

UNIVERSIDAD DE GRANADA

Programa de Doctorado en Ingeniería Civil



**”IMPLEMENTACIÓN DE UN MODELO PREDICTIVO
PARA LA FORMACIÓN DE TRIHALOMETANOS EN
SISTEMAS DE ABASTECIMIENTO. PROPUESTA DE
SOLUCIONES TECNOLÓGICAS Y HERRAMIENTAS DE
AYUDA PARA LA GESTIÓN DEL RIESGO SANITARIO”**



TESIS DOCTORAL

David E. Ribes Pérez

Febrero 2023

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales
Autor: David Elías Ríbes Pérez
ISBN: 978-84-1117-799-3
URI: <https://hdl.handle.net/10481/81263>

UNIVERSIDAD DE GRANADA

Programa de Doctorado en Ingeniería Civil



**”IMPLEMENTACIÓN DE UN MODELO PREDICTIVO
PARA LA FORMACIÓN DE TRIHALOMETANOS EN
SISTEMAS DE ABASTECIMIENTO. PROPUESTA DE
SOLUCIONES TECNOLÓGICAS Y HERRAMIENTAS DE
AYUDA PARA LA GESTIÓN DEL RIESGO SANITARIO”**



TESIS DOCTORAL

David E. Ribes Pérez

Febrero 2023

UNIVERSIDAD DE GRANADA

Programa de Doctorado en Ingeniería Civil



**IMPLEMENTACIÓN DE UN MODELO PREDICTIVO
PARA LA FORMACIÓN DE TRIHALOMETANOS EN
SISTEMAS DE ABASTECIMIENTO. PROPUESTA DE
SOLUCIONES TECNOLÓGICAS Y HERRAMIENTAS DE
AYUDA PARA LA GESTIÓN DEL RIESGO SANITARIO**

**Memoria presentada por David E. Ribes Pérez para optar
al título de Doctor por la Universidad de Granada**

Autor:

David E. Ribes Pérez

Director:

Dr. D. Francisco Osorio Robles

Granada, febrero de 2023

El doctorando / The *doctoral candidate* [**DAVID ELÍAS RIBES PÉREZ**] y los directores de la tesis / and the thesis supervisor/s: [**FRANCISCO OSORIO ROBLES**]

Garantizamos, al firmar esta tesis doctoral, que el trabajo ha sido realizado por el doctorando bajo la dirección de los directores de la tesis y hasta donde nuestro conocimiento alcanza, en la realización del trabajo, se han respetado los derechos de otros autores a ser citados, cuando se han utilizado sus resultados o publicaciones.

/

Guarantee, by signing this doctoral thesis, that the work has been done by the doctoral candidate under the direction of the thesis supervisor/s and, as far as our knowledge reaches, in the performance of the work, the rights of other authors to be cited (when their results or publications have been used) have been respected.

Lugar y fecha / Place and date:

Granada, a 6 de febrero de 2023

Director/es de la Tesis / *Thesis supervisor/s;*

Doctorando / *Doctoral candidate:*

Firma / Signed

Firma / Signed

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer en primer lugar a D. Francisco Osorio Robles, Catedrático de Ingeniería Civil de la Universidad de Granada, el permitirme realizar la presente tesis doctoral, así como el apoyo que ha demostrado desde el comienzo de esta aventura desde el primer momento que se lo planteé; por su generosidad con que me ha brindado su amistad, su tiempo y su sabiduría durante la dirección de esta tesis, y especialmente por su ayuda en las circunstancias más arduas, esas en las que un doctorando o un investigador se agobia y cree que ya no puede más y necesita mucho ánimo. GRACIAS

Un recuerdo muy especial a mi querido colega Leonard Matía, porque fue la semilla de todo esto, a él le debo este logro, fue quien me animó a lanzarme con este reto allá por el año 2015, y fue él con su gran modestia de sabio el que me hizo creer que todo esto sería posible; cuanto siento que ya no esté entre nosotros, para los que tuvimos la suerte de trabajar a su lado fue un referente, en lo profesional y sobre todo en lo personal. GRACIAS

Sin duda esta tesis ha sido llevada a cabo gracias a la inestimable ayuda y colaboración de un número importante de compañeros y compañeras de mi empresa Aguas de Alicante (Aguas Municipalizadas de Alicante, E.M.), así como de otras empresas, Aguas de Murcia, Hidrogea, Hidraqua, Aigües d'Elx, Aquanex, Hidralia, Aquona, Sorea, Labaqua, Interlab, y especialmente de Aigües de Barcelona, y a mis compañeros y compañeras del Instituto de Materiales de la Universidad de Alicante, a todos ellos desde aquí extendiendo mi más sincero agradecimiento, por brindarme su tiempo, sus conocimientos técnicos y experiencia, y por tantas y tantas horas de trabajo en equipo investigando en diversas instalaciones de tratamiento de aguas de todo el territorio nacional y experimentando en sus laboratorios para que esta tesis llegase a buen término, pero además por su enorme paciencia.

Debo también dar las gracias a más gente, compañeros y compañeras, amigos y familiares, que de una u otra forma me han apoyado muchísimo a su manera, y necesitaría muchas páginas para citarles; Antonio muy en especial y Miquel sin duda alguna, Emilia y Diego, M^aJosé, Domingo, Pablo, Pedro, Susana, Amador, Amparo, Paco, Manuel, Mari Carmen, Carmen, Ricardo, Iñaki, Marina, etc, etc., y muchísimos más, así que sin más, muchísimas gracias a todos y todas por vuestra ayuda, comprensión y cariño. MUCHÍSIMAS GRACIAS

A mis queridísimas hijas Carlota y Celia, y por supuesto a mi queridísimo hijo David, porque en cierto modo me he embarcado en este largo proyecto por ellos, para que sepan y aprendan que cuando se persigue un objetivo o un sueño, se superan todas barreras y dificultades que te encuentras por el camino; y si quieres... puedes, solo tienes que desearlo e ir a por ello con mucha voluntad, trabajo y sacrificio, y hacerlo siempre con PASIÓN.

Y cómo no, a María, por estar a mi lado en la vida y comprender que esta tesis era un hito, un desafío y un sueño muy importante para mi, y que por fin todo este esfuerzo ha valido la pena; por quererme tanto y por ser mi luz, pero sobre todo por confiar en mi siempre.

UN MILLÓN DE GRACIAS.

Y finalmente a ti que estarás leyendo estos agradecimientos, o quizá consultando o estudiando algún capítulo de esta Tesis, también a ti te doy las gracias porque demuestra que mi trabajo ha servido para algo.

¡A todo y todas, muchas gracias de corazón!

David

“No tengas miedo de hacer preguntas. No tengas miedo de pedir ayuda cuando la necesites. Yo lo hago todos los días. Pedir ayuda no es un signo de debilidad, es un signo de fortaleza. Muestra que tienes el coraje de admitir cuando no sabes algo. Siempre aprenderás algo nuevo”.

Barack Obama

RESUMEN

Los trihalometanos (THMs) son subproductos de desinfección (DBPs) formados por la reacción de los derivados del cloro del agua potable con sus precursores que pueden ser materia orgánica o bromuros. La exposición prolongada en el tiempo a elevadas concentraciones de THMs supone un riesgo para la salud humana debido a su potencial cancerígeno y mutagénico. Por este motivo, la regulación de los THMs en los sistemas de abastecimiento de agua potable resulta esencial. En España la concentración de THMs en el agua potable se encuentra regulada desde 2003 por el Real Decreto 902/2018, de 20 de julio, por el que se modifica el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, sobre criterios sanitarios de las aguas de consumo, a través de esta legislación se establece el nivel máximo admisible de THMs en las redes de abastecimiento de agua en 100 µg/l. Esto ha generado que las investigaciones busquen alternativas tecnológicas y económicamente viables para reducir la concentración de THMs en redes de abastecimiento de agua potable. En esta investigación se realiza un compendio de las tecnologías disponibles, y se analizan específicamente tres de ellas, basándonos en datos experimentales recopilados en empresas relacionadas con el sector del agua:

- Sistema TRS (Trihalomethanes Removal System)
- Desorción directa con aire
- Electroadsorción de bromuro

De igual modo se ha analizado en detalle, como mecanismo preventivo, el modelo de predicción ESTRIBALO, desarrollado por empresas relacionadas con el sector del agua (Agbar) y la Universidad de Granada. Este modelo busca convertirse en una herramienta para alertar sobre posibles incrementos en la concentración de THMs que llegan a los consumidores y permitir tomar acciones con antelación a los gestores del agua potable, ajustando parámetros operativos de una forma económicamente viable. Dicho modelo resulta especialmente útil para instalaciones de menor tamaño, en las cuales los costos asociados al monitoreo de THMs son elevados. Los análisis estadísticos de los modelos predictivos reflejan porcentajes de fiabilidad (R^2) de hasta un 70 % en la teoría, dado por el

programa estadístico. Mientras que, al incluir los algoritmos de los modelos en los sistemas informáticos de los sistemas de abastecimiento, se ha conseguido un porcentaje de acierto de hasta un 89 % al validar los valores reales de la concentración de THMs con los pronosticados por los modelos.

El Sistema TRS (Trihalomethanes Removal System) basa su funcionamiento en la volatilidad de los trihalometanos. El propósito de esta tecnología es la eliminación directa de los THMs ya formados mediante la pulverización del agua en microgotas, favoreciendo su difusión en el aire. Con los datos obtenidos en la prueba piloto y durante su funcionamiento en el depósito de Castelldefels (Barcelona), el sistema TRS ha demostrado ser una alternativa viable para eliminar cerca del 50% de la concentración de THMs.

El sistema de desorción directa de THMs ha sido desarrollado en la Región de Murcia para reducir la concentración de THMs mediante desorción directa por aire. Al igual que el sistema TRS, basa su funcionamiento en la volatilidad de los THMs ya formados en el agua. En este caso, se inyecta aire desde la base del depósito para generar microburbujas capaces de favorecer la difusión de los THMs hacia la superficie del depósito. Esta tecnología fue desarrollada como respuesta al incremento de la concentración de THMs en el agua potable de Murcia, que se han ido observando en los últimos años. Busca mantener niveles bajos de THMs en toda la red de abastecimiento por medio de la instalación de equipos de desorción automatizados en depósitos intermedios.

En cuanto al tratamiento de precursores de formación de THMs, se ha demostrado en experimentos en laboratorio que la electroadsorción de bromuros puede alcanzar valores de eliminación de THMs de entre el 43% y 53%. Este método se basa en la potenciación de la capacidad adsorbente de filtros de carbón activo mediante la aplicación de un campo eléctrico. Sin embargo, requiere de mayor investigación para determinar si estos rendimientos se pueden alcanzar a una escala industrial.

ABSTRACT

Trihalomethanes are disinfection byproducts (DBPs) formed by the reaction of chlorine derivatives in drinking water with their precursors which may be organic matter or bromide. Prolonged exposure over time to high concentrations of THMs poses a risk to human health due to its carcinogenic and mutagenic potential. For this reason, the regulation of THMs in drinking water supply systems is essential. In Spain the concentration of trihalomethanes (THMs) in drinking water is regulated since 2003 by Royal Decree 902/2018, of 20 July, amending Royal Decree 140/2003, of 7 February on health criteria for drinking water, through this legislation establishes the maximum level of THMs in water supply networks at 100 µg/l. This has led to research looking for technologically and economically viable alternatives to reduce the concentration of THMs in drinking water supply networks. In this research, a compendium of available technologies is made, and 3 of them are specifically analyzed, based on experimental data collected by companies of the water sector and its associated companies:

- TRS System (Trihalomethanes Removal System)
- Electroadsorption of bromides
- Direct desorption with air

The prediction model ESTRIBALLO, developed by the companies of the water sector (Agbar) and the University of Granada, was also analyzed in detail as a preventive mechanism. This model seeks to become a tool to alert about possible increases in the concentration of THMs that reach the consumers and to allow drinking water managers to take action in advance, adjusting operating parameters in an economically viable way. This model is especially useful for smaller facilities, where the costs associated with monitoring THMs are high. The statistical analyses of the predictive models reflect percentages of reliability (R²) of up to 70% in the theory, given by the statistical program. Whereas, by including the algorithms of the models in the computer systems of the supply systems, has achieved a success rate of up to 89% when validating the real values of the concentration of THMs with those predicted by the models.

The TRS System (Trihalomethanes Removal System) bases its operation on the volatility of trihalomethanes. The purpose of this technology is the direct elimination of THMs already formed by spraying water into microdroplets, favoring their diffusion into the air. With the data obtained in the pilot test and during its operation in the Castelldefels warehouse (Barcelona), the TRS system has proven to be a viable alternative to eliminate about 50% of the THM concentration.

The THMs direct desorption system has been developed in the Region of Murcia to reduce the concentration of THMs by direct desorption by air. Like the TRS system, it bases its operation on the volatility of THMs already formed in the water. In this case, air is injected from the base of the tank to generate microbubbles capable of favoring the diffusion of THMs towards the surface of the tank. This technology was developed in response to the increase in the concentration of THMs in drinking water in Murcia, which have been observed in recent years. Seeks to maintain low levels of THMs throughout the supply network through the installation of automated desorption equipment in intermediate tanks.

Regarding the treatment of THMs formation precursors, it has been demonstrated in laboratory experiments that electroadsorption of bromide can achieve THM elimination values of between 43% and 53%. This method is based on the enhancement of the adsorbent capacity of activated carbon filters by applying an electric field. However, it requires further research to determine whether these yields can be achieved on an industrial scale.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	3
1.1 PRESERVACIÓN DEL AGUA COMO RECURSO NATURAL	3
1.2 SUBPRODUCTOS DE DESINFECCIÓN DEL AGUA (DBPs).....	6
1.3 LOS TRIHALOMETANOS (THMs).....	8
1.3.1 Factores que afectan a su formación.....	9
1.3.2 Riesgos para la salud humana	12
1.3.3 Marco legal de los THMs respecto a las aguas de consumo humano ..	14
1.4 MODELOS PREDICTIVOS DE THMs.....	16
1.5 TECNOLOGÍAS Y TÉCNICAS PARA LA REDUCCIÓN DE THMs Y SUS PRECURSORES	19
1.5.1 Adsorción	19
1.5.2. Sistema TRS	21
1.5.3. Coagulación / Floculación	24
1.5.4 Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs).....	25
1.5.5 Filtración con membranas	26
1.5.6 Procesos biológicos.....	27
1.5.7 Tecnologías Integradas.....	28
1.5.8 Electroadsorción de bromuro	30
2. JUSTIFICACIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS ESCOGIDAS.....	33
3. OBJETIVOS.....	39
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	43
4.1 PROYECTO ESTRIBALO	43
4.1.1 Fase I del Proyecto ESTRIBALO	50

4.1.2 Fase II del Proyecto ESTRIHALO	55
4.1.3 Fase III del Proyecto ESTRIHALO	57
4.2 APLICACIÓN DEL SISTEMA TRS EN UN DEPÓSITO DE REGULACIÓN EN CASTELLDEFELS-(BARCELONA).....	68
4.3 DESORCIÓN DIRECTA DE THMs MEDIANTE MICROBURBUJAS EN DEPÓSITO DE DISTRIBUCIÓN EN MURCIA.....	75
4.4 ELECTROADSORCIÓN DE BROMUROS.....	84
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	89
5.1 MODELO ESTRIHALO PARA LA PREDICCIÓN DE LA FORMACIÓN DE LOS THMs.....	89
5.1.1 Resultados y discusión de la Fase I del proyecto ESTRIHALO	91
5.1.2 Conclusiones de la Fase I del proyecto ESTRIHALO.....	101
5.1.3 Resultados y discusión de la Fase 2 del proyecto ESTRIHALO	102
5.1.4 Conclusiones de la Fase II del proyecto ESTRIHALO.....	111
5.1.5 Resultados y discusión de la Fase III del proyecto ESTRIHALO	112
5.1.6 Conclusiones de la Fase III del proyecto ESTRIHALO.....	133
5.2 APLICACIÓN DEL SISTEMA TRS EN EL DEPÓSITO DE CASTELLDEFELS (BARCELONA)	134
5.2.1 Resultados y discusión TRS	135
5.2.2 Conclusiones TRS.....	138
5.3 REDUCCIÓN DE THMS POR DESORCIÓN DIRECTA CON AIRE EN RÉGIMEN DE EXPLOTACIÓN	139
5.3.1 Resultados y discusión.....	142
5.3.2 Conclusiones del sistema de desorción de THMs.....	160

5.4 ELIMINACIÓN DE BROMUROS MEDIANTE ELECTROADSORCIÓN	
SELECTIVA EN CARBÓN ACTIVADO GRANULAR	161
5.4.1 Resultados y discusión.....	161
5.4.2 Conclusiones	174
6. FUTURAS LÍNEAS DE TRABAJO E INVESTIGACIÓN	179
7. CONCLUSIONES GENERALES	185
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS Y OTRA DOCUMENTACIÓN DE INTERÉS CONSULTADA.....	193
9. ANEXO.....	205
Anexo I del RD 3/2023. Parámetros y valores paramétricos por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo, su control y suministro.	205

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1: Imagen ilustrativa sobre la efectividad del cloro como agente desinfectante gracias a su actividad residual</i>	5
<i>Figura 2: Desinfectantes y familias de DBPs asociadas.</i>	7
<i>Figura 3: Proceso de formación de THMs en ETAPs (Kumari & Gupta, 2022)</i>	9
<i>Figura 4: Estructura molecular de los THMs totales</i>	9
<i>Figura 5: Posibles efectos adversos de la exposición de THMs para la salud (Kumari & Gupta, 2022)</i>	13
<i>Figura 6: Proceso de aireación de THMs por difusión de microburbujas y las relaciones empíricas implicadas (Mezgebe et al., 2020)</i>	22
<i>Figura 7: Esquema de la línea de estudio de la tesis</i>	34
<i>Figura 8: Interfaz de trabajo en "R commander"</i>	44
<i>Figura 9: Presencia del Grupo Agbar en municipios de la Comunidad Valenciana</i>	58
<i>Figura 10: Potabilizadoras y desaladoras de MCT</i>	59
<i>Figura 11: Depósitos reguladores del municipio de Alicante</i>	61
<i>Figura 12: Zonas de abastecimiento del municipio de Alicante</i>	62
<i>Figura 13: Depósito de Rebolledo con el acceso a toma de muestras</i>	63
<i>Figura 14: Posición estratégica del depósito de Rebolledo con respecto al municipio de Alicante</i>	63
<i>Figura 15: Equipo multisensorial instalado en el depósito de Rebolledo</i>	64
<i>Figura 16: Pantalla Scada del Depósito Rebolledo Receptor de Alicante (Centro de Control y Telemando de AMAEM)</i>	64
<i>Figura 17: Diagrama de flujo del sistema TRS en el depósito A de Castelldefels</i>	68
<i>Figura 18: Rociador del sistema TRS y vista en el interior del depósito A</i>	69
<i>Figura 19: Bomba de recirculación depósito A</i>	70
<i>Figura 20: Aireador del sistema TRS</i>	70
<i>Figura 21: Agitador-mixer del sistema TRS</i>	71
<i>Figura 22: Plano de la distribución de los módulos A y B (Depósito Castelldefels)</i>	72

<i>Figura 23: Analizador en continuo de THMs</i>	<i>73</i>
<i>Figura 24: Analizador en continuo de Cl, pH, temperatura y conductividad.....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 25: Esquema del sistema de distribución de agua potable en Murcia.....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 26: Distribución de los difusores instalados en el depósito del Cabezo de la Plata</i>	<i>77</i>
<i>Figura 27: Elementos y equipos instalados en Depósito Cabezo de la Plata: A) Detalle del soplante. B) Soplante. C) Detalle de unos difusores instalados. D) Detalle de la membrana de los difusores. E) Conducciones sobre suelo de depósito de la cámara de entrada. F) Rotámetros. G) Colector y válvulas de cada conducción principal con una conducción secundaria.....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 28: Identificación de los puntos de muestreo, mediciones, caudales de aire de las condiciones de operación y horarios de aireación en Depósito Cabezo de la Plata.</i>	<i>83</i>
<i>Figura 29: Esquema del dispositivo de electroadsorción selectiva, junto con la fuente de corriente, depósito de agua y bomba de impulsión.....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 30: Esquema del dispositivo de electroadsorción selectiva con dos etapas.</i>	<i>85</i>
<i>Figura 31: Concentración media de THMs de distintas poblaciones: antes, después de depósitos y en red (ESTRIHALO Fase I).....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 32: Gráfico LSD sobre la distribución de las medias de THMs de cada grupo de datos (ESTRIHALO Fase I).....</i>	<i>93</i>
<i>Figura 33: Concentración de THMs vs Turbidez en la Red (ESTRIHALO Fase I).....</i>	<i>94</i>
<i>Figura 34: Concentración de THMs vs Turbidez antes del depósito (ESTRIHALO Fase I).....</i>	<i>94</i>
<i>Figura 35: Concentración de THMs vs Turbidez después del depósito (ESTRIHALO Fase I)...</i>	<i>95</i>
<i>Figura 36: Concentración de THMs vs COT en red (ESTRIHALO Fase I).....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 37: Concentración THMs vs COT después del depósito (ESTRIHALO Fase I).....</i>	<i>96</i>
<i>Figura 38: Concentración de THMs vs cloruros en red (ESTRIHALO Fase I).....</i>	<i>96</i>
<i>Figura 39: Concentración de THMs vs cloro residual libre después de depósitos (ESTRIHALO Fase I).....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 40: Concentración de THMs vs cloro residual libre en red (ESTRIHALO Fase I).....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 41: Concentración media de las distintas especies de THMs después de los depósitos, según las poblaciones (ESTRIHALO Fase I).....</i>	<i>98</i>

<i>Figura 42: Concentración media de las distintas especies de THMs en red, según las poblaciones (ESTRIHALO Fase I).....</i>	<i>98</i>
<i>Figura 43: Diagrama de caja sobre la concentración media de THMs en las distintas comunidades objeto de estudio en la Fase II (ESTRIHALO).....</i>	<i>103</i>
<i>Figura 44: Diagrama de cajas sobre la concentración media de cada especie de THMs en cada comunidad objeto de estudio (ESTRIHALO Fase II).....</i>	<i>104</i>
<i>Figura 45: Resultado del análisis discriminante para los datos de Cataluña de la Fase II ESTRIHALO.....</i>	<i>110</i>
<i>Figura 46: Resultado del análisis discriminante para los datos de Extremadura de la Fase II ESTRIHALO.....</i>	<i>110</i>
<i>Figura 47: Resultados del análisis discriminante para los datos de Valencia de la Fase II ESTRIHALO.....</i>	<i>111</i>
<i>Figura 48: Resultados del análisis discriminante para los datos de Andalucía de la Fase II ESTRIHALO.....</i>	<i>111</i>
<i>Figura 49: Plano georreferencial de los puntos de muestreo, depósitos y conducciones de la provincia de Alicante.....</i>	<i>114</i>
<i>Figura 50: Primer árbol de decisión con 88 datos de Depósito Rebolledo.....</i>	<i>118</i>
<i>Figura 51: Segundo árbol de decisión con 585 análisis completos de laboratorio.....</i>	<i>119</i>
<i>Figura 52: Tercer árbol de decisión con 673 análisis completos de laboratorio.....</i>	<i>119</i>
<i>Figura 53: Árbol de decisión definitivo para todo el conjunto de datos con 1192 análisis completos de laboratorio.....</i>	<i>120</i>
<i>Figura 54: Histograma de la distribución de la concentración de THMs para cada estación del año.....</i>	<i>122</i>
<i>Figura 55: Histograma de la distribución del COT para cada estación del año.....</i>	<i>123</i>
<i>Figura 56: Histograma de la conductividad.....</i>	<i>125</i>
<i>Figura 57: Histograma del COT.....</i>	<i>126</i>
<i>Figura 58: Comparativa entre la concentración de THMs real frente a las predicciones de los modelos ESTRIHALO.....</i>	<i>131</i>
<i>Figura 59: Concentración de THMs en los módulos A y B (TRS).....</i>	<i>135</i>
<i>Figura 60: % de reducción de THMs en el módulo A (TRS).....</i>	<i>136</i>

<i>Figura 61: Nivel de pH en ambos depósitos</i>	<i>137</i>
<i>Figura 62: Planta piloto de contactores de membrana para la eliminación de THMs instalada en Murcia</i>	<i>140</i>
<i>Figura 63: Aireación de la muestra y bomba difusora. Pruebas en laboratorio (ETAP Contraparada de Murcia).....</i>	<i>141</i>
<i>Figura 64: Sistema de aireación en el depósito de Torreguil (Murcia)</i>	<i>141</i>
<i>Figura 65: Valores de THMs a la entrada y a la salida del depósito de Cabezo de la Plata....</i>	<i>148</i>
<i>Figura 66: Relación entre la temperatura y los THMs a la salida del depósito del Cabezo de la Plata.</i>	<i>149</i>
<i>Figura 67: Relación entre el cloro libre residual y los THMs a la salida del depósito del Cabezo de la Plata.</i>	<i>150</i>
<i>Figura 68: % de reducción de THMs a la entrada del depósito en la Fase 1</i>	<i>151</i>
<i>Figura 69: % de reducción de THMs a la entrada del depósito en la Fase 2</i>	<i>151</i>
<i>Figura 70: % de reducción de THMs a la entrada del depósito en la Fase 3</i>	<i>151</i>
<i>Figura 71: % de reducción de THMs a la entrada del depósito en la Fase 4</i>	<i>152</i>
<i>Figura 72: Especies de THMs y THMs totales, antes y después del sistema de desorción.</i>	<i>154</i>
<i>Figura 73: Esquema de una celda electroquímica filtro-prensa horizontal con electrodos de grafito y Ti/Pt.....</i>	<i>162</i>
<i>Figura 74: (a) Dispositivo completo utilizado para realizar los experimentos; (b) Montaje de la celda con dos electrodos de acero y (c) Montaje de la celda con un electrodo de grafito y un electrodo de Ti/Pt.....</i>	<i>162</i>
<i>Figura 75: Concentración de bromuros con el tiempo determinada en el agua potable y en contacto con el carbón activado</i>	<i>164</i>
<i>Figura 76: Comparación de la concentración de bromuro con el tiempo para el agua potable y un agua obtenida en el laboratorio por un proceso de ósmosis, ambas en contacto con el carbón activado.</i>	<i>165</i>
<i>Figura 77: Concentración de bromuros con el tiempo en el agua suministrada por Labaqua y circulando en la célula electroquímica en contacto con un carbón activado granular del laboratorio del IUMA.</i>	<i>166</i>

<i>Figura 78: Variación de la concentración de bromuro y bromo total en ausencia de potencial. Filtro-prensa.</i>	<i>167</i>
<i>Figura 79: Variación de las concentraciones de bromuro y bromo a diferentes potenciales (2V, 3V y 4V). También se indican los valores iniciales del agua.</i>	<i>168</i>
<i>Figura 80: Variación de la concentración de bromuro en un experimento en ausencia de carbón activado.</i>	<i>169</i>
<i>Figura 81: Concentración de bromuro en un experimento de adsorción durante 24h, este tiempo se aplica una diferencia de potencial de 3V durante 24h y a continuación se deja de nuevo a circuito abierto durante otras 24h.</i>	<i>172</i>
<i>Figura 82: Esquema de un experimento de electroadsorción en dos etapas.</i>	<i>174</i>

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1: Indicadores de la calidad del agua.....</i>	<i>4</i>
<i>Tabla 2: Métodos de desinfección de aguas disponibles</i>	<i>5</i>
<i>Tabla 3: Estudios recientes consultados en la bibliografía sobre el riesgo de exposición de THMs en la salud humana (Fuente: elaboración propia)</i>	<i>14</i>
<i>Tabla 4: Valores límites de THMs establecidos en la legislación</i>	<i>16</i>
<i>Tabla 5: Resumen de modelos predictivos sobre la formación de THMs consultados en la bibliografía.....</i>	<i>18</i>
<i>Tabla 6: Constantes de Henry de cada especie de THMs.....</i>	<i>23</i>
<i>Tabla 7: Ventajas y desventajas de las tecnologías de eliminación de THMs y precursores (Fuente: elaboración propia).....</i>	<i>33</i>
<i>Tabla 8: Número de análisis completos realizados en la FASE I.....</i>	<i>50</i>
<i>Tabla 9: Comunidades y municipios objeto de estudio y N° de análisis completos en la Fase II ESTRIBALO</i>	<i>56</i>
<i>Tabla 10: Ejemplo de un día de registro en continuo a tiempo real de todos los parámetros y el valor predictivo calculado de THMs.....</i>	<i>65</i>
<i>Tabla 11: Resumen estadístico de los THMs muestreados en el depósito Cabeza de Plata.....</i>	<i>76</i>
<i>Tabla 12: Caudales de aire empleados en las fases realizadas en el ,Depósito de Cabezo de la Plata.</i>	<i>82</i>
<i>Tabla 13: Resumen del conjunto de datos de la Fase I ESTRIBALO.....</i>	<i>91</i>
<i>Tabla 14: Contraste múltiple entre las medias de cada grupo</i>	<i>93</i>
<i>Tabla 15: Resumen de los modelos de regresión de la Fase I ESTRIBALO</i>	<i>99</i>
<i>Tabla 16: Resultados de la clasificación del análisis discriminante para los datos de red de la Fase I (ESTRIBALO).....</i>	<i>100</i>
<i>Tabla 17: Resultados de la clasificación del análisis discriminante para los datos de depósitos de la Fase I (ESTRIBALO)</i>	<i>101</i>
<i>Tabla 18: Resumen estadístico del conjunto de datos de la Fase II (ESTRIBALO).....</i>	<i>102</i>
<i>Tabla 19: Correlaciones de Pearson de cada variable sobre los THMs.....</i>	<i>105</i>
<i>Tabla 20: Resumen de los resultados de los modelos de la Fase II ESTRIBALO</i>	<i>106</i>

<i>Tabla 21: Coeficientes de cada variable para el algoritmo del modelo 6 de la Fase II ESTRIHALO</i>	107
<i>Tabla 22: Resultados del análisis discriminante de la primera clasificación de la fase II (ESTRIHALO)</i>	108
<i>Tabla 23: Resultados del análisis discriminante de la segunda clasificación de la fase II ESTRIHALO</i>	109
<i>Tabla 24: Resumen estadístico del conjunto de datos de Rebolledo</i>	112
<i>Tabla 25: Resumen del conjunto de datos correspondientes a los municipios de la provincia de Alicante estudiados (n=1192)</i>	113
<i>Tabla 26: Concentración media de las especies de THMs en el sistema de distribución de Aguas de Alicante (periodo estudio: 2018-2022)</i>	115
<i>Tabla 27: Matriz de correlaciones entre las variables objeto de estudio (ESTRIHALO Fase III)</i>	116
<i>Tabla 28: Prueba de Tukey para conocer el nivel de significancia de las medias entre estaciones.</i>	124
<i>Tabla 29: Resumen de los modelos de regresión lineal múltiple</i>	127
<i>Tabla 30: Asunciones estadísticas de cada modelo</i>	128
<i>Tabla 31: Algoritmos de los diferentes modelos ESTRIHALO de la Fase III</i>	129
<i>Tabla 32: Cálculo del error absoluto y porcentaje de acierto para cada dato de THMs</i>	132
<i>Tabla 33: Valores de THMs a la entrada y a la salida del depósito de Cabezo de Plata de la Fase I, caudales de aire empleados y % de reducción de THMs</i>	143
<i>Tabla 34: Valores de THMs a la entrada y a la salida del depósito del Cabezo de la Plata de la Fase 2; caudales de aire empleados y % de reducción de THMs</i>	144
<i>Tabla 35: Valores de THMs a la entrada y a la salida del depósito del Cabezo de la Plata de la Fase 3; caudales de aire empleados y % de reducción de THMs</i>	145
<i>Tabla 36: Valores de THMs a la entrada y a la salida del depósito del Cabezo de la Plata de la Fase 4; caudales de aire empleados y % de reducción de THMs</i>	146
<i>Tabla 37: Valores de THMs a la entrada y a la salida del depósito del cabezo de la Plata de los ensayos en blanco; caudales de aire empleados y % de reducción de THMs. ...</i>	147

<i>Tabla 38: Condiciones de funcionamiento y resultados de las fases realizadas en el depósito del Cabezo de la Plata.</i>	<i>153</i>
<i>Tabla 39: THMs en PM ED (Entrada al Depósito), PM SD (Salida de depósito) y PM RED (Punto de red Cañada de San Pedro) durante las fases 1-4; incremento de la concentración de THMs de la salida del depósito al punto de red siguiente.</i>	<i>155</i>
<i>Tabla 40: THMs en PM SD (Salida de depósito) y PM RED (Punto de Red Cañada de San Pedro) durante los ensayos “blanco”; incremento de la concentración de THMs de la salida del depósito al punto de red siguiente.</i>	<i>158</i>
<i>Tabla 41: Caracterización de la porosidad del carbón activado PQ-0602-04..</i>	<i>163</i>
<i>Tabla 42: Concentración de bromuro, % de eliminación y cantidad adsorbida en el equilibrio en el carbón activado en diferentes experimentos de electroadsorción a diferentes potenciales.....</i>	<i>170</i>
<i>Tabla 44: Concentración de bromuro, bromo y porcentaje de eliminación y cantidad adsorbida por el carbón activado en un experimento en dos etapas.....</i>	<i>173</i>

NOMENCLATURA/ABREVIATURAS

THMs: Trihalometanos

COT: Carbono orgánico total

CRC: Cloro residual combinado

CRL: Cloro residual libre

AOP: Procesos de oxidación avanzada

TRS: Trihalomethanes removal system

MON: Materia orgánica natural

MOD: Materia orgánica disuelta

CHCl₃: Diclorobromometano

CHBrCl₂: Dibromoclorometano

CHBr₃: Bromoformo

CHCl₃: Cloroformo

HAAs: ácidos haloacéticos

Cl: Cloro

CAPÍTULO I:

INTRODUCCIÓN





1. INTRODUCCIÓN

1.1 PRESERVACIÓN DEL AGUA COMO RECURSO NATURAL

El agua es el recurso más importante para el desarrollo de la vida en la Tierra. Para la humanidad, además de usos de subsistencia, se utiliza para innumerables actividades productivas e industriales. Por este motivo, debido a la actividad tan abusiva del ser humano hacia el medioambiente, la contaminación del agua se ha convertido en un problema global al igual que el incremento en la demanda de agua potable como consecuencia de los problemas derivados del crecimiento demográfico de la población (Srivastav et al., 2020). Alrededor de dos billones de personas viven en países con un elevado estrés hídrico, donde la calidad del agua no es adecuada para el consumo humano y causa problemas de salud (Sinha et al., 2021). De hecho, la Organización Mundial de la Salud (OMS) afirma que la causa del 80% de enfermedades en países desarrollados es el agua destinada a consumo humano que carece de un tratamiento adecuado (Kali et al., 2021).

Con el fin de preservar el buen estado de la calidad del agua, se debe ser consciente de los múltiples factores que afectan a su seguridad. Entre ellos, el origen del que proviene la fuente de captación y el estado de los depósitos de almacenamiento y las conducciones hasta que es suministrada a la población (Alomani, Alhawiti, & Aeshah Alhakamy, 2022). Por ello, también se debe considerar como otro factor importante las características del agua (las cuales vienen determinadas por los aspectos mencionados anteriormente) como la temperatura, conductividad, pH, materia orgánica, turbidez, contenido en ciertas sales y minerales y otras sustancias nocivas. Se puede hacer una distinción de cuatro grupos de indicadores de la calidad del agua para agrupar a estos parámetros (**Tabla 1**): biológicos, químicos, físicos y radiológicos (Alomani, Alhawiti, & Aeshah Alhakamy, 2022). Los contaminantes presentes en el agua provienen principalmente de materiales de residuos urbanos, escorrentías de tierras de cultivo intensivo y efluentes de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs) (Srivastav et al., 2020).

El agua destinada a consumo humano (aseo y alimentación) requiere de una serie de tratamientos que dependerán de su origen y composición. Para que el agua se considere apta es necesario eliminar o reducir los contaminantes como metales, materia orgánica, sales, plaguicidas, fertilizantes, residuos farmacéuticos y patógenos como bacterias, virus, protozoos y hongos, hasta alcanzar los valores descritos en la legislación. Entre todos ellos, destacan los contaminantes biológicos ya que son los responsables de la expansión de varias enfermedades como el cólera, diarrea, fiebre tifoidea, amebiasis, etc... (Srivastav et al., 2020).

Tabla 1: Indicadores de la calidad del agua

Indicador de la calidad del agua	Parámetros
Biológico	Bacterias, parásitos, virus
Químico	pH, oxígeno disuelto, materia orgánica
Físico	Temperatura, conductividad, turbidez,..
Radiológico	Elementos radioactivos

Los métodos para desinfectar el agua se clasifican en dos grandes grupos: físicos y químicos (**Tabla 2**). A pesar de esta variedad, la desinfección mediante el uso de compuestos clorados, especialmente el cloro, es el método más extendido en el mundo debido a su gran potencial de oxidación, eficiencia, bajo coste y fácil aplicación (Kumari & Gupta, 2022a). Los desinfectantes más comunes son el cloro (Cl), cloraminas (NH₂Cl), ozono (O₃), dióxido de cloro (ClO₂) e hipocloritos (ClO). Entre todos ellos, el Cl destaca por su actividad residual y efectividad como desinfectante hacia la mayoría de patógenos, haciendo que sea el agente más fiable y persistente a lo largo de la red de distribución (Sinha et al., 2021) (**Figura 1**). La reacción del Cl con los contaminantes puede darse por tres vías distintas: oxidativa, aditiva y sustitutiva. En el caso de la vía oxidativa, el ion de Cl desinfecta directamente el agua, mientras que las vías aditivas y

sustitutivas forman compuestos organoclorados. Para asegurar la calidad del agua es necesario dosificar una concentración entre 0.2 y 1 mg/L de cloro libre residual en toda la red de distribución de agua potable. Probablemente, la desinfección de las aguas se trata del progreso más significativo en la salud pública del milenio, ya que ha terminado con este tipo de enfermedades en los países desarrollados. No obstante, la combinación del cloro con algunos contaminantes presentes en el agua puede generar subproductos de desinfección (DBPs).

