

AGUAS DE RED: ¡ATENCIÓN A LOS RIESGOS DEL TBP!

EXCELL IBÉRICA · LA EXPERIENCIA ANALÍTICA

Stéphane Boutou, Vincent Renouf, Iciar Gallo, Elvira Zaldivar y Antonio Palacios
www.excelliberica.com; excelliberica@labexcell.com; 941 445 106

En esta época de pandemia que nos ha tocado vivir, la lucha contra el COVID-19 también tiene consecuencias inesperadas en las explotaciones vitivinícolas. Desde que se puso de manifiesto la presencia del virus en las aguas residuales y aunque se ha confirmado que el tratamiento clásico de las aguas de distribución es suficiente, las autoridades sanitarias recomiendan aumentar los índices de cloración a salida de las estaciones de producción de agua de consumo humano para conservar una buena calidad microbiológica. Con este mismo objetivo, la Organización Mundial de la Salud (OMS) aboga por el mantenimiento de un buen residuo de cloro durante la distribución del agua. Por lo tanto, es probable que se haya notado una evolución en aumento del cloro en el agua de consumo en los últimos meses, más elevado de lo habitual.

Mecanismos de producción de haloansoles y halofenoles

En el sector vitivinícola, la primera consecuencia para las explotaciones es tener una saturación mucho más rápida de los sistemas de tratamiento del agua utilizados comúnmente para eliminar los iones cloruro (Cl^-). Desde hace muchos años, los viticultores son conscientes de los riesgos vinculados a la utilización de productos clorados (lejía) o de agua fuertemente clorada, lo que puede inducir a la generación de compuestos halogenados. Los THM, por ejemplo, trihalometanos, cloroformo, o halofenoles como el 2,4,6-triclorofenol (TCP), se suponen que se forman cuando los iones halogenados (Cl^- , Br^- ...) entran en contacto con la materia orgánica (moléculas de carbono). Sin embargo, se sabe que su formación no está directamente relacionado con los iones Cl^- o Br^- (! nunca son el factor limitante ¡, especialmente el Cl^- , que siempre está sobre representado); para producir subproductos de haloansoles, especies oxidativas como el HOCl o el HOBr, añadidos al agua o producidos por microbios, deben estar presentes para producirlos. Estos oxigenantes reaccionan en el núcleo fenol del material orgánico, no con la matriz de carbono del material orgánico.

Los halofenoles son los precursores de los haloansoles, como el conocido 2,4,6-tricloroanisol (TCA), ya que originan desviaciones del tipo «aroma a moho» en vinos con niveles de concentración muy bajos (2ng/L en vinos blancos y 3ng/L en vinos tintos). Estos haloansoles pueden ser generados químicamente (lo que es muy raro en las condiciones de una bodega) o bioquímicamente por parte de ciertos microorganismos o mohos (*ej. figura 1*). Este fenómeno es muy común en bodegas en las que el nivel de humedad es siempre notable, provocando a menudo la presencia de mohos (visibles o invisibles). Los halofenoles son moléculas tóxicas para el moho, por lo que los desintoxican convirtiéndolos en haloansoles.

Para protegerse de esta problemática, muchas bodegas han integrado sistemas de tratamiento de agua. Estos sistemas están dimensionados para una dechloración «clásica y adaptados a los

volúmenes» del agua utilizados. En función de estas condiciones, los sistemas suelen ser objeto de un seguimiento periódico. El riesgo más evidente es la saturación de los filtros. Una vez saturados, estos filtros ya no realizan su papel y liberan cíclicamente las moléculas o iones adsorbidos. Por consiguiente, una mayor cloración del agua genera un riesgo notable de formación de halofenoles y haloanisoles por su utilización directa o por el efecto de una saturación más rápida de los sistemas de purificación del agua.

