

T-1

## La monocloramina como biocida *in situ*. Experiencias aprendidas

Eduardo Arozamena Ramos, Margarita Amado González, Jaime Alonso Álvarez, Elvira García Torrijos

Canal de Isabel II, S.A. Tragsatec.  
eározamena@canal.madrid

La desinfección del agua de consumo humano en la Comunidad de Madrid emplea como tratamiento multibarrera, diversos biocidas generados *in situ* como el ozono o el dióxido de cloro. La monocloramina (MCA) es el biocida secundario empleado en el abastecimiento de agua de Madrid por Canal de Isabel II, desde hace más de medio siglo. La MCA se empleó en Ottawa por primera vez para la desinfección del agua de consumo humano hace más de un siglo. Es un biocida generado *in situ* según la siguiente reacción:  $\text{HClO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ ; disolviendo los precursores (cloro y amoníaco gas) en agua, generando dos soluciones de ácido hipocloroso e hidróxido de amonio. Ambas soluciones se añaden de forma concurrente a la corriente principal de agua, en zonas con elevada agitación.

Sus principales características, en comparación con el cloro, son: mayor persistencia en la red, menor generación de subproductos y un modo de actuación biocida diferente en relación con el biofilm (indicado para *Legionella*). No obstante, su efecto biocida es más lento.

En EEUU, más de un 20 % de los abastecimientos cambiaron a MCA, tras la publicación de la normativa EPA sobre subproductos en 1998, siendo la principal alternativa al cloro libre<sup>1</sup>. La regulación de subproductos como clorito y clorato anticipa un menor uso de dióxido de cloro.

### EFICACIA DESINFECTANTE

La transposición de la Directiva (UE) 2020/2184 incluirá el tiempo mínimo de contacto de 30 minutos del cloro libre con el agua a tratar. El protocolo<sup>2</sup> para determinar la eficacia desinfectante emplea el cloro libre como patrón de eficacia, y regula que el biocida debe superar, en un tiempo predefinido, una reducción log4 de bacterias y virus indicadores (*E. coli* A3, *Enterococcus faecium* y colifagos MS2 y PRD1) en condiciones estándar (15 °C; 2,0 mg DOC/L). Por ello, se realizaron ensayos GLP determinándose que el tiempo que garantiza dichos resultados de eficacia desinfectante de bacterias y virus es de 120 minutos.

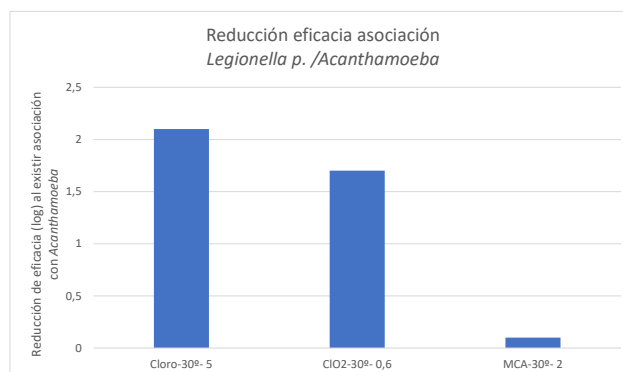
### DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE CONTACTO COMO BACTERICIDA Y VIRUCIDA

La acción bactericida y virucida de la MCA se comprobó en un ensayo con concentraciones de MCA de 2 mg Cl<sub>2</sub>/L. La eficacia biocida de la MCA queda acreditada por una reducción superior a 5,5 logaritmos de reducción tras 120 minutos. Las cinéticas para *E. faecium* y para MS2 siguen el modelo de Chick-Watson, con resistencia inicial a la inactivación. Esta curva de inactivación es explicable mediante un modelo con una dosis umbral.