Tabla 2: Métodos de desinfección de aguas disponibles

Físicos		Químicos	
Ultrasonidos Ósmosis inversa Electroforético Ebullición Congelación	Cloro	Cloro Gas	
		Hipoclorito	Sodio Calcio
		Dióxido de cloro	
Radiación ionizante	Gamma Ultravioleta	Cloraminas	
		Permanganato de potasio Yodo Bromo Ozono Peróxido de hidrógeno Plata	

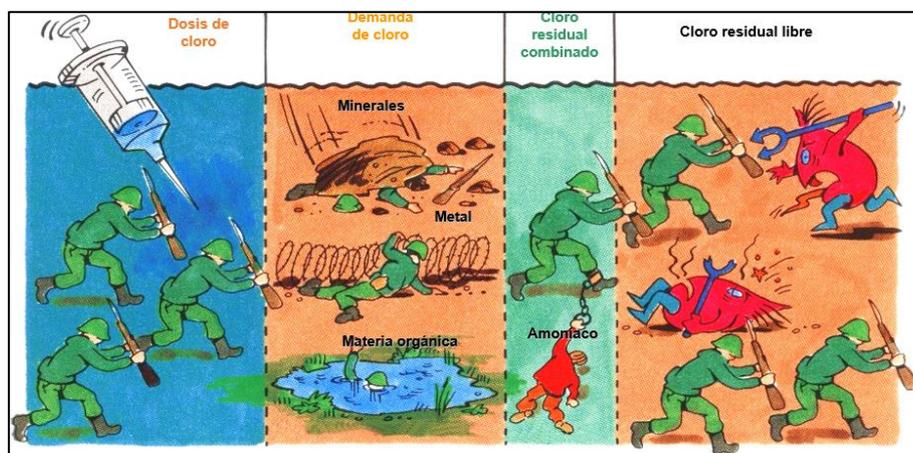


Figura 1: Imagen ilustrativa sobre la efectividad del cloro como agente desinfectante gracias a su actividad residual

1.2 SUBPRODUCTOS DE DESINFECCIÓN DEL AGUA (DBPs)

La presencia de materia orgánica natural (MON) y materia orgánica disuelta (MOD) en el agua de abastecimiento es el principal precursor de la formación de DBPs en el agua potable. La MON es una mezcla compleja de compuestos derivados de vegetación y restos de animales, mientras que la MOD se basa en varios compuestos como carbohidratos, ácidos carboxílicos, ácidos hidrofílicos y aminoácidos (Mohd Zainudin et al., 2018). Sin embargo, los precursores orgánicos más destacables son los ácidos húmicos y fúlvicos, ya que representan el 50 % de la MON. Son compuestos de anillo aromático, el cual se rompe cuando el agente desinfectante actúa sobre ellos. Los ácidos húmicos y fúlvicos se originan principalmente por la degradación de sustancias vegetales, arrastres de suelo y por los propios procesos biológicos de las algas y fitoplancton presentes en el agua. La agrupación de todos los precursores orgánicos se denomina como carbono orgánico total (COT).

Cabe destacar que existen otros contaminantes inorgánicos que también favorecen la formación de DBPs, tales como el bromuro (Br^-), arsénico (As), fosfato (PO_4^{3-}), nitrito (NO_2) y selenio (Se) (Ribes et al., 2021). La reacción que se produce entre los contaminantes orgánicos e inorgánicos y los agentes desinfectantes origina la formación de DBPs. Por lo tanto, existen dos tipos de DBPs: orgánicos e inorgánicos. Los DBPs orgánicos están constituidos por cloroformo mientras que los inorgánicos presentan bromato, clorato y clorito (Srivastav et al., 2020).

Actualmente, hay identificadas más de 700 especies de DBPs (Dejaeger et al., 2022), agrupadas en varias familias que pueden encontrarse en el agua potable, tales como trihalometanos (THMs), ácidos haloacéticos (HAAs), haloacetonas y haloacetónitrilos, cuya formación dependerá del agente desinfectante suministrado (cloro, cloraminas, ozono y dióxido de cloro) (**Figura 2**) (Sinha et al., 2021). Teniendo en cuenta que la cloración es la técnica de desinfección más extendida globalmente, los estudios se han enfocado en especies carbonáceas y en los THMs en particular, dada su amplia prevalencia en los sistemas de agua potable (Godo-Pla et al., 2021).

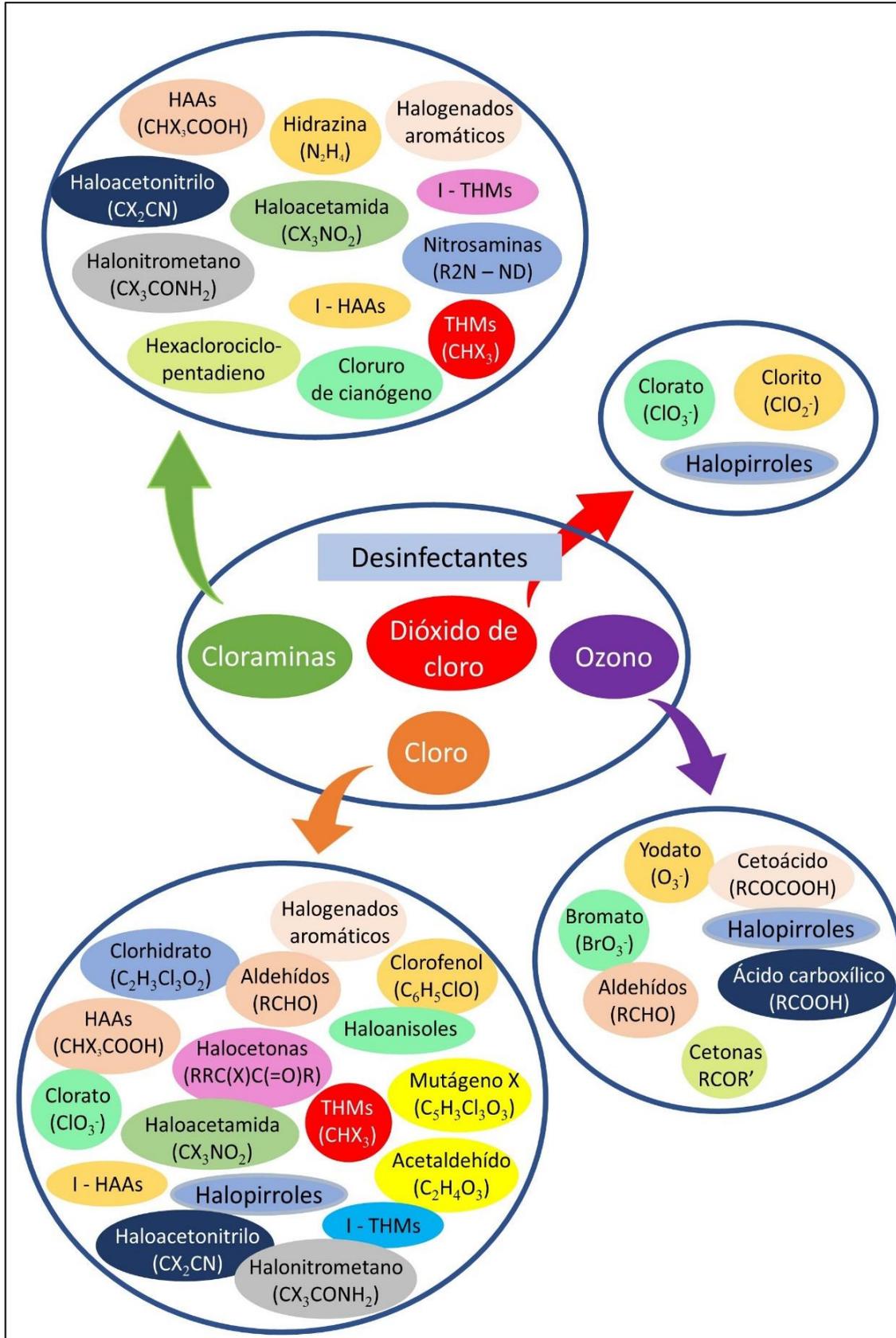


Figura 2: Desinfectantes y familias de DBPs asociadas.

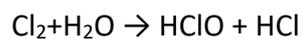
1.3 LOS TRIHALOMETANOS (THMs)

Los trihalometanos son los principales subproductos de desinfección (DBPs) que se originan en las Estaciones de Tratamiento de Aguas Potables (ETAPs) como resultado de la reacción entre los derivados del cloro del agua potable y sus precursores pueden ser materia orgánica o inorgánica, como es el caso del bromuro (**Figura 3**).

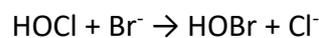
Se tratan de compuestos altamente volátiles que tienen tres grupos halógenos y un grupo metilo, siendo su fórmula general CHX_3 , donde X representa Cl^- o Br^- que incluye a los siguientes compuestos (**Figura 4**):

- cloroformo (CHCl_3)
- diclorobromometano (CHBrCl_2)
- dibromoclorometano (CHBr_2Cl)
- bromoformo (CHBr_3)

La suma de la masa de estos cuatro compuestos se refiere a los trihalometanos totales (Kumari & Gupta, 2022). La reacción de formación de los THMs ocurre en dos etapas, en la primera el cloro gaseoso o el hipoclorito de sodio se disuelven en el agua y reaccionan, formando ácido hipocloroso (HOCl) e ion hipoclorito (HCl):



Posteriormente, si existe materia orgánica y Br^- en el agua, el HOCl y el HCl pueden reaccionar y formar los principales THMs bromados:



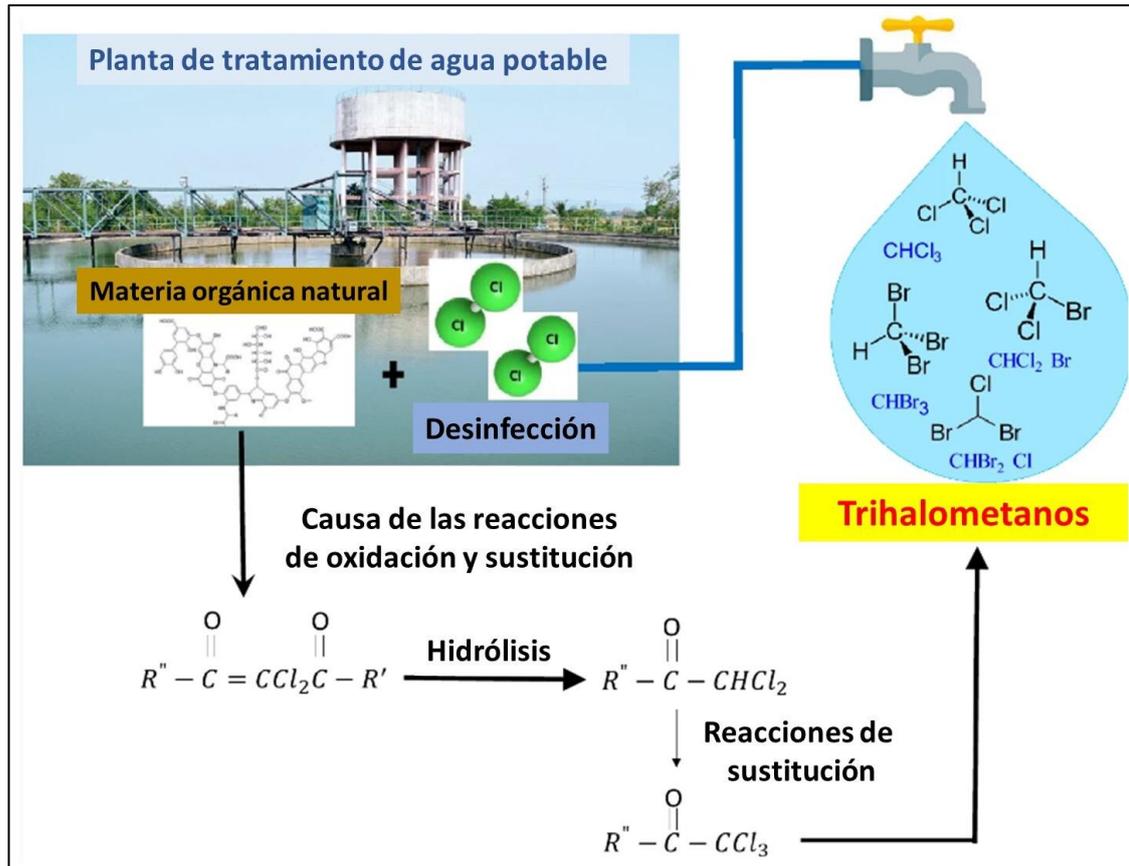


Figura 3: Proceso de formación de THMs en ETAPs (Kumari & Gupta, 2022)

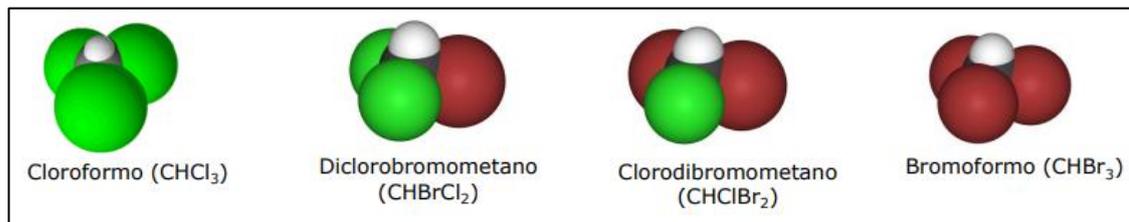


Figura 4: Estructura molecular de los THMs totales

1.3.1 Factores que afectan a su formación

La formación de dichos compuestos está influenciada por varios factores: variables operacionales en las plantas de tratamiento (nivel de pH, dosificación de desinfectante y tiempo de residencia), condiciones ambientales (temperatura del agua y temporada estacional) y características del agua (tipo y concentración de materia orgánica y bromo) (Kelly-Coto et al., 2022).

- **Dosificación de Cl**

Aplicar una elevada dosificación de Cl conduce a una mayor formación de ácido hipocloroso, el cual reacciona con la MON y, como resultado, se generarán más THMs. La aparición de otros DBPs también aumenta en paralelo a un incremento de la dosificación de Cl. Sin embargo, cuando se alcanza un determinado nivel de Cl, la formación de THMs dependerá adicionalmente de la estabilidad de dichos compuestos, pH y el tiempo de contacto (Kali et al., 2021).

- **Tiempo de residencia**

Un elevado tiempo de residencia del Cl generan más THMs debido a la reacción con el cloro residual. Este factor afecta de forma distinta a cada categoría de las familias de DBPs. Existen estudios que afirman un incremento en la formación de THMs tras un tiempo de residencia de 2 – 3 horas (Kali et al., 2021).

- **Temperatura**

La temperatura influye en la cinética de cualquier reacción química. En el caso de la cloración, una temperatura elevada provoca la formación de más THMs debido al incremento de la tasa de reacción (Kali et al., 2021). Adicionalmente, en los meses más secos de año se genera una mayor cantidad de materia orgánica y, por otro lado, se aumenta la demanda de desinfección debido al incremento de la actividad microbiológica en presencia de elevadas temperaturas (Sinha et al., 2021). Por otro lado, es importante destacar que la presencia de precursores orgánicos en el agua no solo está asociada a procesos naturales, sino que está gravemente influenciada por actividades humanas, así como cambios en el uso del suelo, cambio climático e incremento demográfico (Godo-Pla et al., 2021). Estos tres factores ambientales también repercuten en una mayor formación de DBPs.

- **pH**

Un medio alcalino favorece las reacciones de hidrólisis que participan en la formación de DBPs intermediarios que finalmente producen THMs. Concretamente, niveles de pH iguales o superiores a 9 incrementa la formación de THMs. Por ello, resulta de vital

importancia mantener un pH neutro sobre 7,6 asegura la dominancia de la especie de hipoclorito en el agua, la cual tiene menos poder desinfectante y, por tanto, se generan menos DBPs (Kali et al., 2021).

- **Presencia de materia orgánica**

La materia orgánica juega un papel fundamental en la formación de THMs ya que es el principal precursor de este contaminante al reaccionar con el Cl. Cabe destacar que el agua de origen superficial (ríos, embalses...) es más propensa a generar más THMs porque contiene una mayor cantidad de MON que el agua de origen subterráneo y de desaladoras. No obstante, la compleja naturaleza de la MON complica el estudio sobre el mecanismo e impacto de varios iones y metales en la formación de DBPs.

Propiedades como el peso molecular, estructura e hidrofobicidad de la MON influyen en la formación de THMs. Los compuestos orgánicos hidrofóbicos poseen un alto peso molecular, como es el caso de las sustancias húmicas, mientras que la materia orgánica hidrofílica presenta un bajo peso molecular, representada por aminoácidos, ácidos carboxílicos, carbohidratos... Considerando esta diferenciación, se ha observado que los compuestos orgánicos hidrofóbicos son más propensos a generar THMs dado que el HClO tiende a reaccionar con las sustancias húmicas (Kali et al., 2021). Específicamente, la materia orgánica de naturaleza hidrofóbica genera un 20 % más THMs que la hidrofílica (Dejaeger et al., 2022).

- **Concentración de Bromuro**

La presencia de Br⁻ en el agua se debe a los procesos de aminación, impureza de hipoclorito comercial, intrusiones de aguas salinas (96 mg/L de NaBr), efluentes procedentes de aguas residuales industriales que pueden tratar con petróleo, gas natural y carbón (Srivastav et al., 2020) y por causas naturales en zonas geográficas áridas y con elevadas tasas de evaporación. El ion bromuro presente en el agua reacciona con los agentes desinfectantes y se oxida en la forma de bromo, el cual reacciona con las sustancias orgánicas presentes en el agua para generar DBPs. En la revisión bibliográfica realizada por Sinha et al (2021) se reivindica la relevancia del ion bromuro al igual que el Cl a la hora de formar DBPs, ya que se trata de un elemento

con un mayor peso molecular y, además, cuando se presenta en el agua natural con una alta concentración ocasiona mayores concentraciones de familias de DBPs.

1.3.2 Riesgos para la salud humana

Actualmente, no se ha encontrado indicios de toxicidad grave en los seres humanos cuando entran en contacto con DBPs, ya que solo permanecen en el cuerpo durante pocas horas normalmente. Sin embargo, cuando la exposición a estos contaminantes (ya sea por ingestión oral, absorción dérmica o inhalación) se produce de forma frecuente y durante un tiempo prolongado se asocia a varios efectos adversos para la salud humana (**Figura 5**) (Kumari & Gupta, 2022b; Pandian et al., 2022). Por ello, la monitorización de los THMs en los sistemas de abastecimiento de agua potable resulta crucial para preservar un buen estado de salud en la población.

Para entender el comportamiento de los THMs en el interior de nuestro organismo se utilizan biomarcadores, los cuales se adaptan para conocer la vida media de exposición de los THMs en el ser humano. Una vez que los THMs interactúan con nuestro organismo, puede seguir principalmente dos rutas metabólicas.

En la primera ruta se genera fosgeno (CCl_2O) y análogos bromados que se pueden hidrolizar sin riesgo para la salud, mientras que, en otra ruta alternativa menos frecuente, se combina con otros compuestos dando lugar a sustancias mutagénicas. Los biomarcadores suelen indicar un periodo de exposición corto en el organismo y son utilizados especialmente para estudiar los problemas en ingestión, defectos reproductivos y cáncer (Pandian et al., 2022).

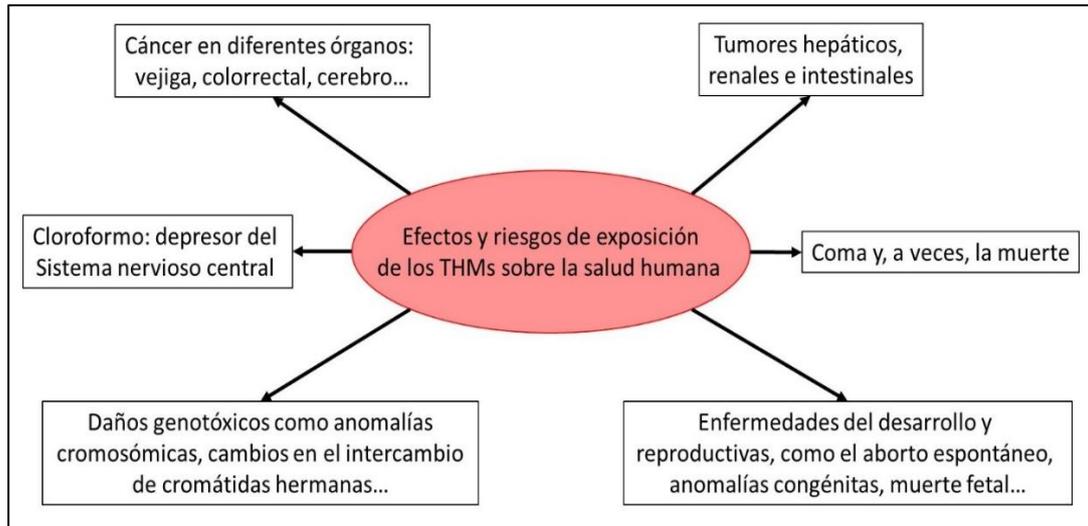


Figura 5: Posibles efectos adversos de la exposición de THMs para la salud (Kumari & Gupta, 2022)

Los THMs bromados tienen más probabilidad de seguir la segunda vía más peligrosa. Según la Agencia Internacional de Investigación del Cáncer (IARC), el cloroformo y el dibromoclorometano se sitúan en el grupo 2B, mientras que el bromoformo está en el grupo 3. En el caso del grupo 2B, se clasifican como posibles carcinógenos, habiendo realizado pruebas limitadas en humanos e insuficientes en animales. Para el caso del grupo 3, se trata de un posible carcinógeno, pero sin evidencias en humanos. Por otro lado, la Organización Mundial de la Salud (OMS) afirma que el riesgo de cáncer es de 1 cada 100000 personas bebiendo 2 litros de agua diariamente con concentraciones de THMs superiores a 100 µg/L durante 70 años. Además, en relación al cloro, el cual es el agente químico que provoca la formación de THMs, la OMS afirma que, en las concentraciones establecidas por la legislación, el cloro es totalmente inofensivo para la salud. Actualmente, existen varias investigaciones que pretenden determinar el riesgo de la salud humana ante la exposición de elevadas concentraciones de THMs (**Tabla 3**).

Tabla 3: Estudios recientes consultados en la bibliografía sobre el riesgo de exposición de THMs en la salud humana (Fuente: elaboración propia)

Referencia	Tipo de estudio	Vía de exposición de mayor a menor riesgo	Especie de DBP con mayor riesgo	Grupo de estudio	Región
(Zhang et al., 2022)	Piscina municipal	Inhalación>dermal>bucal>oral	-	Edad, deportistas	China
(Samayamantula et al., 2022)	Piscinas de hotel, universidad y recreativa	Inhalación, oral y dermal inapreciables	Bromoformo	Género	Kuwait
(Aamir Mazhar et al., 2022)	ETAPs	Oral>inhalación>dermal	Dibromoclorometano	Género	India
(Mishaqa et al., 2022)	ETAPs	Inhalación	Dibromoclorometano	Género	Egipto
(Costa et al., 2022)	Piscina municipal	Inhalación	Cloroformo	Género	Portugal
(Redondo-Hasselerharm et al., 2022)	Agua del grifo	Ingestión oral	TCAA	Género, edad, fumadores, índice de masa corporal...	Barcelona

1.3.3 Marco legal de los THMs respecto a las aguas de consumo humano

En España, El Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, transpuso al ordenamiento jurídico español la Directiva 98/83/CE del Consejo, de 3 de noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano, el cual ha sido modificado sustancialmente en dos ocasiones mediante el Real Decreto 314/2016, de 29 de julio, y mediante el Real Decreto 902/2018, de 20 de julio.

En este sentido, la Comisión Europea aprobó el 16 de diciembre de 2020 la Directiva (UE) 2020/2184 del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de diciembre de 2020 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano, y por tanto el derecho español ha incorporado las exigencias de esta nueva Directiva de acuerdo al plan previsto, publicando el nuevo Real Decreto 3/2023, de 10 de enero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo, su control y suministro, y por tanto su entrada en vigor desde el 12 de enero de 2023.

Este nuevo Real Decreto, que ha supuesto la transposición de la Directiva (UE) 2020/2184 del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de diciembre de 2020, tendrá sin duda un impacto muy importante, tanto económico como técnico en todas las empresas relacionadas con la Gestión del Ciclo Integral del Agua, tanto públicas como privadas. Afectará a todos los niveles dado que se produce un cambio del modelo de control sustancial, se modifican muchos parámetros físico-químicos y microbiológicos, en algunos casos con nuevos valores límite más restrictivos, y aparecen listas de observación (watch-list) de ciertos compuestos a vigilar que suscitan preocupación pública y científica para riesgo para la salud humana (alteradores endocrinos, productos farmacéuticos, microplásticos, etc..).

Para fijar los valores máximos admisibles de cada uno de los compuestos a controlar en las aguas (valores paramétricos), la normativa europea toma como base las recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud (OMS) y, para el caso de compuestos potencialmente cancerígenos, aplica un factor de seguridad adicional, resultando por tanto en valores todavía más restrictivos. En el caso de los THMs, en la directiva europea e igualmente en el citado Real Decreto 03/2023 se fija un límite de 100 µg/L para el sumatorio de los 4 compuestos que se encuentran regulados (cloroformo, bromodiclorometano, dibromoclorometano y bromoformo), es decir se mantienen los valores paramétricos del anterior Real Decreto 140/2023 que seguía vigente desde enero de 2003. En esta normativa, los THMs forman parte del análisis completo para asegurar la calidad del agua y no se legisla cada especie de THMs por separado, sino que se regula los THMs totales en la salida de ETAPs, depósitos de cabecera y en la red de distribución.

Por tanto, no se deben superar los límites establecidos por la OMS para las concentraciones de THMs (**Tabla 4**), con el fin de no poner en riesgo la salud de la población. La UE actualmente regula la concentración de THMs y bromatos en el agua potable, aunque en futuras actualizaciones se incorporará el seguimiento adicional de HAAs, clorito y clorato (Redondo-Hasselerharm et al., 2022). No obstante, el valor límite de 100 µg/L de THMs totales no se verá afectado en dicha actualización.

Tabla 4: Valores límites de THMs establecidos en la legislación

THMs	Valor guía OMS (µg/L)	Valor guía R.D. 140/2003 (µg/L)
Cloroformo	300	-
Diclorobromometano	60	-
Dibromoclorometano	100	-
Bromoformo	100	-
Suma de THMs	560	100

1.4 MODELOS PREDICTIVOS DE THMs

Las estimaciones más comunes sobre la calidad del agua se realizan mediante análisis de laboratorio completos (se analizan todos los parámetros, incluyendo los THMs, cuyo análisis supone una mayor dificultad, tal y como se establece en el anexo I del RD 03/2003, de 10 de enero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo, su control y suministro, que ha entrado en vigor desde el 12 de enero de 2023) (*Anexo*), los cuales presentan algunas desventajas como un alto requerimiento de tiempo y elevado coste. Esto se debe a que dichos análisis necesitan varias muestras de diferentes áreas y períodos de tiempo con un correcto transporte y que sean representativas. Sin embargo, con el actual desarrollo tecnológico e informático, este método podría ser mucho más eficiente aplicando técnicas de aprendizaje automático o “machine learning” y herramientas de “big data” (Alomani, Alhawiti, & Aeshah Alhakamy, 2022). Por ello, considerando que la formación de los DBPs está relacionada con una serie de parámetros físico-químicos, se ha generado interés en el desarrollo de modelos predictivos matemáticos que puedan aproximar el valor de una variable dependiente, en este caso los THMs, en función de parámetros independientes y explicativos (cloro residual libre, carbono orgánico total,

conductividad, pH, turbidez, temperatura...) que actúan sobre el comportamiento de los THMs (Xu et al., 2022). Teniendo en cuenta que en algunos sistemas de abastecimientos solo se pueden realizar análisis completos pocas veces al año, estas herramientas predictivas cobran mayor importancia en estos lugares, ya que se puede disponer de una monitorización que advierta sobre la evolución y tendencia del incremento de THMs en el sistema de abastecimiento.

La predicción se puede realizar de forma continua para estimar las concentraciones y especies de subproductos que se puedan generar durante los procesos de desinfección del agua. De esta forma, se puede hacer una estimación de la concentración de THMs a partir de modelos predictivos, lo cual es una elección atractiva para monitorizarlos en la práctica, ya que pueden disminuir el tiempo y el costo que implica los análisis de laboratorio. Sin embargo, la predicción de THMs no suprime la obligación de realizar análisis de laboratorio, sino que los complementa, y permite llevar a cabo un control más exhaustivo de dichos contaminantes.

Además, no cualquier modelo es válido para predecir una variable de forma fiable y con precisión. Los modelos predictivos deben ser de calidad, es decir, capaces de predecir formación y concentraciones de DBPs con precisión. De hecho, la obtención de un modelo predictivo con un porcentaje de fiabilidad (R^2) elevado supone una tarea complicada, especialmente cuando se trabaja con análisis de datos reales. De acuerdo con Xu et al (2022), un modelo predictivo aceptable debe formarse a partir de análisis de datos procedentes del sistema de abastecimiento del agua potable, y no de un conjunto de datos generados en un laboratorio de desinfección, ya que no representaría la situación real a la que están sometidas las variables objeto de estudio (formación de biopelículas en la red de distribución, cambios constantes en la dinámica del tiempo de reacción del agente desinfectante, temperatura, pH, etc...).

La monitorización a escala real de los parámetros influyentes en la formación de THMs de forma constante y online, en consonancia con los sistemas informáticos de la ETAP correspondiente, es la clave para obtener y gestionar buenos modelos predictivos. Además, el modelo debe incluir la cantidad menos posible de variables

independientes, cuyo muestreo y medición sean fácilmente adaptables para cualquier situación, todo ello con el propósito de extender el modelo hacia otros sistemas de abastecimiento de agua potable.

Actualmente, existen numerosas investigaciones en las que se desarrollan modelos predictivos aceptables para predecir la formación de DBPs en distintos lugares del mundo (**Tabla 5**). La mayoría de ellas mediante el método de regresión lineal múltiple (RLM).

Tabla 5: Resumen de modelos predictivos sobre la formación de THMs consultados en la bibliografía.

Referencia	Nº de modelos	Parámetros del modelo por orden de importancia	Precisión del modelo	Región	Método
(Godo-Pla et al., 2021)	1	UV ₂₅₄ , TOC, D _{CL} , Br, T, pH	R ² = 0,88	Barcelona	RLM
(Wisam Basim Al-Tmemy et al., 2018)	2	T, pH, Br, TURB, COT, UV ₂₅₄ , Cl ₂	R ² = 0,77	Irak	RLM
(Babaei et al., 2015)	2	UV ₂₅₄ , Br, Cl, D	R ² = 0,54	Irán	RLM
(Kelly-Coto et al., 2022)	4	pH, Cl, COD, UV ₂₅₄	R ² = 0,43	Costa Rica	RLM
(Albanakis et al., 2021)	1	T, pH, TURB, COT, Cl, R	R ² = 0,48	Grecia	RLM
(Xu et al., 2022)	1	UV ₂₅₄ , T	R ² = 0,37	China	RLM
(Rivadeneira et al., 2014)	1	COT, COND, pH, CRC, T	R ² = 0,92	España	RLM y ANOVA
(Mahato & Gupta, 2022)	2	T, pH, TOC, UV ₂₅₄ , RC	R ² = 0,95	India	ANN, SVM y RLM
(Alomani, Alhawiti, & Alhakamy, 2022)	1	pH, Dureza, presencia de sólidos, cloraminas, sulfatos, conductividad, COT, THMs, turbidez	Potabilidad del agua: 100 % de precisión	-	Árbol aleatorio

1.5 TECNOLOGÍAS Y TÉCNICAS PARA LA REDUCCIÓN DE THMs Y SUS PRECURSORES

Considerando los efectos perjudiciales de los THMs en la salud humana, actualmente existe una necesidad obligatoria por parte de las compañías de abastecimiento de eliminar o reducir la concentración de estos contaminantes. Cabe destacar que también se pueden realizar técnicas preventivas que permiten reducir la dependencia hacia tratamientos de eliminación de THMs:

- Optimizar el tiempo de contacto y el nivel de dosificación del cloro, de tal forma que exista un equilibrio entre la reducción de la dosificación de cloro para limitar la formación de THMs y el incremento de cloro con el fin de prevenir el aumento microbiológico.
- Cambiar el punto de cloración dentro del proceso, con el objetivo de eliminar la mayor parte de precursores antes de entrar en contacto con el cloro.
- Ajustar el valor de pH para optimizar el proceso de coagulación y así aumentar la eliminación de MON.
- Utilización de otro tipo de desinfectante como dióxido de cloro, ozono o cloraminas, ya que son menos propensos a generar THMs. Sin embargo, se pueden generar otros DBPs.

A continuación se presentan en los apartados siguientes distintas tecnologías para la eliminación de THMs o sus precursores en aguas.

1.5.1 Adsorción

El proceso de adsorción ha sido reconocido como uno de los métodos más usados en ETAPs para la reducción de THMs, especialmente por su rentabilidad económica y sencillez operacional (Pandian et al., 2022). Se trata de un proceso en el cual los adsorbatos son transportados desde una fase gaseosa o líquida hasta la interfaz de una fase sólida llamada adsorbente mediante reacciones físico – químicas. Existen varios tipos de adsorbentes, los más destacados son el carbón activo granular (CAG), carbón activado en polvo (CAP), nanotubos de carbón (CNTs) y resinas de intercambio iónico (IERS) (Mohd Zainudin et al., 2018).

- **Carbón activo granular**

El carbón activo granular es el adsorbente más usado en ETAPs para eliminar precursores de THMs, gracias a su bajo coste, fácil manipulación, capacidad regenerativa y de filtración. La capacidad de adsorción del carbón activo depende de su superficie, concentración de los compuestos orgánicos en el agua, velocidad de filtración, tiempo de contacto y la afinidad química con los compuestos disueltos en el agua. Sin embargo, la principal desventaja de esta tecnología es la progresiva merma en la eficiencia de adsorción, ya que el filtrado se va saturando tanto cuando se adsorben THMs como precursores.

Por ello, resulta esencial llevar a cabo un seguimiento operacional de la operación y del estado del carbón activo. En términos operacionales, temperaturas elevadas y un largo tiempo de retención pueden potenciar la efectividad de este método. Adicionalmente, una de las características más destacables de esta tecnología es que su modo de operación presenta dos variaciones en función del filtrado: biológico y estándar. En el caso del filtro biológico, no se puede realizar una fase de pre-cloración antes del proceso debido a la naturaleza desinfectante del cloro, causando la inactivación de los microorganismos generados en el medio filtrante.

De acuerdo a estudios previos (Gibert et al., 2013), se puede alcanzar un rendimiento de eliminación entre el 45% y el 55.9% de precursores y carbono orgánico disuelto, sin embargo, su principal problema es la disminución de efectividad debido a la saturación de superficie disponible para adsorción.

- **Nanotubos de carbón**

La aplicación de nanoadsorbentes es una tecnología reciente que está comenzando a emerger en el ámbito de la biorremediación. Se ha comprobado que la utilización de nanotubos de carbón para el tratamiento de la MON es una mejor opción que el carbón activado, ya que presenta mejores características para adsorber moléculas más pequeñas en comparación con el carbón activado. De hecho, existen investigaciones

que han obtenido rendimientos de eliminación de DBPs por encima del 90 % mientras que usando carbón activado solo alcanzaron el 60 % (Pandian et al., 2022).

Los nanotubos de carbón presentan mejores características para adsorber moléculas más pequeñas en comparación con el carbón activado. El mejor rendimiento se obtiene al utilizar nanotubos de 5.5 nm de diámetro, estos permiten retener todos los THMs presentes en el agua (Azamat et al., 2015). Adicionalmente, este tipo de material se puede tratar para aumentar sus características hidrófilas y así aumentar la adsorción del THMs polares.

- **Resinas de intercambio iónico**

Dentro de la tecnología de resinas de intercambio iónico se encuentran las resinas macroporosas alcalinas que son utilizadas en los procesos de adsorción para precursores de THMs. Esta tecnología es más eficiente que los procesos de coagulación-floculación cuando el agua presenta un alto contenido de componentes orgánicos. Utilizando resinas de intercambio aniónico se puede llegar a rendimientos de eliminación de THMs entre el 59 y 73% al eliminar la materia orgánica del agua, mientras que las resinas catiónicas no son capaces de reducir el DOC de forma significativa (Sinha et al., 2021).

1.5.2. Sistema TRS

La eliminación de THMs por aireación es un proceso aplicado en los depósitos de las redes de abastecimiento de agua potable y se conoce comúnmente como sistemas TRS (Trihalomethanes Removal System).

Gracias a la naturaleza volátil de los THMs, es posible traspasar estos contaminantes contenidos en la fase líquida a una fase gaseosa utilizando una corriente de aire con la capacidad de transportar los THMs. Debido a que la aireación es una técnica que se basa en la volatilidad de los compuestos, no es efectiva frente a otros DBPs como HAAs, bromatos o clorito (Duranceau & Smith, 2016). Por tanto, se trata de una tecnología diseñada específicamente para la eliminación directa de los THMs ya

formados en el agua, en lugar de sus precursores. Existen cuatro configuraciones distintas de sistemas de aireación: columnas de relleno, difusión por microburbujas, aireación por pulverización y superficial. Cada una de estas técnicas pueden conseguir elevados rendimientos de eliminación de THMs, pero las más aptas son aquellas que ofrecen el mínimo coste operacional y de mantenimiento, alta eficiencia energética y adaptabilidad en las ETAPs (Mirzaei & Gorczyca, 2020).

Por ello, las tecnologías de aireación más comunes son la pulverización con spray y la difusión mediante microburbujas. En el caso de los sistemas de aireación con spray, el objetivo es la pulverización del agua para producir numerosas microgotas, que mejoran la eliminación de los THMs, ya que aumentan el contacto entre la interfaz del agua y el aire. Por otro lado, en el método de difusión, los THMs volátiles se difunden a la interfaz de la microburbuja desde la fase líquida. Luego, una vez en la interfaz, los THMs de la fase líquida entran en equilibrio con la fase gaseosa y, finalmente, se difunden en la microburbuja que asciende hasta la superficie del depósito (Mezgebe et al., 2020). En la investigación de Mezgebe et al (2020) se construyó un modelo que combinaba un balance de masa del soluto entre las fases líquida y gas y relaciones empíricas con el fin de estimar la capacidad de eliminación de THMs de las microburbujas difusoras (**Figura 6**).

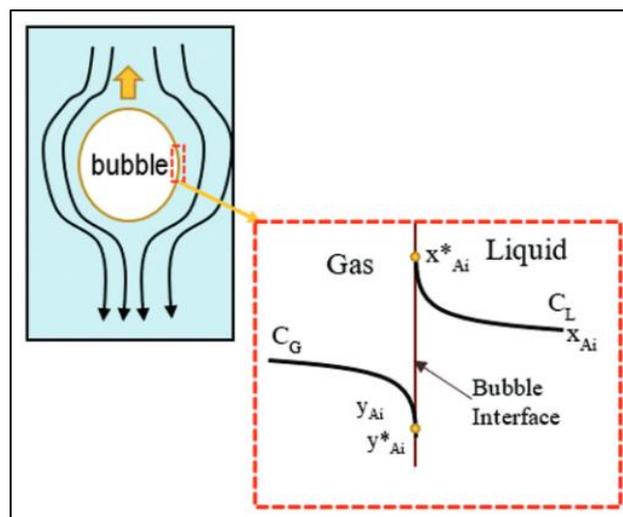


Figura 6: Proceso de aireación de THMs por difusión de microburbujas y las relaciones empíricas implicadas (Mezgebe et al., 2020)

En términos físico-químicos, el proceso de aireación se basa en el gradiente de la concentración líquido-gas para transportar la masa de compuestos volátiles desde la fase líquida hasta la gaseosa. Cuando la concentración de THMs en el agua es más alta que la concentración de equilibrio en la superficie agua-aire, los THMs son difundidos desde el agua hasta el aire. En la superficie de la interfaz líquida, la presión parcial de los THMs en el aire (P) tiene una relación directa con su fracción molar en el agua (X), según la Ley de Henry (Mirzaei & Gorczyca, 2020). Cuanto mayor sea la constante de Henry (H), mayor será la capacidad de las especies de THMs de traspasar a la fase gaseosa:

$$P_g = H X_g$$

Por lo tanto, las especies de THMs con mayores constantes de Henry poseen una mayor volatilidad y, por tanto, son más susceptibles a ser eliminados por tecnologías de aireación (**Tabla 6**) (Duranceau & Smith, 2016).

