

Artículo publicado en el Repositorio Institucional del IMTA

| | |
|-----------------------------|--|
| <i>Título</i> | Decaimiento del cloro por reacción con el agua en redes de distribución. |
| <i>Autor / Adscripción</i> | Velitchko G. Tzatchkov Víctor Hugo Alcocer Yamanaka Instituto Mexicano de Tecnología del Agua Felipe I. Arreguín Cortés Comisión Nacional del Agua |
| <i>Publicación</i> | Ingeniería Hidráulica en México, 19(1): 41-51 |
| <i>Fecha de publicación</i> | 2004 |
| <i>Resumen</i> | Se analiza la ecuación cinética de la reacción del cloro residual libre con el agua, separada de la reacción con la pared de las tuberías, con base en muestras tomadas en 64 puntos de la red de agua potable de una ciudad. La ecuación cinética obtenida puede ser usada en modelos matemáticos de la calidad del agua en redes de distribución, calibrando los coeficientes k_1 y k_2 por mediciones de campo similares a las presentadas. |
| <i>Identificador</i> | http://hdl.handle.net/123456789/719 |

Decaimiento del cloro por reacción con el agua en redes de distribución

Veliitchko Tzatchkov
Víctor Hugo Alcocer Yamanaka

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua

Felipe Ignacio Arreguín Cortés

Comisión Nacional del Agua

Se analiza la ecuación cinética de la reacción del cloro residual libre con el agua, separada de la reacción con la pared de las tuberías, con base en muestras tomadas en 64 puntos de la red de agua potable de una ciudad. Se obtiene que la ecuación cinética de primer orden no describe adecuadamente el decaimiento real, y en su lugar se propone una ecuación cinética de orden mixto, caracterizada por dos parámetros k_1 y k_2 , cuyos valores dependen de la concentración en el inicio de la reacción. Se muestran ecuaciones de regresión que expresan los parámetros k_1 y k_2 en términos de la concentración inicial para los casos de agua superficial tratada en planta potabilizadora y agua subterránea clorada, válidas para el sitio de medición. El valor de k_1 es positivo y disminuye ligeramente con el incremento de la concentración inicial. El valor de k_2 es negativo para concentraciones iniciales medianas y altas (mayores de 0.80 mg/l), y positivo para las concentraciones iniciales menores. La magnitud de k_1/k_2 muestra una tendencia estable, disminuyendo ligeramente (en valor absoluto) con el incremento de la concentración inicial. La tasa de decaimiento del cloro es marcadamente más alta cuando la concentración inicial es baja. La ecuación cinética obtenida puede ser usada en modelos matemáticos de la calidad del agua en redes de distribución, calibrando los coeficientes k_1 y k_2 por mediciones de campo similares a las presentadas.

Palabras clave: modelos de calidad del agua, redes de agua potable, decaimiento del cloro, ecuación cinética, calibración de modelos, desinfección con cloro, reacción, orden de reacción.

Introducción

En los sistemas de agua potable, el desinfectante normalmente (cloro) se introduce directamente en las fuentes de abastecimiento, a la salida de las plantas potabilizadoras, o en los tanques y bombeos. Una vez introducido en cualquiera de esos sitios, el cloro residual libre decae dentro de la red y en los tanques debido a que reacciona con el agua, y con la pared de tuberías y tanques. Para prevenir enfermedades transmisibles por el agua se requiere mantener cierto nivel de desinfección

en todo el sistema de distribución. Los organismos operadores de agua potable normalmente determinan la dosificación del desinfectante por medio de prueba y error, aplicando cierta dosis y revisando la concentración en varios puntos de la red. Resulta imposible económica y técnicamente monitorear el desinfectante en todos los puntos que componen la red de distribución de agua potable, con lo que existe la incertidumbre de que ciertas partes de ésta queden desprotegidas, con el correspondiente riesgo para la salud de la población.

La labor de garantizar un nivel de desinfección adecuado en cada punto del sistema de distribución de agua potable puede facilitarse con el uso de un modelo de simulación de la calidad del agua. El modelo se alimenta con los datos físicos y operacionales (hidráulicos) del sistema de distribución, y proporciona la concentración del desinfectante en cada punto, lo que favorece la identificación de las partes potencialmente problemáticas de la red, y permite definir estrategias para garantizar una desinfección eficiente en todo el sistema. Varios modelos de esta índole han sido propuestos e implementados en programas de cómputo en el extranjero (AWWRF, 1996; AWWRF y EPA, 1991) y en México (Tzatchkov y Arreguín, 1996; Tzatchkov, 1996; Chávez *et al.*, 2000; Tzatchkov *et al.*, 2000). Entre estos se tienen modelos de flujo y concentración permanentes (Tzatchkov y Arreguín, 1996) y no permanentes (Tzatchkov, 1996; Chávez *et al.*, 2000), que consideran advección (transporte generado por la velocidad del flujo) y reacción; y recientemente modelos que consideran advección, dispersión y reacción (Tzatchkov *et al.*, 2000; Tzatchkov *et al.*, 2002). Por otra parte, en el extranjero, los modelos han sido calibrados y aplicados en ciudades (AWWRF, 1996; AWWRF y EPA, 1991); en México, hasta el año 2002, el avance ha sido básicamente en la parte del desarrollo teórico y algorítmico de los modelos y su implementación (programación) en computadoras, con limitadas mediciones en poblaciones pequeñas (Tzatchkov *et al.* 1994). En el año 2002, la Comisión Nacional del Agua, a través del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, se dio a la tarea de implementar y calibrar un modelo de este tipo en una ciudad grande (Culiacán), para dar la pauta de una futura aplicación del modelo en el ámbito nacional, con los beneficios consecuentes (Alcocer *et al.* 2002).

La calibración del modelo de calidad del agua potable incluye la determinación de las ecuaciones que rigen el decaimiento del cloro. Como se mencionó anteriormente, el decaimiento es causado por la reacción química del cloro residual libre con el agua propiamente, y con la pared de las tuberías y tanques. Este artículo presenta los resultados del estudio del decaimiento del cloro residual libre causado por la reacción química del cloro con el agua, con base en las mediciones realizadas para ese fin en Culiacán, en el año 2002.