### A. EFICACIA DE LA MCA FRENTE A LEGIONELLA Y A BACTERIAS EN EL BIOFILM

El mecanismo biocida de la MCA es diferente al del cloro libre, especialmente en cuanto a las bacterias que puedan mimetizarse en el biofilm asociándose con otros microorganismos (amebas). La mayor penetración de la MCA en el biofilm permite un menor riesgo microbiológico en estas circunstancias. La eficacia de la MCA apenas se reduce (figura 1) si *Legionella* se asocia con *Acanthamoeba*<sup>3</sup>, aventajando a otros desinfectantes<sup>4</sup>.

Figura 1. Reducción de eficacia desinfectante de *L. pneumophila* en asociación con *Acanthamoeba*. Temp: 30 °C. Cloro libre: 5 mg/L. Dióx. cloro: 0,6 mg/L. MCA: 2 mg Cl<sub>2</sub>/L<sup>3</sup>



## B. FACTORES EN LA EFICACIA DESINFECTANTE DE LA MCA

También se realizaron ensayos de comprobación de eficacia biocida, modificando el pH. Existió una diferencia de eficacia desinfectante significativa frente a cepas *Escherichia coli* NCTC 9001 dependiendo del pH (6,5-9,5). Con un tiempo de contacto de 10 minutos y una concentración de 2,0 mg  $\text{Cl}_2/\text{L}$ , con pH 6,5 y 7,2 se consiguió un  $\log > 3,5$ . No obstante a pH 9,5, la eficacia fue de  $\log_0,26$ . Los resultados son coherentes con investigaciones previas<sup>5</sup>, en los que se observó un incremento de la eficacia desinfectante al reducir el pH.

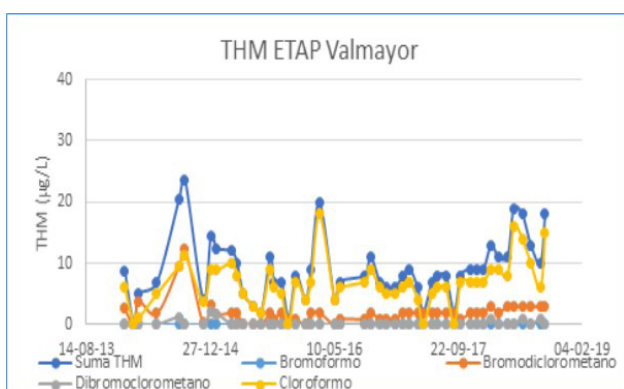
## SUBPRODUCTOS DE DESINFECCIÓN, INTERFERENCIAS

### A. SUBPRODUCTOS DE DESINFECCIÓN. REGULADOS Y NO REGULADOS

La generación de subproductos (regulados o no regulados) por MCA fue estudiada:

- Se han analizado trihalometanos y ácidos haloacéticos (THM y HAA<sub>6</sub>), con un excelente comportamiento de la MCA (figura 2). Se analizaron los siguientes haloacetatos: cloroacético, bromoacético, bromocloroacético, dicloroacético, tricloroacético y dibromoacético, cumpliendo los límites de la Directiva 2020/2184 (= 22,8  $\mu\text{g}/\text{L}$ ), sin medidas adicionales para eliminar precursores<sup>6</sup>.

Figura 2. Concentración de THM en el agua de salida de la ETAP de Valmayor



- Se estudiaron las nitrosaminas como subproductos no regulados (entre ellas, NDMA), encontrándose valores muy inferiores a 10 ng/L en salida de ETAP. Se aplicaron las recomendaciones específicas para eliminación de precursores<sup>7,8,9,10</sup>.

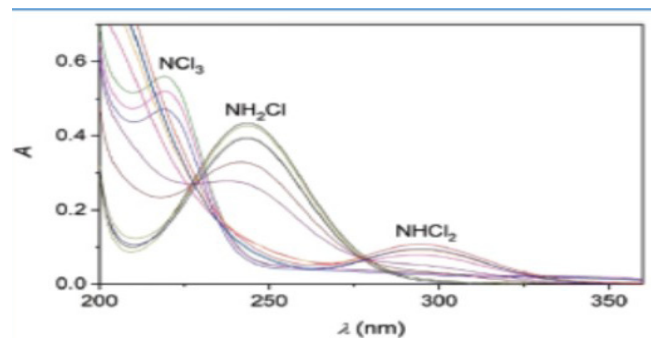
## B. INTERFERENCIA CON OTROS TRATAMIENTOS (EQUIPOS LUZ ULTRAVIOLETA)