Tabla 6: Constantes de Henry de cada especie de THMs

Especie de THMs	H (atm) 20 °C
Cloroformo	170
Bromodiclorometano	118
Dibromoclorometano	47
Bromoformo	35

Para que este método se lleve a cabo correctamente, se debe retirar continuamente aire del depósito para evitar recondensaciones de THMs. El rendimiento de esta tecnología depende de la concentración inicial de THMs, la relación aire/agua, temperatura, profundidad y tipo de difusores, rociadores o aireadores. Las razones por las que este método es bastante común en sistemas de abastecimiento son las

siguientes: bajo coste de inversión y energético, operación sencilla, su instalación no requiere una parada en el resto de equipos de la ETAP, ausencia de residuos tras el proceso y posibilidad de optimizar los costes de operación en la ETAP. No obstante, esta tecnología no se puede aplicar en todos los casos, ya que requiere evaluaciones específicas para determinar el tipo y diseño del sistema de aireación en función de las condiciones de la ETAP. Además, los sistemas TRS pueden llegar a producir carbonatos y reducir la concentración de cloro residual libre.

1.5.3. Coagulación / Floculación

Los procesos de coagulación y floculación buscan reducir los precursores de la formación de THMs. Este método se basa en la alteración de las cargas eléctricas de los sólidos en suspensión para favorecer la formación de flóculos de mayor tamaño, provocando así la sedimentación de precursores orgánicos en valores de hasta 47% (Mohd Zainudin et al., 2018). La coagulación/floculación con cloruro férrico (FeCl_3) o cloruro de aluminio (AlCl_3) seguido de una fase filtración es un proceso comúnmente utilizado en ETAPs para reducir la turbidez, sólidos en suspensión, sustancias húmicas y compuestos orgánicos hidrofóbicos. En términos químicos, las sales de Fe o Al forman precipitados cargados positivamente, insolubles en agua, facilitando la sedimentación de la materia orgánica a través de mecanismos electroestáticos (Sinha et al., 2021). Esta técnica cuenta con dos mecanismos posibles: la neutralización de carga y la coagulación de barrido. En el caso de que los flóculos se formen con adsorción potenciada se trata de neutralización de carga. Para ello, el ajuste del pH resulta esencial para obtener un buen rendimiento. Por ejemplo, según estudios experimentales, el cambio de pH de 7,2 a 5,2 y una dosis de 5 mg/L de Al^{3+} puede potenciar la sedimentación de precursores desde un 35 a 45 % (Sinha et al., 2021). Este mecanismo hace que las especies metálicas empleadas como coagulantes se adhieran a superficies aniónicas del material orgánico, provocando así su sedimentación. En cambio, la coagulación de barrido pretende generar precipitados hidróxidos mediante la aplicación de elevadas dosis de minerales como coagulantes (Pandian et al., 2022).

1.5.4 Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs)

Se tratan de técnicas efectivas para la eliminación de microcontaminantes y MON. Se basan en la descomposición de compuestos orgánicos complejos en materia orgánica más simple mediante la oxidación por medio de radicales hidroxilos. Por tanto, puede ocurrir una oxidación completa de los contaminantes o una oxidación intermedia que produzca compuestos fácilmente asimilables a otras tecnologías en un sistema híbrido (Sinha et al., 2021). En el caso de la reducción de precursores orgánicos, los oxidantes más utilizados son el ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), radiación ultravioleta (UV), dióxido de titanio (TiO_2), catalizadores, Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) y ultrasonidos. La clasificación de estos procesos se puede dividir en dos tipos en función de la radiación aportada. En relación a los procesos fotoquímicos, los radicales hidroxilos se generan a partir de la ayuda de la radiación UV con algún oxidante, mientras que en los procesos no fotoquímicos se generan radicales hidroxilos con la reacción del O_3 o H_2O_2/Fe^{2+} en ausencia de luz (Pandian et al., 2022).

Actualmente, existen varias investigaciones que han utilizado distintos reactivos para obtener el máximo rendimiento de eliminación de precursores. Por ejemplo, el tratamiento con radiación UV tiene poco impacto en los componentes orgánicos del agua y no reacciona con el cloro. Por ello, para eliminar precursores de THMs es necesario combinar la radiación UV con otras técnicas de tratamiento de agua. De hecho, el efecto combinado de $O_3/H_2O_2/UV$ puede disminuir el potencial de formación de THMs en un 43 %, con la particularidad de que no se reduce excesivamente el contenido de MON, sino que se alteró su estructura molecular y su grado de hidrofobicidad (Agbaba et al., 2016). Gracias a la combinación de H_2O_2 con radiación UV, se favorece la formación de radicales hidroxilos (OH), los cuales son la herramienta clave de los procesos de AOPs.

En otro caso, el incremento de la dosificación de radiación UV ocasionó un rendimiento de eliminación de COD del 97% (Sinha et al., 2021). En cuanto al O_3 , se considera un potente pre-oxidante que puede reducir sustancialmente la formación de THMs, aumenta la biodegradabilidad de compuestos orgánicos disueltos y al

descomponerse aporta oxígeno al agua. Este gas a diferencia del cloro, no contribuye en la formación de THMs y en caso presentarse por otra fuente son oxidados durante la ozonización. La ozonización puede reducir las concentraciones altas de materia orgánica entre 25% y 30% y transformar hasta el 30% del carbono orgánico disuelto en carbono orgánico biodegradable (Mohd Zainudin et al., 2018).

1.5.5 Filtración con membranas

En este método se emplea una barrera selectiva con la capacidad de retener moléculas mediante la exclusión por el tamaño molecular y el mecanismo de difusión a través de la membrana. Adicionalmente, características como el corte de peso molecular, la carga de poro/superficie de la membrana y la hidrofobicidad de la MON afectan al rendimiento de la membrana. Considerando que la MON tiene una carga negativa, alto peso molecular y una estructura aromática, hace que sea un blanco fácil para la retención de la membrana. De hecho, existen estudios que han logrado un rendimiento de retención de 70-95 % de la MON (Sinha et al., 2021).

La tecnología de membrana incluye los procesos de ósmosis inversa, microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y membranas cerámicas, proporcionando distintos potenciales de eliminación para los precursores. Es un método ampliamente utilizado ya que proporciona un rendimiento de eliminación de THMs elevado cuando su concentración es baja en el agua. Sin embargo, el principal inconveniente es la acumulación microorganismos, materia orgánica y otros precursores sobre la membrana, causando la obstrucción de la misma y, por tanto, una disminución en la eficiencia de eliminación (Kali et al., 2021). Esto ocasiona un mayor coste operacional, asociado al reemplazo de las membranas y gastos energéticos. Por ello, la realización de un pretratamiento del agua bruta antes de someterla a un proceso de membranas es fundamental. Otra alternativa para resolver problemas asociados a obstrucciones es la adición de nanomateriales en la membrana. Por ejemplo, el ácido húmico se adhiere a la membrana y va rellenando el hueco entre la nanopartícula y la superficie de la membrana, disminuyendo la saturación de la misma (Pandian et al., 2022).

1.5.6 Procesos biológicos

Estos procesos se basan en la biodegradación de los precursores mediante la acción de microorganismos. Al tratarse de procesos biológicos, el tratamiento de precursores resulta sencillo, ya que solo se necesita crear unas condiciones óptimas para el desarrollo de microorganismos. Por ello, estas técnicas representan una alternativa prometedora para ETAPs. No obstante, actualmente se requiere más conocimiento sobre los microorganismos implicados, las características del sustrato necesario para acondicionar el medio microbiano o las reacciones de biodegradación implicadas.

- **Filtración biológica activa**

Este proceso es efectivo principalmente para eliminación de precursores como MON mediante la gestión, control y potenciación de la actividad biológica en un medio filtrante, con el objetivo de degradar tanto componentes orgánicos como inorgánicos. Para ello, los microorganismos desarrollan biopelículas sobre un soporte filtrante que puede ser arena, antracita o carbono activo granular.

El factor más decisivo de esta tecnología es el tiempo de residencia del agua, debido a que la biodegradación de la materia orgánica es un proceso dependiente de la tasa de degradación por parte de los microorganismos. Por otro lado, la temperatura influye enormemente en la tasa de degradación, ya que, a mayor temperatura, mayor será la actividad biológica de los microorganismos (Sinha et al., 2021).

Existen investigaciones de filtros biológicos en las que obtuvieron un peor rendimiento de eliminación de precursores con una fase de cloración previa (27% frente a 19%), mientras que en otros estudios el rendimiento de eliminación se benefició de una fase de ozonización previa (45% frente a 25%). En cuanto al material filtrante, existen evidencias de que el carbón activo actúa mejor que la antracita a bajas temperaturas (hasta un 100 % más) (Sinha et al., 2021).

1.5.7 Tecnologías Integradas

La combinación de diferentes tecnologías puede mejorar significativamente el rendimiento de eliminación de THMs o precursores. Por ejemplo, un proceso de coagulación combinado con una fase de adsorción o resinas de intercambio iónico (IERS) potencia la eliminación de la MON, obteniéndose rendimientos de aproximadamente el 70 %. Otra tecnología fácilmente susceptible de ser combinada es la filtración mediante membranas, ya sea con un proceso de adsorción, coagulación, IER o AOP (procesos de oxidación avanzados).

Por ejemplo, la incorporación de una resina de intercambio iónico magnética a una membrana de microfiltración puede incrementar la reducción de la formación potencial de THMs en un 62 % (Sinha et al., 2021). En el caso de tecnologías de AOP, se suelen emplear como pretratamientos a otros procesos. Si se combina con un tratamiento de filtración con membrana, es bastante beneficioso para el flujo de la misma, ya que la oxidación avanzada consigue descomponer previamente las moléculas con estructuras complejas en compuestos más simples y, por lo tanto, reducen el alto peso molecular de la materia orgánica. Ocurre lo mismo si se combina con tecnologías de adsorción o coagulación debido a que la oxidación avanzada altera la estructura de la MON.

- **Ozonización y filtración biológica activa**

Es un proceso que elimina los precursores de THMs, ya que el O₃ fomenta la reducción del tamaño de las moléculas orgánicas haciéndolas más biodegradables. Posteriormente, produce los procesos de biodegradación y adsorción por carbón activado de forma conjunta. Esta combinación de tecnologías puede llegar a alcanzar rendimientos de eliminación entre 33.3% y 62.9% (Mohd Zainudin et al., 2018).

- **Ozonización y ultrafiltración**

La oxidación de los precursores de THMs hace que sean más fáciles de degradar, y la ultrafiltración elimina de forma física la materia orgánica del agua y sólidos. Sin embargo, la desventaja de esta tecnología es el ensuciamiento de las membranas. En

la revisión bibliográfica de Sinha et al (2021), se expone que el caudal que atraviesa la membrana puede verse mejorado debido a la degradación de compuestos orgánicos de elevado peso molecular, los cuales son responsables del 90 % de la obstrucción total en una membrana de filtración.

- **Ozonización, radiación ultravioleta y filtración biológica activa**

Los procesos de oxidación avanzada se usan frecuentemente en plantas de tratamiento de agua para reducir la cantidad de cloro requerida para desinfectar el agua, además actúa sobre los precursores de THMs convirtiéndolos en productos de menor peso molecular y más fácilmente asimilables por microorganismos y adsorción (BAC). El tratamiento combinado de O₃/UV-BAC da como resultado la disminución considerable de TOC (19%) y DOC (18%), lo que contribuye a la reducción de THMs (71%) y a su potencial de formación (39,3%) (Mohd Zainudin et al., 2018).

- **Carbón Activado Granular y Tratamiento de acuíferos (GAC-SAT)**

La combinación de GAC y tratamientos biológicos en acuíferos del suelo, permite degradar sustancias de mayor peso molecular y permite una importante reducción de COD, se ha logrado eliminar el 70.1% de DOC y 67.2% del potencial de formación de THMs (Wei et al., 2009).

- **Adsorción con filtros con carbón activado granular y (GAC-FA)**

Los filtros de carbón activado granular se utilizan en reemplazo de sistemas de tratamiento convencionales que funcionan con filtros de arena, cuando estos últimos no son efectivos para retener compuestos orgánicos, sin embargo, presentan una notable reducción en su efectividad con el paso del tiempo debido a la saturación de los poros, además la temperatura provoca variaciones en la capacidad de adsorción/desorción del carbón activado (Mohd Zainudin et al., 2018).

- **Carbón Activado y Hierro valencia cero a nanoescala (AC/NZVI)**

Se ha identificado al hierro valencia cero como reductor potencial de compuestos orgánicos gracias a su capacidad reductora y gran superficie específica. Sin embargo, esta tecnología aún presenta retos para su utilización debido a que se oxida en

condiciones ambientales normales y se aglomera fácilmente (Mohd Zainudin et al., 2018).

1.5.8 Electroadsorción de bromuro

La presencia de bromuros en el agua bruta es de especial interés ya que, a diferencia del cloruro, favorece la formación de THMs como CHBr_3 , CHCl_2Br , o CHClBr_2 entre otros (Ribes et al., 2021). Al tratarse de un contaminante inorgánico, su eliminación depende íntimamente del carácter hidrofóbico del solvente (punto isoelectrico o carga neta de la molécula) y de las propiedades de los aniones (especiación y cambios que engloba la carga con respecto a la electroestática interacción con el adsorbente). Por este motivo, la adsorción se ve favorecida en materiales hidrofóbicos como el carbón activado.

La mayoría de tratamientos enfocados en la eliminación de iones de Br^- , I^- y Cl^- se basan en la utilización de diferentes tipos de resinas de intercambio iónico, aunque no son muy prácticas debido a su alto coste y a la baja selectividad durante el proceso de intercambio. Por ello, el carbón activo es una alternativa a tener en cuenta gracias a las numerosas ventajas que se han comentado anteriormente. No obstante, el carbón activo actúa mejor adsorbiendo compuestos orgánicos que metales y otros contaminantes inorgánicos. Por ello, el empleo de aditivos químicos u otros métodos pueden potenciar el potencial de adsorción hacia los precursores inorgánicos.

En este sentido, la efectividad del carbón activo puede incrementar mediante la aplicación de un campo eléctrico durante el proceso de adsorción. Esto se debe a la formación de una doble capa eléctrica en la superficie del adsorbente, gracias a la conexión de un potencial eléctrico controlado (0.5–0.4 V). Para ello, se necesita un material con una buena distribución porosa y conductividad aceptable, como es el caso del carbón activo (Ribes et al., 2021). Así pues, la electroadsorción es una tecnología con buen potencial para eliminación de precursores y presenta mejoras con respecto a la adsorción convencional.

CAPÍTULO II:

JUSTIFICACIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS ESCOGIDAS PARA EL ESTUDIO





2. JUSTIFICACIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS ESCOGIDAS

Tal y como se ha expresado en el apartado anterior, actualmente existe una gran variedad de tecnologías capaces de reducir tanto precursores como los propios THMs en los sistemas de distribución. Cada una de ellas tienen una serie de ventajas y desventajas que determinan su susceptibilidad a la hora de implementarla, según el tipo y la necesidad de la ETAP (**Tabla 7**).

Tabla 7: Ventajas y desventajas de las tecnologías de eliminación de THMs y precursores (Fuente: elaboración propia)

TECNOLOGÍA	VENTAJAS	INCONVENIENTES
ADSORCIÓN	Sencillez operacional Rentabilidad económica Capacidad de regeneración	Saturación progresiva de los filtros: disminución del rendimiento de eliminación Necesidad de un seguimiento operacional constante
SISTEMA TRS	Eliminación directa de los THMs formados en el agua Aprovechamiento de la volatilidad de los THMs Bajo consumo energético	Necesidad de detener el funcionamiento de los depósitos para la instalación
COAGUACIÓN / FLOCULACIÓN	Incremento del rendimiento de eliminación de precursores en filtros y decantadores	Coste asociado a la dosificación de coagulante
POAs	Variedad de oxidantes disponible para la formación de radicales hidroxilos - Efectividad contra microcontaminantes	Coste asociado a la dosificación de los reactivos oxidantes
FILTRACIÓN CON MEMBRANA	- Las características de la MON hacen que sea susceptible a ser eliminada por esta tecnología. - Altos rendimientos de eliminación	Acumulación de microorganismos y precursores en la membrana: mayor coste operacional Necesidad de un pretratamiento previo
PROCESOS BIOLÓGICOS	Acción microbiana para la degradación de precursores: bajo coste operacional	Falta de conocimiento para su implementación a gran escala
TECNOLOGÍAS INTEGRADAS	Posibilidad implementar varios tipos de combinaciones entre tecnologías Altos rendimientos de eliminación	Elevado coste de inversión
ELECTROADSORCIÓN DE BROMURO	Eliminación rápida y eficaz de bromuro Tecnología diseñada específicamente para bromuro (precursor decisivo en la formación de THMs bromados) Bajo coste energético	Falta de conocimiento para su implementación a escala real Requiere mayor investigación

Paralelamente, se pueden usar modelos matemáticos predictivos de THMs que actúan como herramientas preventivas con el fin de facilitar decisiones en el tratamiento del agua. Por tanto, la presente tesis se ha enfocado en el estudio de un conjunto de tecnologías que representan una línea de tratamiento completa de THMs: predicción, pretratamiento de precursores y eliminación directa (**Figura 7**).

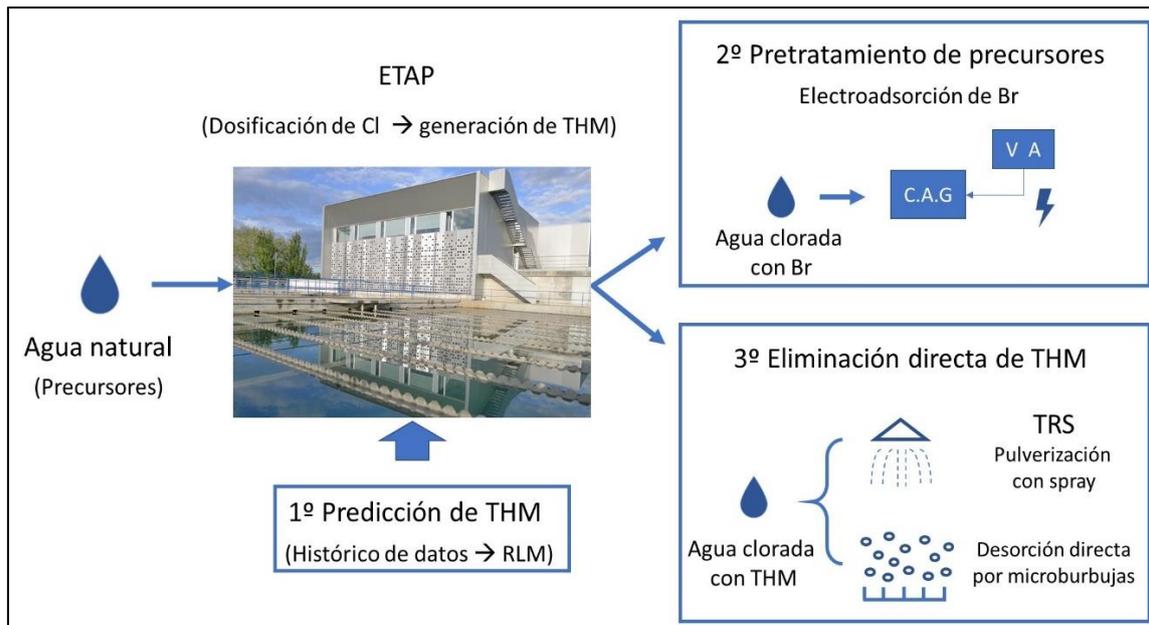


Figura 7: Esquema de la línea de estudio de la tesis

En cuanto a la predicción de THMs, se escogió el método de RLM, ya que en los sistemas de abastecimiento se trabajan con numerosos parámetros independientes que son capaces de explicar y predecir el comportamiento de una variable en concreto, en este caso los THMs. Por otro lado, y de forma previa al análisis de modelos predictivos de RLM, se escogieron técnicas estadísticas descriptivas como árboles de decisión, ANOVA o correlaciones de Pearson, ya que resultan esenciales para entender las relaciones entre las distintas variables y el papel que desempeña cada una de ellas dentro del sistema de abastecimiento. Adicionalmente, la interpretación tanto de los modelos predictivos de RLM como de las técnicas estadísticas comentadas anteriormente resulta relativamente asequible en cualquier programa estadístico, es decir, destacan por su fácil manejo.

El enfoque tecnológico del pretratamiento de precursores está dirigido en torno a la eliminación de la materia orgánica, ya que es el principal parámetro que influye en la formación de THMs. Sin embargo, otros precursores inorgánicos como el Br suponen un gran riesgo debido a que originan THMs bromados, los cuales están catalogados como una de las familias de DBPs más peligrosas desde el punto de vista de la salud humana. Por ello, en el presente estudio se decidió estudiar la eliminación en particular de Br del agua natural por medio de la electroadsorción de Br en carbón activo granular. Otro motivo por el cual se escogió esta tecnología es su novedad. De hecho, no se ha encontrado un estudio similar en todas las bases de datos consultadas, a diferencia de cualquier otro tratamiento basado en eliminación de materia orgánica como precursor de THMs. Por último, desde el punto de vista tecnológico y operacional, la electroadsorción presenta buenas ventajas, ya que se trabaja con carbón activo, y su potenciación mediante la creación de un campo eléctrico no representa un elevado coste energético. No obstante, en una ETAP a escala real, existen mejores opciones que han sido usadas tradicionalmente como los filtros de arena o de carbón activo.

Finalmente, el último eslabón de la línea de tratamiento sería la eliminación directa de THMs. En este caso, se ha escogido el método de desorción mediante aire, o también llamado sistema TRS. El principal motivo de esta elección es por la eliminación directa de los THMs ya formados en el agua con eficacia. Concretamente, se ha decidido realizar el estudio sobre las dos principales variantes de esta técnica: pulverización mediante spray y difusión mediante microburbujas. Todo ello con el objetivo de comparar ambos procesos y analizar la mejor opción para una ETAP.

Estas tecnologías fueron seleccionadas para hacer estudios experimentales, ya que resultan interesantes desde un punto de vista innovador y especialmente enfocado en la reducción de THMs para asegurar la salud del consumidor. Por ello, en la presente tesis se muestran las experiencias de AGBAR y sus empresas asociadas con cada técnica.



CAPÍTULO III:

OBJETIVOS





3. OBJETIVOS

Los procesos de desinfección de las aguas de consumo humano generalmente incluyen la cloración del agua, siendo la causa directa de la formación de DBPs. Entre ellos, destacan los THMs, ya que concentraciones excesivas de este contaminante en los puntos de consumo de agua potable de nuestros abastecimientos puede suponer un problema para la salud de la población. Por este motivo, se debe investigar sobre tecnologías y herramientas de ayuda que permitan reducir tanto preventiva como directamente la concentración de THMs en el agua potable, así como los factores críticos que determinan la formación de THMs. Todo ello con el fin de cumplir con los requisitos que establezca la legislación sanitaria vigente en relación a la calidad del agua.

Por este motivo y para asegurar la calidad del suministro en todos los puntos de la red de distribución de agua potable los objetivos generales que persigue esta tesis son:

- Analizar el estado de arte sobre la investigación internacional para eliminación de THMs en el agua de consumo.
- Desarrollar e implementar tecnologías y modelos de prevención para reducir / eliminar tanto precursores como los propios THMs en el agua de consumo.

Para completar dichos objetivos, se ha investigado sobre siguientes líneas principales de trabajo:

- Estado del arte de las actuales técnicas y tecnologías para el tratamiento y predicción tanto de precursores como THMs.
- Desarrollo de modelos predictivos sobre la formación de THMs mediante regresiones lineales múltiples e implementación a escala real para su monitorización continua en ETAPs.
- Experimentación con tecnologías destinadas a la eliminación de precursores (electroadsorción de bromuro)

- Experimentación con tecnologías destinadas a la eliminación de los THMs ya formados y (sistemas TRS y desorción directa).

Mediante la consecución de estos objetivos, se observarán los siguientes beneficios:

- Facilitar decisiones en el tratamiento del agua y anticiparse a un posible incremento de la concentración de THMs mediante el uso de modelos predictivos, es decir, una alerta temprana ante posibles desviaciones en la calidad del agua.
- Identificación del problema de concentración excesiva de THMs en los puntos de captación y distribución para evitar que llegue el problema a los puntos de consumo finales, es decir, al “grifo del consumidor”.
- Determinar los factores críticos que causan concentraciones excesivas de THMs en diferentes sistemas de abastecimiento, para concluir con la definición de la solución adecuada en cada caso, buscando la máxima sencillez técnica de la misma y la optimización del coste de las inversiones.

CAPÍTULO IV:

MATERIALES Y MÉTODOS





4. MATERIALES Y MÉTODOS

En esta sección se describen todos los materiales y métodos empleados en cada uno de los proyectos y estudios que han sido objeto de estudio para la elaboración de esta tesis.

4.1 PROYECTO ESTRIHALO

Este proyecto surge en base a la necesidad de disponer de una herramienta preventiva con la capacidad de predecir el nivel de THMs que se presentarán en un abastecimiento en función de otros parámetros sencillos de control (pH, turbidez, conductividad, cloro, etc...) que puedan medirse con sensores habituales en cualquier abastecimiento. De modo que se estudió la viabilidad de predecir de manera indirecta la concentración de THMs mediante un algoritmo sencillo, a partir de la medición de pocos parámetros directos in situ. La predicción de tal algoritmo informa sobre el riesgo de formación de THMs (bajo, medio o alto). Esta herramienta se pensó especialmente para abastecimientos de pequeñas poblaciones, con limitaciones técnicas y operativas para la realización de un estudio del alcance como el presente.

El estudio se basó en la evaluación estadística de los resultados de los análisis de agua. Cabe destacar que todas las técnicas estadísticas que se muestran a continuación se realizaron en el programa estadístico "R", concretamente en su interfaz "R Commander", la cual es más intuitiva y fácil de manejar, ya que dispone de un menú en el que se tiene acceso a todas las técnicas estadísticas y el programa calcula los resultados automáticamente, mostrándolos en la caja de "salida" (**Figura 8**).

Los datos empleados en el estudio se obtuvieron tanto de equipos de medida en continuo (situados a lo largo del sistema de distribución) como de análisis completos de laboratorio. Una vez que se insertaron en "R commander" los diferentes conjuntos de datos de cada fase del proyecto con los valores de los parámetros independientes y de THMs, se procedió a realizar las siguientes técnicas estadísticas que se describen a continuación.

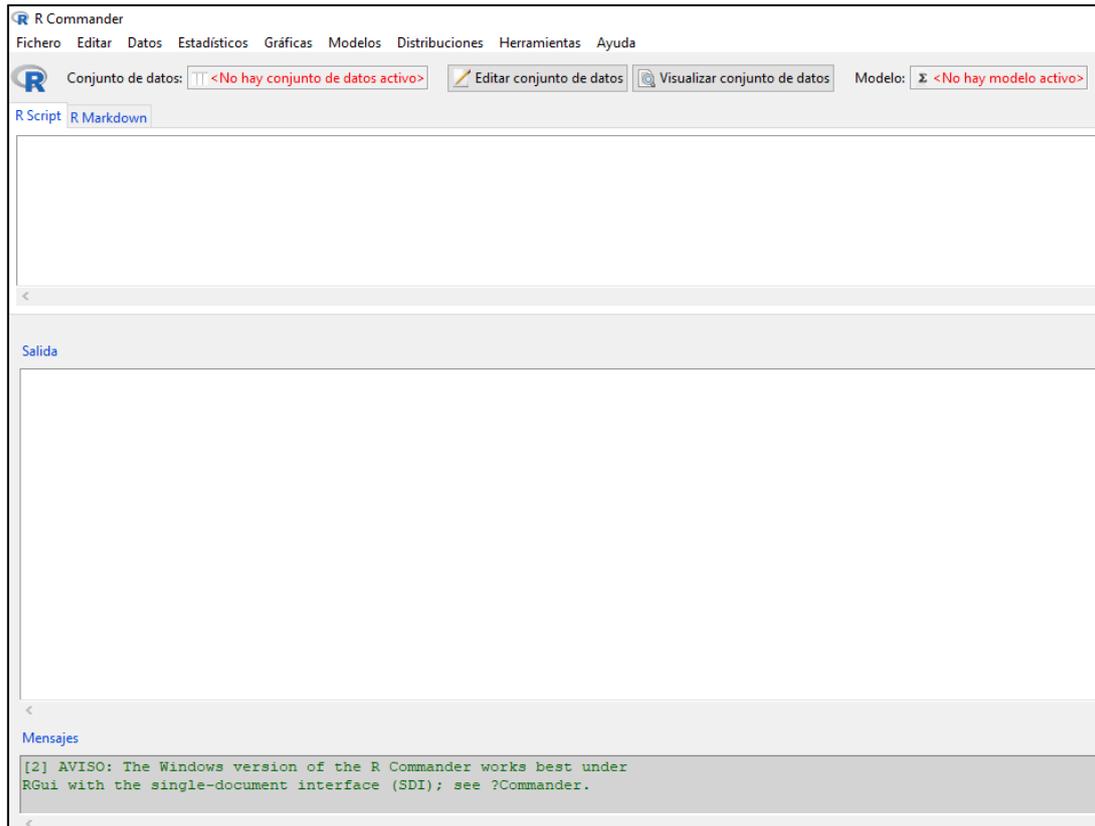


Figura 8: Interfaz de trabajo en "R commander"

- **Regresión múltiple**

Esta técnica estadística permite predecir la medida de una variable dependiente (y) a partir del conocimiento sobre dos o más variables independientes (x). Para ello, el valor de la variable dependiente debe estar influenciado por el resto de parámetros independientes. Cada una de las variables independientes llevan asociada una pendiente (b) (**Ecuación 1**). Dicha ecuación final generada por la regresión lineal múltiple supone el algoritmo del modelo predictivo, de cara a su aplicabilidad en una situación real. La regresión calcula un parámetro llamado R^2 , el cual se trata del coeficiente de correlación " r " elevado al cuadrado. Este valor representa el porcentaje de fiabilidad de la regresión. Dicho coeficiente es el resultado de la suma de los cuadrados de la regresión (SSR) partido de la suma de los cuadrados totales (SST) (**Ecuación 2**). La SST representa toda la variabilidad que tienen los datos, mientras que la SSR representa la variabilidad que explica la regresión.

- **Heterocedasticidad**

Esta asunción se basa en la varianza de los puntos, dependiendo de si existe o no relación de los residuales con las variables independientes se conocerá si los datos son heterocedásticos u homocedásticos. En el caso de que la varianza de los residuales se vea afectada por los valores de las variables independientes, los datos son heterogéneos en su varianza y, por lo tanto, no se cumple esta asunción. Para poder realizar una regresión los datos deben ser homogéneos en su varianza, es decir, no se ven influenciados por los valores de las variables independientes. Para comprobarlo, se usa el Test de Breusch-Pagan con el siguiente contraste de hipótesis:

$$\left\{ \begin{array}{l} H_0: p - \text{valor} \geq 0.05 \rightarrow \text{Los datos son homocedásticos} \\ H_1: p - \text{valor} < 0.05 \rightarrow \text{Heterocedasticidad significativa} \end{array} \right.$$

- **Valores atípicos**

Los valores aislados pueden distorsionar el análisis de un conjunto de datos. De hecho, puede influir gravemente en la correlación de las variables. Por este motivo, es importante reconocer y tratarlos adecuadamente. Mediante el Test de Bonferroni se puede conocer si existen valores atípicos que afecten a un modelo. Para ello, se emplea el siguiente contraste de hipótesis:

$$\left\{ \begin{array}{l} H_0: p - \text{valor} \geq 0.05 \rightarrow \text{Valor atípico no significativo} \\ H_1: p - \text{valor} < 0.05 \rightarrow \text{Valor atípico significativo} \end{array} \right.$$

- **Linealidad**

La linealidad en un modelo de regresión significa que los parámetros de la ecuación se ajustan de forma lineal. El Test Reset de la No Linealidad indica si los datos se pueden tratar adecuadamente con un modelo lineal. Para ello, se lleva a cabo el siguiente contraste de hipótesis:

$$\left\{ \begin{array}{l} H_0: p - \text{valor} \geq 0.05 \rightarrow \text{Existe linealidad} \\ H_1: p - \text{valor} < 0.05 \rightarrow \text{No linealidad significativa} \end{array} \right.$$

- **Multicolinealidad**

Para que un modelo de regresión lineal múltiple sea fiable, no debe haber correlaciones elevadas entre las variables independientes, ya que serían redundantes y explicarían lo mismo. Para ello, comprobamos la tolerancia y el factor inflado de la varianza:

$$T = 1 - R_k^2$$

Ecuación x: Tolerancia

$$VIF = \frac{1}{T}$$

Ecuación x: Factor inflado de la tolerancia

R_k^2 es una regresión lineal múltiple entre las variables independientes, es decir, se excluye los THMs. Una vez hallada la T, se analiza la multicolinealidad mediante el VIF. Valores elevados del VIF (superiores a 5) indica que existe multicolinealidad en una variable independiente.

- **Matriz de correlaciones**

Con el fin de comprobar la relación que guardan las distintas variables del conjunto de datos se llevó a cabo una matriz de correlaciones. Consiste en analizar la relación entre todas las posibles combinaciones de las variables del conjunto de datos. El resultado de la correlación depende de la significancia del p – valor para un intervalo de confianza de $\alpha = 0,05$. Si el p – valor es menor a 0.05 significa que las variables guardan relación entre ellas. Para ello se emplea el método de Holm en “R Commander”, con el cual se realizan las correcciones pertinentes en función del número de observaciones que presenta el conjunto de datos.

A diferencia de la regresión, una variable (y) no tiene porqué depender de otra variable (x) para tener una relación, ya que puede que exista otra variable (z) que influya en las dos y les provoque tener una relación.

- **Análisis de varianza ANOVA**

Es un método en el que la varianza se particiona en varios componentes debido a diferentes variables explicativas. Para ello, se compara la varianza entre las medias de dos o más muestras de variables cualitativas en relación a alguna variable de interés. En el presente estudio, se ha decidido realizar tres análisis de la varianza para estudiar la variación de los THMs en diferentes épocas del año (invierno, primavera, verano y otoño), puntos de la red (antes y después del depósito, y en la propia red) y comunidades.

Al igual que la regresión, se trata de un modelo lineal. No obstante, el ANOVA es un caso especial, ya que se trata de modelo lineal generalizado (MLG). Para conocer si hay diferencias significativas entre las medias de los distintos grupos de las variables cualitativas se emplea el siguiente contraste de hipótesis:

- Hipótesis nula ($p - \text{valor} > 0,05$): medias iguales
- Hipótesis alternativa ($p - \text{valor} < 0,05$): medias diferentes

Adicionalmente, para analizar cada relación entre los grupos se puede realizar un contraste de Tukey en R. Igualmente, se respeta el mismo contraste de hipótesis que en el ANOVA general.

- **Comparación de parámetros estadísticos de los diferentes componentes de los THMs:**

cloroformo (CHCl_3), bromoformo (CHBr_3), bromodiclorometano (CHCl_2Br), y clorodibromometano (CHClBr_2).

- **Árboles de decisión**

El árbol de decisión en R es un algoritmo de aprendizaje automático que puede ser un análisis de clasificación o regresión. Su representación gráfica se basa en un árbol con estructura de hojas y ramas. Las hojas son generalmente los puntos de datos y las ramas son la condición para tomar decisiones. Esta técnica se considera como un modelo de aprendizaje automático supervisado, ya que los posibles resultados de los puntos de

decisión están bien definidos para el conjunto de datos. De esta forma, se pueden crear modelos de predicción que representen y categoricen las posibles concentraciones de trihalometanos en función de las variables explicativas físico-químicas.

- **Análisis discriminante**

Dado que uno de los objetivos del trabajo es aportar un método rápido de detección de valores altos de THMs, el análisis discriminante puede considerarse como una alternativa a los modelos de regresión anteriores. A pesar de tener una formulación similar, en esta técnica los coeficientes se calculan en base en las variables independientes, con el objetivo de clasificar la variable explicada (THMs) sobre una variable categórica que depende de dichas variables independientes.

En el caso del presente estudio, la variable categórica creada se basa en el nivel de concentración de THMs (concentración baja, media o alta). En general la técnica parte de la observación de N muestras en las que se han medido k variables cuantitativas independientes, que son las que se utilizan para tomar la decisión en cuanto al grupo en el que se clasifica cada muestra según un agrupamiento prefijado.

Todas las técnicas comentadas anteriormente se emplearon a lo largo de las tres fases del proyecto ESTRIBALO, las cuales se comentan a continuación en los siguientes apartados.

4.1.1 Fase I del Proyecto ESTRIBALO

Los datos recopilados para la Fase I del Modelo ESTRIBALO proceden de sistemas de abastecimiento, gestionados por empresas del sector del agua y corresponden a información de datos recopilados durante 3 años. Para el desarrollo del modelo ESTRIBALO I se utilizaron 230 análisis de laboratorio completos procedentes de 9 municipios de la costa Andaluza (**Tabla 8**).

Tabla 8: Número de análisis completos realizados en la FASE I

POBLACIÓN/nº análisis	DEPÓSITO	RED DE DISTRIBUCIÓN	TOTAL
Torremolinos	26	13	39
Calahonda	15	3	18
Manilva	6	4	10
Marbella	25	20	45
Pizarra	9	5	14
Rincón	2	12	14
Roquetas de mar	32	19	51
San Pedro de A.	11	19	30
Sierrezuela	5	4	9
TOTAL	131	99	230

- **Obtención de datos**

Por un lado, se recabaron los datos disponibles durante un período de tres años. Hay que aclarar que para cada sistema se tiene un número distinto de muestreos, ya que éstos vienen motivados por cumplimiento de la ley sanitaria vigente y según el tamaño de la población abastecida se deben hacer más o menos análisis. Lógicamente, para el presente estudio sólo son válidos los datos que proceden de análisis completos, que miden 87 parámetros, entre los que se incluye los THMs.

Por otro lado, se llevó a cabo una campaña analítica durante un año diseñada específicamente para la presente investigación del Proyecto ESTRIBALO.

