

# Sustancias Húmicas en Aguas Para Abastecimiento

Miller Camargo Valero\*- Luis Eduardo Cruz Torres\*\*

## RESUMEN

**Las sustancias húmicas hacen parte de los productos de degradación de la materia orgánica del suelo y se incorporan a las aguas superficiales por la acción de lavado que realizan las aguas de escorrentía. Estas sustancias han sido reconocidas como precursores en la formación de subproductos de la desinfección con cloro libre en plantas de tratamiento de agua potable. Los subproductos de desinfección, compuestos orgánicos halogenados, se han catalogado como sustancias potencialmente cancerígenas en humanos, y por tanto el interés en conocer más sobre las sustancias precursoras, mecanismos de formación de subproductos de desinfección, situación nacional y métodos para disminuir su formación.**

## INTRODUCCIÓN

La investigación sobre sustancias húmicas se ha incrementado en los últimos 20 años debido a que estas sustancias, componentes del llamado humus del suelo, poseen propiedades benéficas para aquellos suelos con bajo contenido de material orgánico; por eso, muchos investigadores estudian su origen, métodos de extracción y sus propiedades físicas y químicas para la producción de las llamadas enmiendas húmicas que sirven en la recuperación de estos suelos.

En lo referente al área ambiental y específicamente en el estudio de aguas para consumo, las sustancias húmicas son de gran importancia porque aportan color a las aguas naturales y son el componente mayoritario del carbono orgánico disuelto. Recientemente se ha determinado que estas sustancias, y en general la materia orgánica presente en las aguas naturales, son precursoras en la formación de subproductos generados en la desinfección con cloro; es por eso que al no ser removidas eficientemente en las operaciones y procesos previos a la desinfección con cloro libre dan origen a sustancias orgánicas halogenadas, como los trihalometanos, que son reconocidos como potencialmente cancerígenos en humanos.

La siguiente revisión de la bibliografía existente pretende acercarnos más al conocimiento del origen, formación, clasificación, propiedades, implicación sanitaria, técnicas de medición y algunas sugerencias para la remoción de sustancias húmicas presentes en fuentes de abastecimiento para agua potable.

## I. ORIGEN Y FORMACIÓN

El humus, término ampliamente usado como sinónimo de materia orgánica del suelo, hace parte de los constituyentes muertos del suelo y alcanza valores entre el 60% y 90% del carbono total. Convencionalmente se ha dividido en sustancias no húmicas y sustancias húmicas.

Las sustancias no húmicas pueden representar hasta el 30% del humus y están constituidas por compuestos orgánicos químicamente definidos como son: carbohidratos, grasas, ácidos orgánicos, pigmentos, proteínas y en general materia orgánica soluble en agua. Las sustancias húmicas (SH) representan el máximo constituyente de los componentes muertos del suelo y a su vez la fracción más representativa y más estable de carbono, y pueden llegar a constituir hasta un 90% del carbono total en suelos muy ricos en materia orgánica. Estas sustancias son generalmente polímeros condensados a partir de compuestos aromáticos y alifáticos producidos por la transformación de la lignina de las plantas, de los polifenoles de las células y de síntesis microbial (Bendeck, [3]).

Las características de la materia orgánica que da origen a las SH dependen de propiedades típicas de cada sitio como son las formaciones vegetales, clima, condiciones atmosféricas, régimen de lluvias, hidrología, etc. La transformación de esta materia orgánica a su vez está definida por variables del suelo como aireación del medio, pH, temperatura, evapotranspiración, saturación de bases, presencia de hierro activo y de carbonatos

\*Ingeniero Químico, Magíster en Ingeniería Ambiental, Profesor Asistente, Departamento de Ingeniería Civil. Universidad Nacional de Colombia

\*\*Químico, Magíster en Sanitaria, Profesor Asociado (R), Departamento de Ingeniería Civil. Universidad Nacional de Colombia

de calcio activos, aluminio, contenido de arcillas finas y composición de la materia orgánica (relación C/N) entre otras (IGAC [10]).

Por tanto, no es raro encontrar diferencias marcadas entre la composición elemental de las sustancias húmicas incluso dentro de un mismo tipo de suelo; sin embargo, las diferentes teorías sobre la formación de SH apuntan hacia la consolidación de dos importantes vías que son: la neoformación y la humificación por herencia.

#### A. HUMIFICACIÓN POR NEOFORMACIÓN.

Durante la descomposición de los residuos vegetales la materia orgánica se biodregrada transformándose en pequeñas moléculas con fracciones solubles en agua a un ritmo variable; así, los compuestos fermentados se solubilizan y algunos de estos alcanzan la mineralización rápidamente, como las proteínas y carbohidratos; mientras que los constituyentes de las membranas vegetales se descomponen lentamente; entre ellos, las celulosas y hemicelulosas se degradan más rápido que las ligninas. Esta primera etapa de descomposición da origen a precursores de cadenas alifáticas y de aquellos que aportan núcleos fenólicos al proceso final de polimerización.

Los precursores alifáticos, con estructuras en cadena como péptidos, polisacáridos y aminoazúcares, son el resultado de la corta vida de la biomasa microbiana cuyo alimento y soporte energético proviene de los azúcares y aminoácidos resultantes en la lisis de células y proteínas vegetales. Los precursores que contienen núcleos fenólicos provienen de la hidrólisis de taninos y compuestos fenólicos preexistentes en las células, de compuestos fenólicos resultantes de la degradación de la lignina y también de compuestos fenólicos de síntesis microbiana.

Los procesos de polimerización o policondensación afectan principalmente a los precursores fenólicos, que por acción de las polifenoloxidasas (enzima) se oxidan a semiquinonas, adquiriendo una forma condensada oscura que se asocian con cadenas alifáticas (péptidos y sacáridos) formando en primer lugar los ácidos fúlvicos en los que las cadenas alifáticas predominan sobre los núcleos aromáticos. En una fase posterior se forman los ácidos húmicos por aumento en la condensación y volumen de los núcleos aromáticos y disminución de las cadenas alifáticas.

Cuando en el suelo existe suficiente cantidad de hierro activo, el punto final de los procesos de policondensación es la formación de la humina de insolubilización, que posee núcleos aromáticos muy condensados pero pobres en cadenas alifáticas y en grupos funcionales como los carboxilo (-COOH), constituyéndose la formación de humina en un proceso de carácter fisicoquímico. Además, la mayor proporción de los

precursores alifáticos evoluciona por separado constituyendo las huminas microbianas no extraíbles [3]. Ver figura 1.