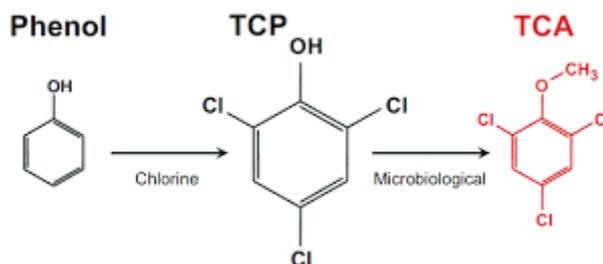


Figura 1: Vía de síntesis del TCA

Cuidado con la reactividad de los compuestos bromados

Pero la segunda consecuencia es aún más insidiosa. Las agencias de abastecimiento de agua utilizan cloro para el tratamiento del agua, pero también y excepcionalmente bromo. Una explicación probable de la presencia de bromo en el agua se debe también a que las soluciones de tratamiento del agua a base de iones hipocloritos, no son totalmente puras y a veces están contaminadas con residuos de bromo.

La presencia de bromo en el agua corriente, que en cualquier caso contiene cloro, da lugar a la formación de especies extremadamente reactivas, en su mayoría ácido hipobromoso (HBrO, un potente oxidante). Esto da lugar a la formación de compuestos bromados como el 2,4,6-tribromofenol (TBP), equivalente al TCP clorado mencionado anteriormente. El TBP es el precursor del TBA, que conlleva los mismos riesgos de desviación organoléptica que el TCA. El umbral de percepción indicativo en agua para el TCA y el TBA es de 30 pg/L (0,03 ng/L).

El pH juega un papel importante en la presencia de tal o cual especie y en su reactividad. El HBrO es predominante a un pH ligeramente básico en comparación con HClO y su reactividad es 30 veces mayor. Varios ensayos también han demostrado que cuanto mayor es el contenido de HClO (ácido hipocloroso, forma activa en solución), mayor es la formación de TBP en presencia constante de fenol (materia orgánica) y bromo. **¡En consecuencia, el aumento de las concentraciones de cloro con una presencia más o menos importante de bromo, ¡implica un alto riesgo de formación de TBP!** Además de los pH ligeramente básicos (ej. figura 2), que favorecen la reactividad de los iones bromuros. La presencia de hierro en las aguas cataliza las reacciones en cadena que desembocan en la formación de TBP debido a los fenómenos oxidativos en juego.



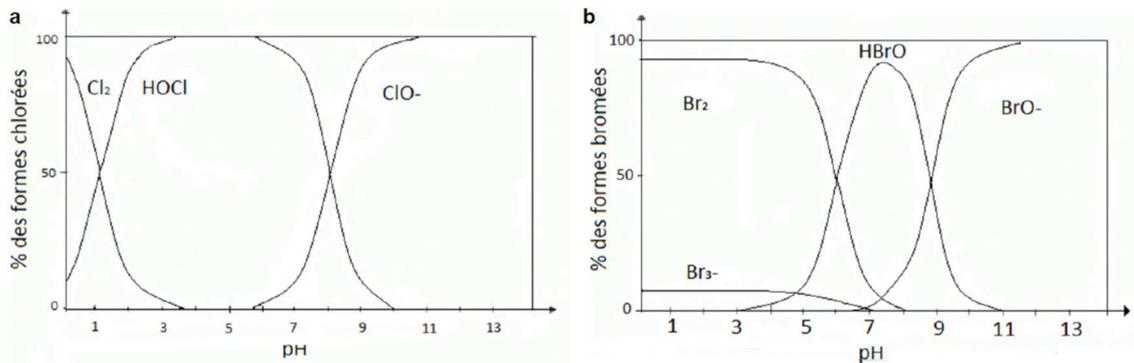


Figura 2: Distribución de las diferentes formas halógenas en agua en función del pH

Tratamiento de aguas y filtración con carbón activado

La filtración por carbón activado es actualmente la forma más utilizada en el tratamiento del agua. Puede serlo en diferentes etapas (sobre agua sucia o limpia), de diferentes maneras (filtro abierto o cerrado), de diferentes tipos (en polvo CAP o en grano CAG) y finalmente provenir de diferentes fuentes (coco, madera de pino, hulla...). La preparación del carbón activado pasa por etapas que requieren mucho control (secado inicial, carbonización a 600°C sin aire y luego oxigenación en presencia de vapor de agua a 1000°C) para obtener un esqueleto carbonizado con una gran porosidad y con una diversidad importante de poros y así tener un fuerte poder adsorbente (ej. figura 3).

