

Cloruro Férrico para la coagulación optimizada y remoción de enteroparásitos en agua

Ferric chloride for enhanced coagulation and removal of enteroparasites in water

Mariel Zerbato^a, Elena Carrera^b, María S Eliggi^a, Laura Modini^a, Stella Vaira^b, Juan C Nosedá^a, Beatriz Abramovich^{a*}.

Palabras clave: potabilización, materia orgánica, *Cryptosporidium*, *Giardia lamblia*.

Keywords: drinking, organic matter, *Cryptosporidium*, *Giardia lamblia*.

ABSTRACT

The removal of natural organic matter (NOM) from water has become greatly important. NOM is associated with the production of odors and tastes. It also provides a substrate for bacterial growth and increases chemical costs. However, the fact that it produces potentially carcinogenic disinfection by-products during drinking water treatment is the most relevant

NOM removal during coagulation is an important goal in treatment plants. Considering that coagulation is a key step in the removal of enteroparasites, it is important to evaluate whether its modification has any impact on the effective elimination of these pathogens.

The objectives of this study were: 1) to evaluate pH changes in the ferric chloride coagulation stage in order to optimize NOM removal; 2) to determine whether these changes affect the elimination of enteroparasites

Laboratory equipment for coagulation tests was used. Immunofluorescence methods using monoclonal antibodies were applied for counting enteroparasites

It was found that NOM removal was increased at lower pH.

It was verified that pH modification does not interfere with the removal of cysts and oocysts in enteroparasites during the coagulation process. This work was done to make a contribution to the issue of reducing the risks involved in disinfection by-products and minimizing those resulting from parasite infections.

RESUMEN

En los últimos años ha tomado relevante importancia la remoción de materia orgánica natural del agua. Está asociada a la producción de olores y gustos desagradables, constituye un sustrato para crecimiento bacteriano, incrementa la necesidad de insumos; pero lo más importante es que genera en el tratamiento de potabilización, subproductos de la desinfección potencialmente cancerígenos.

Su eliminación, durante la coagulación, constituye una meta relevante en las plantas de tratamiento. Teniendo en cuenta que la coagulación es una etapa clave en la remoción de enteroparásitos, es importante evaluar si su modificación tiene alguna consecuencia en la efectividad de la eliminación de estos patógenos.

Los objetivos del presente trabajo fueron: 1) Evaluar modificaciones de pH en la etapa de coagulación con cloruro férrico, a fin de optimizar la remoción de materia orgánica. 2) Comprobar si estas modificaciones afectan la eliminación de enteroparásitos.

Se trabajó con equipo de laboratorio para ensayos de coagulación. Para el recuento de enteroparásitos se aplicó el método de inmunofluorescencia con anticuerpos monoclonales.

Se halló que a pH más ácidos la remoción de materia orgánica es mayor.

Además, se comprobó que la modificación de pH no interfiere en la eliminación de quistes y oocistos de enteroparásitos en el proceso de coagulación.

Se intenta mediante este trabajo realizar aportes a fin de contribuir a disminuir los riesgos que conllevan los subproductos de la cloración, y a su vez minimizar los concernientes a la infección por parásitos.

^a Sección Aguas Departamento de Cs. Biológicas - Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas- Paraje El Pozo- Ciudad Universitaria C.C. 242- Santa Fe. Tel. 0342-4575211

^b Departamento de Matemática - Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas- Paraje El Pozo- Ciudad Universitaria C.C. 242- Santa Fe. Tel. 0342-4575210

*Autor para correspondencia: blerman@fcb.unlp.edu.ar

INTRODUCCIÓN

La presencia de materia orgánica natural (NOM) en agua cruda utilizada para potabilización, constituye un problema para las plantas de tratamiento, por su participación en el transporte y concentración de contaminantes inorgánicos y orgánicos, su potencial como sustrato de crecimiento biológico en el sistema de distribución, el incremento de uso y, por lo tanto, costos de coagulantes, pero principalmente por ser precursora de subproductos de la desinfección (DBPs) (White *et al.*, 1997). Aún cuando el primer interés fue remover NOM para eliminar el color de las aguas naturales, la formación de estos últimos compuestos mencionados (DBPs), de comprobados efectos cancerígenos, fue el determinante de la implementación de la coagulación mejorada ("enhanced coagulation") para disminuir ese riesgo. La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos ha declarado a los DBPs como de alta prioridad para salud pública (USEPA, 2000), promulgando normas de tratamiento de aguas superficiales y subproductos de la desinfección. Esta Agencia estableció que la coagulación mejorada es la mejor tecnología disponible para evitar su formación. (Yan *et al.*, 2006). Si bien se ha estudiado la implementación de adición de algunas sustancias químicas (Yavich & Masten, 2003), las más difundidas son: variaciones del pH y/o utilización de altas dosis de coagulante. En este último caso pueden formarse flóculos frágiles de baja capacidad de sedimentación. Por eso la optimización más recomendable por la bibliografía es a través de la variación de pH.