- **Parámetros analíticos incluidos en un análisis completo**

1. 1,2-Dicloroetano
2. Amonio
3. Antimonio
4. Arsénico
5. Bacterias coniformes
6. Benceno
7. Benzopireno
8. Benzofluoranteno
9. Benzoperileno
10. Benzofluoranteno
11. Bromodiclorometano
12. Cadmio
13. Carbonato
14. Carbono Orgánico total
15. Cianuro
16. Cloro combinado residual
17. Cloroformo
18. Clostridium perfringens
19. Cromo
20. Dibromoclorometano
21. Enterococo
22. Escherichia coli
23. Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos
24. Indenopireno
25. Mercurio
26. Nitritos
27. Níquel
28. Aldrín
29. Ametrina
30. Atrazina
31. DDD, p,p'
32. DDE, p,p'

33. DDT, p,p'
34. Diazinon
35. Dieldrín
36. Endosulfán, alfa
37. Endosulfán, beta
38. Endosulfán, sulfato
39. Endrín
40. Endrín, cetona
41. Etion
42. HCH, alfa
43. HCH, beta
44. HCH, delta
45. HCH, gamma o Lindano
46. Heptacloro
47. Heptacloro, epóxido
48. Metoxiclor
49. Paratión, etil
50. Paratión, metil
51. Prometrina
52. Propazina
53. Simazina
54. Terbutilazina
55. Terbutrina
56. Trietazina
57. Plomo
58. Selenio
59. Tetracloroetano
60. Total de plaguicidas
61. Tricloroetano
62. Tricloroetano + Tetracloroetano
63. Trihalometanos (THMs)
64. Cobre
65. Boro
66. Cloro libre residual

67. Turbidez
68. Fluoruro
69. Índice de Langelier
70. Oxidabilidad
71. Bromoformo
72. Color
73. Olor
74. Sabor
75. Aluminio
76. Manganeseo
77. Nitrato
78. PH
79. Temperatura
80. Hierro
81. Sulfato
82. Calcio
83. Sodio
84. Bicarbonato
85. Recuento de colonias a 22°C
86. Cloruro
87. Conductividad

Cabe destacar que la lista de plaguicidas analizados (parámetros del 28 al 56) son los que exige la autoridad sanitaria de la Comunidad Autónoma de Andalucía. A partir de este listado, se han escogido los parámetros que pueden tener más influencia en la formación de THMs, y que, por tanto, serán los que se considerarán en la campaña analítica.

- **Características de la campaña analítica**

Como ya se ha indicado, la campaña analítica fue diseñada específicamente para la presente investigación. Las tareas de toma de muestras y posterior análisis fueron

realizadas por un laboratorio acreditado por la ISO 17025. Las líneas maestras de esta campaña analítica se resumen a continuación:

- **Servicios a muestrear**

11 poblaciones, situadas en la franja costera andaluza, abarcando desde Manilva (Cádiz) a Roquetas de Mar (Almería).

- **Puntos de muestreo:**

Se consideraron 3 puntos de muestreo en cada población, localizados en distintos lugares: antes y después del depósito y en la propia red de distribución.

- **Parámetros a muestrear:**

1. Cloro combinado residual
2. Cloro libre residual
3. Turbidez
4. Oxidabilidad
5. Carbono Orgánico total (COT)
6. Índice de Langelier
7. Color
8. Olor
9. Sabor
10. Dibromoclorometano
11. Bromoformo
12. Bromodiclorometano
13. PH
14. Cloroformo
15. Temperatura
16. THMs
17. Recuento de colonias a 22°C
18. Sulfato
19. Sodio
20. Calcio

21. Cloruro
22. Bicarbonato
23. Conductividad

4.1.2 Fase II del Proyecto ESTRIBALO

- **Características generales de la Fase II**

Uno de los principales objetivos marcados a la conclusión de la anterior Fase consistió en comprobar la bondad del modelo propuesto en otras áreas geográficas distintas a aquellas en base a cuyos datos se obtuvo.

Así pues, en esta fase se ha contado con los datos descritos en el apartado anterior, esto es, un total de 230 analíticas, más otras 662, que hacen un total de 892 analíticas procedentes de empresas gestoras de abastecimiento de agua potable, vinculadas al sector del agua y que operan en España (**Tabla 9**).

De Extremadura y Andalucía se conoce el tipo de fuente u origen del agua bruta del abastecimiento, esto es, si se trata de aguas de pozo, superficiales, de desalación o mixtas. De Cataluña y de Comunidad Valenciana se dispone parcialmente de esta información.

Tabla 9: Comunidades y municipios objeto de estudio y Nº de análisis completos en la Fase II ESTRIBALO

Comunidad y Nº de análisis completos	Municipios objeto de estudio
<p>CATALUÑA (341 datos)</p>	<p>Abrera, Badalona, Badia del Vallés, Barcelona, Begues, Campsentel, Canmbrils, Castelldefels, Cerdanyola del Vallès, Cervell, Cornellà de Llobregat, Dosrius, El Papiol, Esplugues de Llobregat, Gavà, Gramene, La Llagosta, L'Hospitalet de Llobregat, Montcada i Reixac, Pallejà, Premià de Dalt, Sant Adrià de Besòs, Sant Boi de Llobregat, Sant Climent de Llobregat, Sant Feliu de Llobregat, Sant Fost de Campsentelles, Sant Joan Despí, Sant Just Desvern, Santa Coloma de Gramanet, Sitges (Botigues), Torrelles de Llobregat, Viladecans</p>
<p>EXTREMADURA (112 datos)</p>	<p>Arroyo de la luz, Asprillas, Bonavista, Calahonda, Calamonte, Carrasca, Casar de caceres, Cornalvo, Don benito, Fuente Cantos, Jerez de los Caballeros, Llano de S. José, Manilva, pizarra, Puebla de Alcollarin, Ratolillo, Rincón, Robledillo de Trujillo</p>
<p>COMUNIDAD VALENCIANA Provincia de Alicante (209 datos)</p>	<p>Alcoraya, Altet, Arenales del Sol, Elche, La Hoya, La Marina, Las Bayas, Matola, Peña de Las Aguilas, Torrellano, Torrevieja, Valverde</p>
<p>ANDALUCÍA (230 datos)</p>	<p>Torremolinos, Calahonda, Manilva, Marbella, Pizarra, Rincón de la Victoria, Roquetas de Mar, San Pedro de Alcántara.</p>
<p>TOTAL: 892 datos</p>	

En cualquier caso, apenas se ha dispuesto de datos analíticos de aguas brutas, por lo que sólo se ha podido estudiar la variable del tipo de agua de procedencia, pero no se han podido estudiar las relaciones entre las concentraciones de los distintos parámetros en el agua bruta y la que luego se registra de esos mismos parámetros en los sistemas de abastecimiento.

Hay que destacar que se trata de un número de datos bastante importante, que permite obtener unos resultados y un modelo con gran fiabilidad y consistencia desde el punto de vista estadístico.

4.1.3 Fase III del Proyecto ESTRIHALO

Gran parte del agua distribuida por los abastecimientos de Alicante ha sido potabilizada por la Mancomunidad de los Canales del Taibilla (en adelante MCT), es decir, se trata del gestor en alta.

Las aguas continentales del río Taibilla (afluente en cabecera del río Segura), así como las actualmente mayoritarias procedentes del Trasvase Tajo-Segura, son potabilizadas en seis estaciones de tratamiento, y una extensa red de canales principales y de conducciones a presión, que supera los mil kilómetros de longitud, donde se conduce el agua potabilizada o desalinizada a más de un centenar de depósitos de reserva. De tal forma que se abastece a gran parte de núcleos poblacionales de las provincias de Murcia y de Alicante (Alicante, Elche y Torrevieja) con una demanda anual actual para abastecer a más de 2.300.000 habitantes, que en época estival supera ampliamente los 3 millones (**Figura 9**).

En la provincia de Alicante existen censados en el año 2021 1.881.762 habitantes (fuente: INE), de los cuales alrededor de 1.350.000 son gestionados por empresas del Grupo Agbar. Esto supone cerca del 75% de la población abastecida. Caber destacar que el Grupo Agbar compra a la Mancomunidad de los Canales del Taibilla el agua para el 68% de la población que abastece en baja en la provincia de Alicante.



Figura 9: Presencia del Grupo Agbar en municipios de la Comunidad Valenciana

La MCT dispone de una amplia infraestructura situada a lo largo de la provincia de Alicante. Destacan principalmente los embalses, depósitos y elevaciones, pero sobre todo una importantísima red de canales que permiten la distribución de agua a lo largo de los municipios mancomunados, así como desalinizadoras y de potabilizadoras (**Figura 10**).

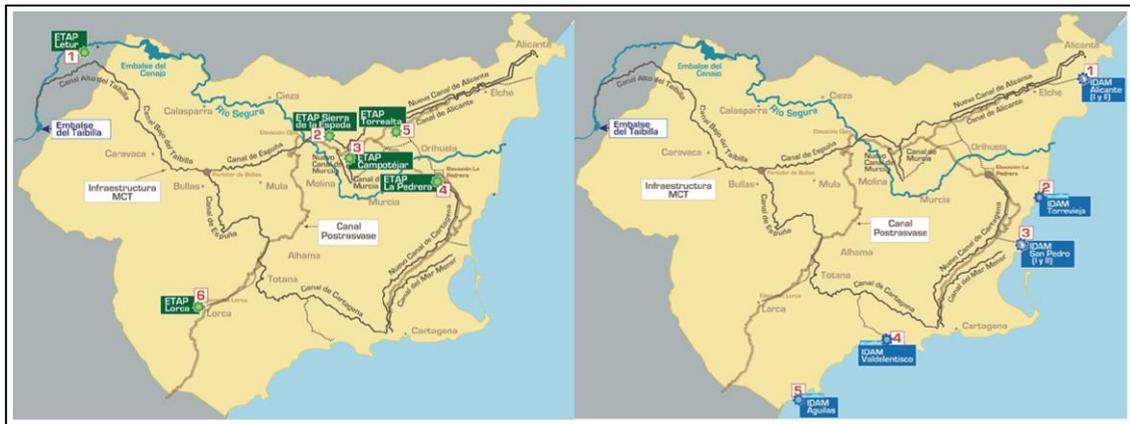


Figura 10: Potabilizadoras y desaladoras de MCT

En provincia de Alicante, el Canal del Segura finaliza en los depósitos de Alicante, y a lo largo de su recorrido abastece a los municipios de la provincia de Alicante: Albuñol, Alicante, Benejúzar, Benferri, Bigastro, Callosa, Catral, Crevillente, Dolores, Elche, Guardamar, Jacarilla, Orihuela, Redován, San Miguel de Salinas, San Vicente del Raspeig, Santa Pola y Torreveija.

El canal principal de mayor capacidad del sistema hidráulico, discurre mayoritariamente paralelo al primitivo Canal de Alicante, desde la Potabilizadora de Torrealta (Orihuela, Alicante) hasta los depósitos reguladores de la ciudad de Alicante. Puede conducir caudales desde la potabilizadora y/o, parcialmente, aguas desalinizadas en las plantas de Torreveija y San Pedro del Pinatar. En su tramo final recibe las aguas procedentes de las desalinizadoras de Alicante I y Alicante II.

En lo referente a la gestión del abastecimiento, el agua potable es suministrada a la población del Término Municipal de Alicante por medio de Aguas Municipalizadas de Alicante, E.M. Para llevar a cabo el suministro, Aguas Municipalizadas de Alicante dispone, fundamentalmente, de las siguientes fuentes de abastecimiento:

- La Mancomunidad de Canales del Taibilla, con agua procedente de desalinizadoras y de los ríos Tajo y Segura.
- Sondeos propios en la cuenca del Río Vinalopó.
- Contratos privados con proveedores particulares que suministran agua subterránea procedente de las cuencas Alta y Media del Río Vinalopó.

El suministro de agua potable al Municipio de Alicante llega por el Canal de AMAEM (Aguas Municipalizadas de Alicante, Empresa Mixta), a través de la compra directa a la Mancomunidad de Canales del Taibilla y se realiza a través de dos vías independientes que se complementan y se unifican una vez han penetrado en el casco urbano:

- Varios depósitos situados en Rabasa y Fontcalent, así como en las tomas directas del canal que alimentan las conducciones de transporte hasta los depósitos de Atalayas y Rebolledo.
- Agua subterránea de la cuenca del Vinalopó canalizada a través del Canal de AMAEM. Esta agua proviene de distintos pozos.

Una vez que se detallan las fuentes de abastecimiento y sus vías, es fundamental conocer los distintos puntos de abastecimiento de la zona. Todo ello con el propósito de hallar la zona de estudio más favorable para poner a prueba los modelos predictivos que se generen a partir del conjunto de datos. Por tanto, el abastecimiento de Alicante se divide en los siguientes epígrafes:

- Depósitos de cabecera: Se considera depósito de cabecera aquellos que reciben el agua directamente del suministro (sea agua procedente de la Mancomunidad de Canales del Taibilla o de agua subterránea). Para el cálculo de los análisis a realizar se toma como referencia los m³ abastecidos por depósito y zona. En el municipio de Alicante no se dispone de ETAP.
- Depósitos reguladores: Son aquellos que reciben el agua procedente de un depósito de cabecera (**Figura 11**).

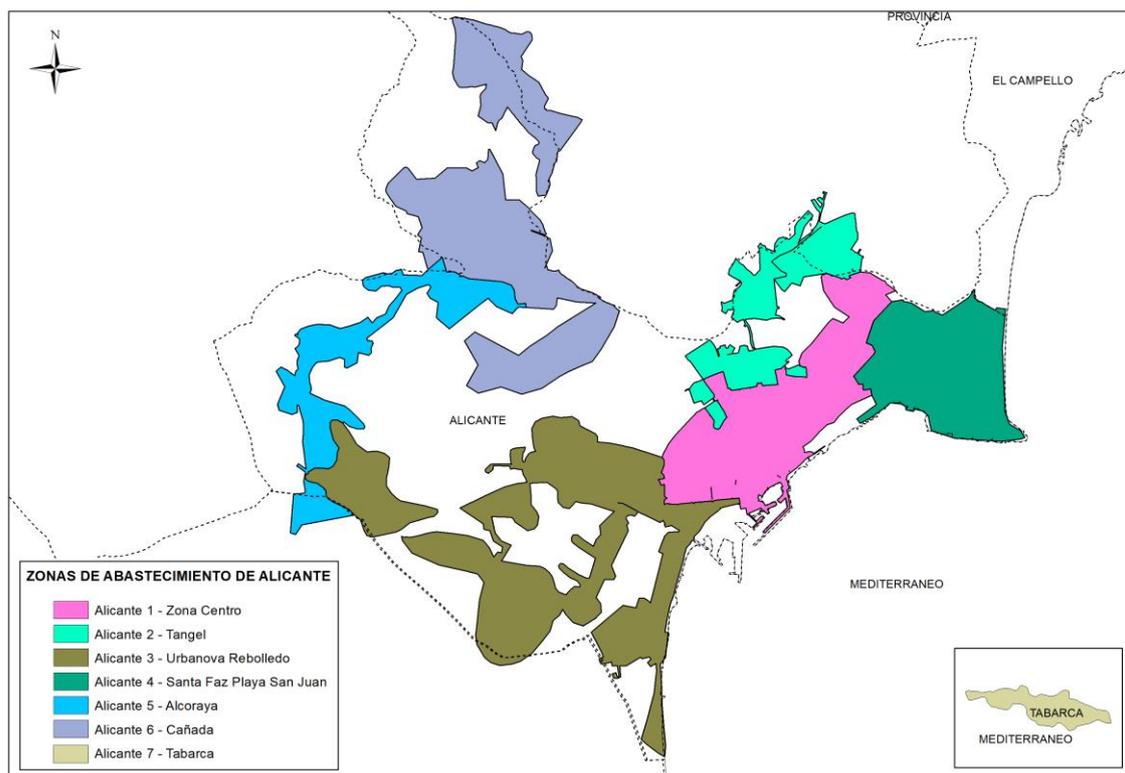


Figura 12: Zonas de abastecimiento del municipio de Alicante

- Depósito de Rebolledo

De entre todos los depósitos mostrados anteriormente en la **Figura 11**, se escogió el depósito de Rebolledo, con un diámetro de 175 mm y una capacidad de 180 m³ (**Figura 13**), para la prueba y aplicación de los modelos predictivos sobre la formación de THMs. Debido a su ubicación estratégica (**Figura 14**), se trata de un depósito que recibe compra de agua en alta y se encuentra a una distancia de Alicante que permite tomar decisiones con antelación en caso de alguna desviación observada en la calidad del agua. Por lo que, para la aplicación del modelo, se instaló un equipo multisensorial en el depósito de Rebolledo capaz de medir de forma continua y online los siguientes parámetros decisivos en la formación de THMs (**Figura 15**). La elección de dichos parámetros es consecuencia de los resultados observados en las Fases I y II del proyecto ESTRIBALO:

- Cloro residual libre (mg/L)
- Conductividad (μS/cm)
- Carbono orgánico total (mg/L)

- pH
- Turbidez (UNF)

Los datos registrados por este equipo multisensorial son enviados de forma directa y continua en el tiempo al centro de control del sistema informático de Aguas de Alicante (*Figura 16*).



Figura 13: Depósito de Rebolledo con el acceso a toma de muestras

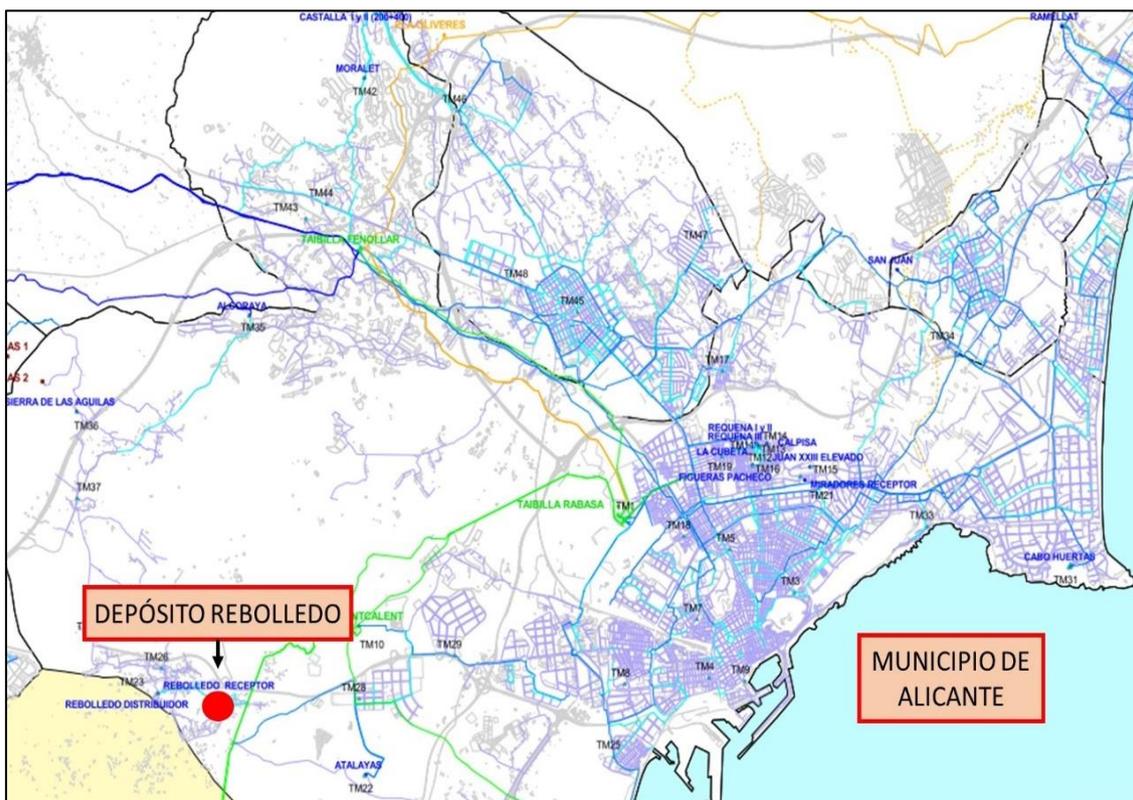


Figura 14: Posición estratégica del depósito de Rebolledo con respecto al municipio de Alicante

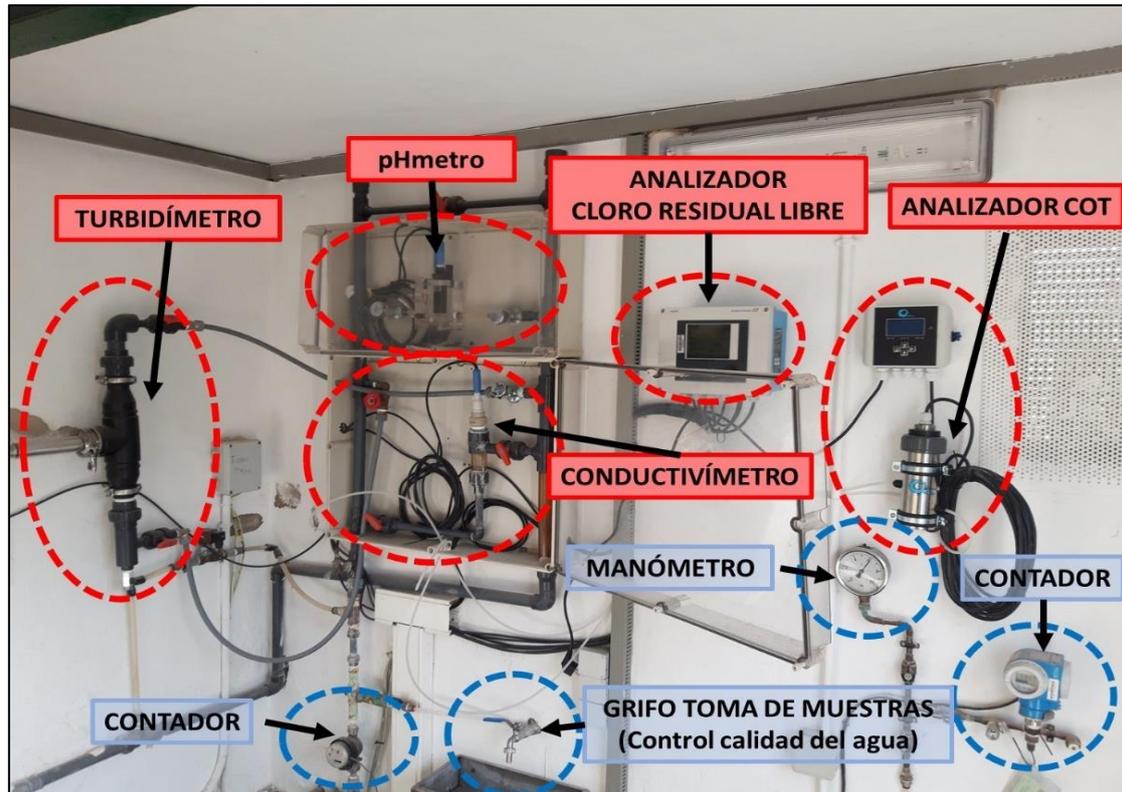


Figura 15: Equipo multisensorial instalado en el depósito de Rebolledo

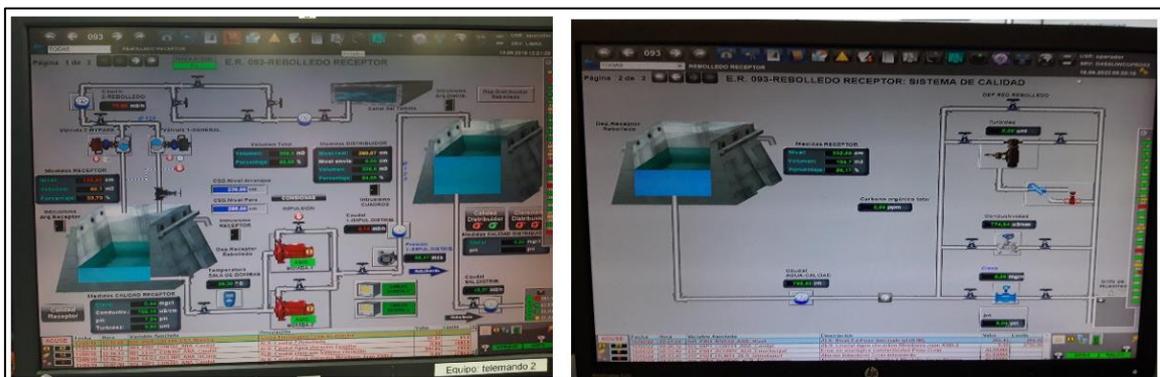


Figura 16: Pantalla Scada del Depósito Rebolledo Receptor de Alicante (Centro de Control y Telemando de AMAEM)

De esta forma, al monitorizar las variables independientes de forma constante y online, existe la posibilidad de implementar el algoritmo generado por la regresión lineal múltiple en los sistemas informáticos y obtener un valor predictivo de THMs continuamente en tiempo real (**Tabla 10**).

Tabla 10: Ejemplo de un día de registro en continuo a tiempo real de todos los parámetros y el valor predictivo calculado de THMs

Instalación	Fecha/Hora	COT (Carbono Orgánico Total)	Conductividad	Turbidez	Cloro Residual libre	pH	Valor Predictivo THM's
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 0:00	0,39 ppm	730,3 µS/cm	0,32 u.n.t.	0,91 mgr/l	7,8 pH	53,89 µg/L
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 0:30	0,38 ppm	730,32 µS/cm	0,32 u.n.t.	0,94 mgr/l	7,8 pH	54,69 µg/L
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 0:45	0,39 ppm	731,25 µS/cm	0,32 u.n.t.	0,85 mgr/l	7,8 pH	55,88 µg/L
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 1:00	0,39 ppm	730,32 µS/cm	0,32 u.n.t.	0,9 mgr/l	7,8 pH	56,79 µg/L
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 1:15	0,37 ppm	731,48 µS/cm	0,32 u.n.t.	0,89 mgr/l	7,8 pH	58,23 µg/L
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 1:30	0,39 ppm	732,13 µS/cm	0,32 u.n.t.	0,88 mgr/l	7,8 pH	59,04 µg/L
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 1:45	0,38 ppm	733,8 µS/cm	0,32 u.n.t.	0,88 mgr/l	7,79 pH	60,77 µg/L
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 2:00	0,37 ppm	733,8 µS/cm	0,32 u.n.t.	0,88 mgr/l	7,79 pH	61,40 µg/L
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 2:15	0,38 ppm	736,11 µS/cm	0,32 u.n.t.	0,88 mgr/l	7,79 pH	61,35 µg/L
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 2:30	0,38 ppm	736,62 µS/cm	0,32 u.n.t.	0,88 mgr/l	7,79 pH	62,21 µg/L
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 2:45	0,39 ppm	739,81 µS/cm	0,32 u.n.t.	0,87 mgr/l	7,8 pH	60,73 µg/L
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 3:00	0,37 ppm	740,74 µS/cm	0,32 u.n.t.	0,87 mgr/l	7,79 pH	58,07 µg/L
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 3:15	0,38 ppm	735,01 µS/cm	0,32 u.n.t.	0,87 mgr/l	7,79 pH	58,72 µg/L
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 3:30	0,39 ppm	739,58 µS/cm	0,32 u.n.t.	0,87 mgr/l	7,79 pH	57,22 µg/L
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 3:45	0,38 ppm	742,03 µS/cm	0,32 u.n.t.	0,87 mgr/l	7,81 pH	57,29 µg/L
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 4:00	0,36 ppm	742,1 µS/cm	0,32 u.n.t.	0,86 mgr/l	7,79 pH	57,93 µg/L
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 4:10	0,38 ppm	745,37 µS/cm	0,32 u.n.t.	0,94 mgr/l	7,79 pH	57,84 µg/L
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 4:15	0,39 ppm	746,53 µS/cm	0,32 u.n.t.	0,93 mgr/l	7,78 pH	58,46 µg/L
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 4:20	0,39 ppm	748,81 µS/cm	0,35 u.n.t.	0,93 mgr/l	7,79 pH	59,17 µg/L
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 4:30	0,37 ppm	754,72 µS/cm	0,35 u.n.t.	0,93 mgr/l	7,78 pH	59,19 µg/L
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 4:45	0,37 ppm	753,92 µS/cm	0,35 u.n.t.	0,92 mgr/l	7,78 pH	59,85 µg/L
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 5:00	0,37 ppm	758,1 µS/cm	0,35 u.n.t.	0,92 mgr/l	7,78 pH	59,18 µg/L
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 5:15	0,37 ppm	759,22 µS/cm	0,35 u.n.t.	0,92 mgr/l	7,78 pH	60,64 µg/L
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 5:30	0,37 ppm	758,68 µS/cm	0,35 u.n.t.	0,89 mgr/l	7,78 pH	61,36 µg/L
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 5:45	0,36 ppm	757,44 µS/cm	0,35 u.n.t.	0,87 mgr/l	7,78 pH	61,99 µg/L

Instalación	Fecha/Hora	COT (Carbono Orgánico Total)	Conductividad	Turbidez	Cloro Residual libre	pH	Valor Predictivo THM's
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 6:00	0,36 ppm	758,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0,35 u.n.t.	0,87 mgr/l	7,77 pH	61,36 $\mu\text{g}/\text{L}$
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 6:15	0,36 ppm	759,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0,35 u.n.t.	0,87 mgr/l	7,77 pH	60,33 $\mu\text{g}/\text{L}$
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 6:30	0,36 ppm	758,99 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0,36 u.n.t.	0,87 mgr/l	7,78 pH	59,42 $\mu\text{g}/\text{L}$
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 6:45	0,36 ppm	760,98 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0,35 u.n.t.	0,87 mgr/l	7,78 pH	59,48 $\mu\text{g}/\text{L}$
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 7:00	0,35 ppm	762,67 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0,35 u.n.t.	0,86 mgr/l	7,78 pH	60,33 $\mu\text{g}/\text{L}$
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 7:15	0,36 ppm	763,89 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0,35 u.n.t.	0,86 mgr/l	7,78 pH	59,51 $\mu\text{g}/\text{L}$
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 7:30	0,35 ppm	763,89 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0,35 u.n.t.	0,86 mgr/l	7,77 pH	58,87 $\mu\text{g}/\text{L}$
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 7:45	0,36 ppm	765,05 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0,35 u.n.t.	0,83 mgr/l	7,77 pH	58,34 $\mu\text{g}/\text{L}$
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 8:00	0,36 ppm	763,89 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0,35 u.n.t.	0,83 mgr/l	7,77 pH	59,27 $\mu\text{g}/\text{L}$
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 8:15	0,36 ppm	764,21 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0,35 u.n.t.	0,82 mgr/l	7,77 pH	57,61 $\mu\text{g}/\text{L}$
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 8:30	0,37 ppm	764,02 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0,35 u.n.t.	0,83 mgr/l	7,77 pH	57,00 $\mu\text{g}/\text{L}$
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 8:45	0,36 ppm	765,04 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0,35 u.n.t.	0,99 mgr/l	7,77 pH	55,19 $\mu\text{g}/\text{L}$
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 9:00	0,35 ppm	765,05 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0,35 u.n.t.	0,93 mgr/l	7,77 pH	54,71 $\mu\text{g}/\text{L}$
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 9:15	0,35 ppm	763,88 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0,35 u.n.t.	0,91 mgr/l	7,77 pH	60,84 $\mu\text{g}/\text{L}$
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 9:30	0,36 ppm	764,79 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0,35 u.n.t.	0,91 mgr/l	7,77 pH	64,84 $\mu\text{g}/\text{L}$
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 9:45	0,36 ppm	765,05 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0,35 u.n.t.	0,89 mgr/l	7,77 pH	69,21 $\mu\text{g}/\text{L}$
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 10:00	0,35 ppm	764,42 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0,35 u.n.t.	0,89 mgr/l	7,77 pH	72,13 $\mu\text{g}/\text{L}$
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 10:15	0,36 ppm	764,66 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0,35 u.n.t.	0,88 mgr/l	7,77 pH	73,65 $\mu\text{g}/\text{L}$
DEP. REBOLLEDO RECEPTOR	12/09/2022 10:30	0,36 ppm	764,39 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0,35 u.n.t.	0,88 mgr/l	7,77 pH	75,19 $\mu\text{g}/\text{L}$

- Conjunto de datos generado

Considerando que la prueba del modelo se llevaría a cabo en el depósito de Rebolledo, se decidió dividir el conjunto de datos en dos:

- Rebolledo: 99 análisis de laboratorio procedentes del depósito de Rebolledo.
- Provincia de Alicante: 1094 análisis que provienen de 202 puntos de muestreos diferentes en toda la provincia de Alicante, marcadas dentro del ámbito de influencia del suministrador en alta (Mancomunidad de los Canales del Taibilla).

El agua fue caracterizada en distintos puntos de la red de distribución de los municipios objeto de estudio y, además, se han recogido datos de diferentes estaciones del año. Todo ello, con el objetivo de construir modelos predictivos a partir de un conjunto de datos que presente una gran variedad de escenarios.

4.2 APLICACIÓN DEL SISTEMA TRS EN UN DEPÓSITO DE REGULACIÓN EN CASTELLDEFELS-(BARCELONA)

- Descripción de la Instalación TRS

La tecnología TRS se basa en la elevada volatilidad de los THMs, y por consiguiente, en el uso de sistemas de aireación y pulverización que favorecen la transferencia de estos compuestos de la fase líquida a la fase gas (*Figura 17*).

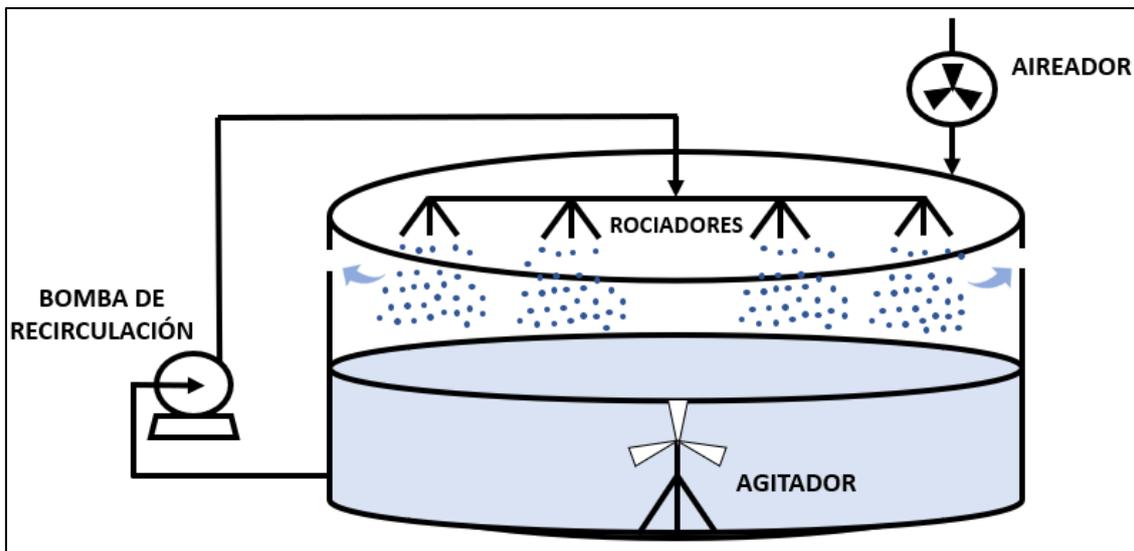


Figura 17: Diagrama de flujo del sistema TRS en el depósito A de Castelldefels

Los elementos que habitualmente componen la instalación TRS, y que se utilizaron en estas pruebas que se detallarán a continuación, son los siguientes:

- Rociadores de 1/2" diámetro (NPT), distribuidos de manera uniforme por el techo del depósito, a través de los cuales se pulveriza el agua recirculada del mismo depósito. El número de rociadores y la distribución espacial de los mismos variarán en función de la geometría y volumen del depósito, de tal forma que se deberá adaptar su diseño según cada casuística (*Figura 18*). Al pulverizar el agua de esta forma, se consigue una mayor área de superficie disponible para la transferencia de los THMs hacia el aire.



Figura 18: Rociador del sistema TRS y vista en el interior del depósito A

- Una bomba de recirculación que aspira agua de la salida del depósito y la recircula hasta el interior del depósito, asperjándola a través de los rociadores (**Figura 19**).



Figura 19: Bomba de recirculación depósito A

- Un aireador que fuerza la circulación del aire, inyectándolo hacia el interior del depósito y forzando su salida a través de las rejillas de ventilación del mismo. De esta forma, se favorece la salida definitiva de los trihalometanos desde el interior del depósito (**Figura 20**).



Figura 20: Aireador del sistema TRS

- Un agitador (mixer) instalado en el interior del depósito que favorece la homogeneidad dentro del mismo gracias al empuje del agua tanto de forma axial como de forma radial, evitando de este modo posibles gradientes de concentración de cloro o de temperatura dentro del depósito y facilitando la evaporación de los THMs (**Figura 21**).



Figura 21: Agitador-mixer del sistema TRS

- **Ubicación escogida para realizar la prueba**

El depósito seleccionado para realizar la prueba ha sido el Depósito de Regulación de Castelldefels 115, con un volumen de 4.000 m³, repartidos en dos módulos idénticos de 2.000 m³. El hecho de disponer de estos dos módulos se ha considerado un factor determinante en la selección de esta ubicación, dado que permite obtener resultados totalmente contrastables de evolución de THMs para una misma agua de partida y para un mismo ciclo de funcionamiento, con y sin el sistema TRS. La instalación del TRS se realizó en el módulo A, mientras que el módulo B permaneció intacto, actuando de

'blanco'. El ciclo diario de evolución del agua en el depósito supone una renovación diaria aproximada de 1.500 m³/día (750 m³/día por módulo).

- **Diseño y dimensionado de la instalación y de los equipos**

La instalación cuenta con 12 rociadores convenientemente ubicados (**Figura 22**) y una bomba de recirculación con una capacidad de 15 L/s. Para tener un mejor control de la prueba, se instaló también un caudalímetro electromagnético en el circuito de recirculación y un variador de frecuencia para la bomba de recirculación.

Finalmente, dado que en la ubicación seleccionada para realizar la prueba no se disponía de potencia suficiente para el funcionamiento de todos los equipos, fue necesario instalar un grupo electrógeno.

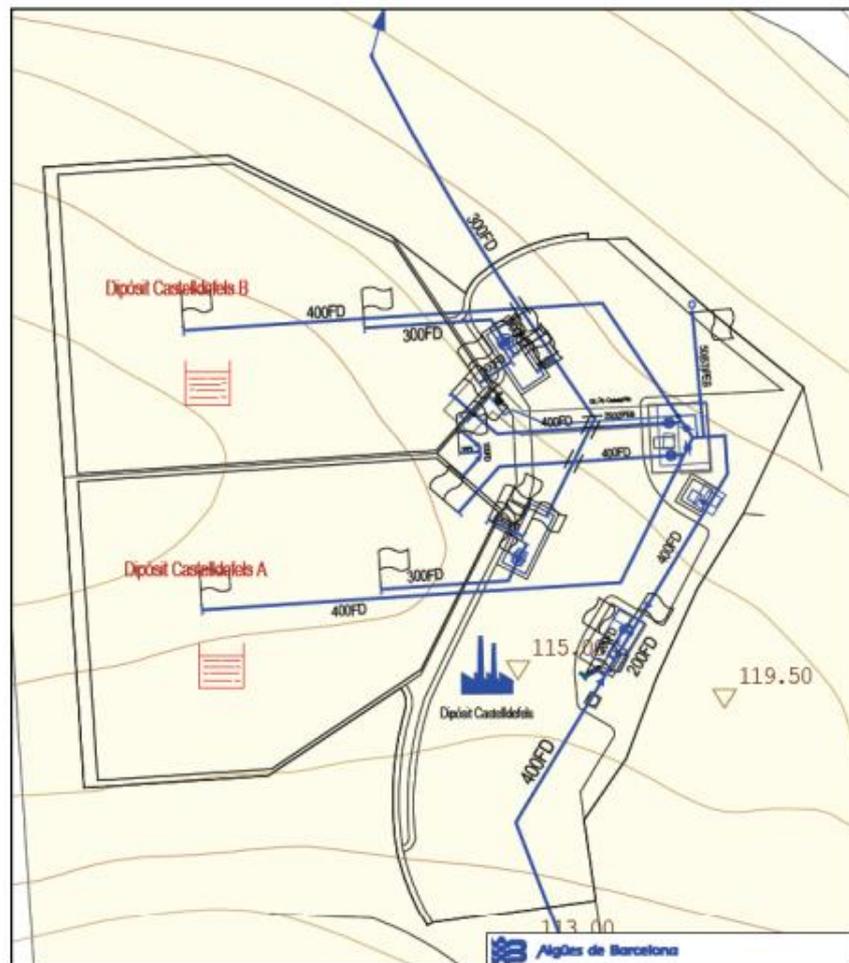


Figura 22: Plano de la distribución de los módulos A y B (Depósito Castelldefels).