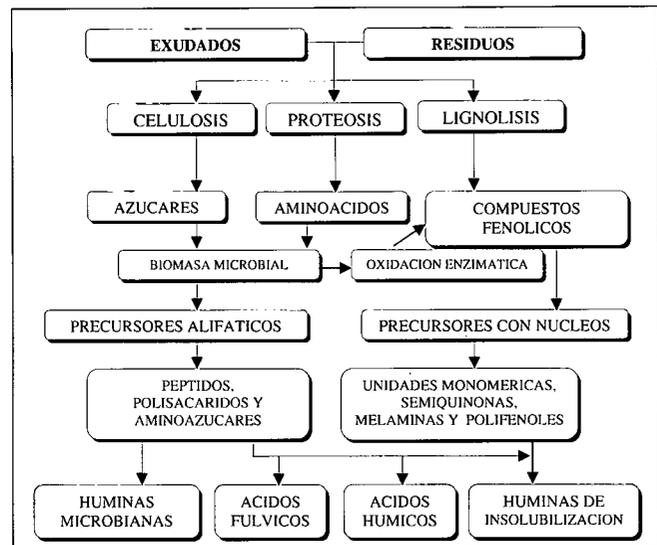


Figura 1. Humificación por neoformación

#### B. HUMIFICACIÓN POR HERENCIA

Este es un proceso más lento que el anterior y afecta principalmente a las membranas insolubles de los constituyentes vegetales como la lignina, que sin pasar por una fase soluble, se transforman dando lugar a una forma de humina denominada humina heredada muy parecida en su composición a la materia orgánica fresca del suelo, pero los enlaces con las arcillas son de poca estabilidad.

Este mecanismo se considera como una vía indirecta de humificación y consiste principalmente en la pérdida de grupos metoxilos de la lignina con la adquisición de algunos grupos carboxilos formando en últimas humina de insolubilización, sin pasar por las formas intermedias en la humificación por neoformación como son los ácidos húmicos y ácidos fúlvicos. La humina formada seguirá el camino de la mineralización dando origen a compuestos como dióxido de carbono, agua, y sales como nitratos, sulfatos, fosfatos y otros [3]. Ver figura 2.

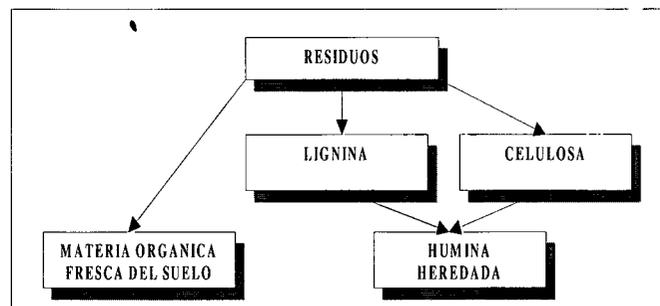


Figura 2. Humificación por herencia.

Los dos mecanismos de humificación presentados ocurren en realidad en un tiempo que puede llevar años, ya que son transformaciones que ocurren mediante intervenciones de tipo biológico, climático, mecánico, físico y químico propias de cada suelo.

## II. CLASIFICACIÓN, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

Debido a la complejidad y diferencias tan marcadas entre las SH de los suelos, no es fácil establecer una fórmula estructural única para éstas; además, como se anotó anteriormente, dentro de las mismas SH existen subgrupos que poseen características diferentes acordes con el estado de avance en la vía de policondensación; es por eso que las SH se han clasificado en Acidos Fúlvicos, Acidos Húmicos y Huminas [14].

Las fracciones que componen las SH se han establecido de acuerdo con el método de extracción, siendo los Acidos Húmicos y Fúlvicos extraídos conjuntamente mediante una solución de pirofosfato de sodio o soda diluida a pH 10; el medio ácido (HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a pH=1) precipita los ácidos húmicos mientras que los ácidos fúlvicos quedan siempre en solución cualquiera que sea el pH. Por otra parte las huminas representan la fracción no extraída por las soluciones alcalinas ya anotadas.

Estructuralmente se ha determinado que los ácidos fúlvicos difieren de los ácidos húmicos en que son menos condensados, son de tamaños moleculares menores, más ricos en grupos funcionales oxigenados y poseen cadenas alifáticas con dobles enlaces conjugados que los hacen más reactivos [3]. De otra parte se consideran más jóvenes que los ácidos húmicos los cuales presentan a su vez más carbono e hidrógeno, pero menos oxígeno y por supuesto menor movilidad como consecuencia de su mayor tamaño molecular. Un resumen de sus propiedades se presenta a continuación, según IGAC [10] y Ziechman (1988) citado en *Kaemmerer et al.*[12].

### A. ÁCIDOS FÚLVICOS

- Color predominante: amarillo- amarillo pardusco
- Composición elemental:  
C (43,6%), H (4,9%), N (1,7%), O (49,8%)
- Pesos moleculares variables: entre 500-2.000 g/mol
- Acidez total: entre 640-1.420 meq/100 g
- Predominio de compuestos alifáticos sobre núcleos aromáticos
- Mayor movilidad y agresividad, abundan ácidos orgánicos y compuestos fenólicos
- Composición dominada por compuestos tánicos, urónidos y aminoácidos
- Gran capacidad de intercambio catiónico: 700 meq/100 g AF
- Soluble en agua, alcohol, álcali y ácidos minerales

### B. ÁCIDOS HÚMICOS

- Composición elemental:  
C (51,7%), H (5,1%), N (2,9%), O (40,3%)
- Pesos moleculares variables: entre 50.000-100.000 g/mol
- Acidez total: entre 560-890 meq/100 g
- Predominio de núcleos aromáticos que derivan de fenoles, quinonas, ácidos benzocarboxílicos, ácidos benzoicos y ácidos furánicos. Los espectros IR confirman la presencia de estos ciclos poniendo en evidencia grupos atómicos como C=O, C=C y C=N
- Capacidad de intercambio catiónico:  
entre 350-500 meq/100 g AH
- La proporción entre grupos hidrófobos (ciclos aromáticos) y grupos hidrófilos (cadenas alifáticas o radicales laterales) caracterizan su comportamiento en cuanto a solubilidad

### C. HUMINAS

- Es la fracción más estable
- No extraible con disolventes clásicos
- Peso molecular alto (mayor de 100.000 g/mol)
- Composición química:  
C (55,9%), H (5,9%), N (0,9%), O (37,3%)

## III. IMPLICACIÓN SANITARIA

Las lluvias arrastran material del suelo incorporando así SH a las fuentes de agua naturales bien sea en forma soluble o particulada, en una cantidad tal que los convierte en componentes mayoritarios de la materia orgánica natural. Del carbono orgánico natural (CON) en aguas, solo un 10% como máximo corresponde al carbono orgánico particulado, que puede incluir bacterias, algas, zooplancton y humina entre otros [7].

