1951) 492-494.
- [Motomizu, 1992] S. Motomizu and T. Yoden *Porous membrane permeation of halogens and its application to the determination of halide ions and residual chlorine by flow-injection analysis*. Analytica Chimica Acta 261 (1992) 461-469.
- [Neal, 1996] J. Neal *Wastewater reuse studies and trials in Canberra*. Desalination 106 (1996) 399-305.
- [Nicolson, 1965] N.J. Nicolson *An evaluation of the methods for determining residual chlorine in water*. The Analyst 90 (1965) 187-198.
- [Nolde, 1999] E. Nolde *Greywater reuse systems for toilet flushing in multi-store buildings – over ten years experience in Berlin*. Urban Water 1 (1999) 275-284.
- [Nolde, 2005] E. Nolde *Greywater recycling systems in Germany – results, experiences and guidelines*. Water Science and Technology 51 (2005) 203-210.
- [Okun, 1997] D. Okun *Distributing reclaimed water through dual systems*. J. Am. Water Works Assoc. 89 (1997) 52-64.
- [OMS, 1989] Organización Mundial de la Salud *Health guidelines for the use of wastewater in agriculture and aquaculture*. Technical Report Series 778 (1989), ISSN 0512-3054.
- [Otterpohl, 2002] R. Otterpohl *Options for alternative types of sewerage and treatment systems directed to improvement of the overall performance*. Water Science and Technology 45 (2002) 149-158.
- [Ottoson, 2003] J. Ottoson and T.A. Stenström *Faecal contamination of greywater and associated microbial risks*. Water Research 37 (2003) 645-655.

- [Ozdemir, 1998] O.N. Ozdemir and A.M. Ger *Realistic numerical simulation of chlorine decay in pipes*. Water Research 32 (1998) 3307-3312.
- [Pantsar-Kallio, 1999] M. Pantsar-Kallio, S.P. Mujunen, G. Hatzimihalis, P. Koutoufides, P.J. Wilkie and M.A. Connor *Multivariate data analysis of key pollutants in sewage samples: a case study*. Analytica Chimica Acta 393 (1999) 181-191.
- [Palin, 1944] A.T. Palin *The determination of free chlorine and of chloramine in water using p-aminodiethylaniline*. Analyst 70 (1945) 203-207.
- [Pérez, 1999] J.A. Pérez y M. Espigares (eds.) *Estudio sanitario del agua*. Universidad de Granada, Granada, 1999.
- [Piedrola, 1990] G. Piedrola Gil *et al.* *Servicios de abastecimientos de aguas*. En: *Medicina preventiva y salud pública*. Salvat, Barcelona, 1990.
- [Pinkernell, 2000] U. Pinkernell, B. Nowack, H. Gallard and U.V. Gunten *Methods for the photometric determination of reactive bromine and chlorine species with ABTS*. Water Research 34 (2000) 4343-4350.
- [Powell, 2000] J.C. Powell, N.B. Hallam, J.R. West, C.F. Forster and J. Simms *Factors which control bulk chlorine decay rates*. Water Research 34 (2000) 117-126.
- [Qin, 1997] W. Qin, Z.J. Zhang and S.N. Liu *Flow injection chemiluminescence sensor for the determination of free chlorine in tap water*. Analytical Letters 30 (1997) 11-19.
- [Ralfs, 1997] M. Ralfs and J. Heinze *Disposable optochemical sensor for the determination of chlorine concentrations in the ppb-range*. Sensors and Actuators B 44 (1997) 257-261.
- [Ramon, 2004] G. Ramon, M. Green, R. Semiat and C. Dosoretz *Low strength graywater characterization and treatment by direct membrane filtration*. Desalination 170 (2004) 241-250.