Aún cuando la estrategia más generalizada para la remoción de materia orgánica es la coagulación a bajos niveles de pH, debe ser considerado su combinación práctica junto con el tipo de coagulante y su dosis (Bell Agy *et al.*, 2000).

El cloruro férrico usado como coagulante, tiene ventajas al compararlo con otros, entre las que se destacan su efectividad en amplios rangos de pH y temperatura. Además genera iones trivalentes de mayor peso molecular, esenciales para el proceso de coagulación.

Cuanto menor es el pH, mayor es la producción de especies de alta carga, hecho que favorece la coagulación y disminuye la cantidad de coagulante requerida. Adicionalmente, estos productos de la hidrólisis de los coagulantes metálicos cargados positivamente neutralizan las cargas negativas de la materia orgánica y forma complejos insolubles.

Se ha comprobado que la dosis de cloruro férrico es más baja que la de la alúmina para obtener los mismos resultados. Debido a todas estas ventajas, el cloruro férrico ha sido incorporado en el tratamiento de potabilización de aguas en un gran número de plantas de América y Europa.

Aún cuando la remoción de los precursores de DBPs en el agua de bebida utilizando la coagulación mejorada, ha sido prioritaria en las investigaciones realizadas, hay limitadas informaciones disponibles sobre la eficacia de la misma para remover patógenos emergentes (Edzwald & Tobiasson, 1999). La coagulación convencional, floculación y sedimentación ha demostrado su eficiencia en la remoción de enteroparásitos (Abramovich *et al.*, 2002).

Dentro de los microorganismos que pueden ser transmitidos por el agua, los quistes y oquistes de enteroparásitos cobran gran importancia por los numerosos episodios epidémicos atribuidos a estos organismos en Estados Unidos y Europa, aún en países de avanzada tecnología en la potabilización del agua.

La eliminación de quistes y ooquistes de enteroparásitos es relevante y presenta un desafío para las plantas de tratamiento, ya que si sobrepasan las barreras de coagulación y filtración, la desinfección es poco efectiva para eliminarlos (Abramovich, 1998).

En trabajos anteriores se ha estudiado la remoción de enteroparásitos (quistes y ooquistes) por el tratamiento de potabilización del agua. Se ha evaluado la acción de distintos coagulantes, comprobándose que la adición de polielectrolitos coadyuvantes de coagulación (poliaminas, poliacrilamida), optimizan su eliminación, con una menor variabilidad con respecto a cuando se emplean solamente los coagulantes tradicionales (Abramovich *et al.*, 2004). Además, se ha comprobado que si bien su adición a los coagulantes inorgánicos disminuyen significativamente la turbiedad del agua, no contribuyen a la remoción de materia orgánica natural (Eliggi *et al.*, 2005).

De modo que, dado los antecedentes mencionados, es importante estudiar si las condiciones que caracterizan a la coagulación mejorada, aún cuando favorecen la disminución de materia orgánica precursora de trihalometanos y otros subproductos de la desinfección, pueden afectar la remoción de enteroparásitos de indudable impacto en la salud de la población.

Objetivos:

- Evaluar a través de ensayos de laboratorio los efectos de modificaciones de pH del agua en la etapa de coagulación del proceso de potabilización, a fin de optimizar la remoción de materia orgánica natural, utilizando cloruro férrico como coagulante.
- Analizar el potencial impacto que la coagulación optimizada tiene en la remoción de enteroparásitos.
- Aportar a los Organismos de control y tratamiento de aguas, oficiales y privados, resultados concretos que permitan evaluar y optimizar tecnologías de potabilización, tendientes a minimizar riesgos para la salud pública.

MATERIALES Y MÉTODOS

Coagulante: Cloruro férrico 39-45 % FeCl₃.

Agua cruda utilizada en los ensayos: Se extrajo de la fuente de provisión de agua que abastece a la ciudad de Santa Fe (Argentina), antes del ingreso a la planta de tratamiento convencional de potabilización.