Teoría: cinética de reacciones homogéneas

La experiencia muestra que la concentración del cloro residual libre decae con el tiempo, una vez introducido en el agua en un sistema de distribución. El cloro se consume principalmente por reacción con el amoníaco

orgánico, amoníaco no orgánico e iones de hierro y manganeso (White 1992) contenidos en la pared de las tuberías y de los tanques, en la biopelícula que se forma sobre esa pared, y en el agua propiamente. Los modelos matemáticos de calidad del agua en redes de distribución manejan el cloro residual libre. La rapidez con la cual el cloro residual libre desaparece se expresa por la tasa de la reacción (tasa de decaimiento) cloro-agua, que se da por la ecuación cinética de esa reacción. La tasa de reacción depende de la composición del agua, de la temperatura a la que se realiza la reacción y de la propia concentración del cloro (Levenspiel, 1999), de forma tal que para una temperatura constante la ecuación cinética tendrá la siguiente forma:

$$\text{Tasa de reacción} = -\frac{dC}{dt} = f(\text{composición química del agua, } C) \quad (1)$$

donde C es la concentración del cloro. Es común (Levenspiel, 1999) representar la ecuación 1 en la siguiente forma:

$$-\frac{dC}{dt} = k C^n \quad (2)$$

donde n expresa el orden de la reacción y k es una constante que depende de la composición del agua. Dado que esa composición será diferente para cada lugar, el coeficiente k tendrá un valor diferente para cada lugar.

Los modelos de calidad del agua en redes de distribución conocidos hasta ahora utilizan una ecuación cinética de primer orden (u orden n), donde el coeficiente k se obtiene por medio de un ajuste exponencial a los datos medidos. Los resultados del estudio llevado a cabo en Culiacán, presentados más adelante en este artículo, muestran que una ecuación con orden cambiante durante la reacción proporciona mejores resultados, además de que los coeficientes de reacción dependen de la concentración inicial.

Trabajos previos

Varias instituciones integrantes de la *American Water Works Association (AWWA)*, y la *Lyonnaise des Eaux* de Francia, llevaron a cabo extensos estudios de la cinética del decaimiento del cloro en varias ciudades de los Estados Unidos de América y en Francia. Los siguientes modelos cinéticos fueron probados para caracterizar la reacción del cloro con el agua: ecuación de primer orden, ecuación de orden n , ecuación de primer orden con concentración

limitada, y proceso paralelo de primer orden. Las conclusiones relevantes de esos estudios, reportados en AWWRF (1996), son las siguientes:

- a) La cinética de la reacción del cloro con el agua se describe satisfactoriamente por una ecuación de primer orden.
- b) En ocasiones se obtiene mejor ajuste de los datos medidos con una ecuación cinética de orden n , donde n puede ser un número no entero; pero la diferencia en los resultados es mínima, comparado con la ecuación de primer orden.

Por lo anterior, recomiendan seguir usando una ecuación cinética de primer orden. Los resultados del estudio que se reporta en este artículo divergen de esas conclusiones, como se explica más adelante; en particular se obtiene un mejor ajuste de los datos de concentración medidos con una ecuación cinética de orden mixto con dos parámetros.

Metodología y puntos de muestreo

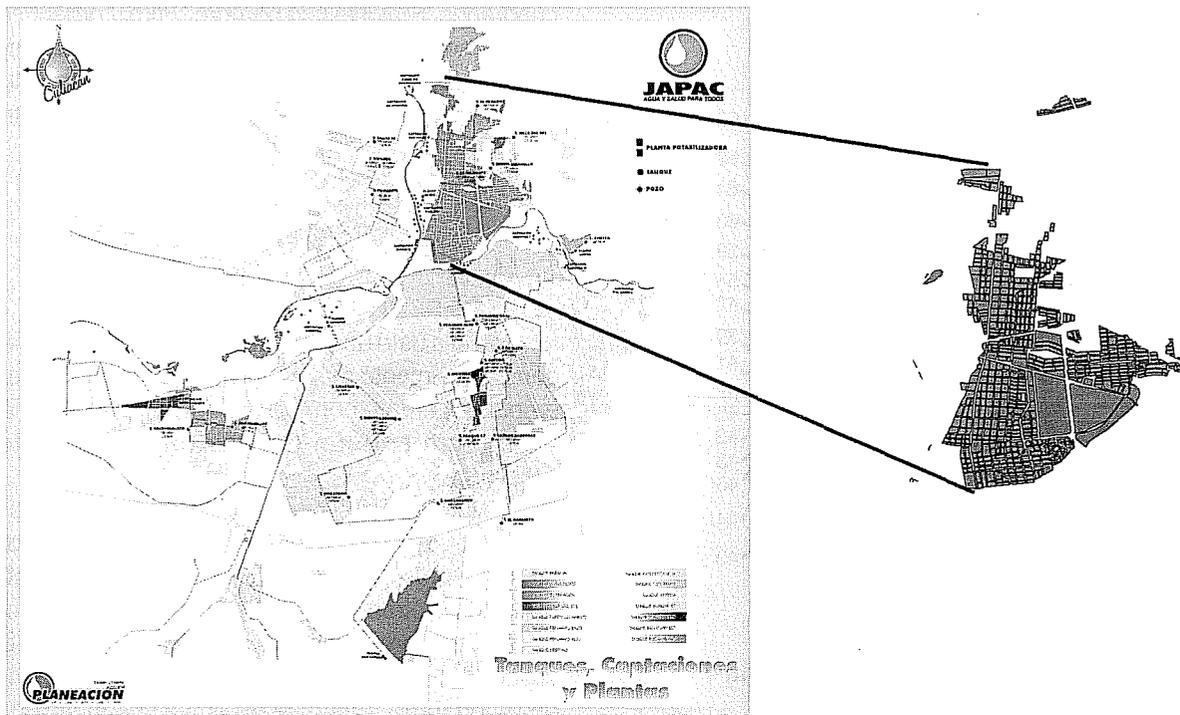
La zona de estudio comprende la parte norte de la ciudad de Culiacán (ilustración 1), delimitada y separada del resto

de la red de agua potable de la ciudad por los ríos Humaya y Tamazula, que se cruzan cerca de su parte interior (sur). La población de la zona es de aproximadamente 61,500 habitantes.

Las fuentes de abastecimiento de la zona son las plantas potabilizadoras Isleta I y II, que aportan 284.84 l/s; y una batería compuesta por ocho pozos, que contribuyen con 263.66 l/s. A su vez, la red de agua potable de la zona norte está seccionada en dos partes: norte y sur, siendo el límite entre éstas la calle Universitarios, de tal forma que la parte norte se abastece por las dos plantas potabilizadoras y la parte sur, por la batería de ocho pozos.