El interés en la fototransformación de la MCA se centró en evaluar el riesgo de la interferencia de los equipos domiciliarios de desinfección por ultravioleta con el desinfectante residual. Con las concentraciones de MCA y la dosis de emisión de los equipos UV de desinfección en grifo (40  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  Hg-LP a  $\lambda=253.7$  nm), teniendo en cuenta el coeficiente de absorción y el rendimiento cuántico, la conversión de MCA es un 3 %. No existe evidencia de un nexo de la fotólisis de la MCA con la formación de subproductos con riesgo para la salud, para las concentraciones y dosis reflejadas.

## CONTROL DE LA GENERACIÓN

Tradicionalmente la generación de la monocloramina se ha controlado midiendo pH, cloro combinado y amonio total, comprobando la ausencia de cloro y amoniaco libres. El comportamiento espectrofotométrico de la MCA y la dicloramina (DCA) (figura 3) permite detectar eventos de deficiente generación de MCA, al estar involucradas estas dos especies en los pH usuales en agua de consumo humano. Únicamente es necesario un espectrofotómetro en línea capaz de calcular las absorbancias en ciertas longitudes de onda.

Figura 3. Espectros mono-, di- y tri-cloramina<sup>11</sup>

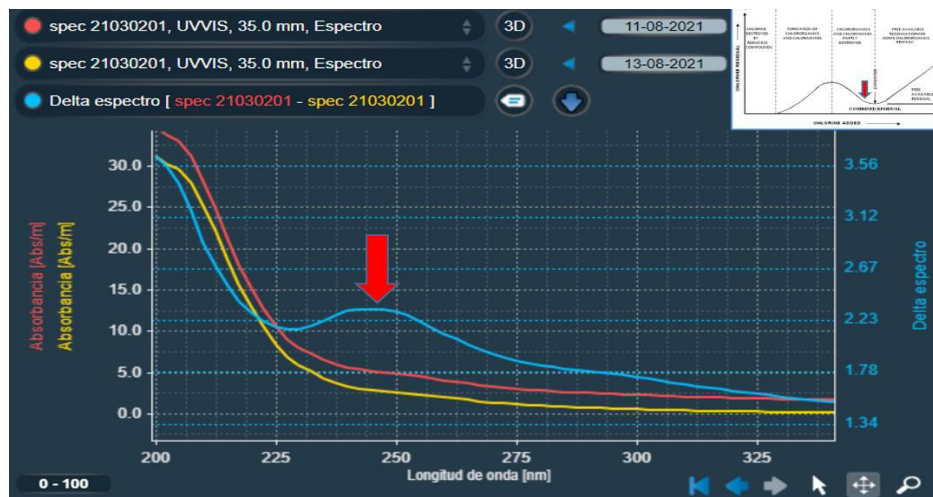


Puede comprobarse (figura 4) que la existencia de eventos de deficiente generación de MCA (formación de DCA y presencia de cloro libre) puede relacionarse con eventos detectables a través del espectro ultravioleta como la falta de amoniaco, la generación de DCA por tener un pH bajo, o la destrucción de cloraminas por un exceso de cloro en la relación cloro : amoniaco. Los puntos críticos que se deben vigilar son los isosbéticos en  $\lambda = 230$  y  $273$  nm y la presencia del pico de MCA en  $\lambda = 243$  nm y de la DCA en  $\lambda = 290$  nm.

El comportamiento espectral de MCA y DCA permite generar una alerta temprana si el proceso de formación de la MCA no ha sido correcto. La fiabilidad de los espectrofotómetros en continua permite una alerta temprana realizada habitualmente con sensores

colorimétricos de cloro libre, cloro total (Método DPD) y amonio total. Los espectrofotómetros UV-Vis en línea, con sistemas de detección de eventos podrían suplir a los analizadores de MCA mediante métodos de análisis validados (Indofenol).