- [Rodier, 1981] J. Rodier *Análisis de las aguas*. Omega, Madrid, 1981.
- [Rodríguez, 1997] M.J. Rodríguez, J.R. West, J. Powell and J.B. Sérodes *Application of two approaches to model chlorine residuals in Severn Trent Water Ltd (STW) distribution systems*. *Water Science and Technology* 36 (1997) 317-324.
- [Rose, 1991] J.B. Rose, G. Sun, C.P. Gerba and N.A. Sinclair *Microbial quality and persistence of enteric pathogens in graywater from various household sources*. *Water Research* 25 (1991) 37-42.
- [Rosen, 2001] C. Rosen and J.A. Lennox *Multivariate and multiscale monitoring of wastewater treatment operation*. *Water Research* 35 (2001) 3402-3410.
- [Ruzicka, 1990] J. Ruzicka and G.D. Marshall *Sequential injection: a new concept for chemical sensors, process analysis and laboratory assays*. *Analytica Chimica Acta* 237 (1990) 329-343.
- [Ruzicka, 1998] J. Ruzicka and E.H. Hansen *Flow injection analysis – Where are we heading?* *Trends in Analytical Chemistry* 17 (1998) 69-73.
- [Saad, 2005] B. Saad, W.T. Wai, Md. S. Jab, W.S.W. Ngah, M.I. Saleh and J.M. Slater *Development of flow injection spectrophotometric methods for the determination of free available chlorine and total available chlorine: comparative study*. *Analytica Chimica Acta* 537 (2005) 197-206.
- [Sakai, 1998] A. Sakai, A. Hemmi, H. Hachiya, F. Kobayashi, S. Ito, Y. Asano, T. Imato, Y. Fushinuki and I. Taniguchi *Flow injection analysis for residual chlorine using Pb(II) ion-selective electrode detector*. *Talanta* 45 (1998) 575-581.
- [Santala, 1998] E. Santala, J. Uotila, G. Zaitsev, R. Alasiurua, R. Tikka and J. Tengwall *Microbial greywater treatment and recycling in an apartment building*. In *AWT98 – Advanced Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*. Milan, 14-16 September, 1998 (pp. 319-324).

- [Scácha, 1992] K. Scácha, P. Beran and S. Bruckenstein *Pneumatoamperometric determination of chlorine in water*. *Talanta* 39 (1992) 1025-1030.
- [Shams, 2000] A.M. Shams El Din, R.A. Arain and A.A. Hammoud *On the chlorination of seawater*. *Desalination* 129 (2000) 53-62.
- [Shang, 1999] C. Shang and E.R. Blatchley *Differentiation and quantification of inorganic chloramines in aqueous solution by MIMS*. *Environment Science and Technology* 34 (1999) 1721-1728.
- [Shang, 2000] C. Shang and E.R. Blatchley *Breakpoint chemistry and volatile by-product formation resulting from chlorination of model N-organic compounds*. *Environmental Science and Technology* 34 (2000) 1721-1728.
- [Shang, 2001] C. Shang and E.R. Blatchley *Chlorination of pure bacterial cultures in aqueous solution*. *Water Research* 35 (2001) 244-254.
- [Shin, 1998] H.S. Shin, S.M. Lee, S. In-Seok, K. Goo-Oung, L. Kyeong-Ho and J.S. Song *Pilot-scale SBR and MF operation for the removal of organic and nitrogen compounds from greywater*. *Water Science and Technology* 38 (1998) 79-88.
- [Shönborn, 1997] A. Shönborn; B. Züst and E. Underwood *Long term performance of the sand-plant-filter Schattweid (Switzerland)*. *Water Science and Technology* 35 (1997) 307-314.
- [Skoog, 2001] D.A. Skoog *Principios de Análisis Instrumental*. McGraw-Hill, Madrid, 2001.
- [Smith, 2001] A.J. Smith, J. Khaw, B. Lodge and G. Bavister *Desalination of poor quality brackish groundwater for non-potable use*. *Desalination* 139 (2001) 207-215.
- [Stone, 1996] R. Stone *Water efficiency program for Perth*. *Desalination* 106 (1996) 377-390.

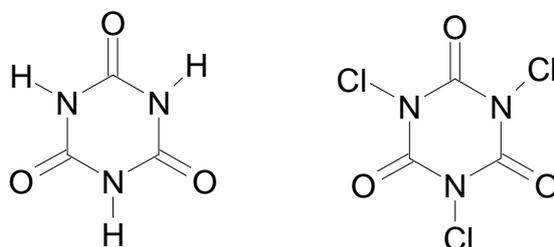
- [Suehiro] S. Suehiro, Y. Inazumi and A. Yamashita Patent No JP 2000214153.
- [Surendran, 1998] S. Surendran and A.D. Wheatley *Grey-water reclamation for non-potable re-use*. Journal of the Chartered Institution of Water and Environmental Management 12 (1998) 406-413.
- [Taras, 1950] M.J. Taras *Preliminary studies on the chlorine demand of specific chemical compounds*. Journal of American Water Works Association 42 (1950) 462-474.
- [Terrasa, 1987] M. Terrasa, J.A. Campomar y M. Vaquer *El lagunaje: una alternativa para pequeñas comunidades*. Emaya, Palma de Mallorca, 1987,
- [Thompson, 1999] J.E. Thompson and E.R. Blatchley *Toxicity effects of γ -irradiated wastewater effluents*. Water Research 33 (1999) 2053-2058.
- [Trujillo, 1998] S. Trujillo, A. Hanson, Zachritz and R. Chacey *Potential for greywater recycle and reuse in New Mexico*. New Mexico Journal of Science 38 (1998) 293-313.
- [Valcárcel, 1987] M. Valcárcel and M.D. Luque de Castro *Flow Injection Analysis: Principles and Applications*. Ellis Horwood, Chichester, 1987.
- [Van der Hoek, 1999] J.P. Van der Hoek, B.J. Dijkman, G.J. Terpstra, M.J. Uitzinger and M.R.B. van Dillen *Selection and evaluation of a new concept of water supply*. Water Science and Technology 39 (1999) 33-40.
- [Vega, 1998] M. Vega, R. Pardo, E. Barrado and L. Debán *Assessment of seasonal and polluting effects on the quality of river water by exploratory data analysis*. Water Research 32 (1998) 3581-3592.
- [Verma, 1992] K.K. Verma, A. Jain and A. Townshend *Determination of free and combined residual chlorine by flow injection spectrophotometry*. Analytica Chimica Acta 261 (1992) 233-240.