Con el objeto de evaluar la reacción del cloro residual libre con el agua solamente (excluyendo la reacción de la pared con el tubo), se tomaron muestras de agua en 64 diferentes puntos de la red de agua potable de la zona norte de Culiacán, almacenándolas en frascos limpios. Posteriormente, a diferentes intervalos de tiempo, se tomó lectura de la concentración del cloro residual libre del agua de cada muestra. La reacción del cloro con la pared de las tuberías se estimó por separado. Las ilustraciones 2 y 3 muestran la ubicación de los 64 puntos de muestreo. Siendo de origen muy diferente el agua que abastece a las partes norte y sur de la zona (agua superficial tratada en la norte y agua subterránea en la sur), es de esperar

Ilustración 1. Ubicación de la zona norte de Culiacán, sitio de interés.



que el decaimiento del cloro residual libre sea diferente en esos dos sitios. Por esta razón, los puntos de muestreo se separaron y procesaron en dos zonas: punto 1 a 30 en el sur (ilustración 2), y punto 31 a 64 en el norte (ilustración 3).

La medición del cloro libre se realizó con el apoyo de la Junta de Agua Potable de Culiacán (JAPAC). Este organismo colaboró en las actividades del muestreo con personal en campo y en laboratorio, y brindó todas las facilidades relacionadas con el préstamo de equipo de medición, el cual consistió de equipos portátiles con lectura digital para cloro libre marca HACH® basados en la determinación colorimétrica con DPD. El juego de medición contiene reactivos colorimétricos DPD, los cuales reaccionan rápidamente con el cloro, arrojando resultados en forma inmediata. El medidor portátil de cloro obtiene lecturas de 0 a 2 mg/l de cloro libre y 0 a 4.5 mg/l de cloro total, con un margen de lectura de 0.01 mg/l. La precisión del equipo es de $\pm 2\%$ de su rango de medición, lo que corresponde a ± 0.04 mg/l para cloro libre.

Concentración medida y ajuste por modelos conocidos

La ilustración 4 muestra la concentración medida para el punto 12 (zona 2) y dos ajustes de la ecuación cinética

Ilustración 2. Ubicación de los puntos de muestreo en la parte norte del sitio.

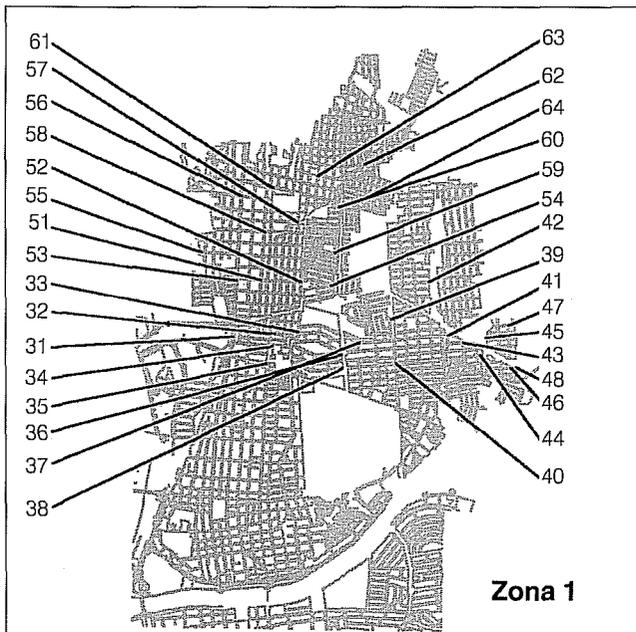
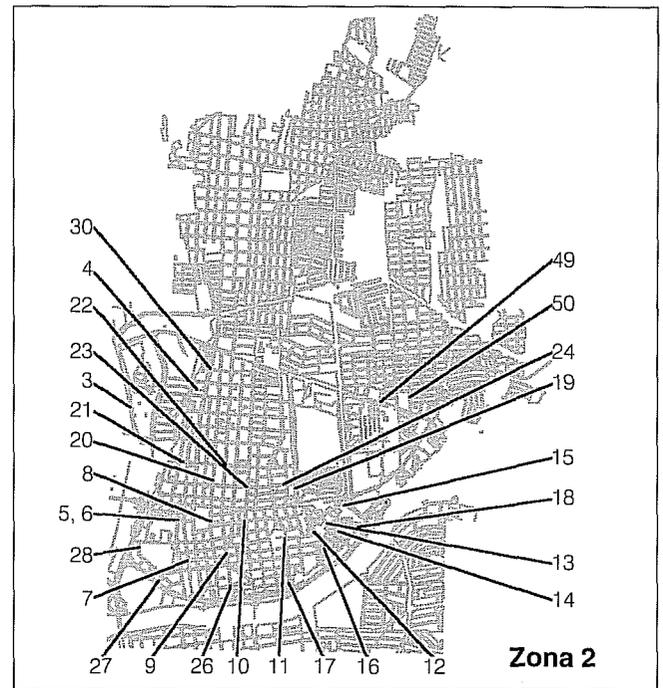


Ilustración 3. Ubicación de los puntos de muestreo en la parte sur del sitio.



de primer orden obtenidos por el método de los mínimos cuadrados. El ajuste con nombre "Primer orden" se obtuvo con las herramientas normales de Excel, y corresponde a la siguiente ecuación cinética comúnmente utilizada en los modelos de calidad del agua en redes de distribución:

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad (3)$$

Con el ajuste denominado "Primer orden comenzando con C_0 " se intentó mejorar el ajuste, forzando que la curva empiece siempre con C_0 ; es decir, con la condición inicial $C=C_0$ para $t=0$. En los dos casos, el ajuste no es satisfactorio.

La ilustración 5 muestra los mismos datos para el punto 56 (zona 1). Resultados similares se obtuvieron también para los restantes 62 puntos. Se intentaron ajustes con otras ecuaciones cinéticas, como la ecuación de orden n , pero en ningún caso se pudo obtener un ajuste satisfactorio. Esto sugirió el uso de una ecuación cinética de orden mixto, como se explica a continuación.

Ilustración 4. Concentración medida y ajuste de primer orden para el punto 12.