Para el carbono orgánico disuelto (COD) se ha establecido que en promedio cerca del 45% de este corresponde a ácidos húmicos y fúlvicos; aunque en aguas con alto contenido de color esta cantidad puede alcanzar el 90% del COD. Según estudios realizados en aguas del estanque Forge por Reckhow *et al* [20], los ácidos fúlvicos alcanzaron el 38% del COD y los húmicos el 7% del COD, tal y como se esperaría de acuerdo con sus propiedades fisicoquímicas anteriormente descritas.

Las SH son las causantes de impartir color a las aguas naturales ya que solo 4 mg/L de ácidos húmicos genera 100 UPC de color [6] desmejorando únicamente la calidad estética del agua, pues no se ha encontrado que estas sustancias causen directamente un efecto nocivo sobre la salud. No obstante, según Lee *et al.* [16]; las SH pueden intervenir como potenciadores de toxicidad al interactuar con otros compuestos orgánicos como anilinas y fenoles clorados o metilados; pero

también pueden actuar como inhibidores de efectos tóxicos sobre sustancias como hidrocarburos aromáticos policíclicos y pesticidas clorados.

El grave riesgo de encontrar SH radica en que si no se reduce su concentración eficientemente en etapas de tratamiento previas a la desinfección con cloro libre, se promueve la generación de compuestos orgánicos halogenados, los cuales se han clasificado en:

- Compuestos orgánicos halogenados volátiles: la mayor cantidad de este grupo corresponde a los Trihalometanos (THM), que representan entre el 5 y 20 % del total de compuestos halogenados generados en la desinfección con cloro.
- Compuestos orgánicos halogenados no volátiles: este grupo representa entre el 17 y 25 % del total, la mayor cantidad de este grupo corresponde a ácidos haloacéticos (HAA) (Sánchez [22]). También comprende haloacetnitrilos y haloacetonas

La presencia de sustancias orgánicas halogenadas en aguas para consumo atenta contra la salud de la población servida, pues existe un riesgo potencial al consumirlas en la medida que existen evidencias epidemiológicas, las cuales indican que la incidencia de ciertos cánceres puede ser asociada con el consumo de aguas cloradas. (Flaten y Bolviken [9] ; Zieler *et al.*[21]; Carpenter y Beresfor [4]).

#### A. TRIHALOMETANOS

Los THM son compuestos químicos orgánicos que contienen un átomo de carbono, un átomo de hidrógeno y tres átomos de halógenos (elementos del grupo VIIA de la tabla periódica); su fórmula general es  $CHX_3$ . Los halógenos más comunes son cloro, bromo y yodo.

Entre los THM encontrados en efluentes de plantas de tratamiento donde la desinfección se realiza con cloro libre, el de mayor incidencia es el cloroformo (Rook [21]), aunque se catalogan como trihalometanos totales (TTHM) al grupo de sustancias conformado por:

·Cloroformo	$CHCl_3$
·Diclorobromometano	$CHCl_2Br$
·Dibromoclorometano	$CHBr_2Cl$
·Bromoformo	$CHBr_3$

Los TTHM están dentro de la clasificación de sustancias reconocidas como agentes cancerígenos, mutagénicos y posiblemente teratogénicos (Simmon y Tardif [25]); es así como la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (U.S. EPA) ha restringido la concentración de TTHM a un máximo de  $80\mu\text{g/L}$  en aguas para consumo. En Colombia, el Ministerio de

Salud estableció, según decreto 475 de 1998, como valor admisible en aguas para consumo  $100\mu\text{g/L}$  de TTHM.

La formación de THM es dependiente de la concentración de cloro libre, contenido de materia orgánica soluble aportado principalmente por SH, relación cloro libre/COT, pH, tiempo de contacto, temperatura, y concentración de bromuro presente en el agua cruda (*op. cit.* Sánchez, [22]; Adin *et al.* [1]).

#### B. CONCENTRACIÓN DE CLORO LIBRE

Se refiere a la cantidad de cloro residual libre que se encuentra en contacto con los precursores de subproductos halogenados como son las SH. En la figura 1 se observa el comportamiento en la formación de THM como producto del contacto de ácidos húmicos y ácidos fúlvicos con diferentes concentraciones de cloro libre. Como regla general, para concentraciones de SH fijas la producción de THM aumenta con el incremento en las dosis de cloro libre; sin embargo, también es evidente que para dosis bajas de cloro libre se presenta un retardo en la formación de THM, muy probablemente como consecuencia del consumo de cloro en la formación de productos halogenados intermedios que posteriormente evolucionaran a THM al darse un mayor tiempo de contacto.

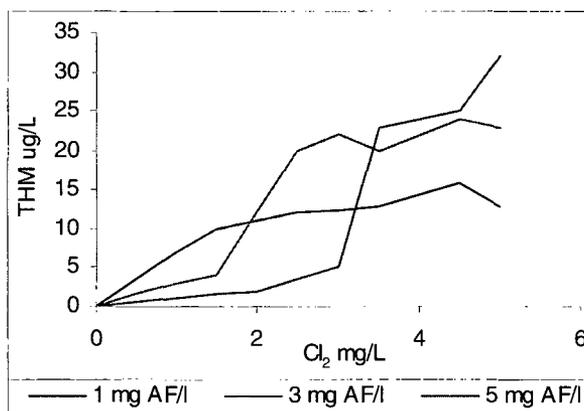
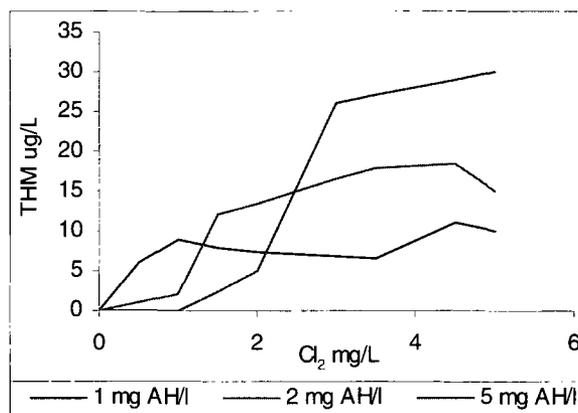


Figura 1. Efecto de la dosis de cloro en la formación de THM Adin *et al.*, 1991. T = 20°C, pH = 8.0, t = 24 h, [Br<sup>-</sup>] = 8mg/L, AF= ácido fúlvico, AH=ácido húmico.