- **Equipos de control en continuo de la prueba**

Con la finalidad de realizar un seguimiento detallado de la evolución, tanto de los THMs como de otros parámetros de calidad, se instalaron los siguientes equipos de análisis en continuo:

- Analizador de THMs en continuo de la marca Aqua Metrology Systems (AMS), modelo THMs-100 (**Figura 23**).
- Analizador en continuo de cloro, pH, conductividad y temperatura de la empresa Apliclor, modelo APMIX-4 (**Figura 24**).



Figura 23: Analizador en continuo de THMs



Figura 24: Analizador en continuo de Cl, pH, temperatura y conductividad

Estos equipos son capaces de tomar datos de forma continua y online, lo cual posibilita la generación de una base de datos robusta sobre el seguimiento diario de la concentración de THMs en el interior del depósito.

Así pues, para el estudio de la presente investigación se ha extraído un conjunto de datos que abarca la evolución de la concentración de THMs y nivel de pH durante un período de cinco años.

De igual modo, disponemos de una base de datos de un total de años 5 años (2015 – 2020) para evaluar los resultados del sistema TRS.

- **Descripción del depósito de Distribución del Cabezo de la Plata (Murcia)**

Este depósito fue elegido por encontrarse prácticamente al final de red (**Figura 25**). El agua almacenada en el depósito ha sufrido varias cloraciones a lo largo del sistema de distribución, por lo que la concentración de THMs puede ser elevada

En la **Tabla 11** se recogen los datos de THMs registrados en el depósito del Cabezo de la Plata.

Tabla 11: Resumen estadístico de los THMs muestreados en el depósito Cabeza de Plata

Nº de muestras	62
[Promedio]	68 µg/L
[Máximo]	112 µg/L
[Mínimo]	32 µg/L

El depósito del Cabezo de la Plata presenta dos cámaras comunicadas, una con planta rectangular (4,85 x 3,00 m) y otra trapezoidal (9,69 x 9,80 x 7,60 x 3,54 m), con una altura de lámina de agua media de 2 metros en régimen de funcionamiento.

La cámara trapezoidal es la cámara de entrada y la rectangular es la de salida. El funcionamiento del depósito es por bombeo y dispone de un sistema de cloración y dispositivo de alimentación eléctrica.

Se tiene en cuenta para el dimensionamiento del sistema de desorción, tanto las condiciones del depósito, como la altura media de la lámina de agua, de forma que el tratamiento aplicado sea eficaz y homogéneo en las dos cámaras del depósito.

La cámara de entrada tiene un tamaño superior a la cámara de salida, por lo QUE necesita más aireación.

Tras realizar los cálculos oportunos, se han fijado tres conducciones principales para la corriente de aire, dos para la cámara de entrada y una para la de salida. A su vez, cada conducción principal, se divide en dos secundarias con cuatro difusores cada una, es decir (**Figura 26**):

- Cámara de entrada: 8 difusores.
- Cámara de salida: 4 difusores.

Se han definido qué días de la semana va a estar en funcionamiento el sistema de aireación, así como el número de horas al día, ajustándose a la curva de consumo de agua de la pedanía del Cabezo de la Plata.

El sistema de aireación está automatizado, de forma que sólo se requiere la presencia de un operador para la puesta en marcha o parada del equipo.

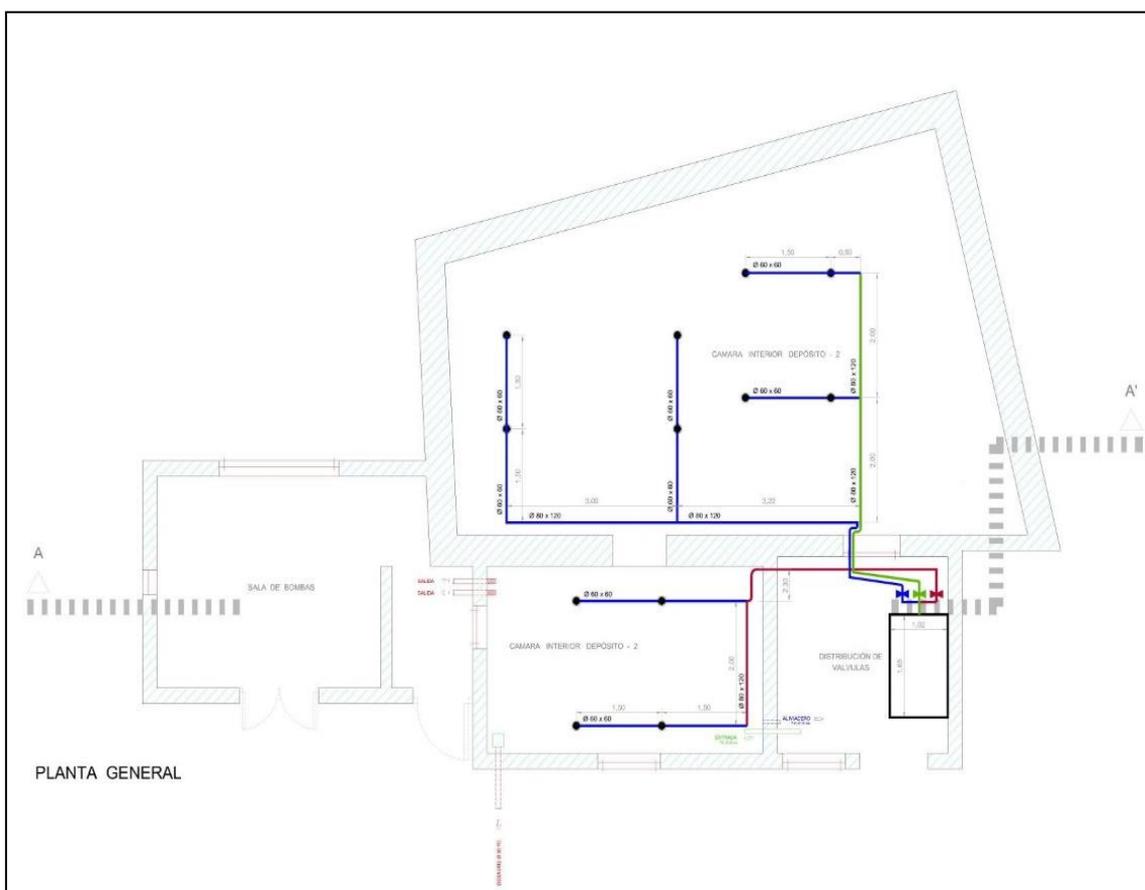


Figura 26: Distribución de los difusores instalados en el depósito del Cabezo de la Plata

Características de la instalación de desorción

El sistema de desorción instalado en el depósito del Cabezo de la Plata está compuesto por (**Figura 27**):

- A. Inyección de aire.
- B. Parrilla en solera de depósito y difusores.
- C. Calderería exterior y valvulería.

A. Inyección de aire

Este módulo se presenta aislado y consta de sistema de aireación, motor y cabina de insonorización.

El grupo soplante utilizado está diseñado para funcionar a 2,2 KW de potencia y contiene:

- Un soplante trilobular RNT.
- Un filtro-silenciador en aspiración.
- Un bastidor, que a su vez es un silenciador reactivo de impulsión.
- Accionamiento previsto mediante un motor eléctrico y la transmisión por correas y poleas con taper-lock.
- Una protección de la transmisión de acero, incluso con cabina de insonorización.
- Una válvula de seguridad capaz de evacuar todo el aire, en el caso de sobrepresión.
- Una válvula de retención que protege el grupo soplante contra cualquier retorno, a través de la tubería de impulsión.
- La conexión del grupo soplante al sistema se realiza mediante manguito de goma de neopreno.
- Todo el grupo se apoya sobre pies elásticos anti-vibratorios.

- Sistema de llenado y de vaciado de aceite.
- El equipo es alojado en una cabina insonorizada que evita cualquier contaminación acústica. Esta cabina está construida con paneles de chapa galvanizada.
- Cada panel incorpora en su interior material fonoabsorbente. La parte de acceso para el mantenimiento, está dotada con una puerta que permite acceder fácilmente a los puntos de mantenimiento.
- El equipo se diseña para que sea capaz de efectuar una aspiración exterior, por lo que se dispone de tubo de aspiración conectado al exterior de la caseta que toma aire directamente de la calle, pasando por un filtro de carbón activado.
- La entrada del tubo de aspiración queda perfectamente aislada por medio de una rejilla, de forma que se impide el acceso de partículas sólidas.

B. Parrilla en solera de depósito y difusores

Los difusores utilizados son de membrana de forma circular y se insertan sobre las conducciones de acero inoxidable instaladas en el suelo del depósito. Las conducciones son de acero inoxidable AISI 304 L y se conectan formando tres conducciones principales de sección rectangular de 120 x 80 mm, de las que salen dos secundarias de 60 x 60 mm.

En la cámara de entrada hay dos conducciones principales y en la de salida una. En cada conducción secundaria hay dos difusores, por lo tanto, en la cámara de entrada hay ocho difusores y en la de salida cuatro.

El equipo está compuesto por difusores de membrana de 9" EPDM Fórmula Avanzada Alta Eficiencia WE. La unión a la tubería ha sido mediante machón roscado 25-20x3/4", compuesto por:

- Portadifusor de 9" en PVC con machón roscado de 3/4".
- Aro de apriete 9" en PVC.
- Membrana 9" EPDM Fórmula Avanzada Alta Eficiencia WE.
- Soporte para difusores en tuberías de D110 mm-3/4".

Estos difusores proporcionan una alta eficacia en la difusión de aire. Requieren un mantenimiento mínimo y su durabilidad ha sido ampliamente probada en procesos de tratamiento de aguas.

C. Calderería exterior y valvulería

En la parte exterior del depósito se instala, a la salida del módulo de aireación, un colector del que salen tres conducciones independientes. Estas conducciones se instalan de forma que puedan maniobrarse independiente por medio de válvulas. En cada conducción se dispone un rotámetro, de forma que se pueda controlar el caudal de aire que pasa por cada una (0-20 Nm³/h), garantizando el suministro del caudal óptimo de funcionamiento de la instalación. De esta forma también se puede aislar una conducción en el caso de que sea necesario. En la salida del colector se instala un traductor de presión, de forma que, por medio de un variador de frecuencia, el equipo trabaja a presión constante para los distintos caudales de funcionamiento.



Figura 27: Elementos y equipos instalados en Depósito Cabezo de la Plata: A) Detalle del soplante. B) Soplante. C) Detalle de unos difusores instalados. D) Detalle de la membrana de los difusores. E) Conducciones sobre suelo de depósito de la cámara de entrada. F) Rotámetros. G) Colector y válvulas de cada conducción principal con una conducción secundaria.

Las fases de pruebas de verificación del sistema de desorción que se han llevado a cabo en el depósito han consistido en suministrar distintos caudales de aire a través de los

rotámetros de cada una de las conducciones principales y tomar muestras de THMs a la entrada y salida del sistema de aireación.

Se han fijado los siguientes puntos de muestreo:

- **PM ED:** Punto de Muestreo Entrada al Depósito (antes de la aireación).
Corresponde al Bombeo de Casablanca.
- **PM SD:** Punto de Muestreo Salida del Depósito (después de la aireación).
Corresponde a la salida del depósito del Cabezo de la Plata.

De forma complementaria se han tomado muestras de THMs en el punto de red posterior al depósito del Cabezo de la Plata, con objeto de estudiar la evolución de los THMs en la red:

- **PM RED:** Punto de Muestreo Red Cañada de San Pedro.

En los tres puntos de muestreo se han analizado los THMs totales (cloroformo, bromoformo, bromodiclorometano y dibromoclorometano), cloro residual libre y temperatura.

Al final de cada fase se determina el volumen de agua tratada, el volumen de aire suministrado, el consumo energético, el número de horas de funcionamiento de los difusores y el rendimiento en la reducción de THMs para determinar las condiciones óptimas de funcionamiento.

Las muestras de THMs se han analizado en el laboratorio de Control de Calidad del Abastecimiento (Aguas de Murcia), utilizando el cromatógrafo de gases-masas. El cloro residual libre y la temperatura se han analizado in situ; y el resto de los parámetros se han obtenido de la aplicación de Telemando.

Las fases realizadas se detallan en la **Tabla 12**. En cada fase se ha variado el caudal de aire que se introduce en las conducciones principales (rotámetros 1, 2 y 3). El rotámetro 1 corresponde a la cámara de salida; los rotámetros 2 y 3 a la cámara de entrada.

En las Fases 1 y 4 se ha introducido aire en las dos cámaras del depósito; en la Fase 2 solo se ha introducido aire en la cámara de salida; y en la Fase 3 solo en la cámara de entrada.

Al finalizar las fases de verificación del sistema de desorción, se han realizado los ensayos denominados “blanco”. En estos ensayos se detiene la aireación del depósito, pero se siguen tomando muestras en los tres puntos.

Tabla 12: Caudales de aire empleados en las fases realizadas en el Depósito de Cabezo de la Plata.

Caudales de aire	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4	Blanco
Rotámetro 1 (m ³ /h) Cámara de salida	15	20	0	15	0
Rotámetro 2 (m ³ /h) Cámara de entrada	10	0	10	15	0
Rotámetro 3 (m ³ /h) Cámara de entrada	10	0	10	15	0

Se programa la aireación para que funcione de lunes a viernes durante los siguientes intervalos de horas, y se han seleccionado aquellos en los que el consumo de agua de la población es mayor:

- 05:00-07:00 h
- 08:00-0:00 h
- 11:00-13:00 h
- 16:00-18:00 h
- 20:00-22:00 h

Los fines de semana no se toman muestras por la imposibilidad de analizarlas. Se ha reducido el tiempo total de aireación a estos periodos:

- 08:00-09:00 h
- 10:00-11:00 h
- 12:00-13:00 h

Durante las pruebas se dejan abiertas las ventanas del depósito para favorecer la eliminación de los compuestos volátiles, y que éstos no retornen al agua después de la desorción.

Durante las pruebas se han tomado un total de 201 muestras, desarrolladas durante un largo periodo de tiempo (4 meses).

En el **Figura 28** se identifican los puntos de muestreo, mediciones, caudales de aire de las condiciones de operación y horarios de aireación.

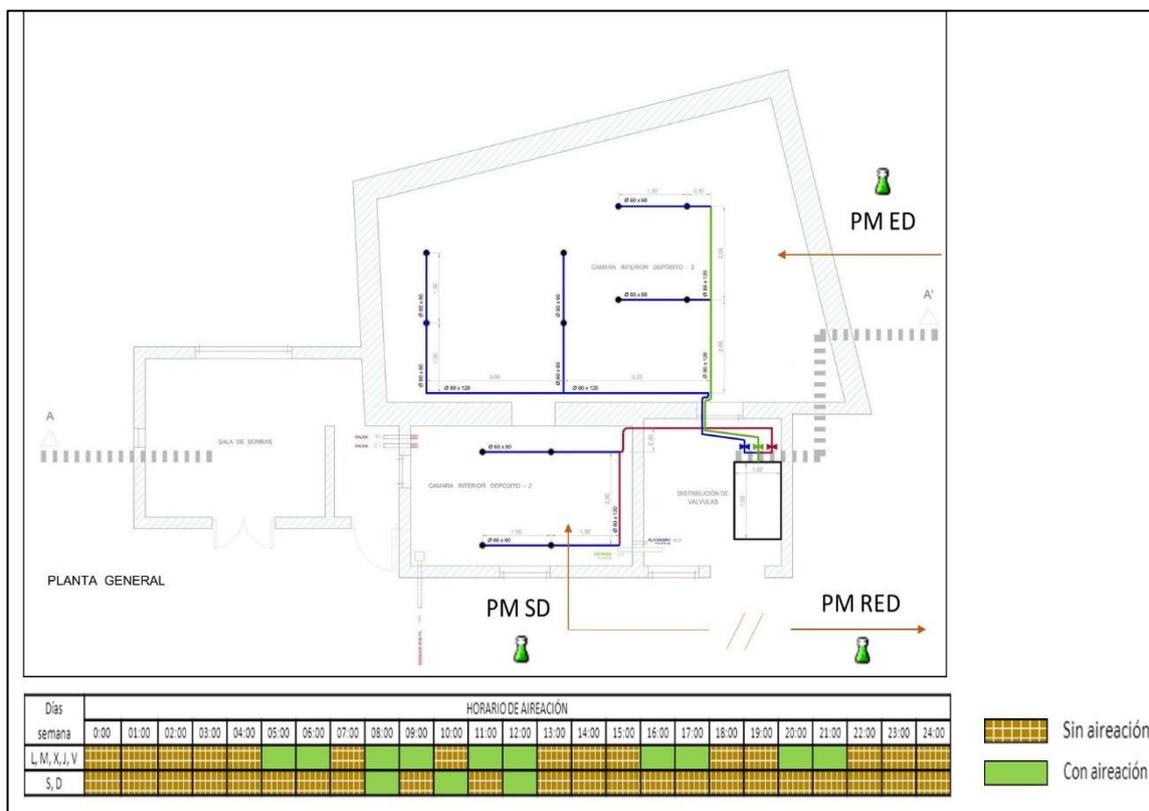


Figura 28: Identificación de los puntos de muestreo, mediciones, caudales de aire de las condiciones de operación y horarios de aireación en Depósito Cabezo de la Plata.

4.4 ELECTROADSORCIÓN DE BROMUROS

En este caso se realizaron diferentes experimentos para determinar el efecto de la electroadsorción en carbón activado granular. En cada ensayo se utilizó 400 ml de agua potable proporcionada por un laboratorio acreditado por la ISO 17025 (origen de la muestra de agua: abastecimiento de Alicante), con una concentración inicial de bromuros de 377 $\mu\text{g/L}$ y 4 g de carbón activado granular, los ensayos se desarrollaron en periodos de 24 horas, durante las cuales se monitorean las concentraciones de bromuros y bromo total.

En el primer ensayo se puso en contacto el agua con el carbón activado dentro de la celda de electroadsorción (**Figura 29**), sin fuente de electricidad. El segundo ensayo se realizó aplicando diferentes voltajes en el dispositivo de electroadsorción (2, 3 y 4 voltios) y finalmente en un tercer ensayo se retiró el carbón activado de la celda y se repitió el segundo experimento.

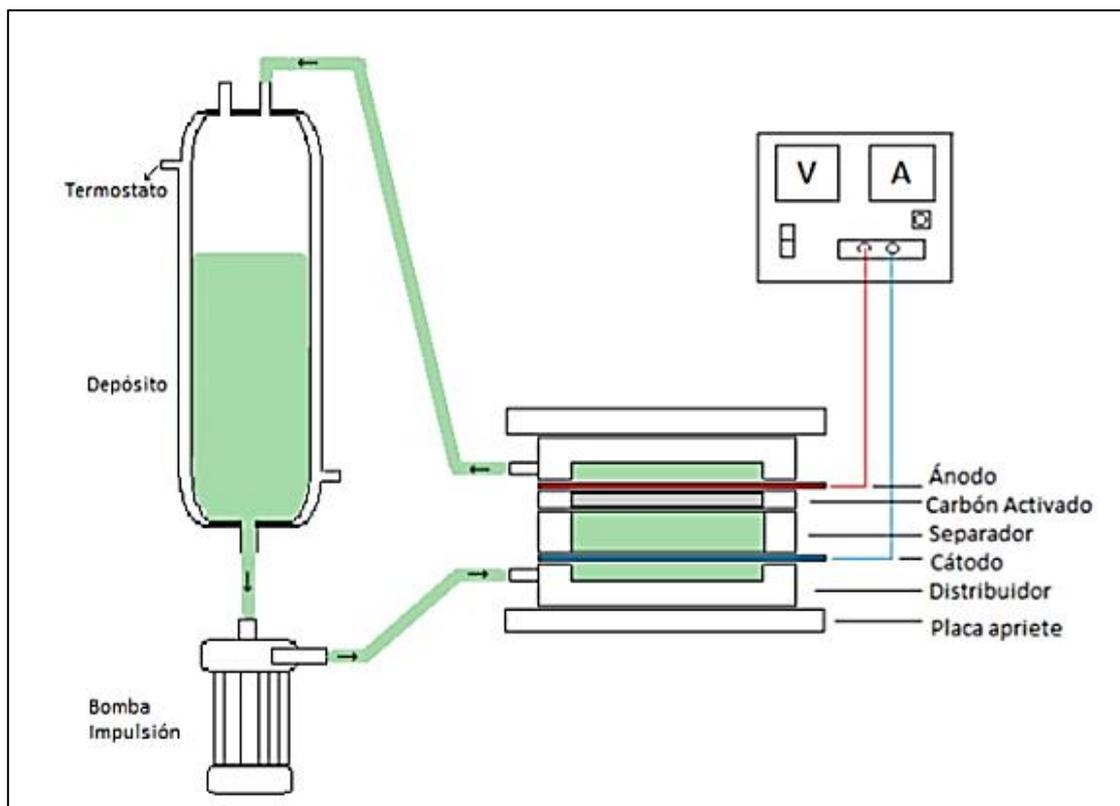


Figura 29: Esquema del dispositivo de electroadsorción selectiva, junto con la fuente de corriente, depósito de agua y bomba de impulsión.

Por otro lado, se determinó el efecto de la polaridad del electrodo luego de un proceso de adsorción. Para ello, se aplicó una diferencia de voltaje entre el ánodo y el cátodo de 3 voltios, controlando la posición del carbón activado. De esta forma se diferencia entre la adsorción en el carbón activado próximo al ánodo (polaridad positiva) y en que se encuentra próximo al cátodo (polaridad negativa) por 24 horas. Luego se retiró el voltaje para ver si el bromuro puede desorberse.

Finalmente, con el propósito de potenciar la eliminación de bromuros, se realizó un experimento adicional separando el proceso en dos etapas (Figura 30). En la primera se produce el tratamiento electroquímico durante 24 horas sin material adsorbente (etapa de electrólisis). Durante esta etapa el bromuro es oxidado a Br_2 , el cual puede ser fácilmente absorbido por el carbón activo. Luego, tras esta etapa electroquímica oxidativa, comienza la segunda etapa donde el agua pasa por otra celda electroquímica en la cual se da una segunda fase de adsorción en la presencia de carbón activado, pero en ausencia de potencial eléctrico (etapa de adsorción).

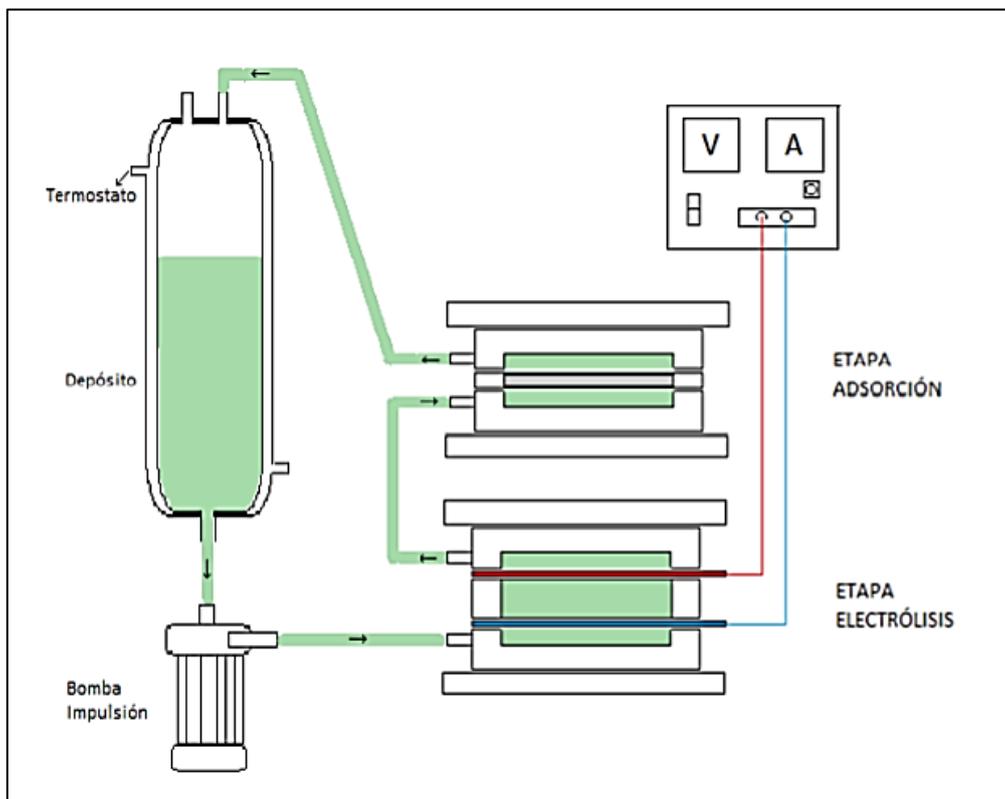


Figura 30: Esquema del dispositivo de electroadsorción selectiva con dos etapas.



CAPÍTULO V:

RESULTADOS Y DISCUSIÓN





5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 MODELO ESTRIHALO PARA LA PREDICCIÓN DE LA FORMACIÓN DE LOS THMs

El modelo ESTRIHALO fue desarrollado en conjunto por empresas asociadas al sector del agua y sus empresas vinculadas (Agbar), en colaboración con la Universidad de Granada. Está construido sobre una robusta base de datos de campo y laboratorio recolectados de redes de distribución de varias poblaciones españolas. Este proyecto se ha ido desglosado en tres fases distintas a lo largo de los últimos años.

- **Objetivos específicos**

El objetivo principal de este proyecto es alcanzar la modelización de algoritmos matemáticos que permitan la predicción de niveles de riesgo de formación de THMs (con concentraciones cercanas a 100 µg/L) tanto en el lugar de estudio como en poblaciones distintas.

Así mismo, se pretende determinar los factores críticos que provocan concentraciones elevadas de THMs en los sistemas de abastecimiento y concluir con la solución adecuada en cada caso, buscando la máxima sencillez técnica y la optimización de los futuros costes de las inversiones. Para ello, se debe realizar una serie de objetivos secundarios fundamentales para llevar a cabo el objetivo principal con éxito:

- Caracterización y evaluación, mediante la determinación de la presencia y evolución de THMs y otros parámetros, en las fuentes de abastecimiento de un conjunto de poblaciones del ámbito geográfico del estudio.
- Caracterización y evaluación, mediante la determinación de la presencia y evolución de THMs y otros parámetros, en las Plantas de tratamiento de agua potable y puntos de recloración en las mismas poblaciones.
- Caracterización y evaluación, mediante la determinación de la presencia y evolución de THMs y otros parámetros, de la calidad de las aguas de consumo en las redes de distribución de agua potable.

- Detección de problemas concretos de trihalometanos en los sistemas de distribución estudiados y propuesta de soluciones. Evaluación del estado de las redes de distribución, así como de su plan de mantenimiento y limpieza. Elaboración de un informe sobre propuestas de modificación en captaciones, estaciones de tratamiento y redes.
- Establecer, mediante tratamiento estadístico de datos, relaciones entre otros parámetros que sean más fácilmente mesurables que los trihalometanos; con el objetivo de encontrar unos umbrales en estos parámetros que nos indiquen situación de alarma o de tranquilidad en cuanto a concentración de trihalometanos en el agua.
- Modelización de los resultados analíticos, con el objeto de disponer de una herramienta que permita predecir el nivel de THMs que se tendrán en un abastecimiento en función de otros parámetros sencillos de control. Esta herramienta estaría especialmente indicada para abastecimientos de pequeñas poblaciones, con limitaciones técnicas y operativas para la realización de un estudio del alcance como el que se plantea.
- Realización de un estudio poblacional, en el ámbito geográfico considerado, que correlacione los niveles de THMs en el agua (variable de exposición) con la ocurrencia de determinadas enfermedades en las poblaciones objeto de estudio (variable de efecto).
- Elaboración de propuestas de actividades de investigación futuras. En efecto, se plantearán soluciones concretas en las poblaciones de estudio.

5.1.1 Resultados y discusión de la Fase I del proyecto ESTRIHALO

5.1.1.1 Resumen de datos

Tal y como se ha comentado en el capítulo de materiales y métodos, en esta fase del proyecto se trabajó con 230 análisis completos de laboratorio. Las muestras fueron tomadas en tres puntos de muestreo clave: antes, después del depósito y en la propia red de distribución. Para conocer cuáles eran las variables más significativas entre todas las muestreadas que se exponen en el apartado 4.1.1, se realizó una matriz de correlación y se comprobó que los parámetros más relevantes fueron el COT, CRL, conductividad, pH, turbidez, CRC y temperatura. Cabe destacar que el conjunto de datos no posee una media elevada de THMs en comparación con el resto de fases posteriores (26,98 µg/l) (**Tabla 13**).

Tabla 13: Resumen del conjunto de datos de la Fase I ESTRIHALO

	COT (µg/L)	Cloro residual libre (mg/L)	Conductividad a 20 °C (µS/cm)	pH	Turbidez (UNF)	Trihalometanos (µg/L)	Cloro residual combinado (mg/L)	Temperatura (°C)
Min	0	0	300	7.4	0	0	0	14.7
1º Q	0	0.18	426	7.8	0.2	1.22	0.02	19.72
Mediana	0.8	0.36	574	7.9	0.34	8.1	0.05	22.05
Media	0.93	0.42	781	7.9	0.45	26.96	0.04	21.54
3º Q	1.6	0.54	976.5	8.1	0.6	42.1	0.08	23.3
Max	4	0.65	3202	8.7	3.95	183.8	0.3	26.10

5.1.1.2 Concentración media de THMs según los puntos de muestreo

En primer lugar, se comprobó cual era la concentración media de THMs antes, después del depósito y en la propia red de abastecimiento de cada municipio (**Figura 31**). Se pudo comprobar que existen algunos municipios con concentraciones medias elevadas, incluso cercanas al límite legal establecido por la normativa (100 µg/L). Por otro lado, se

aprecia que las mayores concentraciones se dan en la red, lo cual tiene sentido ya que es el punto donde el agua ha tenido un mayor tiempo de contacto con el cloro.

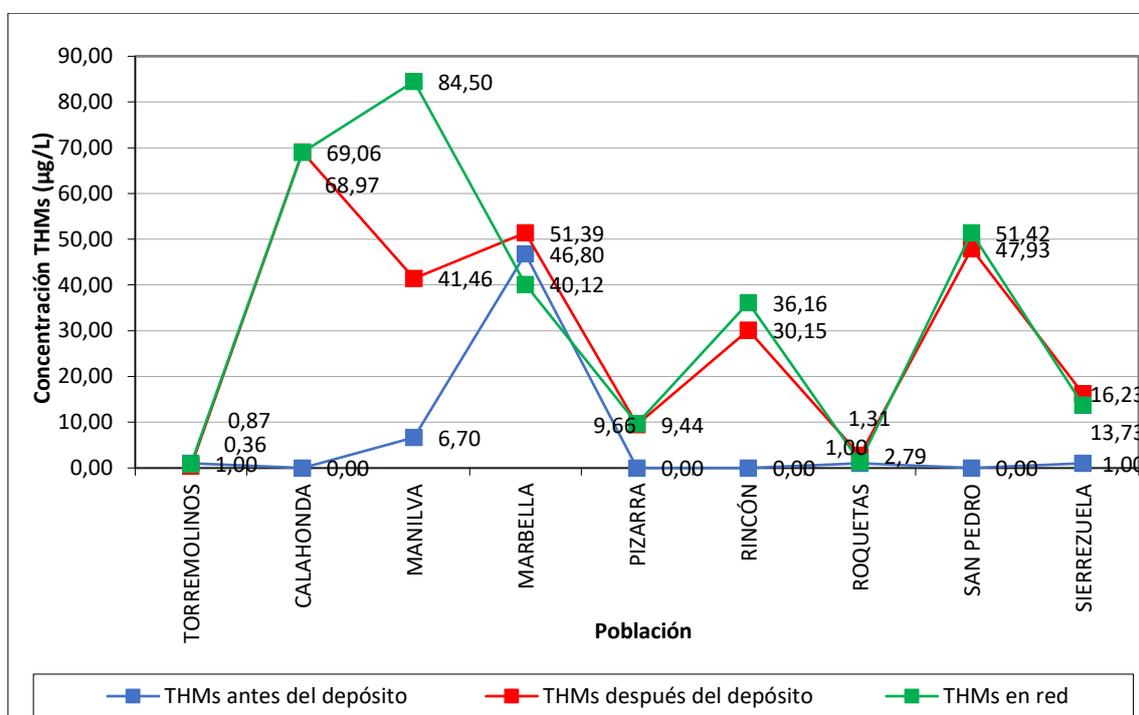


Figura 31: Concentración media de THMs de distintas poblaciones: antes, después de depósitos y en red (ESTRIHALO Fase I)

5.1.1.3 Análisis ANOVA

En la primera fase, se fraccionó el conjunto de datos en tres grupos, en función del punto de muestro: antes, después del depósito y en la red de distribución. La intención era realizar un análisis ANOVA para la concentración de THMs con el fin de determinar si el punto de muestreo era un factor estadísticamente decisivo en la concentración de THMs. Es decir, se pretende determinar si existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las concentraciones de THMs antes del depósito, después del depósito y en la propia red de distribución. Para ello, se utilizaron los gráficos LSD que representan las medias de cada grupo de datos (**Figura 32**), acompañada de una tabla de contraste múltiple que informa de la comparación estadística de cada grupo de datos para terminar si las medias son significativamente diferentes entre ellas (**Tabla 14**).

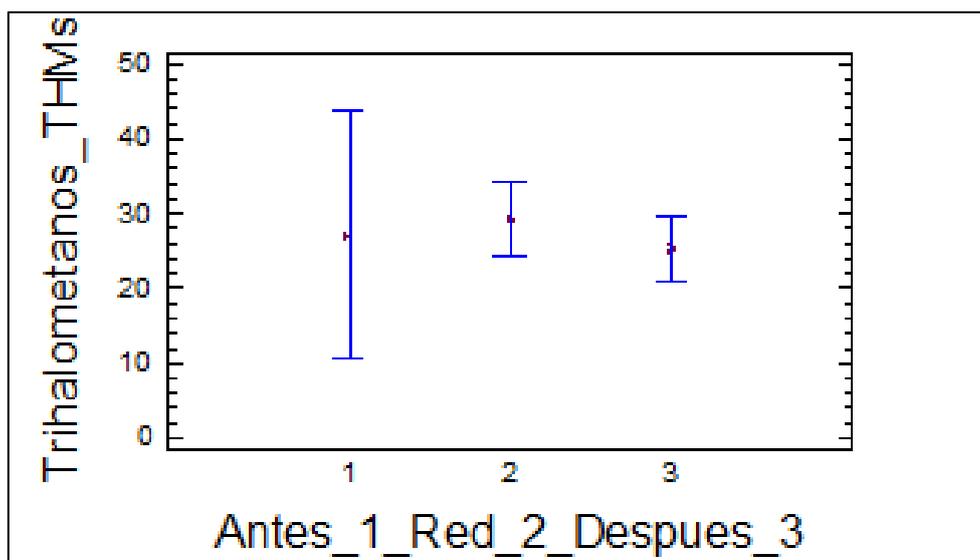


Figura 32: Gráfico LSD sobre la distribución de las medias de THMs de cada grupo de datos (ESTRIHALO Fase I)

Tabla 14: Contraste múltiple entre las medias de cada grupo

CONTRASTE	DIFERENCIA DE MEDIAS
Antes - Red	-2,14922
Antes - Después	1,78274
Red - Después	3,93196

Cuando existe alguna diferencia significativa entre la media de algún grupo, el programa lo informa con un asterisco (*), junto al resultado de la diferencia. En este caso, se puede comprobar que no existen diferencias entre los tres puntos de muestreo debido a la ausencia de significancia en el test ANOVA. Además, también se puede deducir visualmente gracias al gráfico LSD de la **Figura 32**.

5.1.1.4 Estudio de parámetros influyentes

Paralelamente, se estudiaron el comportamiento de las variables que afectan a la formación de THMs. En el caso de la turbidez (**Figuras 33-35**), se puede apreciar que la

turbidez media en las redes es menor que en los depósitos, presentándose los mayores niveles antes del depósito.