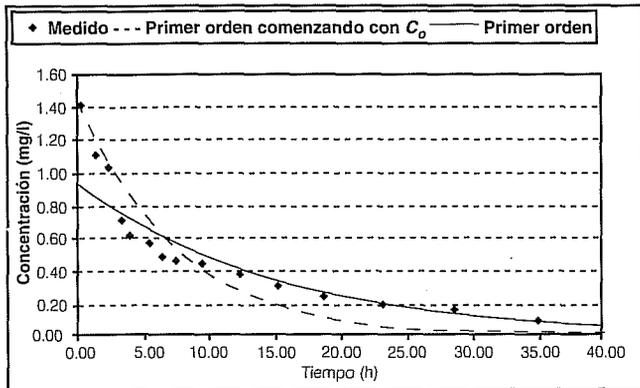
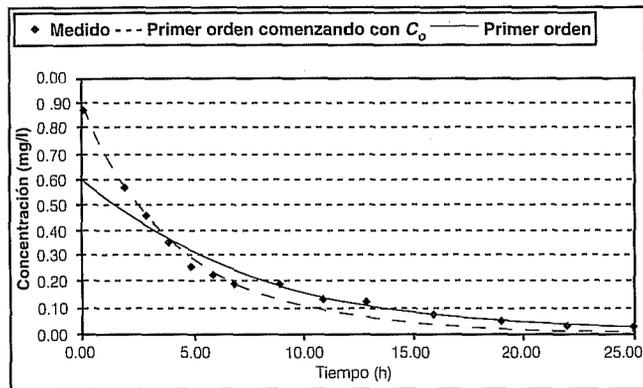


Ilustración 5. Concentración medida y ajuste de primer orden para el punto 56.



Modelo propuesto: ecuación cinética de orden mixto

De acuerdo con Levenspiel (1999), se procedió a probar una ecuación cinética de orden mixto con dos coeficientes de decaimiento k_1 y k_2 , es decir:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_1 C}{1 + k_2 C} \quad (4)$$

Separando variables, la ecuación 4 puede integrarse para obtener:

$$\ln \frac{C_0}{C} + k_2 (C_0 - C) = k_1 t \quad (5)$$

Por medio de transformaciones, la ecuación 5 puede representarse de la siguiente forma:

$$\frac{\ln(C_0/C)}{C_0 - C} = -k_2 + \frac{k_1 t}{C_0 - C} \quad (6)$$

La ecuación 6 es equivalente a la ecuación de una línea recta en un sistema de coordenadas (x, y) definido por:

$$y = \frac{\ln(C_0/C)}{C_0 - C} \quad (7)$$

$$x = \frac{t}{C_0 - C} \quad (8)$$

donde la intersección con el eje y sería igual a $-k_2$ y la pendiente igual a k_1 . Por lo tanto, si los datos medidos, representados en ese sistema de coordenadas, se agrupan razonablemente bien en una línea recta, la ecuación 4 describe la cinética de decaimiento. Las ilustraciones 6 y 7 muestran los datos correspondientes para los puntos de muestreo 12 y 56, respectivamente, con el ajuste de línea recta obtenido por Excel, con lo que se obtienen los coeficientes k_1 y k_2 para las muestras en esos dos puntos. Como se observa en estas ilustraciones, los datos se agrupan bien alrededor de una línea recta. En las ilustraciones 8 y 9 se muestra el ajuste resultante de C para esos dos puntos, calculando el tiempo t de la ecuación 6 para cada valor medido de C . El ajuste resulta adecuado, confirmando la validez de la ecuación cinética (4).

Con el uso del mismo procedimiento se procesaron los datos de las muestras en los 62 puntos restantes. Para la gran mayoría de los puntos se obtuvo un buen ajuste de las concentraciones medidas, usando la ecuación cinética (4). La ilustración 10 muestra los valores de k_1 y k_1/k_2 obtenidos de esta manera para la parte sur de la zona de estudio. Los valores de k_2 exhiben una dispersión mayor para los mismos puntos y se presentan por separado en la ilustración 11.

Los mismos resultados para la parte norte de la zona de estudio se tienen en las ilustraciones 12 a 15. En esta parte, las concentraciones medidas al momento de tomar las muestras fueron menores en general. Las ilustraciones 12 y 13 muestran los resultados para concentraciones iniciales mayores de 0.80 mg/l, y las ilustraciones 14 y 15, para concentraciones iniciales menores de 0.80 mg/l. Esta separación de los resultados en dos rangos de

Ilustración 6. Prueba de reacción cinética de orden mixto para el punto 12. Resultado: $k_1=0.0544$ horas⁻¹, $k_2=-0.6713$ horas⁻¹.

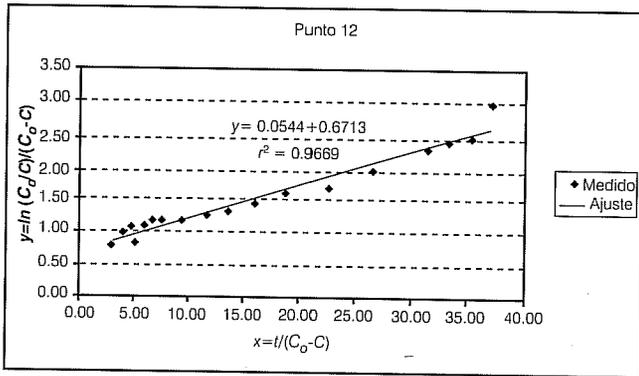


Ilustración 9. Evolución de la concentración obtenida por la ecuación cinética (4) de orden mixto para el punto 56.

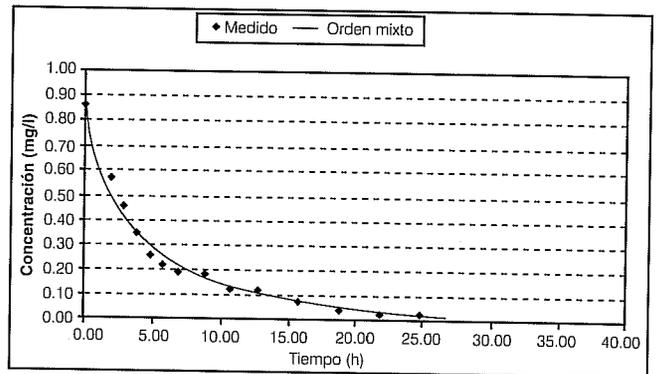


Ilustración 7. Prueba de reacción cinética de orden mixto para el punto 56. Resultado: $k_1=0.1256$ horas⁻¹, $k_2=-0.9576$ horas⁻¹.