### C. CONTENIDO DE MATERIA ORGÁNICA

Representa a los precursores de THM, compuestos principalmente por SH. La producción de THM aumenta al existir mayor cantidad de SH presentes, hasta un punto máximo a partir del cual la producción de THM se ve disminuida al estar la concentración de SH en exceso (*op. cit.* Adin *et al.* [1]). Ver figura 2.

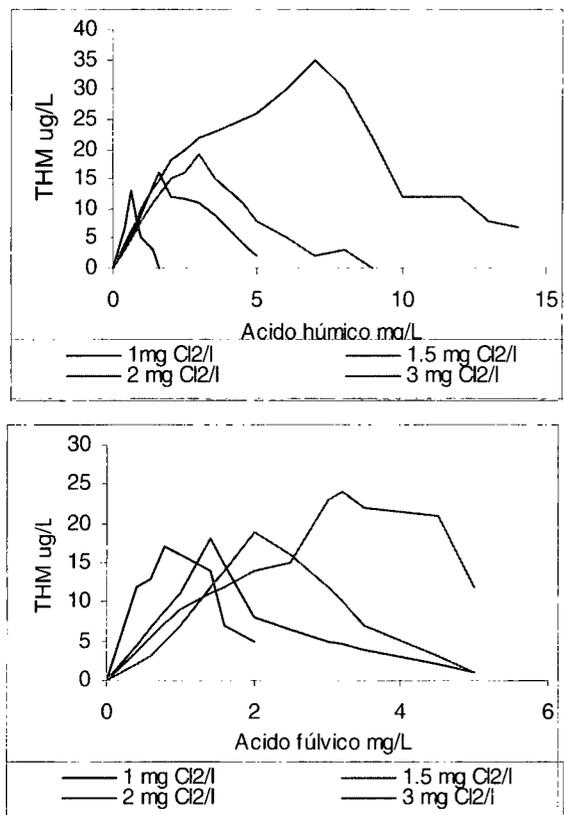


Figura 2. Efecto de la cantidad de SH en la formación de THM  
*Op. cit.* Adin *et al.*, 1991. T = 20°C, pH = 8.0, t = 24 h,  
[Br<sup>-</sup>] = 8mg/L.

### D. RELACIÓN CLORO LIBRE Y COT

De acuerdo con la figura 2, se observa la existencia de una relación óptima entre la concentración de cloro libre y la cantidad de precursor orgánico presente para la generación máxima de THM. Esta relación es de aproximadamente 1 mg Cl<sub>2</sub>/ mg COT de sustancias húmicas.

### E. POTENCIAL DE HIDRÓGENO (pH):

El pH afecta significativamente la formación de THM; aumenta la producción a valores de pH alcalinos tal y como lo sugieren Jenkins *et al.* [11], y a pH ácido se promueve el efecto contrario. Además al aumentar el pH, la disociación del ácido hipocloroso se desplaza hacia la formación de ion hipoclorito

que es mucho más reactivo en la producción de THM que el propio ácido hipocloroso. Ver figura 3.

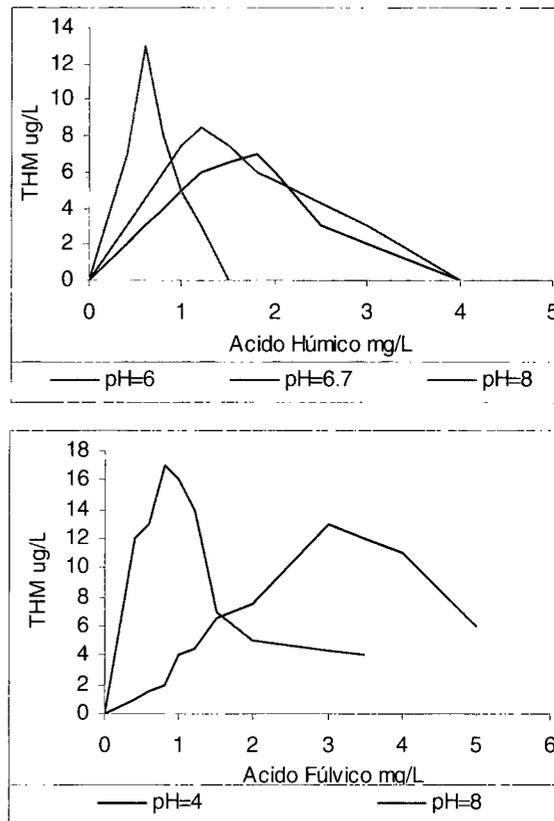


Figura 3. Efecto del pH en la formación de THM  
*Op. cit.* Adin *et al.*, 1991. T = 20°C, t = 24 h, [Br<sup>-</sup>] = 8mg/L.

### F. TIEMPO DE CONTACTO

Como en toda cinética de reacción el tiempo juega un papel importante en la medida en que al darse mayor contacto entre reactivos la extensión de la reacción es mayor. Por tanto, al aumentar el tiempo de contacto se aumenta el paso de precursores y compuestos intermedios, a THM.