- [Vikesland, 2001] P.J. Vikesland, K. Ozekin and R.L. Valentine *Monochloramine decay in model and distribution system waters*. Water Research 35 (2001) 1766-1776.
- [White, 1999] G.C. White *Handbook of chlorination and alternative disinfectants*. John Wiley & Sons, New York, 1999.
- [Wistrom, 1996] A.O. Wistrom, T. Chou, D.P.Y. Chang and E.D. Schroeder *A method for measuring haloform formation during wastewater chlorination*. Water Research 30 (1996) 3146-3151.
- [Xin, 1995] Z. Xin and Z. Jinyu *Highly selective spectrophotometric determination of chlorine dioxide in water using Rhodamine B*. Analyst 120 (1995) 1199-1200.
- [Yu, 2003] R.F. Yu and W.P. Cheng *Determination of chlorine demand in water and wastewater chlorination by oxidation-reduction potential*. Water Science and Technology: Water Supply 3 (2003) 313-320.
- [Yu, 2004] R.F. Yu *Feed-forward dose control of wastewater chlorination using on-line pH and ORP titration*. Chemosphere 56 (2004) 973-980.
- [Zenki, 1988] M. Zenki, H. Komatsubara and K. Toei *Determination of residual chlorine in tap water by flow-injection spectrophotometry*. Analytica Chimica Acta 208 (1988) 317-320.
- [Zhang, 1996] M. Zhang, Q. Zhang and Z. Fang *Colour reaction of free chlorine with p-amino-N,N-diethylaniline in the presence of alcohol and its analytical application*. Talanta 43 (1996) 741-745.
- [Zhang, 2002] W. Zhang and F.A. DiGiano *Comparison of bacterial regrowth in distribution systems using free chlorine and chloramine: a statistical study of causative factors*. Water Research 36 (2002) 1469-1482.

GLOSARIO

En esta Tesis se ha abordado la puesta a punto de la determinación de cloro residual en aguas grises, conjuntamente con el estudio de aspectos teóricos acerca del comportamiento químico de este efluente, así como una alternativa de reutilización. En consecuencia, esta Tesis se caracteriza por un cierto carácter interdisciplinar. Por ello, se ha elaborado un breve y básico glosario que incluye términos correctamente utilizados en hidrotecnia, con el fin de facilitar la lectura de la Memoria a especialistas de otros campos de la Química.

Ácido tricloroisocianúrico: los cloroisocianuratos son cloraminas orgánicas que contienen 1, 2 ó 3 átomos de cloro unidos a los átomos de nitrógeno de un anillo simétrico de triazina. Son más estables que el hipoclorito, y tienen capacidad oxidante y desinfectante, aunque menor que aquél. Se han utilizado para la desinfección de aguas de piscina. En la figura se muestran las fórmulas de la triazina simétrica y del ácido tricloroisocianúrico [Safari, 2003].



Acuífero: formación geológica porosa en la que se acumula y por el que circula el agua subterránea [GIB, 2000].

Aerobia (laguna): aquella en que la depuración tiene lugar en presencia de oxígeno [Terrasa, 1987].

Aerobio (organismo): organismo que requiere oxígeno para su respiración [Terrasa, 1987].

Agua contaminada: agua que ha sufrido alguna alteración debido al aporte de sustancias y elementos extraños, que reduce su calidad y por tanto limita sus usos posteriores [GIB, 2000].