Suspensión de ooquistes de *Cryptosporidium sp* y quistes de *Giardia lamblia*: Se concentraron estos enteroparásitos a partir de materia fecal de pacientes infectados, previamente inactivados con solución de formol 5%, por razones de bioseguridad. Para su extracción, se filtró la materia fecal a través de gasa doble, se lavó con solución fisiológica y se procedió a la centrifugación. El sedimento final se concentró utilizando el método de Sheather (García, 1997). Se realizó un recuento estimativo de los ooquistes de *Cryptosporidium* contenidos en la suspensión, por el Método de Breed previa coloración de Kinyoun. Los quistes de *Giardia* se contaron en Cámara de Neubauer. Se prepararon suspensiones de alrededor de 10⁵ quistes u ooquistes.mL⁻¹.

Parámetros fisicoquímicos de calidad de agua: Se determinaron de acuerdo a las técnicas normalizadas del Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA-AWWA- WEF, 2005).

En el agua cruda y agua decantada de las jarras:

- Temperatura
- pH (Método potenciométrico)
- Turbiedad (Método nefelométrico)
- Alcalinidad (Método de titulación potenciométrica)
- Hierro (Método de fenantrolina)

•Materia Orgánica (Método de absorción UV_{253.7}): La materia orgánica natural (NOM) puede ser medida por absorción de luz UV a 254 nm, por carbono orgánico total (TOC) o por carbono orgánico disuelto (DOC). Según Standard Methods la absorción por UV puede ser utilizada para evaluar la remoción de materia orgánica por el proceso de coagulación.

Proceso de coagulación, floculación y sedimentación, a escala de laboratorio:

Los ensayos de remoción de materia orgánica y enteroparásitos por coagulación, floculación y sedimentación, se efectuaron a través del empleo de la Prueba de Jarras (Jar test). Este ensayo constituye un modo práctico para hallar dosis requeridas de coagulantes y otros condicionantes que afectan el proceso de coagulación, a fin de trasladar los resultados a las operaciones de planta.

1- Determinación de dosis óptima de coagulante: Se utilizó un equipo compuesto por seis vasos de acrílico. Se agregaron distintos volúmenes del coagulante en estudio (FeCl₃), al agua cruda contenida en las jarras, de manera de obtener concentraciones finales de 20 a 40 mg.L⁻¹. El ensayo se realizó de acuerdo al siguiente protocolo:

- 3 minutos a 140 rpm (mezcla rápida)
- 15 minutos a 40 rpm (floculación)
- 15 minutos de sedimentación.

Se midió la turbiedad final del agua decantada de cada jarra. Se consideró dosis óptima de coagulante la menor concentración necesaria para obtener la turbiedad más baja.

2- Determinación del volumen de ácido o álcali a agregar al agua cruda para corregir el pH: Se realizaron ensayos previos para calcular los volúmenes de ácido sulfúrico 0.02 N o de hidróxido de sodio 0.1 N agregados al agua cruda con la dosis

óptima, de modo de obtener los distintos pH deseados (5.0; 6.5 y 8.0) en la etapa de coagulación.

3- Ensayo de Jarras con modificación del pH y adición de parásitos: Se llenaron 5 jarras del equipo con 1000 mL de agua cruda a los que se agregaron:

Vaso 1: agua cruda con la dosis óptima de coagulante y 2 mL de suspensión de parásitos (método convencional sin modificación de pH: Trat. conv.).

Vaso 2: agua cruda con el volumen de ácido necesario para llevar a pH 5.0, la dosis óptima de coagulante y 2 mL de suspensión de enteroparásitos.

Vaso 3: agua cruda con el volumen de solución básica necesario para llevar a pH 6.5, la dosis óptima de coagulante y 2 mL de suspensión de parásitos.

Vaso 4: agua cruda con el volumen de solución básica necesario para llevar a pH 8.0, la dosis óptima de coagulante y 2 mL de suspensión de parásitos.

Vaso 5: agua cruda con 2 mL de suspensión de parásitos.

Se desarrolló el protocolo de tiempos y velocidades ya mencionado. Antes de iniciar la sedimentación se tomó una alícuota de la muestra de la jarra 5, para determinar los parámetros físicoquímicos de calidad de agua y el recuento de quistes de *Giardia* u ooquistes de *Cryptosporidium*. De la misma manera se procedió con el agua decantada de las jarras 1 a la 4, una vez finalizada la sedimentación.