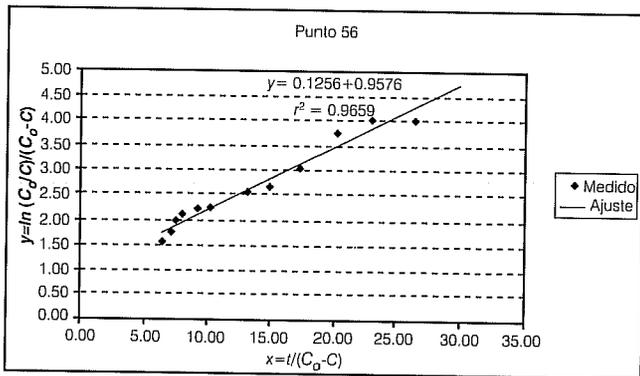


Ilustración 10. Valores de k_1 y k_1/k_2 obtenidos para diferentes concentraciones iniciales C_0 en los puntos de la parte sur de la zona de estudio.

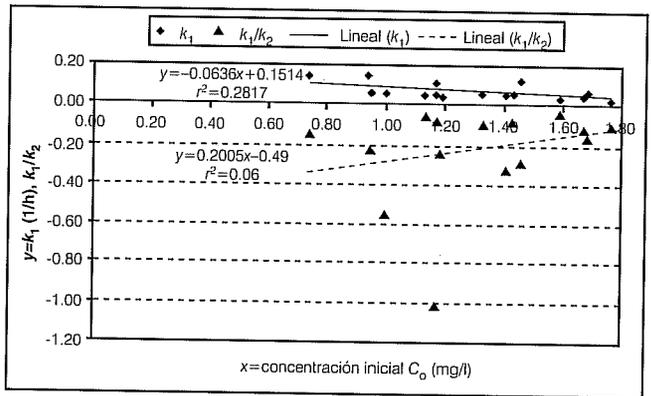


Ilustración 8. Evolución de la concentración obtenida por la ecuación cinética (4) de orden mixto para el punto 12.

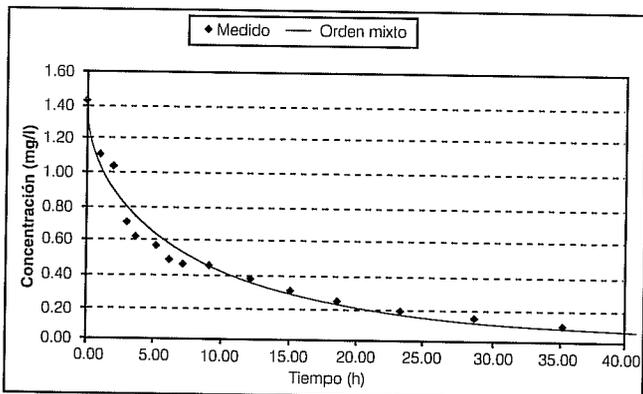


Ilustración 11. Valores de k_2 obtenidos para diferentes concentraciones iniciales C_0 en los puntos de la parte sur de la zona de estudio.

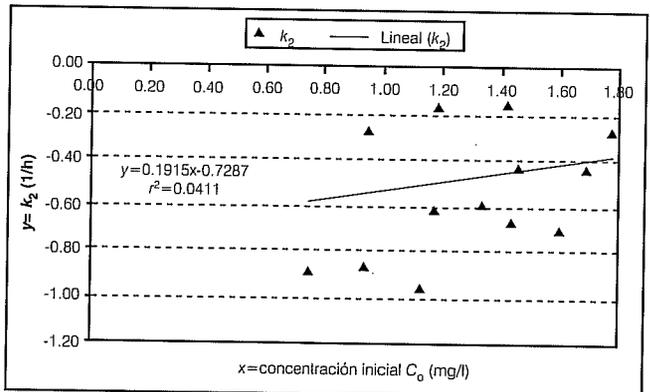


Ilustración 12. Valores de k_1 y k_1/k_2 obtenidos para concentraciones iniciales C_0 mayores de 0.80 mg/l en los puntos de la parte norte de la zona de estudio.

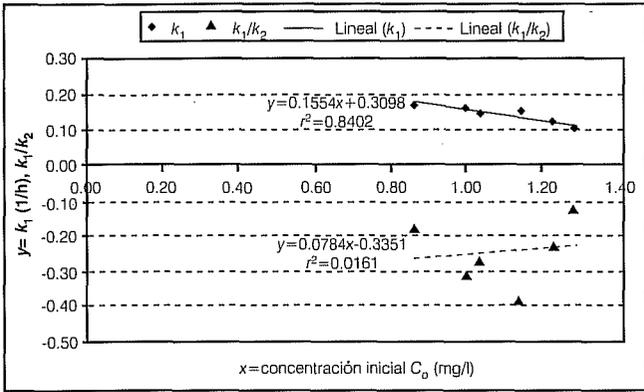


Ilustración 13. Valores de k_2 obtenidos para concentraciones iniciales C_0 mayores de 0.80 mg/l en los puntos de la parte norte de la zona de estudio.

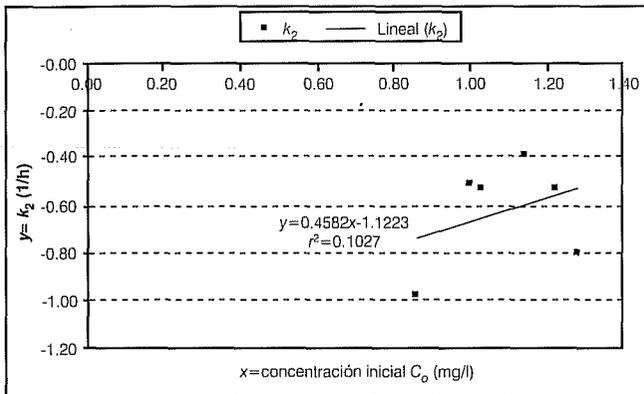


Ilustración 14. Valores de k_1 y k_1/k_2 obtenidos para concentraciones iniciales C_0 menores de 0.80 mg/l en los puntos de la parte norte de la zona de estudio.