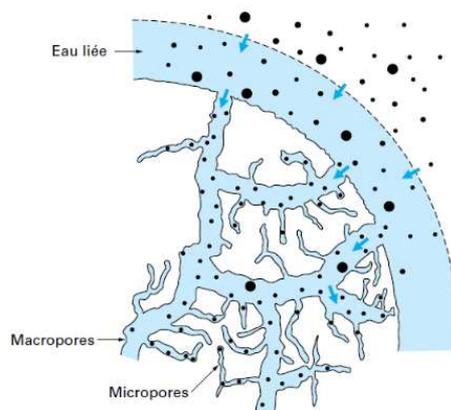
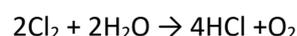


Figura 3: Principio de adsorción a una partícula de carbón activo

En polvo, el carbón activado se utiliza principalmente en las aguas brutas que permiten una ganancia en la eliminación de materias en suspensión de aproximadamente un 30%, en comparación con los sistemas de decantación convencional. También se puede utilizar en esta forma para el refinado de aguas industriales, que requieren una alta pureza (agua de lavado en la industria electrónica, por ejemplo).

En forma de granos, el carbón activado se utiliza en lecho filtrante, lo que permite la utilización de las propiedades filtrantes y adsorbentes del carbón. En forma de filtro cerrado, el CAG también se utiliza como catalizador de la dechloración utilizando las propiedades reductoras del material que favorece la siguiente reacción:



Es incluso una de las primeras áreas en las que se utilizó carbón en grano (sin consumo de carbón activado). Además, dependiendo del pH, la temperatura y el contenido de cloro libre, se utiliza carbón activado a una carga de 5 a 15 volúmenes de agua y por hora para reducir considerablemente el nivel de cloro. Sin embargo, se debe tener cuidado, el poder decolorante del carbón se ve muy afectado si la materia orgánica o el carbonato de calcio reducen el contacto entre el agua y el carbón activado por saturación de la superficie de intercambio. Por eso se recomienda un lavado periódico a contracorriente para eliminar materia en suspensión, que se acumulan entre los granos o en la cabeza del filtro. La temperatura del agua también influye fuertemente en el poder de caída del carbón. Cuanto más alta es, menos eficaz es el filtro. A este respecto se recomienda no instalar dispositivos que puedan aumentar la temperatura del agua cerca de los sistemas de filtración (por ejemplo, si se debe instalar un filtro UV, debe instalarse a una distancia razonable del filtro de carbón, que deje tiempo para que baje la temperatura del agua).

Otra propiedad importante de los carbones activos es su capacidad de adsorción de los compuestos orgánicos y minerales, especialmente para eliminar microcontaminantes o compuestos malolientes presentes al final del tratamiento. Los fenómenos en juego son principalmente la fisisorción que tienen en cuenta la naturaleza del adsorbente (tamaño de partículas, tamaño y número de poros, accesibilidad), las fuerzas de baja energía entre la superficie del adsorbente y las moléculas (ej. figura 4) y las características del agua (pH, temperatura, fuerza iónica y concentración de solutos...). A medida que el carbón retiene los compuestos orgánicos, el frente de adsorción avanza en profundidad.

Debe reestablecerse el adsorbente cuando el contenido residual de compuestos alcance un determinado umbral predefinido, de lo contrario, la concentración de contaminante tenderá a alcanzar el valor de entrada. Como se ha visto anteriormente para la decoloración, el filtro debe lavarse regularmente para poder eliminar la materia en suspensión presente entre los granos y conservar su capacidad de adsorción, pero éstos terminarán por saturarse. Para los compuestos poco polares ($\log K_{ow} > 3$; coeficiente de reparto octanol/agua), su eliminación por el filtro será eficaz. Para la problemática de los compuestos organohalogenados, cuanto mayor es el grado de sustitución de los halofenoles, mayor es el $\log K_{ow}$, favoreciendo así la adsorción (pentahalofenol > tetrafenol > triahalofenol > dihalofenol > monohalofenol).