### G. TEMPERATURA

En estudios del efecto de la temperatura sobre la formación de THM, varios autores reportados por Adin [1]; encontraron una dependencia entre la constante cinética de velocidad y la temperatura, acorde con la ecuación de Arrhenius. La energía de activación para esta reacción toma valores entre 10 y 20 KJ/mol, es decir que una expresión para la variación de la constante cinética de formación de THM en función de la temperatura, sería de la forma:

$$K_{T_2} = K_{T_1} * \exp \left[ \frac{Ea}{R} * \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 * T_1} \right) \right] \quad (1)$$

Donde:

$K_{12}$  = Constante cinética a la temperatura  $T_2$

$K_{11}$  = Constante cinética a la temperatura  $T_1$

$E_a$  = Energía de activación 10 a 20 KJ/mol

$T_1$  = Temperatura del estado 1 en Kelvin

$T_2$  = Temperatura del estado 2 en Kelvin

$R$  = Constante universal de los gases 8,314 J/mol K

## H. CONCENTRACIÓN DE IÓN BROMURO

El ion bromuro aparece en las aguas como consecuencia de la disolución de algunas formas geológicas o por la intrusión de agua de mar en el continente; es por eso que se encuentran concentraciones de ion bromuro de entre 0,01 y 0,06 mg/l en aguas subterráneas y de 0,002 a 3,0 mg/l en aguas superficiales (Siddiqui *et al.* [24]).



La presencia de ion bromuro en la etapa de desinfección con cloro libre promueve la formación de ácido hipobromoso, el cual entra a reaccionar con los precursores de sustancias orgánicas halogenadas para formar entre otros THM bromados. Cuando se encuentran concentraciones iguales de HOCl y HOBr, reaccionan junto con los precursores y predomina la formación de THM bromados, ya que la producción de cloroformo se ve suprimida (Pourmoghaddas *et al.* [19]). Ver figura 4.

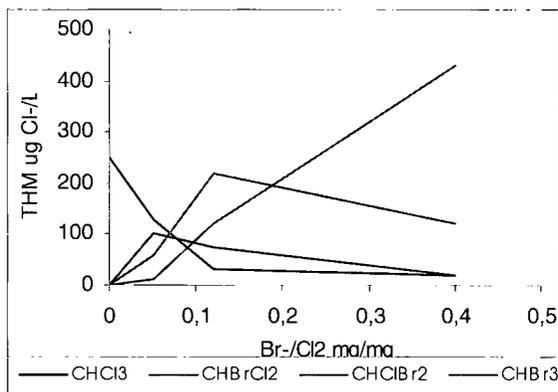


Figura 4. Efecto de la concentración de bromuro en la formación de THM  
*Op. cit.* Pourmoghaddas *et al.*, 1993.

$T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 168$  h, dosis de cloro 11,5 mg/l, AH=2,83mg/L expresado como COT no volátil.

## I. ACIDOS HALOACÉTICOS

Se denominan ácidos haloacéticos (HAA) a las diferentes combinaciones halogenadas del ácido acético, de las cuales, cinco son reconocidas como las más importantes. Estas combinaciones llamadas HAA, se conforman por:

Acido monocloroacético	MCAA	HCICCOOH
Acido dicloroacético	DCAA	HCl <sub>2</sub> CCOOH
Acido tricloroacético	TCAA	Cl <sub>3</sub> CCOOH
Acido monobromoacético	MBAA	H <sub>2</sub> BrCCOOH
Acido dibromoacético	DBAA	HBr <sub>2</sub> CCOOH

Para este grupo de HAA, la U.S.EPA estableció en 1995, como límite máximo de concentración 60µg/L, debido a que forman un grupo importante entre las sustancias orgánicas halogenadas que son producidas en la desinfección con cloro. Los factores que afectan la formación de THM, en términos generales, tienen el mismo efecto sobre la formación de HAA con excepción del pH, pues la formación de éstos se ve favorecida a pH ácido.

## IV. SUBPRODUCTOS DE DESINFECCIÓN EN AGUAS PARA CONSUMO

En un estudio contratado por el Ministerio de Salud y realizado por el Laboratorio Químico de Monitoreo Ambiental [15] se detectó la presencia de cloroformo, diclorobromometano y dibromoclorometano en aguas para consumo humano de diecisiete municipios colombianos. En el cuadro 1 se presentan las cantidades encontradas para muestras tomadas después de la etapa de cloración o a nivel domiciliario; en algunos casos la cantidad de TTHM supera ampliamente el valor recomendado por U.S. EPA.

Todas las aguas analizadas provienen de plantas de potabilización en las cuales se emplean procesos convencionales de tratamiento y utilizan alumbre como coagulante. Los resultados de este estudio plantean la necesidad de reducir el contenido de materia orgánica en el agua que llega a la etapa de cloración.

Como se anotó anteriormente, los ácidos húmicos y fúlvicos son los componentes mayoritarios de la materia orgánica de aguas naturales y además son precursores de THM; por tanto, si se promueven mecanismos que busquen la reducción de estas sustancias húmicas, será garantizada una mínima formación de THM en la etapa de desinfección con cloro; disminuyendo así el riesgo potencial sobre la salud de la población servida.

En este estudio se analizaron adicionalmente muestras de agua en varios puntos de las plantas de tratamiento como en la bocatoma y en las etapas de coagulación, sedimentación, filtración y cloración, encontrando un incremento de la concentración de THM después de la cloración. Un claro ejemplo se encontró en el acueducto nuevo de la ciudad de Neiva. (ver cuadro 2).

Cuadro 1. Concentración de THM en aguas tratadas por Plantas de Tratamiento de algunos municipios colombianos

MUNICIPIO	NIVELES DE THM EN µg/l				
	CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>2</sub> Br	CHClBr <sub>2</sub>	CHBr <sub>3</sub>	TTHM
NEIVA					
Acueducto Nuevo	134,5	0,235	0,100	N.D.	134,8
Acueducto Viejo	19,0	0,015	0,700	N.D.	19,7
FLORENCIA					
Acueducto El Diviso	76,6	0,200	0,240	N.D.	77,0
Acueducto Caldas	46,5	0,400	0,300	N.D.	47,2
VILLAVICENCIO					
Acueducto La Esmeralda	74,5	0,045	0,090	N.D.	74,6
A. Caño Buque - Maizaro	11,5	0,060	0,026	N.D.	11,6
SANTAMARTA					
Acueducto Mamatoco	46,5	0,360	0,140	N.D.	47,0
Acueducto El Trébol	28,0	0,030	0,070	N.D.	28,1
CHINCHINA					
Acueducto Los Cerros	44,5	0,065	0,285	N.D.	44,8
Acueducto Campo Alegre	38,5	0,035	0,115	N.D.	38,7
SAN JOSE DEL GUAVIARE	30,3	0,250	0,080	N.D.	30,6
VALLEDUPAR	29,0	0,070	0,180	N.D.	29,3
ESPINAL	20,6	0,932	0,926	N.D.	22,5
SINCELEJO	0,045	0,015	0,010	N.D.	0,1
GIRARDOT	227,1	0,599	0,079	N.D.	227,8
APARTADO	169,5	0,150	0,395	N.D.	170,0
MITU	116,5	0,246	0,126	N.D.	116,9
TURBO	79,0	21,00	1,400	N.D.	101,4
MONTERIA	66,0	0,045	0,010	N.D.	66,1
IBAGUE	57,3	0,010	0,320	N.D.	57,6
RIONEGRO	42,6	0,619	0,432	N.D.	43,6
CIUDAD DE ARAUCA	43,3	0,146	0,126	N.D.	43,6