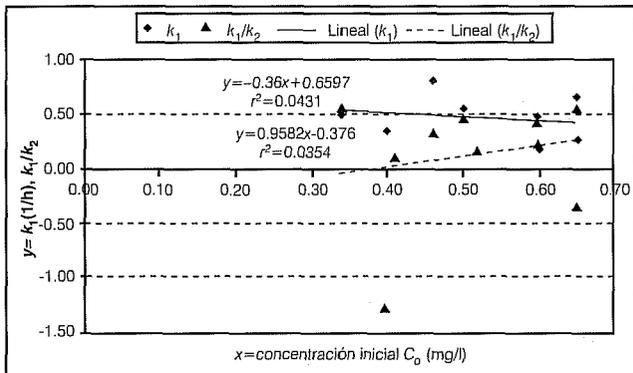
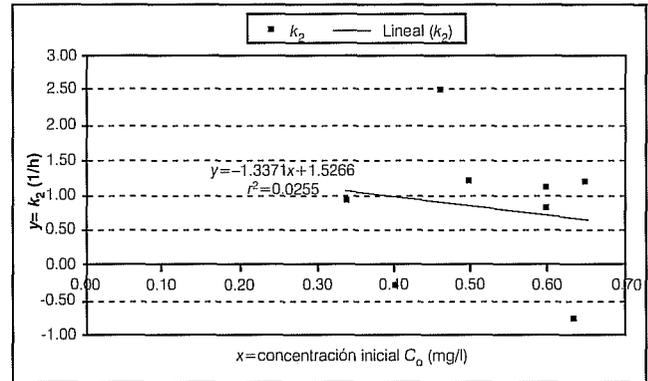


Ilustración 15. Valores de k_2 obtenidos para concentraciones iniciales C_0 menores de 0.80 mg/l en los puntos de la parte norte de la zona de estudio.



concentración inicial fue necesaria, dado que para concentraciones iniciales menores a 0.80 mg/l resultó una tendencia diferente en los valores de los coeficientes.

También se intentó colocar juntos en una misma gráfica los datos tiempo-concentración de todos los puntos (o por grupos de puntos), referidos a un tiempo de inicio común, con el objeto de encontrar una ecuación cinética válida para el decaimiento del cloro en toda la zona de estudio y para cualquier valor de la concentración inicial. Sin embargo, este intento no dio ningún resultado razonable, dado que el valor de los coeficientes k_1 y k_2 (igual que del coeficiente k para otras ecuaciones cinéticas probadas) varía considerablemente con la concentración inicial.

Discusión y trabajo futuro

La ecuación cinética (4) describe en esencia reacciones de diferente orden para los diversos valores posibles de la concentración C . Para valores pequeños de C (para k_2 $C \ll 1$), el denominador en la ecuación 4 es casi igual a uno, y la ecuación 4 corresponde a una reacción cinética de primer orden, equivalente a la ecuación 3 con $k = k_1$. Para valores grandes de C (para k_2 $C \gg 1$), la parte derecha de la ecuación 4 tiende a un valor constante (independiente de C) igual a k_1/k_2 , lo que corresponde a una reacción de orden cero. Los resultados obtenidos en este estudio para los coeficientes k_1 y k_2 muestran claramente las siguientes tendencias:

- a) El valor de k_1 es siempre positivo, presenta poca dispersión y disminuye ligeramente con el incremento de la concentración inicial.

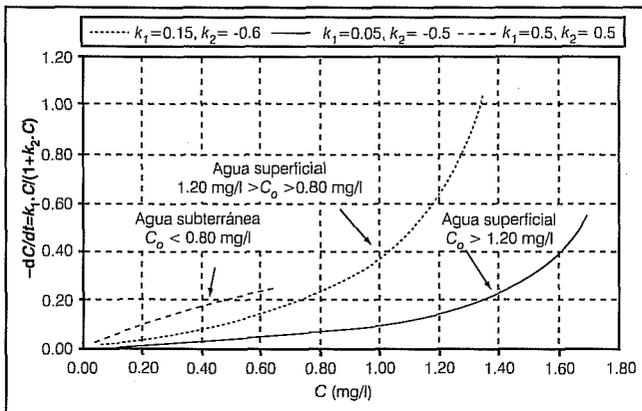
- b) El valor de k_2 es negativo para concentraciones iniciales medianas y altas (mayores de 0.80 mg/l), y positivo para las concentraciones iniciales menores. Se observa una gran dispersión en los valores de k_2 .
- c) A pesar de la gran dispersión en los valores de k_2 , la magnitud de k_1/k_2 muestra una tendencia estable, disminuyendo ligeramente (en valor absoluto) con el incremento de la concentración inicial.

La ilustración 16 muestra la tasa de decaimiento del cloro calculada por la ecuación 4 con valores representativos de k_1 y k_2 para la parte sur de la zona, y para los dos rangos de concentración inicial C_0 considerados para la zona norte en las ilustraciones 12 a 15. Como se observa en la ilustración 16, la tasa de decaimiento del cloro es más alta para concentraciones iniciales más bajas. La tasa de decaimiento es más alta para la parte norte (que es abastecida por agua superficial tratada por plantas de tratamiento), que para la parte sur (agua proveniente del subsuelo que solamente es clorada sin más tratamiento).

Comparando los valores de la tasa de decaimiento con los valores de k_1/k_2 presentados en las ilustraciones 10, 12 y 14, se llega a la conclusión de que una reacción de orden cero (es decir, tasa de decaimiento = k_1/k_2) es posible solamente para reacciones que comienzan con una concentración inicial baja.

Para tratar de explicar ese comportamiento del cloro residual libre, es de utilidad describir algunos términos. En la práctica de la desinfección del agua por medio de cloración se manejan los términos demanda de cloro, punto de quiebre, cloro residual combinado y cloro residual libre. Esos términos se basan en el siguiente experimento:

Ilustración 16. Tasa de decaimiento del cloro para diferentes valores de k_1 y k_2 , representativos de las partes sur y norte de la zona de estudio.



Se toman varias muestras del agua cruda (antes de clorar), y se aplica a cada muestra una dosis diferente de cloro con un tiempo de contacto igual para todas las muestras. El tiempo de contacto en este experimento es muy breve, normalmente de 2.5 minutos. Al finalizar el tiempo de contacto se mide la concentración de cloro resultante en cada muestra y se construye una curva de cloro medido contra cloro aplicado. Esta curva, conocida con el nombre de curva de demanda del cloro muestra la siguiente tendencia (White 1992):