molecule [CAS Registry No.]	boiling point, °C (760 mmHg)	melting point, °C (760 mmHg)	vapor pressure, 10^{-3} mmHg	log P octanol/water	water solubility, mg L ⁻¹	Henry's law constant, 10^{-6} atm (mol·m ³) ⁻¹
TCA [87-40-1]	241	61	0.228	4.11	10.0	130.000
TCP [88-06-2]	246	69	2.500	3.69	800.0	2.600
TBA [607-99-8]	298	88	0.644	4.74	1.0	20.200
TBP [118-79-6]	286	95	0.303	4.18	70.0	0.035
TeCA [938-86-3]		84	3.190	4.65	1.4	96.100
TeCP [58-90-2]	232	70	0.666	4.09	23.0	8.840
PCA [1825-21-4]		108	0.592	5.29	0.4	1930.000
PCP [87-86-5]	309	174	0.110	5.12	14.0	0.025

Figura 4: Características fisicoquímicas de los haloanisoles y halofenoles (Chatonnet, P. et al. 2004)

Se han estudiado los fenómenos de competición entre clorofenoles, 2,4-diclorofenol (DCP) y 2,4,6-Triclorofenol (TCP) en presencia de ácido húmico (materia orgánica presente en el agua) (Murin y Snoeyink 1979) en el marco de una utilización de carbón activo para la descontaminación del agua. Se ha demostrado que el pH tiene una acción fundamental sobre la adsorción, ligado al pKa de cada compuesto y por lo tanto, a la forma ionizada o molecular del clorofenol. En el caso de los halofenoles, estos se retienen menos en forma de fenolato que en forma molecular. Los resultados muestran también una disminución de la adsorción de los

clorofenoles cuando la concentración de materia orgánica aumenta, y una competencia significativa entre los compuestos afectada por las variaciones de concentración. Por ejemplo, el aumento de la concentración de DCP en el agua reduce la capacidad de adsorción de TCP.

Los fenómenos de adsorción, de competición, de saturación son finalmente bastante complejos y la gestión de los filtros requiere una atención particular con un seguimiento de la calidad del agua. La eficacia es máxima en la instalación, pero disminuye bastante rápidamente durante el funcionamiento. El lavado del filtro de carbón activo (a contracorriente) es necesario para eliminar la materia en suspensión en la cabeza del filtro o que han penetrado en la estructura. Esta operación no es una regeneración del filtro en sí. Para regenerar un filtro de carbón, es posible realizar un tratamiento por vapor, éste es eficaz sólo para los compuestos muy volátiles adsorbidos, si no es necesario realizar un tratamiento térmico cercano a las condiciones de fabricación de los carbones activados (800°C en atmósfera controlada) para quemar así la materia orgánica y volatilizar los compuestos adsorbidos. Este es el método más eficaz, pero sigue siendo relativamente costoso (gasto de energía, dispositivos complejos, pérdida de material). Por último, cabe citar la posibilidad de realizar un tratamiento químico del carbón activado (pH básico, temperatura alrededor de 100°C y disolventes químicos). Esta última solución es posible para el tratamiento de filtros utilizados para los efluentes industriales, pero no es adecuada para el agua potable debido a la presencia de trazas de disolventes residuales.

Por lo tanto, es muy recomendable seguir y comprobar los sistemas de purificación del agua utilizados en bodega en este período del Covid 19, y prestar una atención especial sobre la evolución de los tratamientos practicados por su proveedor de agua corriente.

Guía EXCELL de seguimiento analítico preventivo de aguas de proceso en bodega

Además de las determinaciones de haloansoles y halofenoles, con el fin de controlar periódicamente los parámetros implicados, se han desarrollado recientemente un método de cromatografía líquida (LCMSMS) para la determinación de iones bromuros, bromatos y cloratos, que son complementarios a la determinación de iones cloruros por cromatografía iónica.

Para el control de las aguas utilizadas en bodega, tonelería, etc... se recomienda combinar las siguientes dosificaciones:

- Halofenoles/haloansoles
- Cloruros y bromuros/bromatos/cloratos

Estas muestras deben tomarse en frascos de vidrio y enviarse rápidamente al laboratorio para su análisis. Con este fin, podemos recoger las muestras «in situ» (comercial@labexcell.es).