ND: No detectable  
TTHM: Total Trihalometanos  
Fuente: Ministerio de Salud

Cuadro 2. Concentración de THM para varios puntos de la Planta de Tratamiento del Acueducto Nuevo de la Ciudad de Neiva

ACUEDUCTO NUEVO SITIO DE MUESTRA	NIVELES DE THM EN µg/L				
	CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>2</sub> Br	CHClBr <sub>2</sub>	CHBr <sub>3</sub>	TTHM
Bocatoma Río Las Ceibas	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Muestra Agua Cruda Entrada Acueducto	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Muestra Agua Tratada	134,5	0,235	0,100	N.D.	134,8

N.D.: No detectable  
TTHM: Total trihalometanos  
Fuente: Ministerio de Salud

## V. TÉCNICAS DE MEDICIÓN

Las técnicas de medición y análisis de SH en aguas requieren la aplicación de marchas engorrosas que involucran la concentración de grandes volúmenes de muestra o la aplicación de extracción con solventes; es por eso que se sugieren métodos alternos para su determinación, ya que estas marchas no están al alcance de todas las plantas de tratamiento de agua para consumo.

La medición de carbono orgánico total (COT) se presenta como uno de las alternativas, aprovechando que el componente mayoritario del carbono orgánico disuelto COD en aguas naturales corresponde a SH; por tanto una reducción en el COT corresponde indirectamente con una reducción de SH y de precursores orgánicos en general. A pesar de que el análisis de COT es bastante sencillo, la disponibilidad de esta clase de equipos para muchas plantas de tratamiento del país resulta una limitante debido a su alto costo.

Otro parámetro que se sugiere como sustituto en la determinación de COT y de precursores de THM es la absorbancia al ultravioleta a 254 nm (AUV<sub>254</sub>) por las excelentes correlaciones con el COT en estudios realizados por diferentes autores entre ellos Dobbs *et al.* [5], 1972 y Edzwald [8] *et al.*,

La absorbancia al ultravioleta es una buena técnica para medir la presencia de materia orgánica en aguas naturales debido a que muchas sustancias orgánicas insaturadas y aromáticas (como las SH) poseen bandas características de absorción en la región del ultravioleta. Sin embargo, pueden existir sustancias orgánicas que aporten al COD pero que no absorban al ultravioleta como los azúcares, ácidos alifáticos simples, alcoholes y algunos aminoácidos como la glicina; estos compuestos en la práctica no serían una limitante para el empleo de la absorbancia al ultravioleta como parámetro sustituto del COT ya que estos compuestos son consumidos rápidamente por microorganismos.

Otro tipo de inconveniente está relacionado con sustancias inorgánicas que absorban en el ultravioleta como, los nitratos y bromuros; pero este tipo de interferencias se han eliminado con la utilización de una longitud de onda que representa en mayor medida el COD contenido en una muestra de agua, y que corresponde a 254 nm (op. cit. Dobbs, [5]). Según Najm *et al.* [18], la AUV<sub>254</sub> es mejor parámetro que el COT para indicar la potencialidad de formación de THM y HAA<sub>5</sub>, como lo indican las correlaciones encontradas, para las siguientes condiciones del ensayo: agua tratada con 50 ppm de alumbre, pH = 8,0, dosis de cloro = COT, tiempo de contacto de 16 horas a 20°C en la oscuridad.

$$\text{THM } (\mu\text{mol/l}) = -0,0166 + 8,58 * \text{AUV}_{254} \quad (3)$$

$$r^2 = 0,940$$

$$\text{HAA}_5 (\mu\text{mol/l}) = -0,14 + 8,026 * \text{AUV}_{254} \quad (4)$$

$$r^2 = 0,801$$

## VI. DISMINUCIÓN DE SUBPRODUCTOS EN LA CLORACIÓN

Para reducir la formación de subproductos orgánicos halogenados (SOH) en la desinfección con cloro libre, puede pensarse en mejorar las operaciones y procesos antes, durante y después de la desinfección.

### A. MEDIDAS EMPLEADAS DESPUÉS DE LA DESINFECCIÓN

El empleo de medidas después de la desinfección está orientado a remover los SOH formados en la desinfección, y para ello se sugiere el empleo de columnas o filtros empacados con carbón activado granular (CAG) o la aplicación de carbón activado en polvo (CAP). Por medio de mecanismos de

adsorción, las sustancias orgánicas contenidas en el agua son retenidas en la superficie activa del CAG, pero también se remueve parte del cloro residual lo que implica contar con unidades de poscloración.

El tiempo útil del CAG depende de la capacidad adsorptiva del mismo y de la carga de contaminante presente en el agua; al saturarse el CAG la eficiencia de remoción se ve disminuida, lo cual implica regenerar o renovar el lecho. La práctica de filtración con CAG después de la desinfección de aguas potables, no está generalizada en nuestro medio por los altos costos involucrados, pero éstos pueden ser reducidos si al filtro llega una mínima cantidad de contaminantes, caso en el cual se emplearía esta etapa como pulimiento de la calidad del agua o como medida extra de seguridad y no como sistema de tratamiento.

#### **B. MEDIDAS EMPLEADAS DURANTE LA DESINFECCIÓN**

Para reducir la formación de SOH en la etapa de desinfección es factible la modificación de técnicas en la aplicación del cloro, tales como dosificar hasta el punto de quiebre o desinfección con cloro combinado, ya que el cloro libre reacciona con los precursores en la formación de los subproductos ya mencionados. Otra alternativa es cambiar de desinfectante y para ello existen muchos estudios y procesos ya implementados que realizan desinfección con ozono, luz ultravioleta, dióxido de cloro o cloruro de bromo.