- Para dosis pequeñas de cloro aplicado, el cloro medido será igual a cero. Esto se debe a que las sustancias fácilmente oxidables, tales como hierro ferroso (Fe^{++}), manganoso (Mn^{++}), ácido sulfhídrico (H_2S) y materia orgánica, reaccionan con el cloro y lo reducen, en su mayor parte, a ion cloruro.
- Para dosis no tan pequeñas de cloro aplicado, el cloro continúa reaccionando con el amoníaco para formar cloraminas, que son detectables como concentración cloro y representan el cloro residual combinado. Para dosis crecientes del cloro aplicado, la concentración del cloro residual combinado crece hasta cierto punto, después de lo cual disminuye y llega a cierto mínimo conocido como el punto de quiebre. La mayor parte de las cloraminas son oxidadas en el punto de quiebre y si se aplican dosis de cloro mayores que el punto de quiebre, habrá un aumento directamente proporcional al cloro medido que ya se presenta en forma de cloro residual libre. El poder desinfectante del cloro residual libre es mucho mayor comparado con el cloro residual combinado, por lo que la razón principal de agregar suficiente cloro para lograr una desinfección adecuada es obtener un residual de cloro libre.
- La dosis (concentración) del cloro aplicado en el punto de quiebre representa la demanda de cloro. La demanda de cloro depende del tiempo de contacto, de forma tal que para un tiempo de contacto mayor, la demanda de cloro se incrementa. Feben y Taras (1951) fueron unos de los primeros que analizaron la influencia del tiempo de contacto sobre la demanda de cloro, obteniendo la siguiente relación:

$$D_t = D_1 t^m \quad (9)$$

donde D_t es la demanda de cloro para tiempo de contacto t , D_1 es la demanda de cloro para tiempo de contacto igual a una hora y m es una constante cuyo valor depende de las características del agua.

Estos conceptos, conocidos en la teoría y en la práctica de la desinfección con cloro en una planta de tratamiento

del agua, no son directamente aplicables para el caso de una red de distribución. La principal diferencia estriba en el tiempo de contacto. El agua, una vez clorada con un tiempo de contacto corto en las fuentes de abastecimiento, normalmente permanece un tiempo largo (de varias horas a varios días) en las tuberías y en los tanques de regularización antes de ser consumida por los usuarios. A ese tiempo largo, que puede ser considerado como un segundo tiempo de contacto, le corresponde una demanda de cloro mucho mayor, comparada con la demanda de cloro en el punto de aplicación del cloro. Por otro lado, el agua en las tuberías está constantemente renovada por el flujo, algo que no sucede en los experimentos para obtener la curva de demanda de cloro con el punto de quiebre correspondiente. Los parámetros de la calidad del agua también cambian en el trayecto del agua desde las fuentes hasta llegar a cada usuario. Las experiencias de este estudio muestran que es necesario seguir trabajando para explicar en términos cualitativos y cuantitativos el comportamiento de las tasas de decaimiento del cloro residual libre en las redes de distribución de agua potable. Dado que el objetivo del proyecto, en el marco del cual se llevó a cabo este estudio, es de implementar y calibrar con mediciones de campo primero un modelo hidráulico y después un modelo de variación del cloro residual libre en la red, en esta etapa del estudio, aparte de los parámetros hidráulicos, se midió solamente la concentración del cloro residual libre. En una segunda etapa, que ya inició en el año 2003, se medirá y analizará la influencia de otros parámetros de la calidad del agua, como el contenido de materia orgánica en el agua (carbón orgánico total), material nitrogenado, iones de fiero y manganeso, y otros. No obstante, de forma inicial y cualitativa, el comportamiento del decaimiento del cloro residual libre se puede explicar de la siguiente forma:

- a) El decaimiento del cloro libre es proporcional al contenido de materia orgánica en el agua (expresado por el carbón orgánico disuelto). Con un mayor contenido de materia orgánica se produce un decaimiento más rápido. Es de esperar que el agua superficial, a pesar de ser tratada en una planta de potabilización, contenga más materia orgánica en relación con el agua subterránea; por esta razón, la tasa de decaimiento es mayor en la parte norte que en la parte sur para el mismo valor de la concentración inicial.
- b) El agua en cualquier punto de una tubería de agua potable con flujo continuo es constantemente renovada por agua proveniente de las fuentes que lleva cierto residual libre de cloro. En términos de la

curva de demanda de cloro se tiene un tiempo de contacto corto, por lo que la demanda de cloro (necesaria para mantener el residual libre) es relativamente baja. Al extraer una muestra del agua de la tubería y colocarla en un frasco limpio cesa el suministro constante de cloro. En términos de la curva de demanda de cloro, el tiempo de contacto será igual al tiempo que permanecerá el agua en el frasco y la demanda de cloro será mucho mayor. Esta demanda de cloro no puede ser satisfecha por el cloro que tenía el agua en el momento de tomar la muestra, por lo que el cloro residual libre decae.

- c) El cloro residual libre en la muestra se consume, oxidando la materia orgánica, fierro, manganeso y material nitrogenado en el agua. Esta reacción es más intensa en el inicio del proceso, dado que al transcurrir el tiempo esos componentes ya han sido oxidados y el cloro restante tiene un poder oxidante menor. Por esta razón, la tasa de decaimiento es más alta en el principio y decrece con el tiempo.
- d) La relación entre la tasa de decaimiento del cloro y la concentración inicial ha sido notada por varios investigadores (AWWARF 1996, Halam *et al.* 2003). Halam *et al.* (2003) proponen una posible explicación de ese efecto, basada en la suposición de que la materia orgánica contenida en el agua tiene ciertos componentes que reaccionan rápidamente con el cloro y otros componentes que reaccionan lentamente. Cuando la concentración inicial del cloro es baja, tiene lugar predominantemente la reacción con los componentes rápidamente reaccionantes hasta llegar a una concentración de cloro cercana a cero. Cuando la concentración inicial del cloro es alta, se tiene una reacción con los componentes rápida y lentamente reaccionantes, y la tasa de decaimiento es más baja. Por esta razón, las tasas de decaimiento son más altas cuando la reacción comienza con una concentración baja y viceversa.

Conclusiones

La ecuación cinética de primer orden, usada actualmente para representar la reacción del cloro residual libre en los modelos de calidad del agua en redes de distribución, no describe adecuadamente el decaimiento real. Por medio de experimentos llevados a cabo en la ciudad de Culiacán, resultó adecuada una ecuación cinética de orden mixto, caracterizada por dos parámetros: k_1 y k_2 , cuyos valores dependen de la concentración de cloro residual libre en el inicio de la reacción. Se obtuvieron ecuaciones de regresión que expresan los parámetros k_1 y k_2 en términos de la concentración inicial para los casos

de agua superficial tratada en planta potabilizadora y agua subterránea clorada. Esas ecuaciones son válidas para la zona norte de Culiacán y se requiere trabajo futuro para analizar si pueden ser extrapoladas para otros sitios. De manera muy gruesa, el orden de la reacción del cloro con el agua se puede semejar a una reacción de primer orden, con coeficiente de decaimiento que decrece con el tiempo, tendiendo a un valor constante. Solamente para el caso de concentración inicial baja (menor de 0.60 mg/l) puede presentarse en el principio una reacción de orden cero, seguida luego por reacción de orden mixto, que tiende a orden uno con el paso del tiempo.