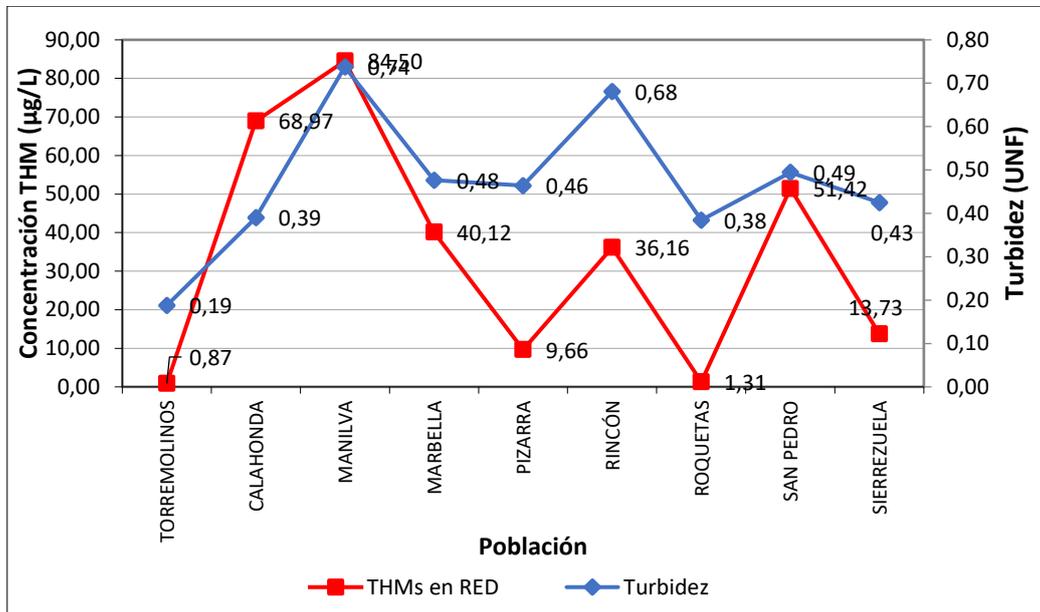


Figura 33: Concentración de THMs vs Turbidez en la Red (ESTRIHALO Fase I)

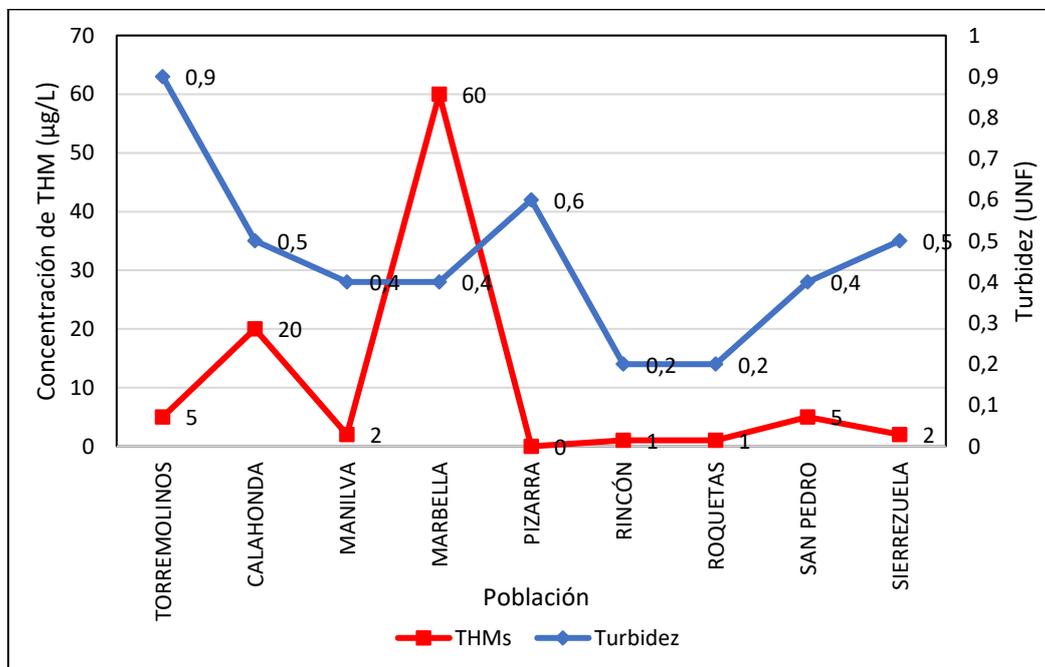


Figura 34: Concentración de THMs vs Turbidez antes del depósito (ESTRIHALO Fase I)

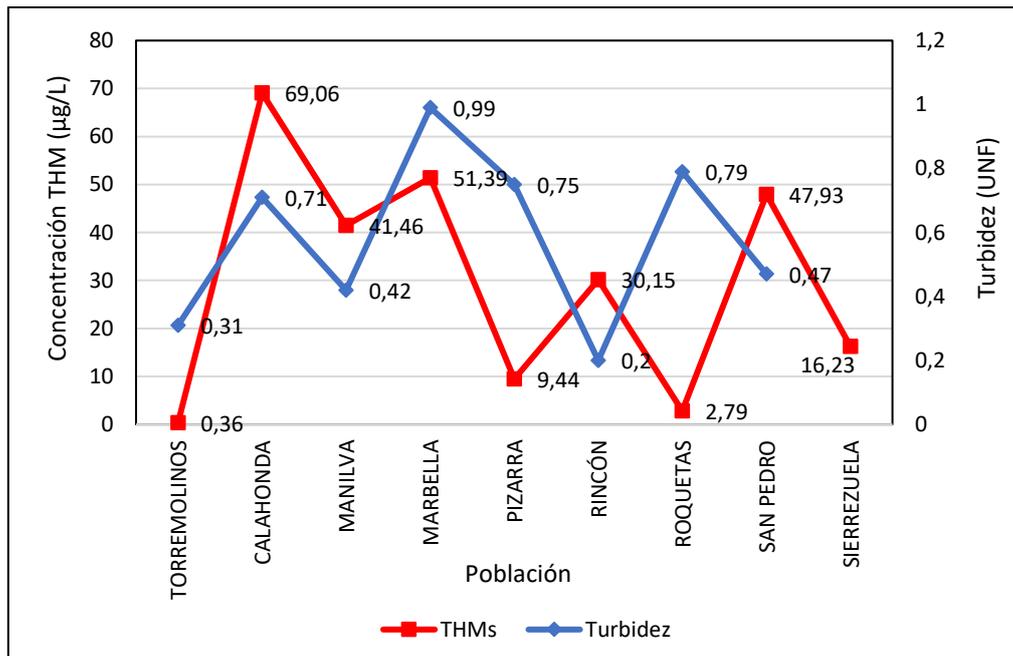


Figura 35: Concentración de THMs vs Turbidez después del depósito (ESTRIHALO Fase I)

En lo referente al COT, se puede apreciar una relación directa con la concentración de THMs, ya que la presencia de mayores cantidades de materia orgánica provoca incrementos en los niveles de THMs (**Figura 36 y 37**).

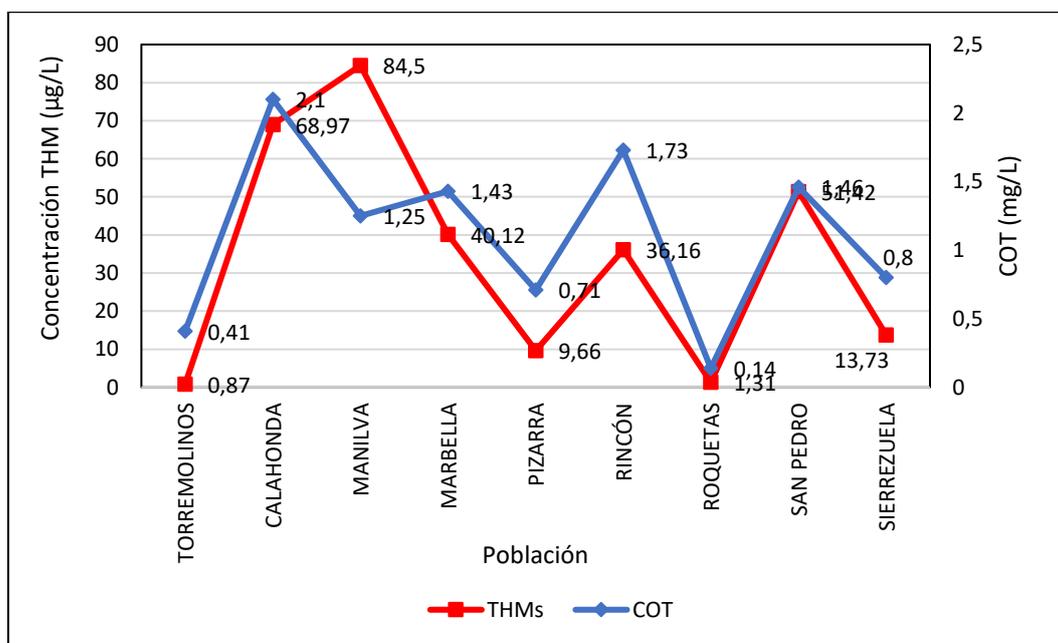


Figura 36: Concentración de THMs vs COT en red (ESTRIHALO Fase I)

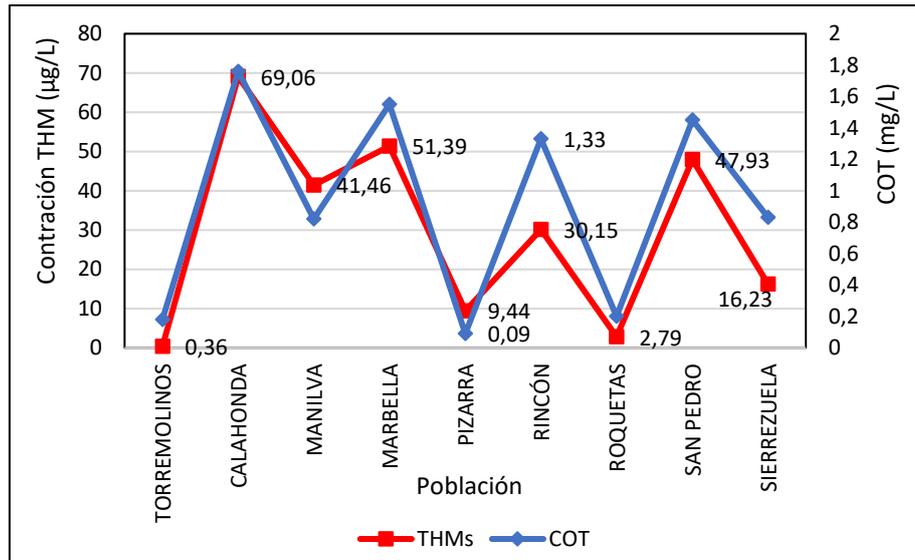


Figura 37: Concentración THMs vs COT después del depósito (ESTRIHALO Fase I)

Por último, el parámetro Cl (Cloruros) también es un factor determinante en el comportamiento de los THMs, así que también se estudió su relación en la Fase I (Figuras 38-40). En este caso, se puede comprobar que la concentración de cloruros es inversamente proporcional a la concentración de THMs. Específicamente, se dan casos en los que la concentración de cloruros es excesivamente alta y, como consecuencia, se obtienen valores bajos de THMs. En cambio, no parece existir una relación clara con el cloro residual libre tanto en red como después de depósitos.

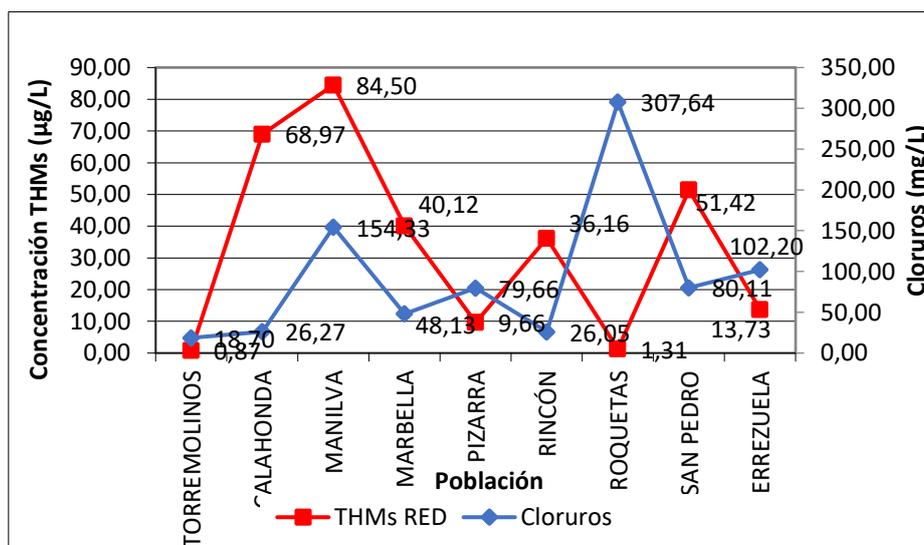


Figura 38: Concentración de THMs vs cloruros en red (ESTRIHALO Fase I)

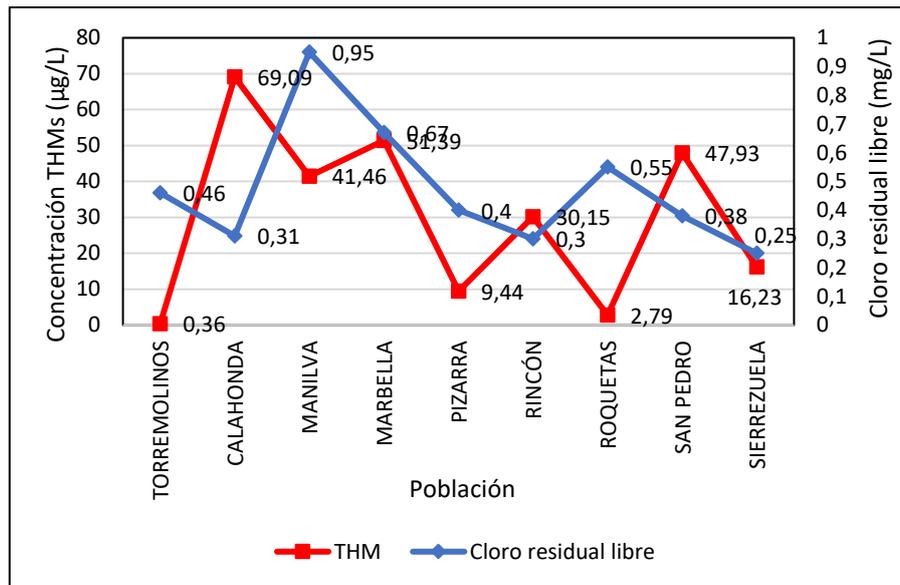


Figura 39: Concentración de THMs vs cloro residual libre después de depósitos (ESTRIHALO Fase I)

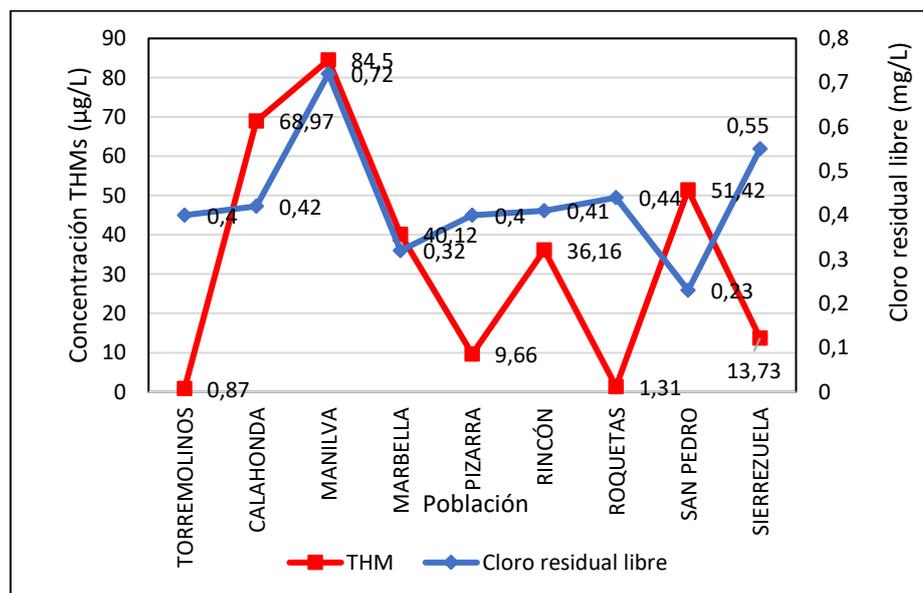


Figura 40: Concentración de THMs vs cloro residual libre en red (ESTRIHALO Fase I)

5.1.1.5 Especiación de THMs

En este apartado se puede afirmar que la especie dominante después del tratamiento de cloración en el depósito es el cloroformo en la mayoría de municipios (**Figura 41**), mientras que, al realizar los nuestros en red, parece que todas las concentraciones de las especies comienzan a ser similares (**Figura 42**).

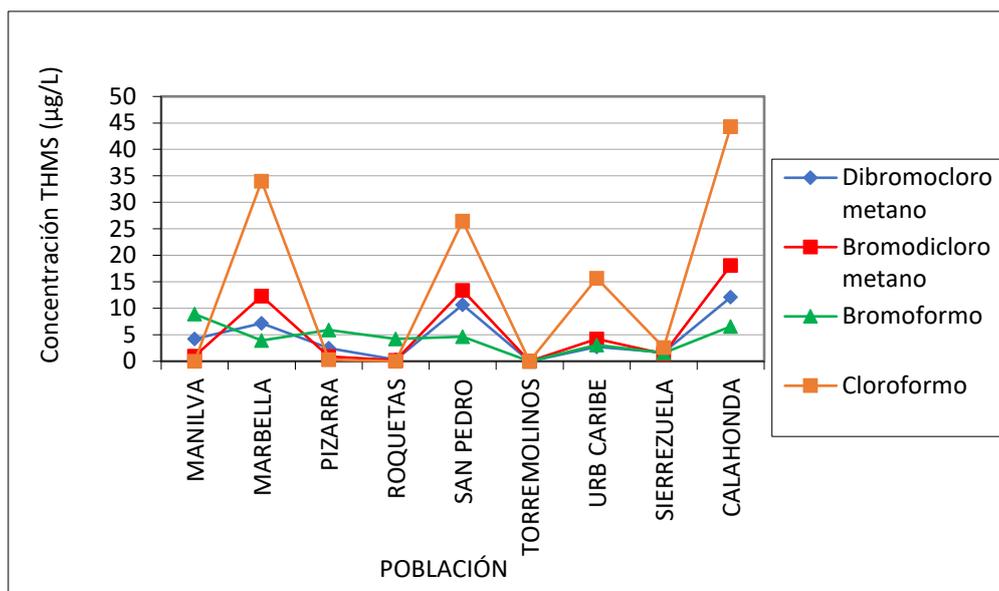


Figura 41: Concentración media de las distintas especies de THMs después de los depósitos, según las poblaciones (ESTRIHALO Fase I)

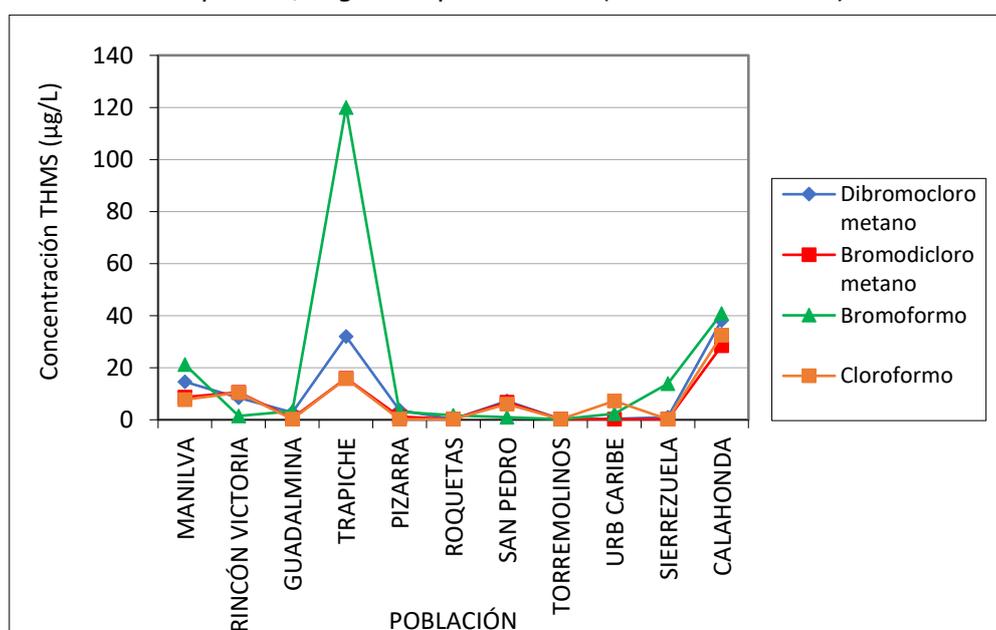


Figura 42: Concentración media de las distintas especies de THMs en red, según las poblaciones (ESTRIHALO Fase I)

5.1.1.6 Modelos de regresión

A la hora de realizar modelos predictivos, se aplicaron las técnicas de regresión y análisis discriminante para dos grupos de datos: red y en el propio depósito.

Los modelos obtenidos en regresión tuvieron un ajuste bueno, teniendo en cuenta este tipo de datos experimentales (**Tabla 15**).

Tabla 15: Resumen de los modelos de regresión de la Fase I ESTRIBALO

MODELO	R	R ²	R ² corregida	Error tipo de la estimación	Variables incluidas (por orden de importancia)	Validación (% de acierto)
RED	0,752	0,566	0,544	1,15909	COT CRC Oxidabilidad pH	64,5
DEPÓSITO	0,8	0,64	0,624	1,1333	COT CRC Oxidabilidad	72,5

De acuerdo con la bibliografía consultada, se observa como el COT es la variable que mejor predice la cantidad de THMs en ambos modelos. En general, se puede decir que el modelo explica razonablemente bien los datos observados, y que las variables son compatibles con otros modelos.

En cuanto al análisis discriminante, los grupos de clasificación considerados (según la concentración de THMs) fueron los siguientes:

- 0-25: muy bajo
- 25-50: bajo
- 50-100: medio
- Más de 100: alto

Al realizar el análisis discriminante, el programa R calcula una matriz en la que se enfrentan los casos reales frente a los pronosticados. Por tanto, cuanto mayor sea el número de casos en la diagonal de la matriz, significa que el modelo es preciso. En cambio, los casos que se desvían de la diagonal son sobre e infraestimaciones del modelo. En el caso de los datos de Red, se generó un buen análisis discriminante con un % de acierto de 74,2 (**Tabla 16**). Adicionalmente, existen 16 casos sobreestimados y 12 infraestimados. Es conveniente que el modelo pronostique una mayor cantidad de casos sobreestimados, ya que nos alertaría en caso de un posible incremento en la concentración de THMs.

Por otro lado, para los datos de depósitos, se obtiene un % de acierto similar al anterior (75,2 %). Sin embargo, la diferencia entre casos sobreestimados e infraestimados es mayor en los depósitos (25 y 8 respectivamente) (**Tabla 17**).

Tabla 16: Resultados de la clasificación del análisis discriminante para los datos de red de la Fase I (ESTRIHALO).

	Grupos THMs	Grupo de pertenencia pronosticado				Total	Validación (% de acierto)
		0 – 25	25 – 50	50 – 100	Más de 100		
DATOS DE RED	Muy bajo (0 – 25)	41	4	6	2	53	74,2
	Bajo (25 – 50)	4	14	4	0	22	
	Medio (50 – 100)	3	1	14	0	18	
	Alto (Más de 100)	0	0	1	3	4	

Tabla 17: Resultados de la clasificación del análisis discriminante para los datos de depósitos de la Fase I (ESTRIHALO)

	Grupos THMs	Grupo de pertenencia pronosticado				Total	Validación (% de acierto)
		0 – 25	25 – 50	50 – 100	Más de 100		
DATOS DE DEPÓSITOS	Muy bajo (0 – 25)	77	7	2	5	91	75,2
	Bajo (25 – 50)	1	7	1	3	12	
	Medio (50 – 100)	2	4	11	7	24	
	Alto (Más de 100)	0	1	0	5	6	

5.1.2 Conclusiones de la Fase I del proyecto ESTRIHALO

- 5 de las 11 poblaciones objeto de estudio presentaron evidente riesgo de generar un problema de THMs debido a concentraciones elevadas.
- Los parámetros que presentaron una relación estadística significativa con la concentración de THMs en orden de importancia fueron: COT, CRC, Oxidabilidad, pH, Carbonatos y CRL.
- La concentración de CRL (Cloro Residual Libre) después de depósito se sitúa en torno a 0,5 mg/L. En las poblaciones donde este valor fue menor, en torno a 0,25 mg/L, se presentaron problemas de THMs en red.
- La época del año con mayor riesgo de formación de THMs abarca los meses de agosto, septiembre y octubre, en los que también se registraron los valores más elevados de turbidez y materia orgánica.
- En red, la relación entre los THMs y el COT es inversa, mientras que en depósitos es directa.

- En todas las poblaciones, se observa un incremento de turbidez en red, relacionado de forma directamente proporcional con el incremento en la presencia de THMs. Esto es más evidente después de depósitos, y lo es en menor medida antes de depósitos.
- Como cabía esperar, la concentración de THMs fue superior después de depósitos y en red respecto al punto de muestreo antes de depósito, mientras que, en general, los niveles de THMs después de depósito y en red se mantuvieron aproximadamente del mismo orden.

5.1.3 Resultados y discusión de la Fase 2 del proyecto ESTRIBALO

5.1.3.1 Resumen de datos

En esta fase se trabajó con un total de 892 análisis completos procedentes de las comunidades autónomas que han indicado en el apartado 4.1.2. El resumen estadístico de los datos destaca por la media más elevada de la concentración de THMs (74,6 µg/L) (**Tabla 18**). Con respecto a la anterior Fase I, se puede deducir que la inclusión de los datos generados en Cataluña, Extremadura y Comunidad Valenciana han incrementado notablemente la media de THMs.

Tabla 18: Resumen estadístico del conjunto de datos de la Fase II (ESTRIBALO)

	COT (µg/L)	Cloro residual libre (mg/L)	Conductividad a 20 °C (µS/cm)	pH	Turbidez (UNF)	Trihalometanos (µg/L)	Cloro residual combinado (mg/L)	Temperatura (°C)	Bicarbonatos (mg/L)
Min	0	0	3	6,6	0	0	0	14,7	14,3
1° Q	1,1	0,3	434	7,6	0,12	36,2	0,08	17	143,5
Mediana	1,8	0,55	891	7,8	0,24	65,6	0,2	20,4	199
Media	1,85	0,57	944	7,8	0,36	74,6	0,39	19,48	205,58
3° Q	2,3	0,77	1331	8,1	0,4	101,025	0,7	22,7	259,4
Max	10,2	5,05	3202	8,7	9,26	349	2,05	28	480

A continuación, se presenta un diagrama de caja que ilustra las diferencias significativas que existen en los niveles de concentración de THMs entre las distintas comunidades objeto de estudio (**Figura 43**). En el eje de abscisas se representan las comunidades mientras que en las ordenadas se halla la raíz cuadrada de la concentración de THMs, incluyendo todos los datos disponibles. A simple vista, se puede apreciar que Andalucía es la comunidad con menor media de THMs en comparación con Cataluña, Extremadura y Valencia, las cuales presentan niveles de THMs similares. Cabe destacar que la Comunidad Valenciana es la que tiene menor distribución de valores de THMs. Es decir, los análisis registrados se concentran en mayor medida alrededor de la media general, ya que los bigotes de la caja no tienen tanto recorrido como ocurre en el resto de comunidades autónomas.

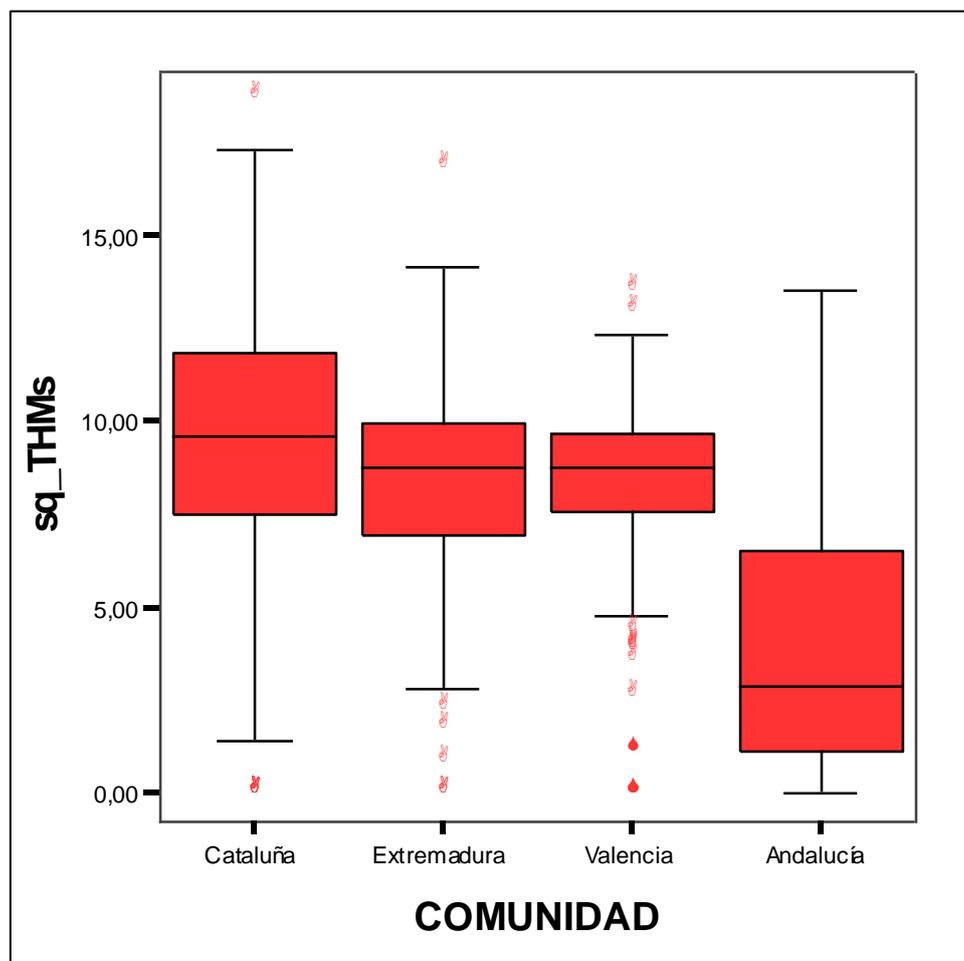


Figura 43: Diagrama de caja sobre la concentración media de THMs en las distintas comunidades objeto de estudio en la Fase II (ESTRIHALO)

5.1.3.2 Especiación de THMs

En cuanto a la especiación de THMs (**Figura 44**), Cataluña y Extremadura presentan los resultados más contundentes en este apartado, ya que existe una presencia muy significativa de bromoformo en Cataluña y de cloroformo en Extremadura. Por otro lado, en Comunidad Valenciana y Andalucía los valores de cada componente son más parecidos entre sí. En el caso de Comunidad Valenciana, el componente más significativo es el dibromoclorometano, mientras que en Andalucía todas las especies tienen valores similares, siendo ligeramente superior el cloroformo.

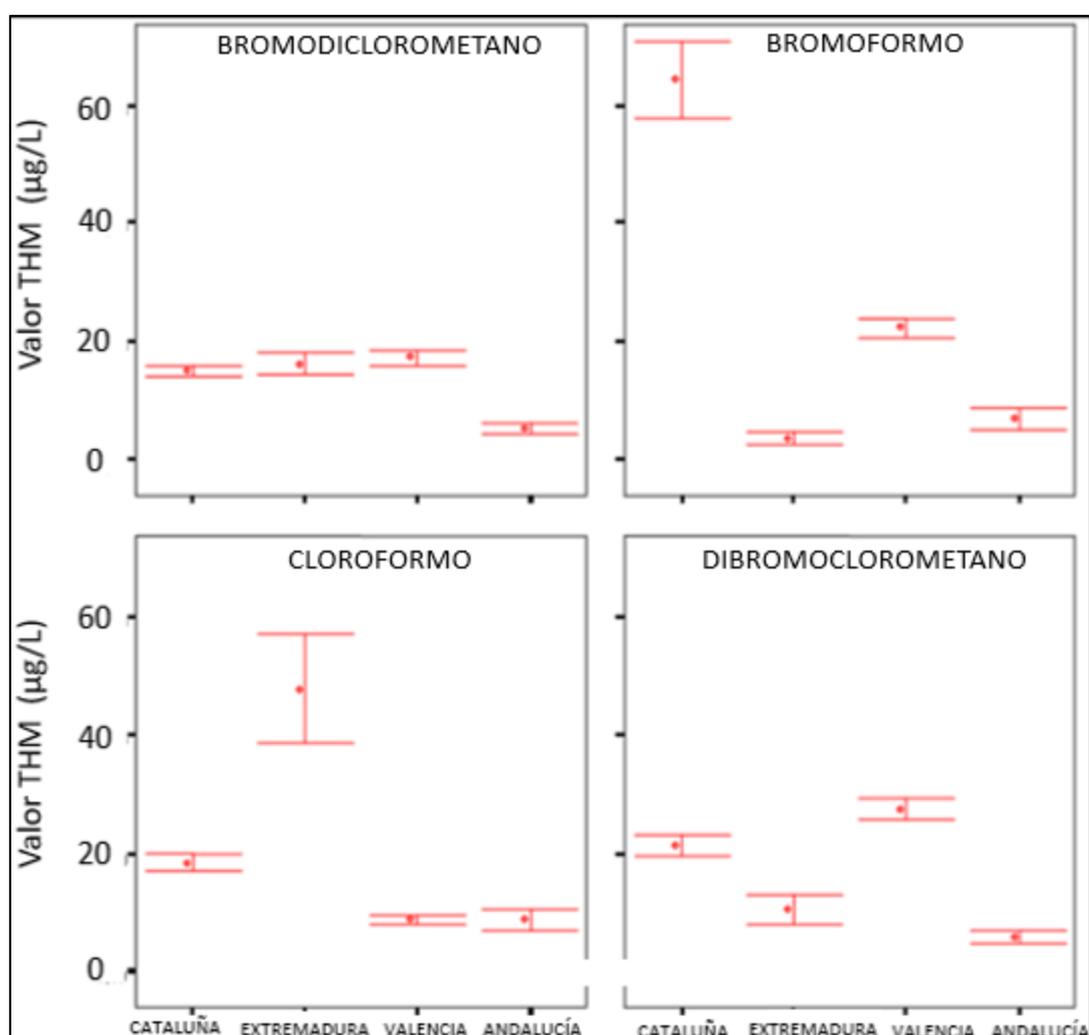


Figura 44: Diagrama de cajas sobre la concentración media de cada especie de THMs en cada comunidad objeto de estudio (ESTRIHALO Fase II)

5.1.3.3 Modelos de regresión

En primera instancia, y tras numerosas simulaciones con todos los parámetros disponibles en los análisis, se comprobó que los parámetros más significativos para la predicción de THMs eran CRC, CRL, COT, conductividad, pH, temperatura, turbidez, y bicarbonatos. Se comprobó que la bondad del método se mejoraba con la transformación de THMs mediante la raíz cuadrada. Así mismo, se realizaron modificaciones logarítmicas en las variables de conductividad y bicarbonatos, ya que sus coeficientes del modelo eran significativamente bajos. Finalmente, tras realizar una matriz de correlación (**Tabla 19**), las variables de CRL y turbidez no se incluyeron debido a que no eran significativas (*).

Tabla 19: Correlaciones de Pearson de cada variable sobre los THMs

PARÁMETRO	THMs
Bicarbonatos	-0,133**
COT	0,379**
CRC	0,423**
CRL	0,46
Conductividad	0,384**
Temperatura	0,20**
Turbidez	0,016
pH	-0,117**

Por tanto, se estudiaron modelos de regresión que incluyen las siguientes variables:

- 1. COT
- 2. COT y conductividad
- 3. COT, conductividad y CRC
- 4. COT, conductividad, CRC y pH
- 5. COT, conductividad, CRC, pH y bicarbonatos
- 6. COT, conductividad, CRC, pH, bicarbonatos y temperatura.

Los mejores ajustes se obtuvieron comparando la variable raíz cuadrada de THMs con la opción 6, la cual presentó un mejor ajuste entre las alternativas estudiadas (**Tabla 20**).

El orden de los coeficientes de cada variable indica su relevancia en el algoritmo modelo. Por ello, como se observa en la **Tabla 21**, la variable más significativa fue el COT, seguido de la conductividad y cloro libre residual combinado. Luego en orden de relevancia le sigue el pH, bicarbonatos y la temperatura.

Tabla 20: Resumen de los resultados de los modelos de la Fase II ESTRIBALO

Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error tipo de la estimación
1	0,536	0.288	0,287	3,19008
2	0,728	0,53	0,529	2,59218
3	0,755	0,571	0,569	2,48019
4	0,776	0,601	0,6	2,39058
5	0,787	0,62	0,617	2,3368
6	0,794	0,631	0,628	2,30317

Tabla 21: Coeficientes de cada variable para el algoritmo del modelo 6 de la Fase II
ESTRIHALO

Variables del modelo	Coefficientes del modelo
Constante	-28,507
COT	1,620
Conductividad	2,672
CRC	3,671
pH	2,310
Bicarbonatos	-1,192
Temperatura	0,113

5.1.3.4 Análisis discriminante

En cuanto al análisis discriminante, se decidió realizar dos clasificaciones, cada una de tres grupos a partir del nivel de la concentración de THMs:

Primera clasificación:

- 1. Bajo (0 - 25 µg/L)
- 2. Medio (25 – 100 µg/L)
- 3. Alto (Más de 100 µg/L)

Segunda clasificación:

- 1. Bajo (0 - 25 µg/L)
- 2. Medio (25 – 75 µg/L)
- 3. Alto (Más de 75 µg/L)

Como resultado, en la primera clasificación se seleccionaron 828 casos como válidos de los cuales sólo 90 generaron error al clasificarlos como de menor concentración de THMs que la real (**Tabla 22**).

En cuanto a la segunda clasificación, solo se clasificaron 89 casos en un grupo de menor concentración. La bondad de cada ajuste es muy parecida entre las dos clasificaciones consideradas, sin embargo, en el segundo caso se presentan 3 casos predichos como bajos cuando realmente deberían corresponder al grupo de valores alto (**Tabla 23**).

Indicar de igual modo que en 3 casos se predijeron como bajos cuando corresponden a valores altos.

Tabla 22: Resultados del análisis discriminante de la primera clasificación de la fase II (ESTRIHALO)

Grupo THMs	Grupo de pertenencia pronosticado			Total	Validación (% de acierto)
	Bajo (0-25 µg/L)	Medio (25-100 µg/L)	Alto (> 100 µg/L)		
Bajo (0 – 25 µg/L)	141	16	0	157	80,6
Medio (25 – 100 µg/L)	19	384	55	458	
Alto (más de 100 µg/L)	0	71	142	213	

Tabla 23: Resultados del análisis discriminante de la segunda clasificación de la fase II ESTRIHALO

Grupo THMs	Grupo de pertenencia pronosticado			Total	Validación (% de acierto)
	Bajo (0-25 µg/L)	Medio (25-100 µg/L)	Alto (> 100 µg/L)		
Bajo (0 – 25 µg/L)	143	10	4	157	79
Medio (25 – 75 µg/L)	18	226	71	315	
Alto (más de 75 µg/L)	3	68	285	356	

Así pues, se decidió aplicar las dos clasificaciones de los análisis discriminantes en función de cada comunidad con el objetivo de ver el acierto de forma independiente (**Figuras 45-48**). Los análisis “dif_disc1(a)” y “dif_disc2(a)”, se refieren a la clasificación por grupos de THMs considerando el primer o el segundo análisis discriminante respectivamente. El valor 0 indica la clasificación correcta del grupo, esto es el grupo predicho por el modelo es el mismo que el observado en los datos, y los valores -1 y 1 significan respectivamente que el grupo predicho es superior al observado, o inferior al observado. Sólo en un número muy bajo se casos se obtiene que la clasificación propuesta es errónea no con el grupo contiguo, sino entre los grupos extremos (-2 o 2).

Todas las comunidades presentan coeficientes parecidos, aunque se destaca Cataluña, como la Comunidad donde las predicciones se equivocan en menor medida en el sentido de predecir un valor menor al observado. En total sólo se presenta esta situación en un 8,6% en la primera agrupación y en un 4,8% en la segunda agrupación propuesta.