Agua de suministro: agua destinada al consumo humano, que pasa por la red de distribución [GIB, 2000].

Aguas grises: aguas residuales domésticas de origen no fecal. También se suele excluir el agua procedente de la cocina [Jeppesen, 1996; Christova-Boal, 1996; Neal, 1996; Nolde, 1999; Jefferson, 1999; Casanova, 2001; Eriksson, 2002; Ottoson, 2003; Al-Jayyousi, 2003; Lazarova, 2003].

Aguas negras: aguas residuales procedentes de servicios sanitarios, que contienen una contaminación básicamente de tipo microbiológico de origen fecal [GIB, 2000].

Agua potable: agua apta para el consumo humano y para la elaboración de alimentos porque tiene una calidad física, química y microbiológica suficiente. En España, esta calidad viene determinada por la Reglamentación Técnico-Sanitaria (Real Decreto 14 septiembre 1990, núm. 1138/1990 (BOE núm. 226, 20/09/90) y por el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero (BOE núm. 45, 21/02/03) [GIB, 2000].

Aguas residuales: aguas que han sido usadas y que contienen residuos diversos procedentes de núcleos de población, industrias o actividades agropecuarias [GIB, 2000].

Alga: organismo fotoautótrofo, que puede sintetizar compuestos orgánicos a partir de sustancias inorgánicas con ayuda de la energía luminosa o, en ausencia de ésta, por vía química. En condiciones favorables pueden alcanzar dimensiones macroscópicas [Terrasa, 1987].

Algicida: que destruye las algas [Terrasa, 1987].

Anaerobia (laguna): aquella en que la depuración tiene lugar en ausencia de oxígeno [Terrasa, 1987].

Anaerobio (organismo): organismo que puede prosperar en ausencia de oxígeno; la energía la adquiere de sustancias orgánicas en descomposición mediante procesos de fermentación. Se habla de anaerobios obligados cuando la presencia de la mínima cantidad de oxígeno les hace imposible la vida; en otro caso se les denomina facultativos [Terrasa, 1987].

Aséptico: libre de infección; ausencia de gérmenes infecciosos [Marín, 2003].

Bacteria: microorganismo unicelular procariota, provisto a veces de flagelos o cilios mediante los que se mueve en un medio líquido.

Pueden presentar forma esférica (*cocos*) o alargada (*bacilos*). También se clasifican como *micoplasmas* (no sintetizan pared celular y sólo tienen una membrana celular) o *Gram positivas* (sintetizan una pared celular de una capa) y *negativas* (sintetizan una pared celular con al menos dos capas estructuralmente distintas), según queden o no teñidas en un determinado proceso de tinción (tinción de Gram). Según las condiciones del medio en el que viven, pueden ser *aerobios* (necesitan O₂) o *anaerobios* (estrictos, si una pequeña cantidad de O₂ provoca su muerte; facultativos, si toleran bajas concentraciones de O₂).

Los coliformes se incluyen dentro del grupo de los bacilos Gram negativos, aerobios o anaerobios facultativos [Marín, 2003].

Biofilm: capa biológica fuertemente adherida a un sustrato sobre el que circula agua [Pérez, 1999].

Citoplasma: parte del protoplasma, que en la célula rodea al núcleo [Marín, 2003].

Coagulación: proceso de desestabilización de las partículas coloidales, por neutralización de su carga eléctrica residual, de modo que se reducen las fuerzas de separación entre ellas. El proceso se inicia al agregar una sustancia química coagulante, y dura fracciones de segundo [Hernández, 2001].

EDAR: Estación Depuradora de Aguas Residuales. Instalación destinada a la reducción de la carga contaminante de las aguas residuales, antes de ser vertidas a un medio receptor. Las normas aplicables al tratamiento de aguas residuales vienen dadas por el Real Decreto-Ley núm. 11/1995, de 28 de diciembre de 1995 (BOE núm. 312, 30/12/95) [GIB, 2000].

ETAP: Estación de Tratamiento de Aguas Potables. Instalación en la cual se trata el agua para hacerla potable [GIB, 2000].

Eucariota: organismo cuyo material genético se encuentra rodeado de una membrana formando un núcleo [Terrasa, 1987].

Eutrofización: enriquecimiento del agua que causa un crecimiento excesivo de planta acuática y una sofocación eventual y desoxigenación del cuerpo de agua, fruto de un excesivo aumento de materias nutritivas [Terrasa, 1987].