El cambio de desinfectante no garantiza la ausencia de SOH formados durante la desinfección, pues la existencia de bromuro en aguas naturales provoca, junto con los nuevos desinfectantes propuestos, la formación de compuestos orgánicos bromados en casos donde es evidente la presencia de precursores.

No obstante todos los inconvenientes y la supuesta objetabilidad del cloro como desinfectante, no existen evidencias contundentes que ubiquen la desinfección con cloro como una práctica nociva para la salud de los consumidores. Por el contrario, la desinfección con cloro ha evitado la propagación de enfermedades de transmisión por vía hídrica y sería imposible cuantificar el número de vidas humanas que esta práctica ha salvado.

#### **C. MEDIDAS EMPLEADAS ANTES DE LA DESINFECCIÓN**

El uso intensivo de cloro como desinfectante y los costos de remoción de SOH con CAG ponen en duda la implementación de estas medidas en nuestro medio. Sin embargo, la formación de subproductos de la desinfección con cloro puede reducirse en la medida que se garantice una mínima presencia de precursores como SH y en general de materia orgánica a la hora de clorar.

Entre las técnicas propuestas para la remoción de precursores se cuenta con:

- Adsorción sobre carbón activado
- Remoción por membrana: osmosis inversa, microfiltración, nanofiltración o ultrafiltración
- Oxidación química y coagulación
- Coagulación

Discusiones amplias sobre el fundamento de estos métodos se encuentran desarrolladas por varios autores, entre ellos Martínez [17], quien trabajó la oxidación química con permanganato de potasio y coagulación con sulfato de aluminio. Los autores estiman conveniente realizar un breve comentario sobre la temática de la coagulación con alumbre por ser este el proceso más empleado en plantas de potabilización en Colombia.

#### **D. COAGULACIÓN DE SUSTANCIAS HÚMICAS**

La coagulación, entendida como el proceso que incluye la adición de químicos, la mezcla rápida y la floculación, puede remover la materia orgánica natural por tres mecanismos:

- Desestabilización coloidal, por compresión eléctrica de la doble capa o neutralización de carga.
- Precipitación.
- Coprecipitación, llevada a cabo primordialmente por oclusión o adsorción superficial.

La materia orgánica particulada puede ser removida únicamente por desestabilización coloidal y la realmente disuelta solamente por precipitación y coprecipitación. Los coagulantes son más efectivos para remover materia hidrofóbica y compuestos de masa molecular alta.

Las sustancias empleadas para la coagulación poseen características tales que pueden desestabilizar los coloides en suspensión o adsorber materia orgánica en solución. Se pueden clasificar en dos grandes grupos:

- Metálicos: alumbre, cloruro férrico, etc.
- Polielectrolitos: básicamente polímeros con gran capacidad de intercambio.

La coagulación con alumbre, que convencionalmente se conoce como un proceso para remover coloides suspendidos, se ha visto que también es efectiva para remover sustancias húmicas y materia orgánica disuelta. La coagulación de la fracción de ácidos húmicos da como resultado la remoción del

86% del COT, en tanto que con la coagulación de los ácidos fúlvicos reduce solo el 22% del COT. La cloración de ácidos fúlvicos produce menos de la mitad del cloroformo que produce la cloración de ácidos húmicos, lo cual permite concluir que la coagulación es una forma efectiva para reducir trihalometanos (Babcock y Singer [2]).

El coagulante más usado en plantas de tratamiento es el sulfato de aluminio ( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ ), el cual es a su vez el más empleado en estudios de remoción de materia orgánica (Semmens y Field [23]; Edzwald *et al* [8]; Weber y Jodellah [26], Edzwald, [7] entre otros), encontrando que las reacciones químicas involucradas en la remoción de materia orgánica comprenden:

- Reacciones de complexación entre el aluminio y la materia orgánica natural (MON), particularmente reacciones con los ácidos húmicos y fúlvicos, que actúan como fuertes ligandos orgánicos para el aluminio.
- Reacciones de hidrólisis del aluminio donde el ligando inorgánico (OH<sup>-</sup>) compite con los ligandos orgánicos.
- Precipitación directa de partículas Al - MON (o Al - Humatos) seguido de complexación y de neutralización de cargas.
- Adsorción de MON, formando especies complejas de la forma Al - MON o partículas amorfas de  $Al(OH)_3$ , las cuales precipitan arrastrando MON.

Los pHs óptimos para la remoción de turbiedad y COT no necesariamente son los mismos, aunque una buena remoción de turbiedad siempre coincide con una buena remoción de sustancias orgánicas. Por otro lado, se puede establecer una relación estequiométrica entre la concentración de sustancias húmicas y la dosis de coagulante debido a la existencia de una relación lineal a pH = 7,2 entre la concentración de material húmico y la dosis requerida de alumbre para remover los ácidos fúlvicos por coagulación y filtración. Estas dosis de alumbre exceden en varios ordenes de magnitud la solubilidad del hidróxido de aluminio  $Al(OH)_3$ , a pH=7,2 en ausencia de ácidos húmicos.

Kin *et al.* [13]; estudiaron el comportamiento de las sustancias húmicas y su remoción en la planta de tratamiento de Chattahoochee (Georgía), encontrando que la coagulación con alumbre era efectiva en la remoción de la fracción de alta masa molecular de las sustancias húmicas, originando una sustancial reducción de color y la formación potencial de trihalometanos. Igualmente, determinaron que las condiciones óptimas para la remoción de turbiedad y sustancias húmicas están controladas por la presencia de sustancias húmicas y no por la turbiedad.

## CONCLUSIONES

Profundizar sobre el conocimiento de las sustancias húmicas ayuda a establecer las medidas adecuadas para disminuir el riesgo potencial que existe sobre poblaciones que consumen aguas cloradas, medidas que involucren la tecnología actual en concordancia con la aplicabilidad de ésta en nuestro medio.

La coagulación con alumbre garantiza una buena remoción de material orgánico; sin embargo, la selección de la dosis de coagulante, condiciones de coagulación, floculación y sedimentación, en la operación diaria de las plantas de tratamiento no están basadas en la remoción del contenido de materia orgánica disuelta, sino en la búsqueda de mínima turbiedad y color en el agua tratada, permitiendo que parte de los precursores de sustancias orgánicas halogenadas pase a las siguientes etapas de tratamiento.