Figura 4. Espectro UV al detectarse una destrucción de MCA ( $Cl_2/NH_3 \uparrow$ )



## CONCLUSIONES

- Las ventajas de la MCA (mayor persistencia en red y menor generación de subproductos regulados) han extendido el uso de este desinfectante, conociendo sus características (mayor lentitud en la desinfección).
- Los ensayos sobre la eficacia desinfectante han determinado que el tiempo de eliminación (>log 5.5) de bacterias y virus indicadores es de 120 minutos.
- La mayor penetración de la MCA en el biofilm, comparado con el cloro libre, permite una desinfección mayor de los microorganismos asociados, especialmente con asociaciones de bacterias como *Legionella* con amebas.
- Existe un excelente comportamiento respecto a trihalometanos y ácidos haloacéticos. Se han investigado operativas de tratamiento para evitar la formación de nitrosaminas. Los valores de NDMA encontrados son muy inferiores a 10 ng/L en salida de ETAP.
- No se encontraron evidencias de que existiera riesgo en los equipos domiciliarios de desinfección por ultravioleta por fototransformación de la MCA por formación de subproductos con las concentraciones y dosis usuales.

- El comportamiento espectrofotométrico de la MCA y la DCA permite detectar eventos de deficiente generación de MCA.

## REFERENCIAS

1. Am. Water Works Assoc. Emerging Trends in Disinfection: Lessons From AWWA's Disinfection Survey. J Am Water Works Assoc. 2021; 113: 20-8. <https://doi.org/10.1002/awwa.1648>.
2. ECHA. Guidance on the BPR: Volume II Efficacy - Assessment and Evaluation (Parts B+C). Guidance, Ref: ECHA-18-G-02-EN Cat. N: ED-02-18-533-EN-N ISBN: 978-92-9020-502-9 Doi: 10.2823/49865, 2018.
3. Dupuy M, Mazoua S, Berne F, Bodet C, Garrec N, Herbelin P et al. Efficiency of water disinfectants against *Legionella pneumophila* and *Acanthamoeba*. Water Research. 2011; 45: 1087-94.
4. Cervero S, Rodríguez S, Puertas A, Araujo RM. Effect of Common Drinking Water Disinfectants, Chlorine and Heat, on Free *Legionella* and *Amoebae*-Associated *Legionella*.
5. Amado M, González M, López B, García E, Serrano AB, García R et al. Eficacia y estabilidad de la monoclaramina como desinfectante. XXXV Jornadas Técnicas AEAS. Valencia. España, 2018.
6. Golea DM, Upton P, Jarvis A, Moore G, Sutherland S, Parsons SA et al. THM and HAA formation from NOM in raw and treated surface waters. Water Research. 2017; 112: 226-35.
7. Farré MJ, Insa S, Mamo J, Barceló D. Determination of 15 N-nitrosodimethylamine precursors in different water matrices by automated on-line solid-phase extraction ultra-high-performance-liquid chromatography tandem mass spectrometry. J. of Chromatography A. 2016; 1458: 99-111.

8. Krasner SW, Mitch WA, Westerhoff P, Dotson A. Formation and control of emerging C- and N-DBPs in drinking water. *Journal AWWA*. 2012; 104: 582-95.
9. Liao X, Wang Ch, Wang J, Zhang X, Chen Ch, Krasner S et al. Nitrosamine precursor and DOM control in an effluent affected drinking water. *Journal AWWA*. 2014; 7: 307-18.
10. Wolde-Kirkos AT, Joshi N, and Thakur S. Polymer-Driven Nitrosamine Formation in Houston's Drinking Water. *J Am Water Works Assoc*. 2021; 113: 42-52.
11. Stirling A, Fehér P, Fábíán I, Purgel M, Lengyel A. The Mechanism of Monochloramine Disproportionation Under Acidic Conditions. *Dalton Transactions*. 2019; 48.