Fermentación: conversión de la materia orgánica en anhídrido carbónico, metano y compuestos semejantes de bajo peso molecular, por acción de las bacterias anaerobias

[Terrasa, 1987].

Floculación: agregación de partículas coaguladas para formar una partícula de tamaño y masa suficiente como para sedimentar [Hernández, 2001].

Germen: microorganismo que puede causar o propagar enfermedades [Marín, 2003].

Germicida: que destruye gérmenes, especialmente los dañinos [Marín, 2003].

Habitante equivalente: carga contaminante del agua residual generada por habitante y día. En términos de $\text{DBO}_{5/20}$, 1 habitante equivalente = $60 \text{ g O}_2 \text{ día}^{-1}$. En términos de sólidos en suspensión, 1 habitante equivalente = 90 g día^{-1} .

Hongo: organismo eucariota; los hay unicelulares y pluricelulares. Presentan gran variedad de formas; los más comunes en aguas residuales son las levaduras [Marín, 2003].

Metazoos: microorganismos pluricelulares, de formas complejas; se alimentan de materia orgánica, protozoos y bacterias [Marín, 2003].

Microorganismo: microbio, nombre genérico que designa los seres organizados sólo visibles al microscopio, como por ejemplo bacterias [Terrasa, 1987].

Población estacional: la capacidad de acogida de cada municipio o núcleo de población afectado, teniendo en cuenta las edificaciones de segunda residencia, las empresas de hostelería y los demás alojamientos turísticos destinados a proporcionar habitación o residencia en épocas, zonas o situaciones turísticas, de acuerdo con la siguiente tabla de equivalencias [GIB, 2000]:

1. Edificaciones de segunda residencia: Cuatro habitantes por residencia.
2. Hoteles y pensiones: Un habitante por plaza.
3. Campings: 2,5 habitantes por unidad de acampada, de acuerdo con la capacidad nominal del camping.
4. Otras instalaciones de albergue: Un habitante por plaza de alojamiento.

a) Población estacional ponderada de un municipio o núcleo de población: La que resulta de aplicar la proporción de estacionalidad 0,4 a la población estacional calculada según la definición de la letra b).

b) Población base de un municipio o núcleo de población: La que resulta de la suma de la población permanente y la población estacional ponderada.

Población residente: el número de habitantes residentes en cada municipio o núcleo de población según el padrón municipal de habitantes [GIB, 2000].

Procariota: organismo cuyo material genético se encuentra disperso por el citoplasma celular [Terrasa, 1987].

Protoplasma: sustancia constitutiva de las células, de consistencia más o menos líquida, estructura coloidal y composición química muy compleja [Marín, 2003].

Protozoos: microorganismos unicelulares eucariotas. Pueden hallarse fijados a un sustrato (*sésiles*), nadar libremente por el líquido que los rodea (*intersticiales*) o moverse por su superficie. Para el movimiento se sirven de cilios (*ciliados*), flagelos (*flagelados*) o deformaciones del citoplasma en forma de falsos pies (*pseudópodos*) [Marín, 2003].

Red de suministro: conjunto de conducciones que distribuyen la totalidad del agua y dan a cada parte el destino y uso conveniente [GIB, 2000].

Red de saneamiento: conjunto de instalaciones destinadas a la recogida, evacuación y tratamiento de las aguas residuales [GIB, 2000].

Regeneración de aguas residuales: proceso que engloba el tratamiento de aguas residuales con el objeto de hacerlas idóneas para un uso beneficioso, su conducción hasta el lugar de utilización y su aplicación práctica [GIB, 2000].

Reutilización de aguas residuales: utilización del agua que ha sido usada [GIB, 2000].

Salinidad: concentración total de sales en el agua. Se expresa como mg NaCl l⁻¹. Se suele obtener a partir de medidas de conductividad [Marín, 2003].

Tratamiento primario: tratamiento de las aguas residuales destinado a eliminar los sólidos gruesos, arenas y grasas que contienen [Marín, 2003].

Tratamiento secundario: tratamiento biológico de las aguas residuales destinado a reducir su carga orgánica contaminante [Marín, 2003].

Tratamiento terciario: tratamiento fisico-químico o biológico de las aguas residuales destinado a mejorar la calidad de los efluentes secundarios. Puede incluir la desinfección, control de las concentraciones de nitrógeno o fósforo, etc [Marín, 2003].

Virus: es el organismo de estructura más sencillo que se conoce. Es capaz de reproducirse en el seno de células vivas específicas, siendo sus componentes esenciales ácidos nucleicos y proteínas [Marín, 2003].