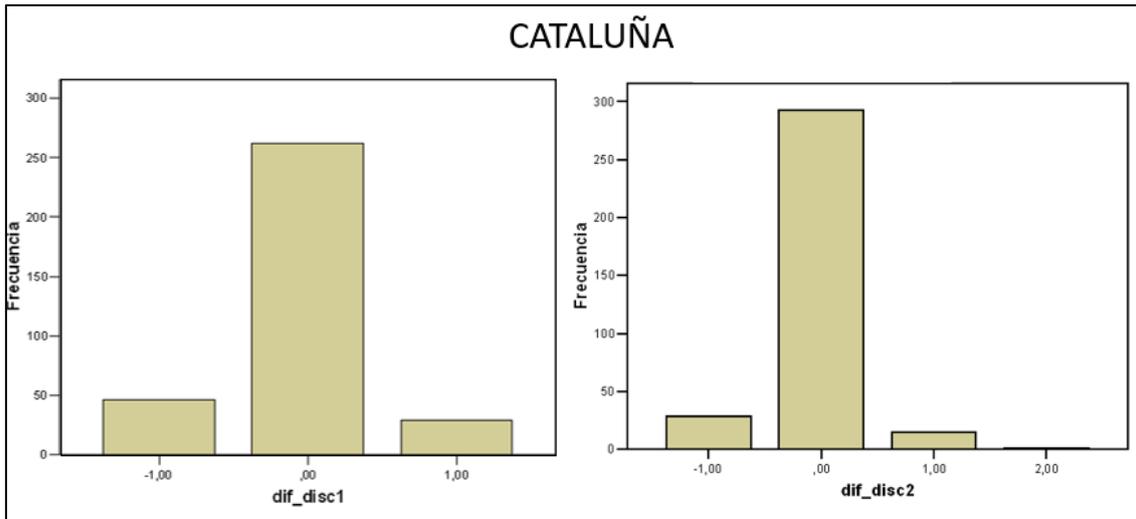


Figura 45: Resultado del análisis discriminante para los datos de Cataluña de la Fase II ESTRIHALO

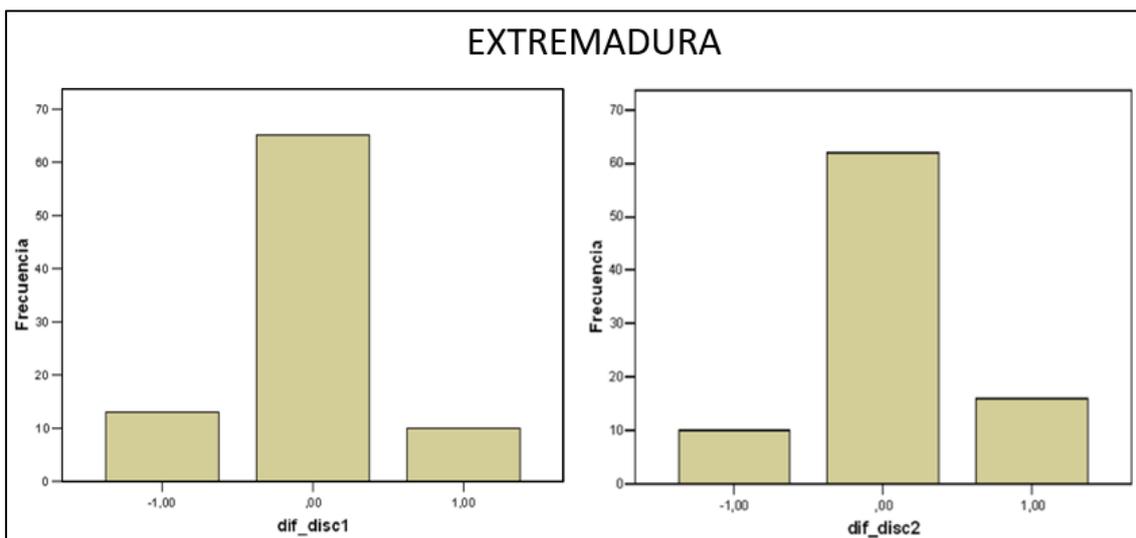


Figura 46: Resultado del análisis discriminante para los datos de Extremadura de la Fase II

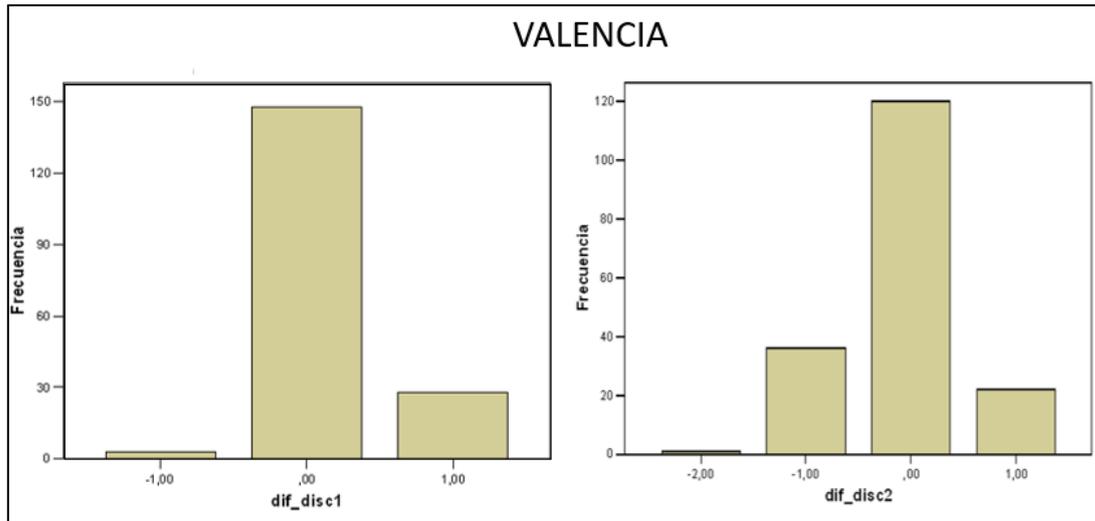


Figura 47: Resultados del análisis discriminante para los datos de Valencia de la Fase II ESTRIBALO

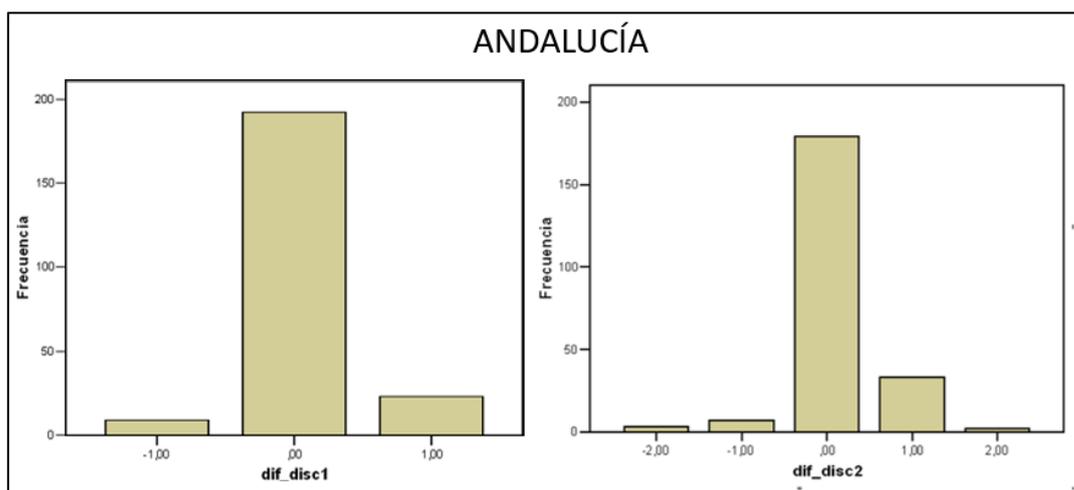


Figura 48: Resultados del análisis discriminante para los datos de Andalucía-Fase II ESTRIBALO

5.1.4 Conclusiones de la Fase II del proyecto ESTRIBALO

- ESTIRHALO se muestra como un modelo con buenas estimaciones y de aplicación rápida, además se menciona que puede recalcular coeficientes si se lo alimenta con nuevos datos.
- Las variables más significativas para predecir la concentración de THMs, por orden de importancia son: Carbono orgánico total, Cloro residual combinado, Conductividad, pH, Bicarbonatos y en último lugar con poca relevancia se encuentra la Temperatura

- Se eliminó el parámetro cloruros por presentar problemas de colinealidad con la Conductividad y causar alteraciones en los resultados.
- El modelo que incluye los 6 parámetros es el que presenta mejor ajuste en la predicción de concentración de THMs.
- La clasificación de niveles de concentración de THMs con mejor ajuste fue la siguiente: 0-25: bajo, 25-100: medio y más de 100: alto.

5.1.5 Resultados y discusión de la Fase III del proyecto ESTRIBALO

5.1.5.1 Resumen de datos

En primer lugar, cuando se estudian los datos únicamente del depósito de Rebolledo (Alicante), se puede apreciar que son bastante homogéneos, es decir, no se aprecia una variabilidad significativa en cada parámetro. Los THMs se agrupan en el rango de 60 -70 $\mu\text{g/L}$ (**Tabla 24**). Sin embargo, cuando se añaden el resto de datos de toda la provincia se puede observar cómo cada parámetro presenta un rango más amplio (**Tabla 25**). Esto resulta beneficioso para la robustez del modelo ya que se generan un mayor número de escenarios sobre el nivel de concentración de THMs.

Tabla 24: Resumen estadístico del conjunto de datos de Rebolledo

	COT ($\mu\text{g/L}$)	Cloro residual libre (mg/L)	Conductividad a 20 °C ($\mu\text{S/cm}$)	pH	Turbidez (UNF)	THMs ($\mu\text{g/L}$)
Min	1.138	0	699	7.8	0.06	36.19
1º Q	1.315	0.4	763	8	0.09	60.97
Mediana	1.383	0.47	858	8	0.11	66.73
Media	1.389	0.4515	837	8.04	0.1257	69.89
3º Q	1.442	0.51	898	8.1	0.14	71.66
Max	1.783	0.63	979	8.2	0.4	122.59

Tabla 25: Resumen del conjunto de datos correspondientes a los municipios de la provincia de Alicante estudiados (n=1192)

	COT ($\mu\text{g/L}$)	Cloro residual libre (mg/L)	Conductividad a 20 °C ($\mu\text{S/cm}$)	pH	Turbidez (UNF)	THMs ($\mu\text{g/L}$)
Min	0	0	131.4	7.06	0	0
1º Q	0.24	0.6200	618	8	0.12	19
Mediana	0.7	0.7548	780.5	8.11	0.16	38.15
Media	0.8576	0.7370	795.7	8.121	0.2108	41.36
3º Q	1.25	0.8610	940.2	8.22	0.22	60.62
Max	3.21	19.412	1930	8.850	5.4	131.2

A simple vista, se puede observar un mayor rango de variabilidad en cada parámetro (excepto en el pH) cuando se añaden los datos del resto de puntos de muestreos de la provincia de Alicante. En la **Figura 49**, cada punto de muestreo se señala con las iniciales “TM” (toma de muestras) y cada una va asociada a un número correspondiente en función de la zona. Se puede observar que los puntos de toma de muestras abarcan una gran dispersión en la provincia de Alicante, lo cual aporta una gran variabilidad en las variables muestreadas.

Esto es fundamental en un conjunto de datos a la hora de realizar modelos predictivos, ya que las variables dejan de ser redundantes entre sí y se puede trabajar con un mayor caso de escenarios en el conjunto de datos. De hecho, se comprobó que el conjunto de datos de Rebolledo no era viable para generar modelos predictivos, ya que las regresiones lineales múltiples no superaban el 15 % de fiabilidad. Todo ello debido a la elevada redundancia entre las variables del conjunto de datos, tal y como se muestra en la Tabla 24. Por este motivo, a partir de este punto, se decidió continuar el resto de análisis con el conjunto de datos de todos los municipios de la provincia de Alicante.

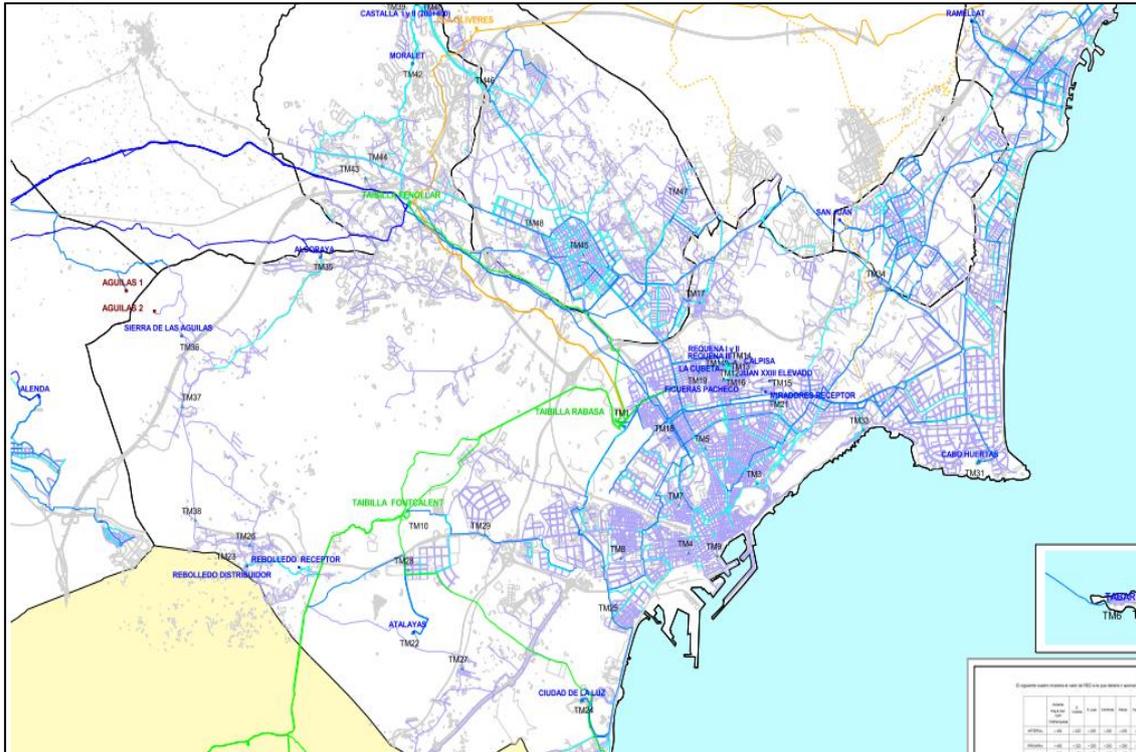


Figura 49: Plano georreferencial de los puntos de muestreo, depósitos y conducciones de la provincia de Alicante

Por otro lado, resulta de especial interés que la media de los THMs en toda la provincia de Alicante se sitúe en $41 \mu\text{g/L}$, ya que está muy por debajo del límite exigido en la normativa ($100 \mu\text{g/L}$), incluso considerándose los datos recogidos en las épocas secas del año, cuando las condiciones ambientales provocan un aumento de THMs.

Tal y como se ha comentado en la introducción, el COT es el precursor más importante en potencial de formación de THMs. Por ello, cabe destacar que presenta una media baja de 0.85 mg/L . En contraste con el estudio de Godo-Pla et al (2021), la media de COT fue de 1.21 mg/L . En dicha investigación se utilizó un conjunto de datos con un total de 573 análisis del agua procedente del río de Llobregat (Barcelona) y otras localizaciones a lo largo de la red de abastecimiento.

5.1.5.1 Especiación de THMs

En los últimos 4 años, el bromoformo fue la especie de THMs más representativa en los sistemas de distribución de la provincia de Alicante, con una concentración media de 24,7 $\mu\text{g/L}$. En cambio, el cloroformo no tuvo apenas influencia comparada con el resto de especies (**Tabla 26**).

Tabla 26: Concentración media de las especies de THMs en el sistema de distribución de Aguas de Alicante (periodo estudio: 2018-2022)

Especie THMs	Concentración media ($\mu\text{g/L}$)
Bromodiclorometano	5,35
Bromoformo	24,70
Cloroformo	1,53
Dibromoclorometano	16,13

El predominio de compuestos bromados, tal y como se comentó en la introducción, se debe a la presencia de bromo en el agua salobre debido a la intrusión del agua de mar en ríos. El bromo reacciona con ácido hipocloroso produciendo ácido hipobromoso, que al estar en equilibrio con el anión hipobromito, tiene un efecto de halogenación más fuerte que el hipoclorito, produciéndose de esta forma THM bromados.

5.1.5.2 Matriz de correlación

En primer lugar, todas aquellas combinaciones de parámetros que presentan una correlación cercana a 0 no guardan ningún tipo de relación. No obstante, se puede apreciar que las correlaciones más significativas se dan entre la conductividad – COT (0,33), conductividad – pH (-0.41), trihalometanos – COT (0.24) y trihalometanos – Cloro libre residual (-0.35). Es cierto que no se tratan de correlaciones altas, pero ayudan a entender el tipo de relaciones que hay en el conjunto de datos. Aquellas correlaciones que son negativas tienen una relación inversa, es decir, cuanto más alto es el valor de una variable, más pequeño será el valor del otro parámetro o viceversa.

Por otro lado, una correlación positiva indica que la relación entre dos variables tiene el mismo sentido lineal, ya sean creciente o decreciente (**Tabla 27**).

Tabla 27: Matriz de correlaciones entre las variables objeto de estudio (ESTRIHALO Fase III)

	COT	Cloro residual libre	Conductividad a 20 °C	pH	Turbidez	Trihalometanos
COT	1	-0.12	0.33	-0.26	0.02	0.24
Cloro residual libre	-0.12	1	-0.12	0.17	0.03	-0.35
Conductividad a 20 °C	0.33	-0.12	1	-0.41	-0.02	0.13
pH	-0.26	0.17	-0.41	1	0.05	-0.13
Turbidez	0.02	0.03	-0.02	0.05	1	-0.01
Trihalometanos	0.24	-0.35	0.13	-0.13	-0.01	1

En el caso del Cl, la correlación de Pearson arroja una relación negativa, indicando que a medida que existe una menor concentración de cloro residual libre, los THMs serán más abundantes. Esto puede explicarse debido al tipo de reacción que ocurre cuando el Cl entra en contacto con los precursores presentes en el agua. Al generarse los compuestos secundarios, una fracción del cloro pasa estar combinada, llamándose así cloro residual combinado, mientras que la fracción que aún no ha reaccionado se conoce como cloro residual libre. Por ello, cuanto menos concentración exista de la fracción libre, significa que hay más cloro combinado que ha entrado en reacción con precursores y, por tanto, una mayor abundancia de THMs.

El hecho de que las correlaciones de Pearson muestren valores bajos es algo positivo desde el punto de vista tanto medioambiental como de la salud para la población. Otras investigaciones muestran correlaciones de Pearson muy elevadas entre los THMs y el

resto de variables, destacando la clara relación que tienen los parámetros independientes con la formación de THMs. Sin embargo, la explicación viene dada por los altos niveles de THMs que se encuentran a la salida de las ETAPs (Babaei et al., 2015; Wisam Basim Al-Tmemy et al., 2018). En el caso de la presente investigación, al no existir una concentración media de THMs o COT muy elevada, los resultados estadísticos no reflejan una relación significativa de las variables explicativas.

5.1.5.3 Árbol de decisión

A lo largo de todo el estudio de la Fase III de ESTRIBALO, se fueron recopilando datos de forma progresiva. El árbol de decisión es un algoritmo que puede ir aprendiendo conforme se le añaden más datos, igual que cualquier otro modelo predictivo. Por ello, desde el primer momento se realizaron árboles de decisión con los conjuntos de datos más pequeños para ver como evolucionaba el modelo al añadirle más análisis completos de laboratorio. A continuación, se muestra toda la trayectoria de la Fase III a través de esta técnica estadística.

En una primera instancia, el estudio partió con 88 análisis de laboratorio completos exclusivos del depósito de Rebolledo. En el comienzo no se incorporaron todos los análisis del resto de la provincia de Alicante.

El primer resultado que arrojó el modelo fue una clara contundencia del CRL como único factor decisivo en la formación de THMs. Este primer árbol indicaba que, a mayores concentraciones de CRL, menor concentración de THMs habría en el agua. En cambio, cuando la concentración de CRL era menor a 0.33 mg/L, se esperaban niveles de THMs bastante peligrosos (algunos por encima de 100 µg/L. Esta explicación se debe a la presencia del CRC. Si en el medio existe una concentración de CRL elevada, esto quiere decir que poco CRC y, por tanto, se aprecia una escasa reacción con la materia orgánica para formar THMs (**Figura 50**).

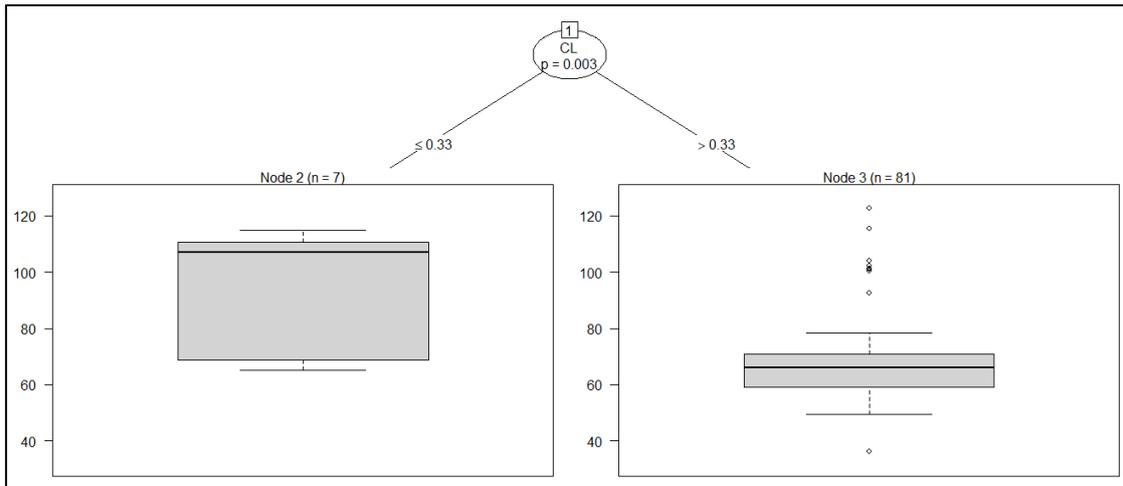


Figura 50: Primer árbol de decisión con 88 datos de Depósito Rebolledo

Posteriormente, se empezó a adjuntar el resto de análisis procedentes de toda la provincia y el resultado del modelo cambió drásticamente con 585 análisis completos. Esto confirma que la unión de varios escenarios de distinta procedencia enriquece el modelo, ya que en esta ocasión no solo participa una única variable influyente, sino que todas tienen relevancia excepto la turbidez. La primera variable más decisiva es el CRL, tal y como venía indicando el primer árbol. Luego, comienzan a tener más relevancia el pH y, en el último eslabón, la conductividad y el COT.

Al igual que antes, el árbol indicaba que con valores de CRL bajo se esperan concentraciones de THMs más elevadas. Cabe destacar que el caso con más representación del árbol es cuando se presenta una situación en la que hay concentraciones altas de CRL, pH y COT con un total de 238 individuos. Esto significa que es más probable que la concentración de THMs aumente si se da ese escenario tal y como se indica en el nodo 11 (**Figura 51**).

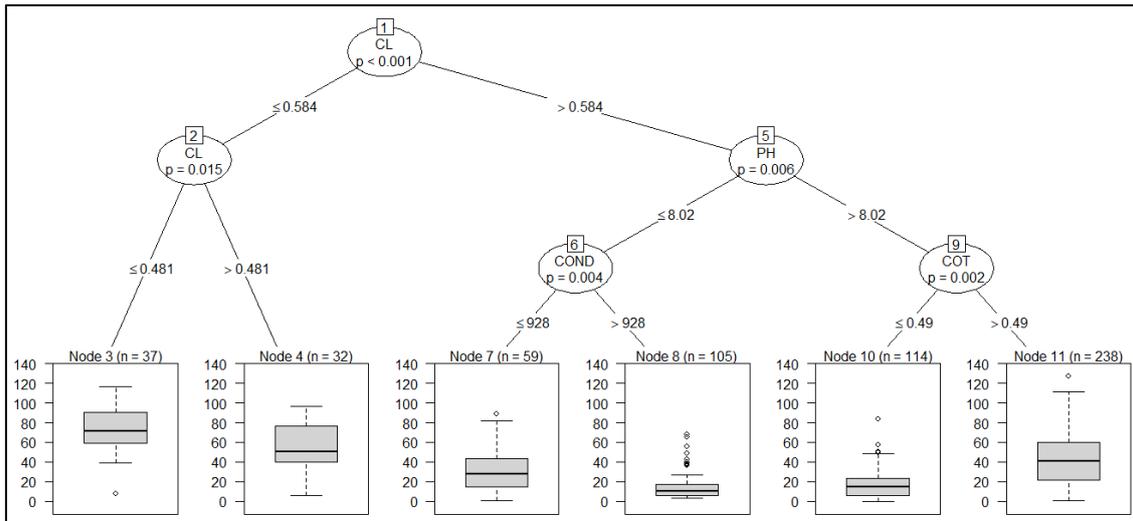


Figura 51: Segundo árbol de decisión con 585 análisis completos de laboratorio

Con una adición de aproximadamente 100 datos más, hubo cambios significativos en el modelo, debido a que desapareció la relevancia del COT y de la conductividad en la formación de THM. De nuevo, se vuelven a repetir los mismos patrones anteriores (Figura 52).

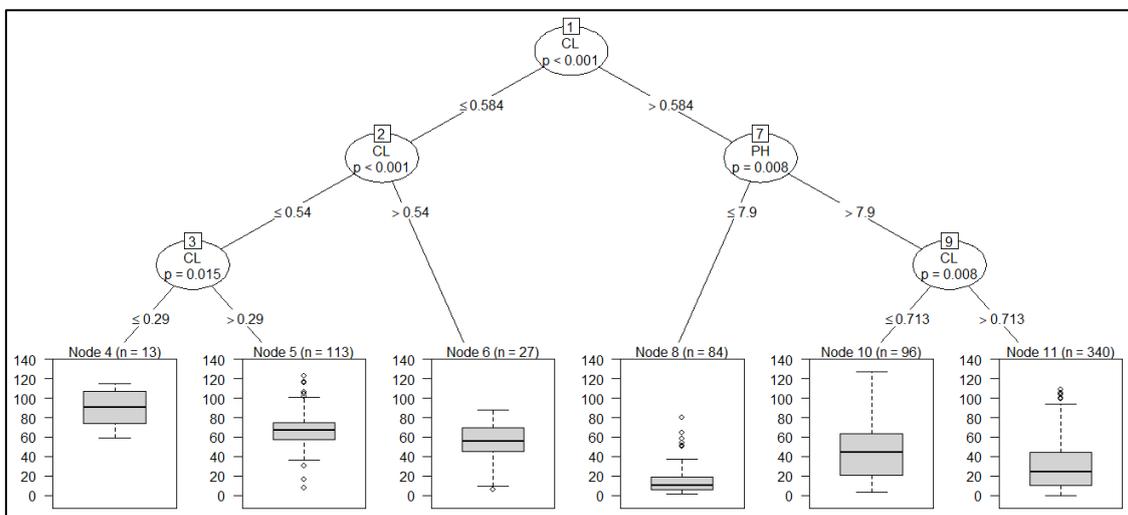


Figura 52: Tercer árbol de decisión con 673 análisis completos de laboratorio

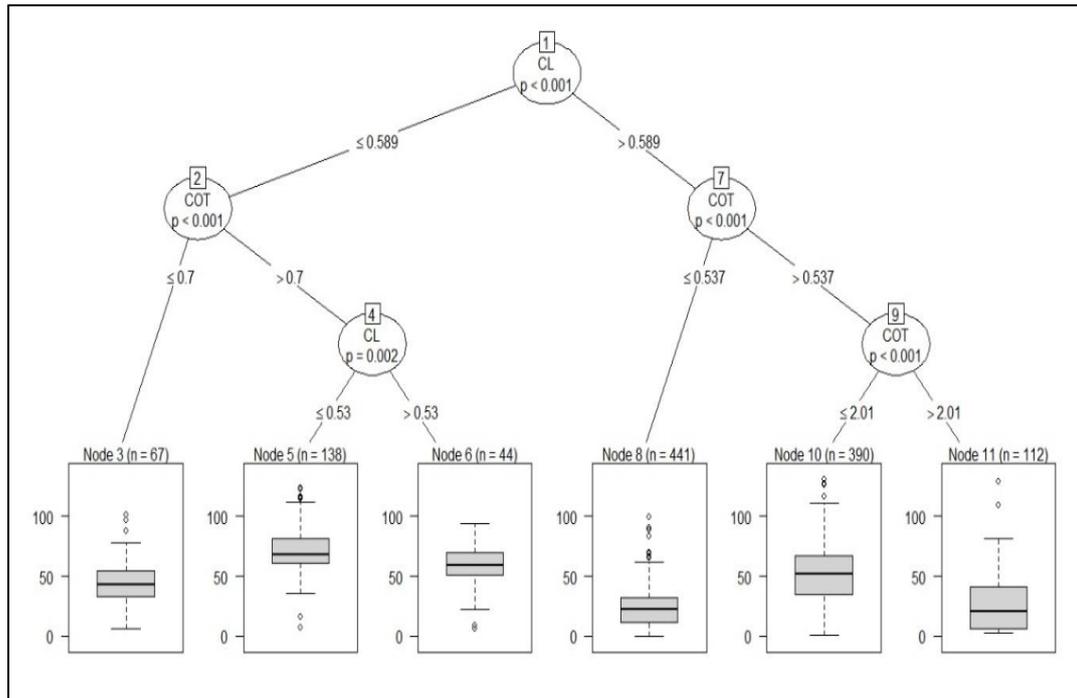


Figura 53: Árbol de decisión definitivo para todo el conjunto de datos con 1192 análisis completos de laboratorio

Finalmente, tal y como nos venía indicando los anteriores árboles de decisión, se puede observar que las únicas variables influyentes son el cloro residual libre y el carbono orgánico total (**Figura 53**) cuando se tiene el conjunto de datos completo con 1192 análisis completos. A primera vista, se deduce que el CL es la variable más predominante, ya que se trata de la primera hoja del árbol. Cuando la concentración de cloro tiende a ser baja (< 0.589 mg/L), los valores de THMs son más elevados. Esto se puede apreciar en los tres nodos ramificados en la parte izquierda del árbol (aproximadamente $50 \mu\text{g/L}$). Sin embargo, cuando hay más concentración de CL, los THMs tienden a presentar menor concentración como se puede ver en la ramificación derecha del árbol (menos de $50 \mu\text{g/L}$). Esto se explica debido a la presencia del cloro residual combinado. A menor concentración de cloro residual libre, mayor concentración de cloro residual combinado, el cual es el que se encuentra en los THMs. En cuanto al COT, es evidente que, a mayores concentraciones de materia orgánica, mayor será la concentración de los THMs.

Por otro lado, en la ramificación situada en la parte derecha del árbol, se puede apreciar que la distribución de los valores bajos de THMs predichos tienden a tener más individuos en los nodos que cuando hay valores altos de THMs (ramificación izquierda). Esto indica que en la totalidad del conjunto de datos predominan concentraciones pequeñas de THMs (0 – 50 µg/L), y, por tanto, las predicciones tienden hacia dichos valores.

Bergman et al (2016) realizaron un estudio clasificatorio aplicando árboles de decisión sobre la influencia de distintas variables en la formación de THMs. En este caso, el parámetro más dominante (primera hoja del árbol) fue la MON. No obstante, en este estudio no incluyeron la concentración de cloro residual libre. También incluyeron otras variables como la UV₂₅₄ y la concentración de bromuro, las cuales tenían una buena situación jerárquica en los árboles, por lo que sería de utilidad incluir estos parámetros en el análisis estadístico para futuras investigaciones.

5.1.5.4 ANOVA

Se ha decidido realizar un análisis ANOVA en función de las estaciones anuales de cada muestreo. De esta forma, se pretende categorizar los datos y ver las tendencias de las variables para cada estación del año.

En primer lugar, se filtró el fichero en función de los meses en los que se tomaron las muestras y se obtuvo 4 nuevos conjuntos de datos:

- Verano: julio, agosto y septiembre (260 datos)
- Invierno: enero, febrero y marzo (276 datos)
- Primavera: abril, mayo y junio (381 datos)
- Otoño: octubre, noviembre y febrero (275 datos)

El hecho de que se pueda disponer de 4 conjuntos de datos independientes sobre cada estación es altamente satisfactorio para el desarrollo del modelo predictivo. Cada resultado que se obtenga en relación a cualquier grupo de datos es totalmente significativo, dado el gran número de casos.

Cabe esperar que en los meses secos se encuentre mayores concentraciones de THMs. Para comparar las estaciones, usamos un histograma (**Figura 54**):

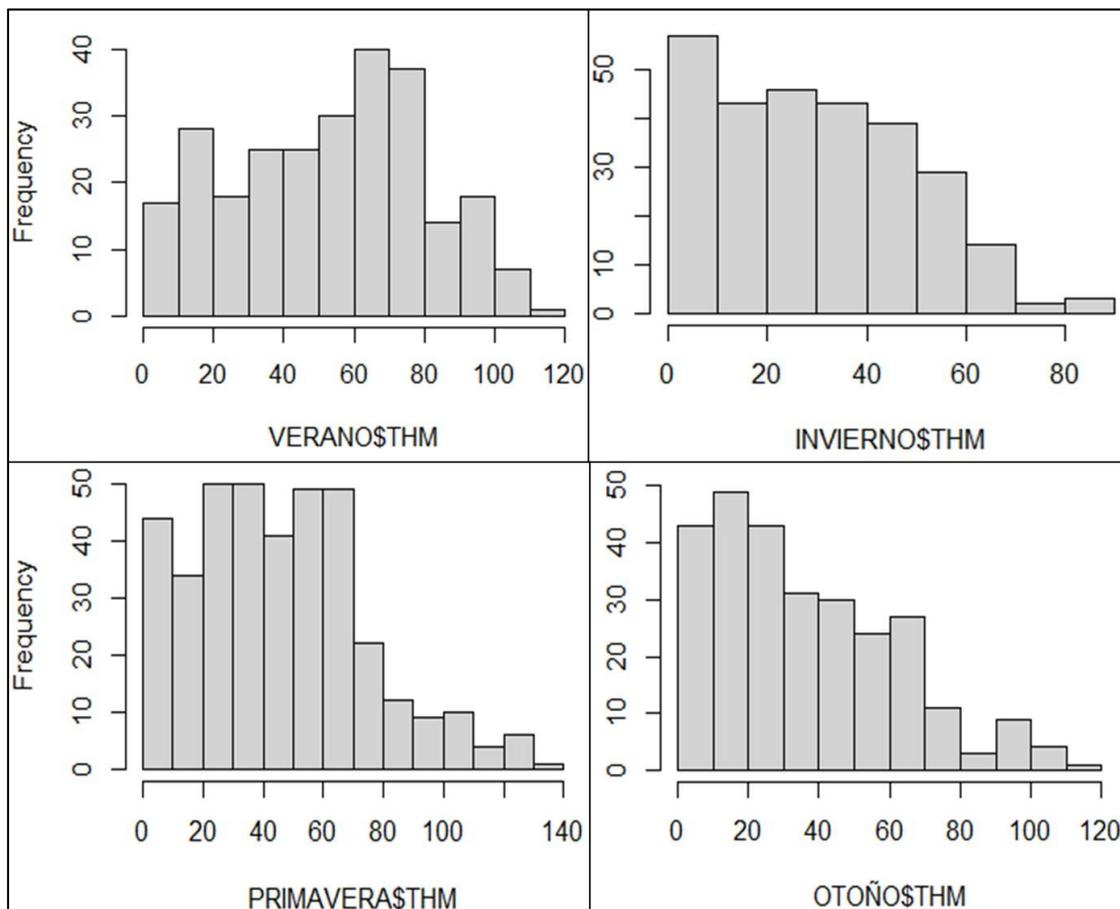


Figura 54: Histograma de la distribución de la concentración de THMs para cada estación del año

Al comparar los histogramas de cada estación, se observa que la distribución en invierno y otoño es más decreciente que en verano y primavera. Por ello, en las épocas secas se encuentra una mayor cantidad de THMs con niveles superiores a 70 $\mu\text{g/L}$. Siendo el COT el principal precursor de los THMs, se ha decidido hacer un histograma de este parámetro en cada estación (**Figura 55**):

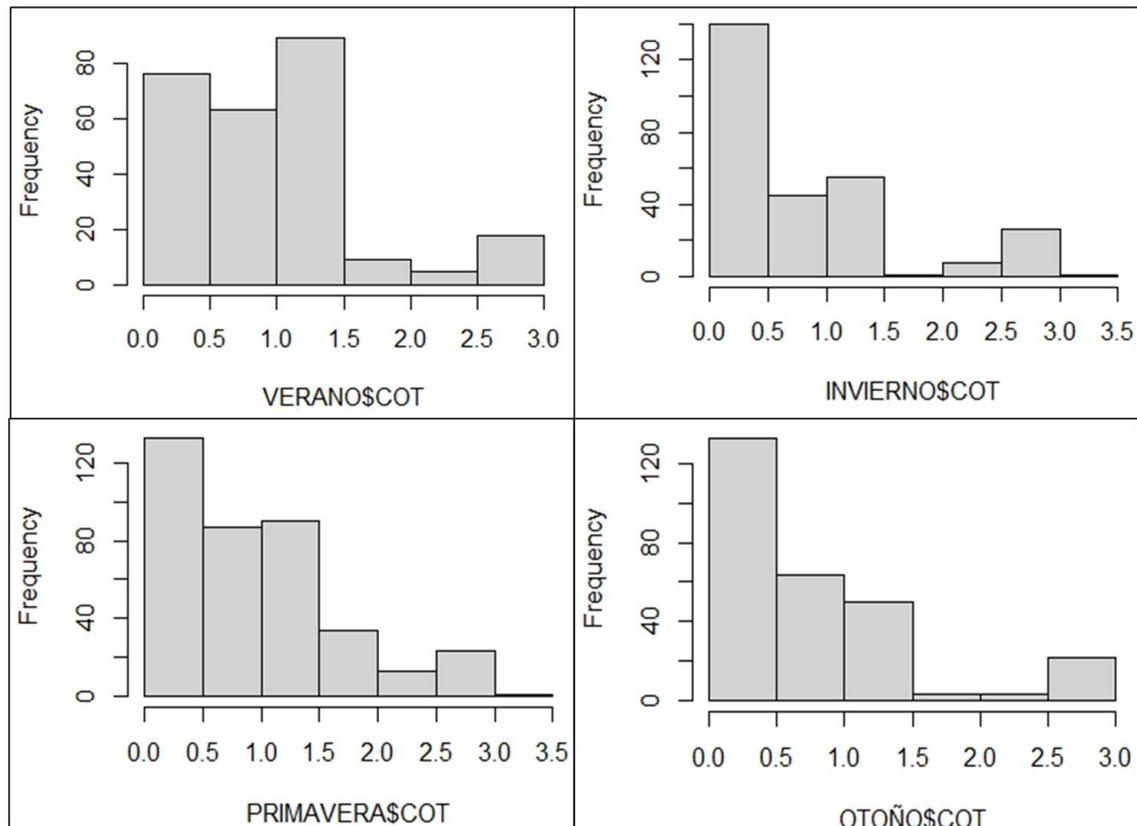


Figura 55: Histograma de la distribución del COT para cada estación del año

La distribución del COT tiene sentido con respecto a los histogramas anteriores, ya que los meses de verano y de primavera son los que tienen una mayor frecuencia de concentraciones más elevadas de COT, con respecto a los niveles del conjunto de datos (> 1 mg/L).

En la investigación de Wisam Basim Al-Tmemy et al (2018) también se puede observar como la concentración media de THMs y COT aumentan en verano, con respecto al resto de meses. No obstante, en este estudio llegaron a registrarse concentraciones medias de THMs por encima de los 100 µg/L en cinco ETAPs diferentes de Iraq.

