



VARIACIÓN ESPACIAL Y TEMPORAL DE ÁCIDOS HALOACÉTICOS (HAAs) DE LA PRINCIPAL PLANTA POTABILIZADORA DEL URUGUAY.

Paulo Frontera*

Administración de las Obras Sanitarias del Estado. Químico Farmacéutico, estudiante de Maestría "Remoción de Contaminantes Emergentes en el Proceso de Potabilización" (Facultad de Química, Centro Universitario Regional del Este (CURE), UdelaR).

Andrés Pérez.

Departamento de Desarrollo Tecnológico, CURE, Universidad de la República (UdelaR), Rocha, Uruguay.

Eduardo Manta.

Facultad de Química, Universidad de la República (UdelaR), Montevideo, Uruguay.

TEMA 2: Agua potable y agua para uso industrial: abastecimiento, gestión, tratamiento y distribución. Normativa.

POLÍTICA O PLAN NACIONAL: Plan Nacional de Aguas.



(*) Carlos Paganini s/n - Aguas Corrientes - Canelones - 97000 - Uruguay - Tel.: 43372708/09 int. 3920
e-mail: pfrontera@ose.com.uy.

RESUMEN

Los ácidos haloacéticos (HAAs) son uno de los principales grupos de productos de desinfección (DBPs) encontrados en aguas potabilizadas con cloro. Es conocido que la concentración de DBPs puede verse afectada por el tiempo transcurrido desde la producción de agua potable hasta su consumo final. En el presente trabajo se evalúa la variación en la concentración en tiempo y espacio de 9 HAAs clorados, bromados y clorobromados en agua potable desde una planta de potabilización y durante el transcurso de la distribución hacia la ciudad de Montevideo. Se analizaron los HAAs en cinco puntos de muestreo abarcando una distancia aproximada de 60 km. Paralelamente, en el laboratorio se incubó la muestra de partida a la temperatura de muestreo reproduciendo el tiempo transcurrido para la línea de distribución.

Como resultado se evidenció la presencia de algunos HAAs en agua potable incluyendo algunos no regulados en Uruguay, observándose como DBPs mayoritarios el TCAA y DCAA. Se observó un aumento de la mayoría de los HAAs a lo largo de la línea de distribución con un leve decaimiento en el último punto analizado. Esta tendencia no fue observada en las muestras incubadas, lo que sugiere la existencia de un efecto en el aumento de la concentración de HAAs generado en la tubería del sistema de distribución. Se concluyen posibles aportes de efectos hidrodinámicos de la tubería, así como la presencia de materia orgánica soportada en el biofilm como variables que podrían explicar este aumento.

Palabras Clave: Ácidos Haloacéticos, Agua Potable, Distribución de Agua.

INTRODUCCION

La aplicación de cloro como desinfectante en los procesos de tratamiento de agua superficiales resulta en la formación de productos de desinfección (DBPs). La materia orgánica Natural (NOM) es el principal precursor. Los Ácidos Haloacéticos (HAAs) son unos de los DPB que mayoritariamente se forman. Dentro de estos compuestos se encuentran: ácido monocloroacético (MCAA), ácido dicloroacético (DCAA), ácido tricloroacético (TCAA), ácido monobromoacético (MBAA), ácido dibromoacético (DBAA) ácido bromocloroacético (BCAA), ácido bromodicloroacético (BDCAA), ácido dibromocloroacético (DBCAA) y ácido tribromocloroacético (TBAA). Debido a los potenciales riesgos a la salud humana, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) ha impuesto estrictas regulaciones en los niveles de HAAs permitidos (60 µg/L) como promedios anuales en ubicaciones individuales para sistemas de distribución. En Uruguay, la normativa actual indica valores máximos permitidos individuales



para tres HAAs (ácido monocloroacético (MCAA, 20 µg/L), ácido dicloroacético (DCAA, 50 µg/L) y ácido tricloroacético (TCAA, 200 µg/L) (UNIT 833, 2008) aunque no hay antecedentes sobre el efecto de la distribución a estos niveles. La formación de los HAAs se ve afectada por la concentración y el tipo de materia orgánica natural, la dosis y el tipo de desinfectante utilizado (cloro o cloramina), pH, temperatura de la muestra, concentración de bromuro y tiempo de reacción del desinfectante. Por otra parte, puede transcurrir un tiempo significativo desde la producción de agua potable hasta el consumo por el usuario. La presencia de biofilm, el efecto hidrodinámico y la temperatura pueden impactar de forma positiva o negativa en los niveles de HAAs iniciales.