Remoción de enteroparásitos: Se filtró un volumen determinado de agua cruda y de la decantada de cada una de las jarras a través de un filtro de nitrato de celulosa de 13 mm de diámetro y 1.2 m de porosidad nominal. Se colorearon con anticuerpos monoclonales, para antígenos de la pared, de ooquistes de *Cryptosporidium* y quistes de *Giardia* (Kit Merifluor, Meridian

Diagnostics). Se realizaron los recuentos utilizando un microscopio de epifluorescencia Olympus BH-2 con lámpara de mercurio. Una vez efectuado el recuento y teniendo en cuenta el volumen procesado, se calculó su concentración (quistes u oquistes.L⁻¹ de agua). Con estos datos se calculó la remoción de ambos enteroparasitos en las distintas condiciones de estudio, tomando como referencia el recuento de la jarra 5.

Medición de materia orgánica: Para eliminar variaciones en la absorción UV causadas por las partículas, se filtraron al vacío agua cruda y agua después del proceso de jar test, con papel de fibra de vidrio (Whatman GF/C) con una porosidad nominal de 0.45 µm. Posteriormente se realizó la medición espectrofotométrica a 253.7nm.

El cálculo de la remoción de materia orgánica se determinó tomando como referencia la lectura del agua cruda.

Metodología Estadística: Se hallaron tablas con valores descriptivos de las variables, incluido el M-estimador de Huber de la tendencia central de los datos. Como una medida robusta, se seleccionó este estimador debido a que otorga pesos distintos a los valores alejados del centro de distribución de los datos. Para comparar la remoción de Materia Orgánica y remoción de *Giardia* y *Cryptosporidium* (expresadas en porcentaje) se utilizó la prueba no paramétrica de Kruskal Wallis. Se muestra el resultado de las comparaciones informando el valor P exacto del estadístico. Se empleó el software libre R para la realización de estos cálculos (Conover, 1980; Alonso, 2001).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La alcalinidad superó en todas las muestras el valor de 28 mg CaCO₃.L⁻¹, considerado adecuado para una correcta coagulación (Kawamura, 1996).

A medida que se incrementó el nivel de pH, la media y la desviación estándar de la turbiedad también aumentaron (Tabla 1).

pH	Media de la turbiedad (UNT*)	Desviación estándar
Trat. Conv**. (n=5)	1.46	0.41
5.0 (n=5)	1.44	0.13
6.5 (n=5)	3.66	2.44
8.0 (n=5)	9.18	3.23

* UNT: Unidades Nefelométricas de Turbiedad

**Trat. Conv.: Tratamiento convencional.

Tabla1: Turbiedad final del agua en los ensayos luego de la decantación.

Table 1: Final turbidity of water in tests after decanting.

Comparación de la remoción de materia orgánica (%) para los diferentes niveles de pH: En la Tabla 2 se muestran los estadísticos

descriptivos de la remoción de materia orgánica para los diferentes valores de pH.

pH	Mínimo - Máximo	Mediana	Media	Desviación estándar
		(M-estimador de Huber)		
5.0 (n=5)	58.75 – 91.53	87.59 (86.47)	81.27	13.78
6.5 (n=5)	53.9 – 73.79	67.93 (66.35)	65.45	7.83
8.0 (n=5)	13.98 – 57.66	40.19 (37.96)	37.34	17.23

Tabla2: Estadísticos descriptivos de la remoción de materia orgánica (%) para los diferentes niveles de pH.

Table 2: Descriptive statistics of organic matter removal (%) for different levels of pH.

Para la remoción de materia orgánica (%) se encuentra que existe una diferencia estadísticamente significativa ($p = 0.006$) para los distintos niveles de pH (5.0; 6.5 y 8.0). En la Figura 1, se observa que a pH 5.0 la remoción de materia orgánica (%) es mayor.

Durante el tratamiento de potabilización convencional, sin modificación de pH, se obtuvo un valor de mediana de la remoción cercano a 77 %, valor inferior al logrado con pH 5.0.