Por tanto, es conveniente plantear como alternativa, una metodología para encontrar las condiciones de operación en planta basando la toma de decisión en los resultados del ensayo de jarras, buscando la máxima remoción de precursores con la ayuda de la  $AUV_{254}$  como parámetro de monitoreo y control en plantas de potabilización que utilicen desinfección con cloro libre.

## BIBLIOGRAFÍA

1. ADIN, A., KATZENDLER, J., ALKASLASSY, D. y RAV-ACHA, Ch. "Trihalomethane formation in chlorinated drinking water: a kinetic model". *Water Research*. Vol 25, No. 7, 1991, p 797-805.
2. BABCOCK, D. C. y SINGER, P. C. "Coagulation process for removal of humic substances from drinking water". *Journal American Water Works Association*. Vol 71, No 3, 1979, p 148.
3. BENDECK, L.M.. "Origen, formación y composición del humus". *Memorias Seminario-Taller: Origen, formación y composición del humus, COLJAP. Manizales, Colombia*, 1996.
4. CARPENTER, L. M. y BERESFOR, S. A. "Cancer mortality and type of water source: findings from a study in the U.K." *International Journal Epidemiology*. Vol 15, 1986, p 312-320.
5. DOOBS, R. A., WISE, R. H. y DEAN, R. B. "The use of ultraviolet absorbance for monitoring the total organic carbon content of water and wastewater". *Water Research*. Vol 6, No 10, 1972, p 1173 - 1180.
6. EDWARDS *et al.* "Removing Color Caused By Humic Acids". *Journal American Water Works Association*. Vol 77, No 3, 1985, p 50.
7. EDZWALD, J.K.. "Coagulation in Drinking Water Treatment: Particles, Organics and Coagulants". *Water Science Technology*. Vol 27, No 11, 1993, p 21 - 35.
8. EDZWALD, J.K., BECKER, W.C. y WATTIER, K. L. "Surrogate Parameters for Monitoring Organic Matter and THM Precursors". *Journal American Water Works Association*. Vol 77, No 4, 1985, p 122 - 132.
9. FLATEN, T. P. y BOLVIKEN, B. "Geographical associations between drinking - water chemistry and the mortality and morbidity of cancer and some other diseases in Norway". *Science Total Environmental*. No 102, 1991, p 75-100.

10. INSTITUTO GEOGRAFICO AGUSTIN CODAZZI (IGAC). **Suelos de Colombia. Origen, Evolución, Clasificación, Distribución y Uso. IGAC**, Santafé de Bogotá, D.C. 1995, Cap. 7.
11. JENKINS, D., SNOEYINK, V. L., FERGUSON, J. F. y LECKIE, J. O. **Water Chemistry, Laboratory**. Wiley Editores. 1980.
12. KAEMMERER, M., GUIRESSE, M., BAILLY, J.R. y RRVEL, J.C. **Influencia de las Sustancias Húmicas, sobre las características Bio-Físico-Químicas de los Suelos**. Grupo Suelos y Medio Ambiente, Escuela Nacional Superior Agronómica Toulouse (ENSAT). Francia. 1996.
13. KIN, J. S. *et al.* "Characteristic of humic substances and their removal in water treatment". **Advances in Chemistry Series**. Vol 219, 1989, p 473 – 497.
14. KONONOVA, M. M. **Materia orgánica del suelo: su naturaleza, propiedades y métodos de investigación**. Oikos-Tan S.A., Barcelona, España, 1982.
15. LABORATORIO QUIMICO DE MONITOREO AMBIENTAL (LAQMA Ltda.). Determinación de Trihalometanos y Plaguicidas en aguas de consumo humano de diferentes acueductos colombianos. Reporte para el Ministerio de Salud. Santafé de Bogotá. Colombia. 1996.
16. LEE, S. K., *et al.* "Effects of dissolved humic materials on acute toxicity of some organics chemicals to aquatic organisms". **Water Research**. Vol 27, No 2, 1993, p 199-204.
17. MARTINEZ, W. A. "Remoción de materia orgánica con permanganato de potasio". tesis presentada a la Universidad Nacional de Colombia, para optar al título de Magíster en Ingeniería Ambiental con Énfasis en Sanitaria. Bogotá, D.C. ,1998.
18. NAJM, I. N. *et al.* "Evaluation surrogates for disinfection by – products". **Journal American Water Works Association**. Vol 86, No 6, 1994, p 98 – 106.
19. POURMOGHADDAS, *et al.* "Effects of bromide ion on formation of HAA's during chlorination". **Journal American Water Works Association**. Vol 85, No 1, 1993, p 82 - 87.
20. RECKHOW, D. A., *et al.* **Transformations of Natural Organic Material During Preozonation. Reporte US. Environmental Protection Agency, Drinking Water Research Division**, Cincinnati, Ohio. 1992.
21. ROOK, J.J. "Formation of haloforms during chlorination of natural waters". **Water Treatment Exam**. Vol 23, 1974, p 234-243.
22. SÁNCHEZ, M. C., PEDRAZA, A. y CACHAZA, J.M. "Reaction kinetics of humic acid with sodium hypochlorite". **Water Research**. Vol. 27, No 5, 1993, p 815-820.
23. SEMMENS, M. y FIELD T.K. "Coagulation: Experiences in Organics Removal". **Journal American Water Works Association**. Vol 72, No 8, 1980, p 476.
24. SIDDIQUI, M. S., AMY, G. L. y RICE, R. G. "Bromate ion formation: a critical review". **Journal American Water Works Association**. Vol 87, No 10, 1995, p 58 - 70.
25. SIMMON, V. F. y TARDIF, R. G. "The mutagenic activity of halogenated compounds found in chlorinated drinking water". **Water Chlorination: Environmental Impact and Health effects**. Vol 2, 1978, p 417 - 432.
26. WEBER, W.J y JODELLAH, A.M. "Removing Humic Substances by Chemical Treatment and Adsorption". **Journal American Water Works Association**. Vol 77, No 4, 1985, p 132.
27. ZIELER, S., FEINGOLD, L., DANLEY, R. A. y CREW, G. "Bladder cancer in Massachusetts related to chlorinated and chloraminated drinking water - a case - control study". **Arch. Environmental Health**. Vol 43, 1988. p 195 –200.