METODOLOGÍA.

Muestras de Agua.-

Las muestras de agua se colectaron en marzo de 2019 en la Planta Potabilizadora de Aguas Corrientes y a lo largo de la Quinta Línea de Bombeo, extrayendo las muestras en cinco puntos de muestreo, que cubren una distancia aproximada de 60 km desde el punto de salida (ver tabla N° 1). En este estudio se realizan muestreos a diferentes días, siendo el punto de partida la salida de la Planta Potabilizadora de Aguas Corrientes y posteriormente ajustándose a un modelo predictivo de los tiempos de residencia en la línea de distribución, de manera que en los puntos de muestreo sucesivos, las muestras extraídas corresponden a la misma agua del punto de partida. En simultáneo, la muestra correspondiente al primer punto de muestreo fue incubada a la temperatura de muestreo (22 °C) en el laboratorio y analizada a los mismos tiempos transcurridos para las muestras de la línea de distribución.

Tabla N° 1: Puntos de Muestreo.

Punto de Muestreo	Referencia	Identificación del Punto.	Dirección	Tiempo de Residencia (hrs)*
Punto 1	Agua Elevada.	L60	Planta Potabilizadora de Aguas Corrientes.	0.0
Punto 2	TU3 5LB	259	Ruta 46. Km 44	1.9
Punto 3	Frente a TU4LB	355	Ruta 36 Km 24	5.8
Punto 4	5LB Cuchilla Pereira.	245	Osiris Rodriguez. Y Camino a la Cuchilla Pereyra.	8.3
Punto 5	Parada 10. Ruta 102.	Sala de Equipos de Medición Continua.	Tomas Berreta y Ruta 102	13.9

Nota: Los tiempos de residencia son estimados según un caudal promedio de 9811 m³/h.

Preparación y Análisis de Muestras.-

Para la determinación de HAAs se realizó una microextracción líquido-líquido con metil terbutil éter (MTBE) y posterior derivatización con metanol (EPA 552.3, 2003). Como controles de calidad para la determinación de HAAs se empleó el ácido 2,3 dibromopropionico como estándar surrogado mientras que se cuantificó empleando el 1,2,3 tricloropropano como estándar interno. La determinación



instrumental se realizó por cromatografía de gases – espectrometría de masas (GC-MS) operada en modo SIM con ionización en impacto electrónico (EI). Se determinaron paralelamente parámetros fisicoquímicos de monitoreo como la Alcalinidad (mg/L CaCO₃), Cloro libre y total (mg/L), Absorbancia a 254 nm, Color (mg/L Pt-Co), Conductividad (μS/cm), Oxidabilidad (mg/L O₂), pH (unidades de pH), Turbiedad (NTU) y Temperatura (°C) al momento del muestreo (Ver Tabla N° 2).

Tabla N° 2: Métodos de Análisis.

Parámetro.	Método	Observaciones.
HAA _s	EPA 552.3 (US EPA, 2003)	El análisis de los HAAs realizado por Cromatografía Gaseosa acoplada a Masas (GC-MS)
Alcalinidad (mg/L CaCO ₃)	ME.QC.25	Titulación Ác. Sulfúrico 0.02 N/ Verde Bromocresol (SMEWW 2320 B 4a).
Cloro libre y Cloro Total (mg/L):	ME.QC.27	Filtro fotómetro con reactivo en tabletas (SMEWW 4500-CI G)
Absorbancia a 254 nm	ME.QC.16	Método espectrofotométrico UV
Color (mg/l Pt)	ME.QC.28	Muestras Filtradas a 0,45 y determinación. Espectrofotométrica. Celda de 5 cm (SMEWW 2120 C).
Conductividad (μS/cm):	ME.QC.32	Sonda de conductividad (SMEWW 2510 B).
Oxidabilidad (mg/L O ₂)	ME.QC.31	Materia oxidable con KMnO ₄ . Permanganato de potasio/sulfato ferroso (ISO 8467:1993)
pH (unidades de pH)	ME.QC.26	Electrodo de pH de vidrio rellenable p/aguas de baja fuerza iónica (SMEWW 4500-H+ B)
Turbiedad (NTU)	ME.QC.24	Turbidímetro Hach 2100 AN (compensación por Color) (SMEWW 2130 B)
Temperatura de Muestreo (°C):	ME.QC.23	Termómetro digital