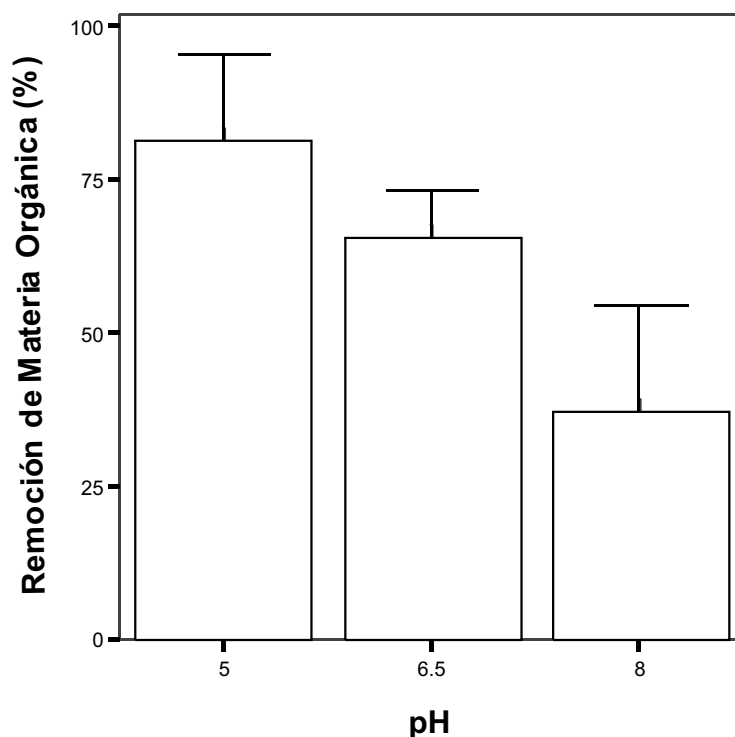


Figura 1: Remoción de Materia Orgánica (%) a los diferentes niveles de pH. Barras de error: media +/- desviación estándar.

Figure 1: Organic Matter removal (%) at different pH levels. Error bars: mean +/- standard deviation.

Comparación de la remoción de enteroparasitos (%) para los diferentes niveles de pH: Para la remoción de ambos enteroparasitos (ooquistes de *Cryptosporidium* y quistes de *Giardia lamblia*) no se encontró una diferencia estadísticamente significativa al compararla a

los distintos niveles de pH. El valor p de la prueba de Kruskal Wallis en los ensayos con ooquistes de *Cryptosporidium* fue de 0.689 y con quistes de *Giardia lamblia*, arrojó un valor de 0.493 (Figuras 2 y 3, respectivamente).

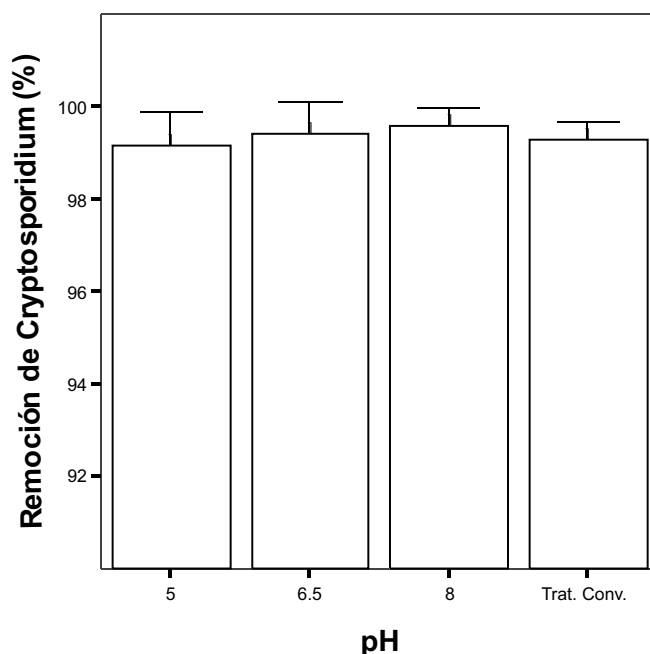


Figura 2: Remoción de ooquistes de *Cryptosporidium* (%) a los diferentes niveles de pH y con el tratamiento convencional.

Figure 2: Removal of *Cryptosporidium* oocysts (%) at different pH levels and conventional treatment.