Se planea usar la ecuación cinética (ecuación 4) obtenida en este estudio, en modelos matemáticos de la calidad del agua en redes de distribución, en el entendido de que los coeficientes k_1 y k_2 serán determinados (calibrados) por mediciones de campo similares a las aquí presentadas, que deben ser completados con un análisis de la calidad del agua. La calibración de los modelos debe comprender también la determinación de la reacción del cloro con la pared de tuberías y tanques.

Agradecimientos

Se reconoce el apoyo de la Junta de Agua Potable y Alcantarillado de la ciudad de Culiacán (JAPAC), en especial a las siguientes personas: contador público Wilfredo Acosta Salazar (gerente general) e ingenieros Joel Félix Díaz, Rubén Darío Servín, Manuel Luna Fernández, Jaime Barreda Vidales, Abel Román López, Blas Reyes Zazueta, René Zambrano Meraz y Jorge Beltrán Palomares, así como al personal del laboratorio de Calidad del Agua, y a todo el personal de las Gerencias de Planeación y de Operación del propio organismo.

Recibido: 10/02/2003

Aprobado: 13/05/2003

Referencias

- ALCOCER, V.H., TZATCHKOV, V., FELICIANO, D., MEJÍA, E. y MARTÍNEZ, E. *Implementación y calibración de un modelo de calidad del agua en sistemas de agua potable*. Informe técnico. Jiutepec, México: Comisión Nacional del Agua e Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, 2002.
- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION RESEARCH FOUNDATION (AWWARF). *Characterization and modeling of chlorine decay in distribution systems*. Denver, Colorado, 1996.
- AMERICAN WATER WORKS RESEARCH FOUNDATION (AWWARF)/ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). *Water quality modeling in distribution systems. Conference proceedings*. Cincinnati, Ohio, 1991.
- CHÁVEZ, Z.C., FUENTES, O. y OSNAYA, R.J. Modelo para obtener la concentración del cloro en las redes de tuberías. Memorias del XVI Congreso Nacional de Hidráulica. *Avances en hidráulica 6*. Morelia, Michoacán, México, 2000, pp. 265-270.
- FEBEN, D. y TARAS, M.J. Studies on chlorine demand constants. *Journal of the American Water Works Association*. Vol. 43, núm. 11, 1951, p. 1715.
- HALAM, N.B., HUA, F., WEST, J.R., FOSTER, C.F. y SIMMS, J. Bulk decay of chlorine in water distribution systems. *Journal of water resources planning and management*. ASCE. Enero de 2003, pp. 78-81.
- JAPAC. *Junta de Agua Potable y Alcantarillado de Culiacán, información proporcionada por las Gerencias de Planeación y de Operación*. 2002.
- LEVENSPIEL, O. *Chemical reaction engineering*. Tercera edición. New York: John Wiley & Sons, 1999.
- TZATCHKOV, V. y ARREGUÍN, F.I. Modelo de calidad del agua en redes de distribución con flujo permanente. *Ingeniería hidráulica en México*. Vol. XI, núm. 1, enero-abril de 1996, pp. 61-70.
- TZATCHKOV, V., ARREGUÍN, F.I., BONILLA, R.C. y OSNAYA, X. *Modelo de simulación de la calidad del agua en redes de distribución*. Informe técnico. Jiutepec, Morelos: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, 1994.
- TZATCHKOV, V. Modelo numérico del decaimiento del cloro en redes de agua potable con flujo no permanente. *Ingeniería hidráulica en México*. Vol. XI, núm. 3, septiembre-diciembre de 1996, pp. 53-60.
- TZATCHKOV, V., ALDAMA, A.A. y ARREGUÍN, F.I. Modelación numérica de la advección y dispersión de solutos en redes de distribución de agua potable. *Ingeniería hidráulica en México*. Vol. XV, núm. 3, septiembre-diciembre de 2000, pp. 101-115.
- TZATCHKOV, V., ALDAMA, A.A. y ARREGUÍN, F.I. Advection-dispersion-reaction modeling in water distribution networks. *Journal of water resources planning and management*. ASCE. Septiembre-octubre de 2002, pp. 334-342.
- WHITE, G. *The handbook of chlorination and alternative disinfectants*. Tercera edición. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992.

Abstract

TZATCHKOV, V., ALCOCER YAMANAKA, V.H. & ARREGUÍN CORTÉS, F.I. Chlorine decay due to bulk water reaction in distribution networks. Hydraulic engineering in Mexico (in Spanish). January-March, 2004, vol. 19, no. 1, pp. 41-51.

The kinetic equation for chlorine-bulk water reaction is analyzed using 64 samples taken from the distribution network of one city. The data shows that the commonly used first order kinetic equation does not properly describe the real chlorine decay, so a new mixed kinetic equation, characterized by two parameters, k_1 and k_2 , dependant on the initial concentration, is proposed. Site-specific regression equations were obtained expressing k_1 and k_2 as a function of the initial concentration for treated surface water and for groundwater. The value of k_1 is positive and slightly decreases with the value of the initial concentration. The value of k_2 is negative for medium and high initial concentrations (more than 0.80 mg/L) and positive for lower initial concentrations. The magnitude k_1/k_2 exhibits a stable trend, decreasing slightly (in absolute value) with the initial concentration. The decay rate is clearly higher for low initial concentrations. The resulting kinetic equation can be used in mathematical models of water quality in distribution networks, calibrating the coefficients k_1 and k_2 in field measurements similar to those described in this paper.

Keywords: water quality models, drinking water distribution networks, chlorine decay, kinetic equation, model calibration, chlorine disinfection, reaction, reaction order.

Dirección institucional de los autores:

Dr. Velitchko Tzatchkov
M. en C. Victor Hugo Alcocer Yamanaka

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua,
Paseo Cuauhnáhuac 8532, Progreso, Jiutepec, Morelos, México,
C.P. 62550,
teléfono: + (52) (777) 329 3600, extensión 898 y 206,
velitchk@tlaloc.imta.mx, valcocer@tlaloc.imta.mx.

Dr. Felipe Ignacio Arreguín Cortés

Comisión Nacional del Agua,
Avenida Insurgentes Sur 2140, 1er piso,
Col. Ermita, Delegación Álvaro Obregón,
CP 01070, México, D.F.,
teléfono: +(52) (55) 5481 4282.
felipe.arreguin@cna.gob.mx.