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los resultados fisicoquímicos evidenciaron que las muestras extraídas corresponden a la misma banda de agua analizada en el punto de partida (ver Alcalinidad en tabla N° 3). Para los HAAs se obtuvieron recuperaciones que varían entre 78 % y 127 % con RSD (%) menores a 13 % para tres niveles de fortificado. Los límites de cuantificación (LOQ) varían entre 2.5 μg/L y 12.5 μg/L. El primer muestreo da como indicio la presencia de algunos HAAs (Ver Tabla N° 4) en agua potable incluyendo algunos no regulados en Uruguay. Los HAAs mayoritarios son el TCAA y DCAA, con una relación promedio (para los 5 puntos de muestreo) de TCAA/DCAA igual a 1.1. Lo siguen en orden decreciente el BDCAA, BCAA, DBAA. El MCAA y el CDBAA fueron detectados pero no cuantificados, por ser su concentración menor al LOQ (2.5 ppb y 12.5 ppb respectivamente). El MBAA y el TBAA no fueron detectados. Se observó un aumento de la mayoría de los HAAs a lo largo de la línea de distribución con un leve decaimiento en el



último punto analizado. Esta tendencia no fue observada en las muestras incubadas, lo que sugiere la existencia de un efecto hacia el aumento de la concentración de HAAs generado en la tubería del sistema de distribución. Es necesario continuar con el monitoreo y obtener mayor cantidad de resultados para poder confirmar este comportamiento. Se deducen posibles aportes de efectos hidrodinámicos de la tubería, así como la presencia de materia orgánica soportada en el biofilm como variables que podrían explicar este aumento. Los tiempos de residencia considerados no son lo suficientemente largos (aproximadamente 14 Horas) para evidenciar una disminución de los HAAs asociada a biodegradación. Los resultados de cloro libre (ver tabla N°3) muestran una disminución desde el punto 1 al punto 4, lo que podría explicar el aumento de los HAAs, consecuencia de la reacción con materia orgánica adherida al Biofilm. Sin embargo entre el punto 4 y punto 5, hay un aumento del cloro libre, dada una etapa de reclusión pero se observa una leve disminución en los HAAs. Se concluye que la comprensión del comportamiento de los HAAs a largo de la tubería de distribución y su relación con los parámetros fisicoquímicos, permitirá definir acciones en el tratamiento para mitigar la formación de los HAAs.

Tabla N° 3: Resultados de parámetros fisicoquímicos.

Parámetro	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5
Cloro libre (mg/L).	1,6	1,18	1,06	0,62	1,26
Alcalinidad Total (mg/L CaCO ₃).	68	72	72	72	74
Temperatura de Muestreo (°C).	22	23	23	24	23

Tabla N° 4: Resultados estimados de HAAs (ppb).

Puntos	MCAA	TCAA	MBAA	DCAA	BCAA	BDCAA	DBAA	CDBAA	TBAA
1	< 2.5	15.7	ND	14.5	7.7	9.6	<2.5	<12.5	ND
2	< 2.5	27.9	ND	24.1	9.7	15.8	3.0	<12.5	ND
3	< 2.5	28.4	ND	26.3	2.6	15.7	3.0	<12.5	ND
4	< 2.5	41.9	ND	33.8	8.8	20.8	3.5	<12.5	ND
5	< 2.5	34.7	ND	30.7	12.1	19.9	3.3	<12.5	ND

ND: No Detectable.

Agradecimientos. – Se agradece al Programa de Desarrollo de las Ciencias Básicas (PEDECIBA) Química y Obras Sanitarias del Estado (OSE).

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1-Evans, A. M., Wright, J. M., Meyer, A., & Rivera-Núñez, Z. (2013). Spatial variation of disinfection by-product concentrations: Exposure assessment implications. *Water Research*, 47(16), 6130–6140.

2-Li, C., Wang, D., Xu, X., & Wang, Z. (2017). Formation of known and unknown disinfection by-products from natural organic matter fractions during chlorination, chloramination, and ozonation. *Science of the Total Environment*, 587–588, 177–184.

3-Williams, C. J., Conrad, D., Kothawala, D. N., & Baulch, H. M. (2019). Selective removal of dissolved organic matter affects the production and speciation of disinfection byproducts. *Science of the Total Environment*, 652, 75–84