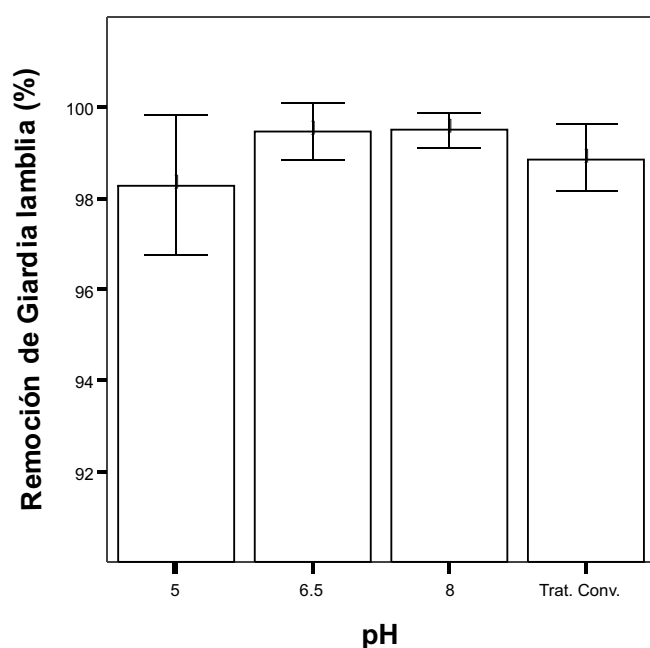


Figura 3: Remoción de quistes de *Giardia lamblia* (%) a los diferentes niveles de pH y con el tratamiento convencional.

Figure 3: Removal of *Giardia lamblia* cysts (%) at different pH levels and with the conventional treatment.

CONCLUSIONES

El porcentaje de remoción de materia orgánica natural aumenta cuando el pH de coagulación disminuye desde los niveles 8.0 a 5.0, utilizando cloruro férrico como coagulante.

La remoción de enteroparásitos (*Cryptosporidium* y *Giardia*) no se modifica cuando se utiliza la coagulación mejorada, con respecto a la convencional sin modificación del pH.

La remoción de los precursores de subproductos de la cloración debe ser una de las prioridades en el proceso de potabilización del agua, por su reconocido potencial cancerígeno. Mediante este trabajo se comprobó, que la modificación de pH durante la etapa de coagulación con cloruro férrico, para lograr dicha meta, no interfiere en la eliminación de los enteroparásitos, hecho de indudable importancia sanitaria.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abramovich B. 1998. Parásitos en agua potable: Un desafío de nuestro tiempo. *Ingeniería Sanitaria y Ambiental*. 40: 18-20
- Abramovich B, Carrera E, Lurá MC, Gilli MI, Haye MA & Vaira S. 2002. Remoción de enteroparasitos en agua por coagulación, floculación y sedimentación. *Ingeniería Sanitaria y Ambiental*. 62: 55-62
- Abramovich B, Lurá MC, Carrera E, Gilli MI, Haye MA & Vaira S. 2004. Acción de distintos coagulantes para la eliminación de *Cryptosporidium* spp. en el proceso de potabilización del agua. *Revista Argentina de Microbiología*. 36: 92-96
- Alonso P. 2001. Estimación Robusta. *Revista de Estadística Española*. 147: 105-123
- APHA (American Public Health Association), AWWA (American Water Works Association) & WEF (Water Environment Federation). 2005. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. APHA- AWWA- WEF, Washington DC, USA: 1368 p
- Bell- Agy K, Abbaszadegan M, Ibrahim E, Verges D & LeChevallier M. 2000. Conventional and optimized coagulation for NOM removal. *Journal American Water Works Association*, 92: 44-58
- Conover WJ. 1980. *Practical Nonparametric Statistics*. 2da. Edición John Wiley and Sons, New York, USA: 495 p.
- Edzwald JK & Tobiason JE. 1999. Enhanced coagulation: US requirements and a broader view. *Water Science and Technology*, 40: 63-70
- Eliggi MS, Zerbato M, Contini L, Follet C, Gilli MI & Abramovich B. 2005. Acción de polielectrolitos en la remoción de materia orgánica en agua por el proceso de potabilización [Resumen]. *III Encuentro Bioquímico del Litoral*. Santa Fe, Argentina: 149
- García LS & Brukner DA. 1997. *Diagnostic Medical Parasitology*. ASM Press. Washington DC, USA: 937 p
- Kawamura S. 1996. Optimización de los procesos básicos del tratamiento de agua. Coagulación y floculación: Diseño y Operación. *Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 27: 44-67
- USEPA (USA Environmental Protection Agency). 2000. *Conducting a risk assesment of mixture of disinfection by- products (DBPs) for drinking Water Treatment Systems*. EPA/ 600/ R- 03/ 040. Cincinnati, USA
- Yan M, Wang D, You Sh, Qu J & Tang H. 2006. Enhanced coagulation in a typical North- China water treatment plant. *Water Research*, 40: 3621- 3627
- Yavich AA & Masten S. 2003. Use of ozonization and FBT to control THM precursors. *Journal American Water Works Association*, 95: 159- 171
- White M, Thompson J, Harrington GW & Singer PC. 1997. Evaluating criteria for enhanced coagulation compliance. *Journal American Water Works Association*, 89: 64-77