El test de ANOVA refleja un p – valor de $2 \times e^{-16}$, por lo que las medias son diferentes con bastante evidencia, pero no se conoce cuáles son las medias de las estaciones que difieren entre ellas. Por ello, se aplica una prueba de Tukey con el objetivo de averiguar nivel de significancia de las medias entre cada relación de las estaciones (**Tabla 28**):

Tabla 28: Prueba de Tukey para conocer el nivel de significancia de las medias entre estaciones.

ESTACIONES	P valor
OTOÑO – INVIERNO	0,02
PRIMAVERA – INVIERNO	0
VERANO – INVIERNO	0
PRIMAVERA - OTOÑO	$5,8 \times e^{-5}$
VERANO – OTOÑO	0
VERANO - PRIMAVERA	$3,1 \times e^{-3}$

A vista de la **Tabla 28**, se puede afirmar con seguridad que todas las estaciones difieren entre sí estadísticamente, ya que el p-valor de cada relación es inferior a 0,05. No obstante, a la hora de realizar modelos predictivos con los ficheros de datos independientes de cada estación no se obtuvieron buenos resultados porque carecían de un R^2 aceptable.

5.1.5.5 Modelos de regresión lineal múltiple

Al iniciar la búsqueda de modelos predictivos se observó que tanto el conjunto de datos de Rebolledo como el de la provincia de Alicante, sin ningún tipo de modificación, alcanzaban un R^2 muy bajo (0.15 – 0.20), por lo tanto, la fiabilidad de estos modelos no era la esperada. Sin embargo, tras realizar comprobaciones y transformaciones en los modelos, se averiguó que el conjunto de datos de todos los municipios de Alicante tenía potencial para mejorar debido a un leve aumento del R^2 (en torno a 0,35) y a una mejora en las asunciones.

Hay que tener en cuenta que el agua suministrada en la red de Alicante proviene de distintos orígenes, ya sea superficial, subterránea o desaladoras. Por este motivo, se

decidió hacer un filtrado de datos en función de la conductividad y el carbono orgánico total, ya que ambas variables son decisivas a la hora de caracterizar el agua.

En el caso de la conductividad, se puede apreciar que abarca un rango muy amplio (Figura 56), desde 131 hasta 1930 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Esta amplitud nos indica la variabilidad en el origen del agua que se suministra en Alicante.

El valor de conductividad a partir del cual se fraccionó el conjunto de datos fue 820 $\mu\text{S}/\text{cm}$, obteniéndose de esta forma dos nuevos conjuntos de datos lo más uniformes posibles:

- COND_baja: Conductividad inferior a 820 $\mu\text{S}/\text{cm}$
- COND_alta: Conductividad superior a 820 $\mu\text{S}/\text{cm}$

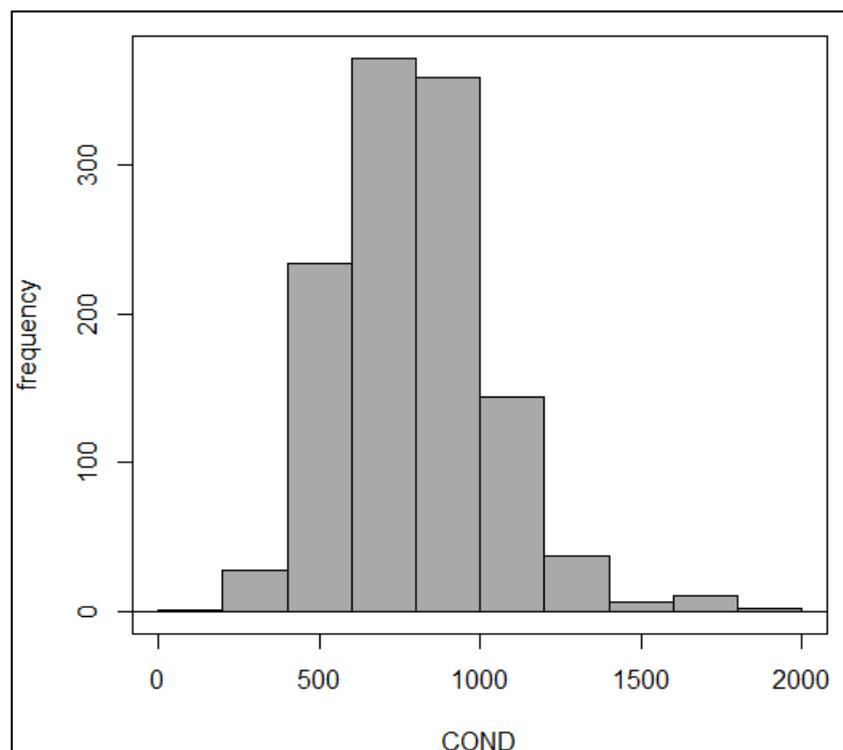


Figura 56: Histograma de la conductividad

Así mismo, se comprobó que el COT también abarca un rango bastante variado, por ello, también se filtraron los ficheros en función de la distribución del COT. En la **Figura 57**, se puede observar como este parámetro presenta un rango desde 0 hasta 3.21 $\mu\text{g}/\text{L}$. Esta amplitud del valor de COT se debe a que hay embalses con distinta calidad del agua.

Además, considerando que los muestreos se realizan en distintas épocas del año, cabe destacar que en periodos secos la concentración de COT es mayor que cuando hay periodos lluviosos.

Al igual que con la conductividad, el valor escogido de COT a partir del cual se hizo el filtrado fue la mediana: 0.7 $\mu\text{g/L}$. Sin embargo, el filtro de COT no generaba un impacto positivo en los conjuntos de datos originales de Rebolledo y Alicante, por ello, se hizo el filtrado de COT en los ficheros de COND_baja y COND_alta, dándose lugar a cuatro nuevos ficheros de datos:

- COND_baja \rightarrow COT bajo: Conductividad inferior a 820 $\mu\text{S/cm}$ y COT inferior a 0.7 $\mu\text{g/L}$.
- COND_baja \rightarrow COT alto: Conductividad inferior a 820 $\mu\text{S/cm}$ y COT superior a 0.7 $\mu\text{g/L}$.
- COND_alta \rightarrow COT bajo: Conductividad inferior a 820 $\mu\text{S/cm}$ y COT inferior a 0.7 $\mu\text{g/L}$.
- COND_alta \rightarrow COT alto: Conductividad inferior a 820 $\mu\text{S/cm}$ y COT inferior a 0.7 $\mu\text{g/L}$.

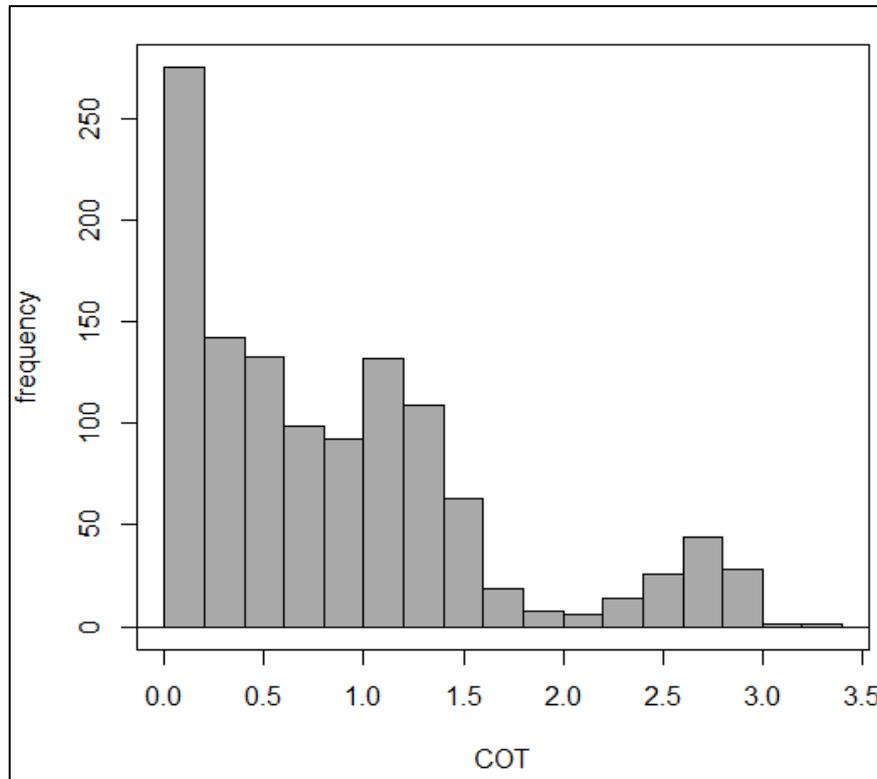


Figura 57: Histograma del COT

De esta forma, se obtuvieron un total de seis modelos predictivos con un R^2 más elevado (**Tabla 29**). En adición al R^2 , se consideraron asunciones estadísticas descritas en el apartado de materiales y métodos, las cuales establecen la fiabilidad de un modelo predictivo (**Tabla 30**). En todas las asunciones se ha asumido un intervalo de confianza de 0,05.

Tabla 29: Resumen de los modelos de regresión lineal múltiple

Conjunto de datos	Nº de observaciones	R^2	R^2 ajustado	P - valor	Error tipo de la estimación
COND_baja	596	0,6389	0,6356	$2,2 * e^{-16}$	1,485
COND_alta	596	0,4737	0,4666	$2,2 * e^{-16}$	1,766
COND_baja à COT_bajo	296	0,7025	0,6932	$2,2 * e^{-16}$	1,303
COND_baja à COT_alto	300	0,57	0,5594	$2,2 * e^{-16}$	1,528
COND_alta à COT_bajo	297	0,4509	0,4288	$2,2 * e^{-16}$	1,631
COND_alta à COT_alto	299	0,5737	0,5604	$2,2 * e^{-16}$	1,702

Gracias al filtrado de datos, se consiguen modelos con una precisión aceptable, considerando que se tratan de datos de campo. Además, la concentración media de THMs no era especialmente elevada, lo cual dificulta obtener modelos en los que las variables independientes puedan explicar con precisión el comportamiento de los THMs. En la investigación de Kelly-Coto et al (2022) también se registró una concentración media de THMs baja (10 – 15 $\mu\text{g/L}$), con un conjunto de datos de 216 individuos (mucho más inferior que en el presente estudio), y los modelos de regresión lineal múltiple que construyeron presentaban un R^2 del mismo orden que los mostrados en la **Tabla 29** (0.45 – 0.60 aproximadamente).

Tabla 30: Asunciones estadísticas de cada modelo

MODELO	Normalidad (p – valor)	Heterocedasticidad (p – valor)	Valores Atípicos (p – valor)	Linealidad (p – valor)	Multicolinealidad (VIF > 5)
COND_baja	0,0648	0,6545	0,46	0,0479	NO
COND_alta	0,4426	0,1933	0,1065	0,0018	NO
COND_bajaàCOT_bajo	0,5142	0,072	0,2513	0,0829	SI (COT = 6.23)
COND_bajaàCOT_alto	0,0993	0,4458	0,0899	0,711	NO
COND_altaàCOT_bajo	0,3102	0,2587	0,058	0,0174	SI (CL = 5.42)
COND_altaàCOT_alto	0,1653	0,2425	0,2164	0.0014	SI (CL = 5.76)

Se puede observar que en algunos casos no se logra cumplir las asunciones, especialmente en el caso de la linealidad para los modelos con la conductividad alta. Sin embargo, es preferible sacrificar la linealidad y cumplir con p – valores superiores a 0,05 en la normalidad y heterocedasticidad, ya que son asunciones que expresan la distribución y la relación de los residuales con las variables independientes, siendo aspectos esenciales en modelos de regresión. Todos estos modelos han tenido que ser transformados, ya sea logarítmicamente, con raíces o números exponenciales, con el fin de adaptar los modelos y cumplir el mayor número de asunciones. Por lo que los algoritmos de cada modelo quedan representados de la siguiente forma (**Tabla 31**):

Tabla 31: Algoritmos de los diferentes modelos ESTRIBALO de la Fase III

MODELO	ALGORITMO DEL VALOR DE THMs
1. COND_baja	$THMs = (-35.5915 - 4.9642 * CL + 1.2572 * CL^3 + 6.9004 * \ln (COND)) ^2$
2. COND_alta	$THMs = (24.96379 - 14.31751 * \ln (CL+1) + 2.77079 * (CL^3) - 4.62177 * \ln (COND) + 3.07350 * \ln (COT+1) - 0.14428 * (COT^3.5) + 2.18835 * PH) ^2$
3. COND_baja→COT_bajo	$THMs = (-28.0639 - 6.8929 * \ln (CL+1) + 1.0485 * (CL^3) + 5.7094 * \ln (COND) - 1.8408 * COT + 6.7204 * COT^3.5) ^2$
4. COND_baja→COT_alto	$THMs = (-35.0976 - 3.1478 * CL + 0.6868 * \sqrt{COND} - 0.2905 * COT + 12.5617 * \ln (PH)) ^2$
5. COND_alta→COT_bajo	$THMs = (-2,6593150 - 15,0527900 * \ln (CL+1) + 3,1620360 * CL^3 - 3,9519255 * \ln (COND) - 1,8588296 * \ln (COT + 1) + 5,9943438 * COT^3,5 + 19,9464130 * \ln (PH) + 0,3505500 * TURB - 0,0008766 * TURB^3) ^2$
6. COND_alta→COT_alto	$THMs = (1,4248 - 10,9380 * \ln (CL+1) + 1,6717 * CL^3 - 4,3826 * \ln (COND) - 0,9825 * COT + 20,0531 * \ln (PH)) ^2$

5.1.5.6 Calibración de los modelos

Una vez que se validan los modelos, los algoritmos fueron introducidos en el sistema informático de Aguas de Alicante (SCADA_CENTRO DE CONTROL) y se configuraron para que pudieran proporcionar un dato predictivo de THMs de forma continua, en sintonía con el analizador en continuo que se sitúa en el depósito de Rebolledo. De tal forma que, en función de las variables decisivas que catalogan a cada modelo (COND y COT), se pudiera alternar cada algoritmo de forma automática en el programa y predecir un valor de THMs lo más ajustado posible a la realidad.

Por lo tanto, a la hora de implementar los algoritmos en el sistema informático de Aguas de Alicante se dispone de dos grupos de modelos:

- Variante de la conductividad: los modelos incluidos son el 1 y 2.
- Variante de la conductividad junto con el COT: los modelos incluidos son 3 – 6.

Con el fin de poder contrastar los valores predictivos de THMs de la forma más precisa posible, se realizó una campaña exhaustiva de toma de muestras en el depósito de rebollado durante aproximadamente un mes. Todo ello con el objeto de analizar en el laboratorio la concentración real de THMs en el depósito. Así pues, la comparativa de resultados demuestra que los modelos predictivos funcionan exitosamente, proporcionando valores predictivos de THMs muy próximos a la realidad, tal y como se muestra en la **Figura 58**.

De hecho, se puede apreciar como los modelos se adelantan a la concentración de THMs que tiene lugar en días posteriores. Específicamente, a partir del día 7, se puede observar que los modelos predicen valores inferiores de THMs (en torno a 40 $\mu\text{g/L}$) y en las siguientes semanas la concentración de THMs registrada por analíticas del laboratorio baja de 50 – 60 a 40 – 45 $\mu\text{g/L}$). Luego, la predicción de los modelos indica un incremento de THMs entre los días 17 – 22 y, seguidamente, los valores procedentes del laboratorio muestran una subida de la concentración de THMs entre 60 – 70 $\mu\text{g/L}$. Por lo que resulta bastante interesante que los modelos sean capaces de predecir el posible futuro de la concentración de THMs, ya que se podrían realizar acciones preventivas con antelación en caso de que los modelos adviertan sobre un incremento repentino de la concentración de THMs.

Es cierto que ambos grupos de modelos se fueron alternando en función de la conductividad y el COT que se iba registrando en el interior del depósito, sin embargo, no se aprecia una diferencia significativa entre las predicciones de los modelos. Al contrario, todos los algoritmos de ambos grupos de modelos reflejan resultados de THMs que van en sintonía.

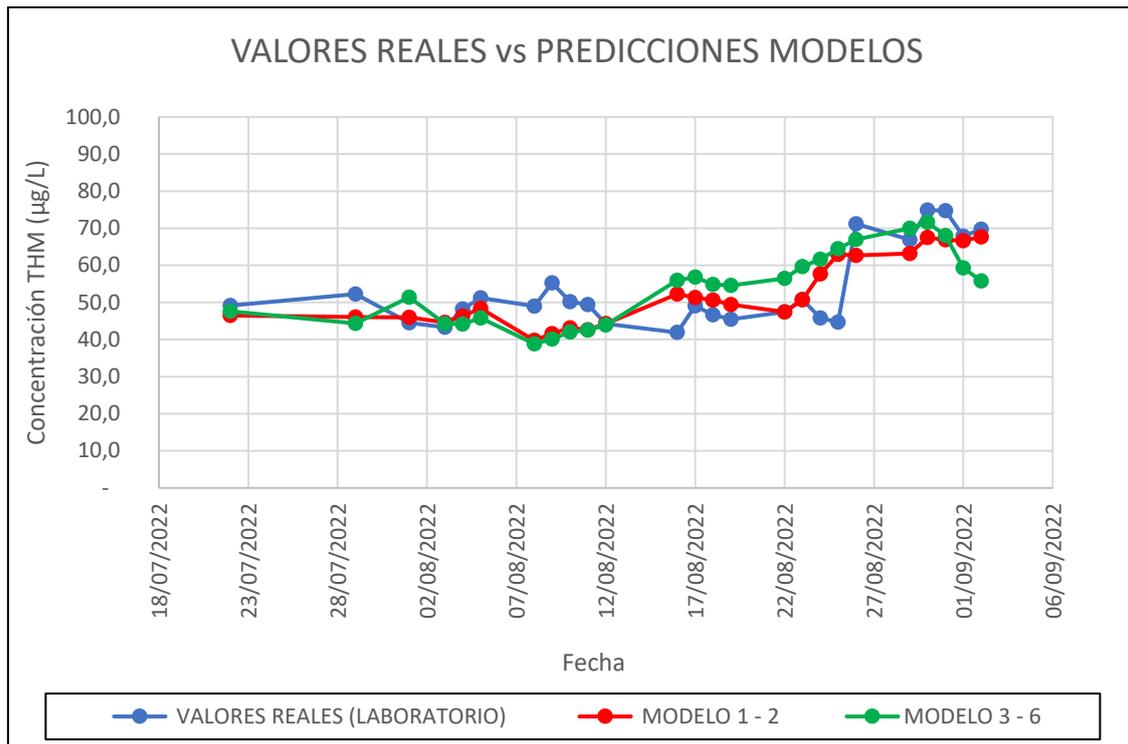


Figura 58: Comparativa entre la concentración de THMs real frente a las predicciones de los modelos ESTRIBALO

Al calcular el error absoluto, se puede apreciar que no es demasiado alto, tal y como venía indicando la Figura 58. Los modelos 1 – 2 generan un error absoluto y % de acierto de 5 y 89,58 % respectivamente, mientras que los modelos 3 – 6 obtienen 11,6 y 84,29 %. Se comprueba que los modelos 1-2 son ligeramente mejores (**Tabla 32**).

Tabla 32: Cálculo del error absoluto y porcentaje de acierto para cada dato de THMs

FECHA	VALORES REALES DE THM EN LABORATORIO (µg/L)	MODELO 1 - 2	MODELO 3 - 6	ERROR MODELOS 1 - 2 (%)	ERROR MODELOS 3 - 6 (%)	% de acierto 1-2	% de acierto 3-6
22/07/2022	49,20	46,50	47,60	5,49	3,25	94,51	96,75
29/07/2022	52,3,5	46,07	44,37	49,65	51,51	50,35	48,49
01/08/2022	44,50	46,00	51,38	3,37	15,46	96,63	84,54
03/08/2022	43,3	44,6	44,25	3,00	2,19	97,00	97,81
04/08/2022	48,20	46,33	44,14	3,88	8,42	96,12	91,58
05/08/2022	51,2	48,36	45,79	5,55	10,57	94,45	89,43
08/08/2022	49,00	39,75	38,84	18,88	20,73	81,12	79,27
09/08/2022	55,3	41,62	40,15	24,74	27,40	75,26	72,60
10/08/2022	50,20	43,10	42,01	14,14	16,31	85,86	83,69
11/08/2022	49,4	42,6	42,53	13,77	13,91	86,23	86,09
12/08/2022	44,30	44,26	43,92	0,09	0,86	99,91	99,14
16/08/2022	41,9	52,3	55,97	24,82	33,58	75,18	66,42
17/08/2022	49,10	51,28	56,79	4,44	15,66	95,56	84,34
18/08/2022	46,7	50,6	54,87	8,35	17,49	91,65	82,51
19/08/2022	45,50	49,43	54,58	8,64	19,96	91,36	80,04
22/08/2022	47,4	47,44	56,45	0,08	19,09	99,92	80,91
23/08/2022	50,80	50,72	59,68	0,16	17,48	99,84	82,52
24/08/2022	45,8	57,68	61,63	25,94	34,56	74,06	65,44
25/08/2022	44,70	62,95	64,48	40,83	44,25	59,17	55,75
26/08/2022	71,2	62,65	67	12,01	5,90	87,99	94,10
29/08/2022	66,90	63,23	70,00	5,49	4,63	94,51	95,37
30/08/2022	74,9	67,52	71,59	9,85	4,42	90,15	95,58
31/08/2022	74,70	66,90	68,00	10,44	8,97	89,56	91,03
01/09/2022	67,8	66,63	59,28	1,73	12,57	98,27	87,43
02/09/2022	69,70	67,70	55,82	2,87	19,91	97,13	80,09
	53,64	51,51	52,76	5,08	11,6	89,58	84,29

5.1.6 Conclusiones de la Fase III del proyecto ESTRIHALO

Como conclusiones generales de la Fase III del Proyecto ESTIRHALO podemos decir lo siguiente:

- En primer lugar, se afirma que las variables más influyentes en la formación de THMs en Alicante durante los años 2018 – 2022 fueron el CRL y el COT. El aumento de la concentración de CRL significa una disminución de THMs, debido que se han generado menos reacciones con los precursores orgánicos para formar THMs.
- Los análisis de las muestras tomadas reflejan un gran nivel de distinción entre cada estación del año, tal y como se expresa con el test de ANOVA y prueba de Tukey. Esto quiere decir que las condiciones ambientales que se presentan en toda la provincia de Alicante realmente repercuten en el comportamiento de los THMs a lo largo de todo el sistema de distribución del agua potable.
- El filtrado de datos en función de los valores de conductividad y COT fue un factor clave a la hora de obtener modelos predictivos fiables, ya que favoreció estadísticamente el tratamiento del conjunto de datos. El principal motivo de este resultado se debe a que ambas variables son decisivas a la hora de caracterizar el agua por su origen. Por ello, se puede interpretar que un conjunto de datos de un rango bastante amplio, como la provincia de Alicante, se ve favorecido estadísticamente al realizarse este tipo de filtrado.
- Los modelos predictivos obtenidos a partir de regresiones lineales múltiples son capaces de predecir valores de THMs bastante próximos a la realidad, tal y como se comprobó tras la implantación de los algoritmos en el sistema informático de Aguas de Alicante. Se han obtenido % teóricos de fiabilidad de hasta $R^2 = 70 \%$, generados por el programa estadístico R. Sin embargo, a la hora de poner en la práctica ambos grupos de algoritmos, se validaron los modelos con un acierto del 87 %, para los algoritmos de los modelos 1 y 2, y 81,7%, para los algoritmos de los modelos 3-6.

5.2 APLICACIÓN DEL SISTEMA TRS EN EL DEPÓSITO DE CASTELLDEFELS (BARCELONA)

Con frecuencia, la minimización de THMs en las redes de distribución se ha centrado en la eliminación de sus precursores en las ETAPs, mediante procesos de alta tecnología y con un elevado coste de explotación. Pero existen puntos de la red en los que, debido a diversas condiciones (elevado tiempo de residencia, recloraciones sucesivas, elevado contenido en materia orgánica, presencia de bromuros, alta temperatura, etc.), se obtienen elevadas concentraciones de THMs. Intentar reducir los THMs en estos puntos minimizando el potencial de formación a la salida de las ETAPs representa un sobrecoste excesivo. Por ello, la opción de aplicar tecnologías complementarias y capaces de eliminar de forma directa los THMs ya formados en aquellos puntos problemáticos de la red resulta una idea interesante. En este contexto, se enmarca el presente estudio y las pruebas que se han llevado a cabo, que ha consistido en la instalación y verificación del funcionamiento del sistema TRS en depósitos.

Como se ha comentado en la introducción, esta tecnología aprovecha la volatilidad de los THMs para transportarlos hacia la superficie de los depósitos mediante un proceso de desorción con sistemas de aireación. Dicho sistema incluye opcionalmente un sistema de agitación, el cual también se ha testeado de manera aislada y conjunta con el resto de elementos del sistema TRS.

La prueba piloto se ha realizado íntegramente en el depósito de almacenamiento de agua potable Castelldefels 115, en el municipio de Castelldefels (Barcelona).

El objetivo principal de esta investigación era comprobar la viabilidad del sistema TRS para la eliminación directa de THMs en depósitos de almacenamiento. Específicamente, se estimó alcanzar un rendimiento de eliminación del 50 % de THMs en el depósito de almacenamiento de Castelldefels.

Para la consecución de este propósito, se realizaron una serie de objetivos secundarios que fueron esenciales, los cuales se comentan a continuación:

- Optimización del caudal de recirculación del agua enviado a los rociadores.
- Regulación del caudal de aire de ventilación para forzar la salida de los THMs volatilizados.
- Ajuste de la potencia del agitador en el fondo del depósito para homogenizar el agua.
- Evitar niveles de pH demasiado elevados en el depósito, tras la volatilización adicional del CO₂ contenido en el agua.

5.2.1 Resultados y discusión TRS

El módulo B no dispone de un sistema TRS y actúa como blanco, es decir, permite comparar los resultados del módulo A (sistema TRS) con lo que sería una situación de normalidad, ya que las analíticas registradas por los equipos de medida en el módulo B no se ven alteradas por ningún factor en el depósito. A simple vista, se puede observar que los valores de THMs registrados son claramente inferiores en el módulo A (**Figura 59**). Concretamente, la media que se registra diariamente en el módulo A es de 35 µg/L, mientras que en el módulo B se alcanzan aproximadamente los 50 µg/L. Por tanto, considerando que ambos módulos reciben la misma agua de partida, se puede afirmar que el sistema TRS es efectivo para reducir la concentración de THMs por volatilización.

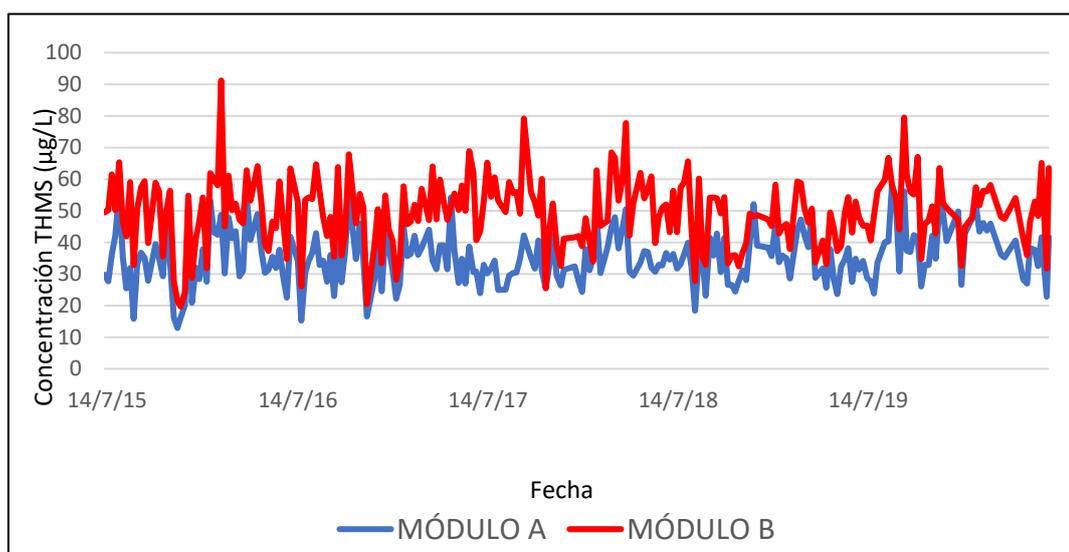


Figura 59: Concentración de THMs en los módulos A y B (TRS)

Conociendo la diferencia entre las concentraciones de THMs de ambos módulos, se puede hallar el % de reducción de THMs gracias al sistema TRS. El promedio de la reducción se sitúa en torno al 30 %, pero se puede apreciar como en determinados momentos se alcanza el 50 % de reducción (**Figura 60**).

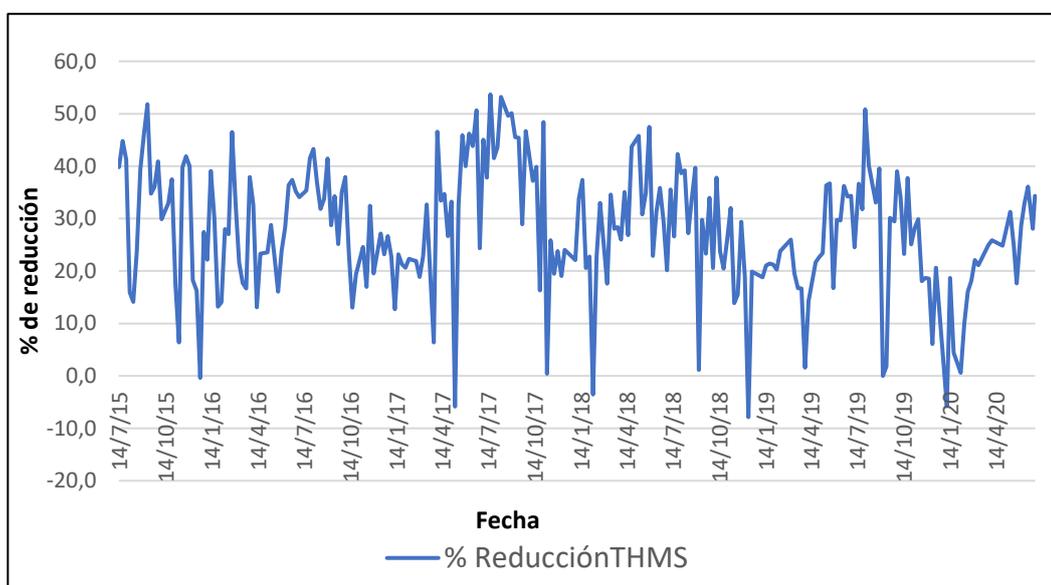


Figura 60: % de reducción de THMs en el módulo A (TRS)

Un factor determinante de la calidad del agua que se ve alterado por la acción del sistema TRS es el pH. Esto se debe a la disminución de la acidez como consecuencia de la eliminación adicional del CO₂ disuelto en el agua. Por tanto, cuanto mayor es la eliminación de compuestos volátiles, más tiende a incrementarse el pH. Dicho incremento debe ser controlado con el fin de evitar sobrepasar el producto de solubilidad del carbonato cálcico y que este precipite.

En el caso del presente estudio, se puede observar de forma evidente como el nivel de pH es levemente mayor en el módulo A (**Figura 61**). Sin embargo, este aumento no representa algún peligro en la basicidad de los depósitos, ya que el pH sigue manteniéndose en torno a 8. Concretamente, el CO₂ posee una constante de Henry baja, incluso menor que la del bromoformo ($H = 1,22$ a 20°C) (Cheung et al., 2020), lo cual tiene sentido ya que el pH no aumenta de manera drástica (0,3 unidades). Este aumento de pH también se expone en investigaciones similares a las del presente

estudio, especialmente cuando se emplea un aireador para forzar la ventilación del depósito.

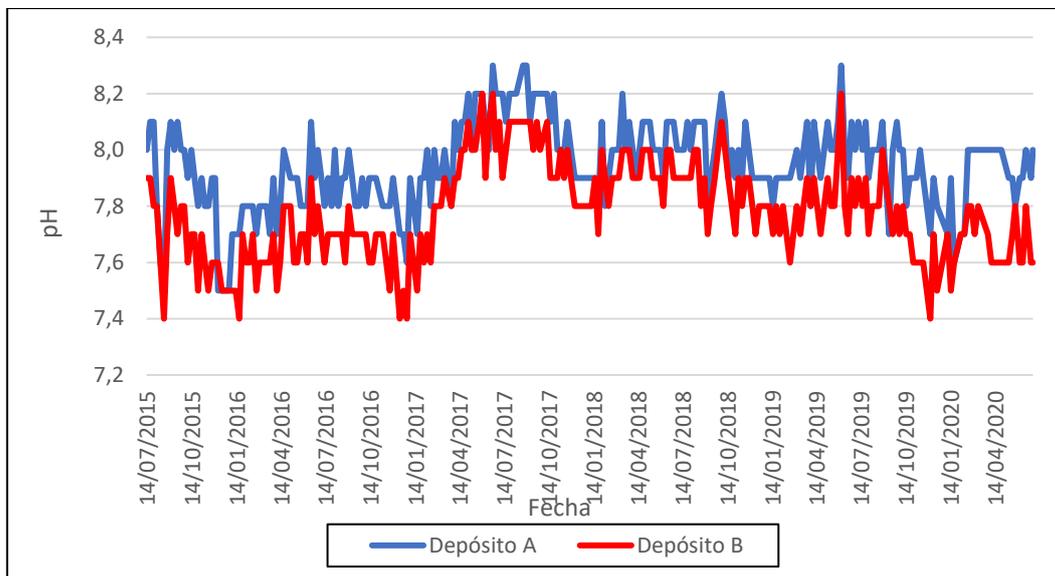


Figura 61: Nivel de pH en ambos depósitos

Otros estudios han conseguido rendimientos de eliminación de THMs superiores sin el uso de un agitador (59 % de cloroformo, 66 % de diclorobromometano, 57 % de dibromoclorometano y 48 % de bromoformo) (Cheung et al., 2020). Sin embargo, las investigaciones consultadas en la bibliografía se han llevado a cabo en plantas pilotos externas a ETAPs, en lugar de en los propios depósitos del sistema de distribución como en el presente estudio. Una ventaja de realizar este estudio en plantas pilotos es la mayor accesibilidad a la hora de optimizar parámetros del depósito objeto de estudio como caudales de recirculación del agua, número y colocación de las rejillas de ventilación y caudal y ángulo del aireador para forzar la ventilación.

Por otro lado, otros autores como Duranceau et al (2016) obtuvieron rendimientos de eliminación de THMs similares a los del presente estudio (54 y 48 %). En este caso, testearon agua tratada de dos ETAPs distintas en una planta piloto de aireación por pulverización, sin presencia de un agitador. Aunque ambos ensayos no se llevasen a cabo de forma real en los depósitos del sistema de distribución, como es el caso del presente estudio, los resultados reflejan que la aireación mediante pulverización es apta para eliminar THMs de forma directa.

5.2.2 Conclusiones TRS

La tecnología ensayada se muestra efectiva para la reducción de los valores de THMs en depósitos de redes de distribución. Bajo las condiciones de trabajo en las que ha sido testeado el sistema TRS más el sistema de agitación, se ha obtenido una reducción media de 15 µg/L de THMs, representado una eficiencia de eliminación media del 30 %. En determinados puntos, se ha logrado alcanzar rendimientos de eliminación del 50% aproximadamente a la salida del depósito, comparando los módulos A (TRS) y B (blanco).

Para futuras investigaciones, se podría considerar la opción de optimizar parámetros adicionales en relación al depósito, como el número de rejillas de ventilación, disposición de la ventilación forzada y la inclusión del efecto agitadores en fondo del depósito para homogeneizar el agua. Todo ello, para obtener un mayor rendimiento de eliminación.

El mayor inconveniente de esta tecnología radica en el incremento de pH inherente al funcionamiento del sistema TRS que, según la tipología del agua a tratar, puede conllevar precipitaciones de carbonato cálcico dentro del depósito y que, por tanto, es un factor importante a tener en cuenta. No obstante, el pH no se incrementó de forma excesiva tras todo el período de prueba. Por lo que se concluye que, con las condiciones en las que se ha realizado este estudio, no es necesario corregir el pH en el módulo A, debido a que no supone ningún riesgo para el nivel de alcalinidad del depósito.

La potencia eléctrica consumida por este sistema puede ser considerable, por lo que podría ser necesario ampliar la potencia contratada o solicitar una nueva acometida en aquellos depósitos en los que no la hubiera. En depósitos aislados, alejados de zonas urbanizadas, esto podría representar un problema y un elevado coste de instalación.

Los costes de explotación se reducen al consumo eléctrico de la instalación que pudieran ser importantes dependiendo de la potencia necesaria. Los costes de mantenimiento no se prevén elevados (mantenimiento del grupo de recirculación, cambio de los rociadores, cuadros de BT, mantenimiento del agitador) y los trabajos de mantenimiento son los habituales en una instalación electromecánica, pudiendo ser realizados por los propios operarios de ETAPs.

El siguiente paso en esta investigación será estudiar las condiciones y factores que ocasionaron los rendimientos de eliminación cercanos al 50 %, con el fin de mantener tal nivel de forma constante en el depósito A.

5.3 REDUCCIÓN DE THMS POR DESORCIÓN DIRECTA CON AIRE EN RÉGIMEN DE EXPLOTACIÓN

- **Antecedentes**

El control de THMs en las plantas de tratamiento sí es posible, pero la realidad es que no se está realizando en todas las que suministran a Murcia o no es suficientemente efectivo, bien porque ya se han formado o bien porque se ha escapado suficiente materia orgánica con “potencial de formación de THMs”. Además, estos tratamientos no garantizan que, a lo largo de la red, las rechloraciones y los depósitos se puedan generar más THMs.

La empresa Aguas de Murcia adecuó su tratamiento en la ETAP de La Contraparada para minimizar la formación de THMs (incluyendo en su proceso de tratamiento el ozono y el carbón activo granular). No obstante, el municipio consumía cerca del 75% aproximadamente del agua potabilizada por un gestor en alta: Mancomunidad de los Canales del Taibilla.

Con un tratamiento de eliminación de THMs en la red de distribución, se consigue la independencia de otros organismos externos que suministran el agua ya potabilizada.

Por este motivo se llevó a cabo en Aguas de Murcia un proyecto de eliminación de THMs mediante contactores de membrana (**Figura 62**). Este proceso aprovecha la volatilidad de los THM. Se obtuvieron excelentes resultados con la desorción (eliminaciones de hasta el 70% de los THM), si bien estos elementos presentan como principal inconveniente su alto coste.



Figura 62: Planta piloto de contactores de membrana para la eliminación de THMs instalada en Murcia

Siguiendo la idea de aprovechar la propiedad de la volatilidad de los THMs, tuvimos cierto interés en estudiar un método con desorción directa de aire. Así pues, se evolucionó el sistema hacía un sistema de desorción directa, aprovechando los depósitos de almacenamiento y regulación de agua. Con este objeto, se llevó a cabo un ensayo en el laboratorio de la ETAP La Contraparada, en el que se quería comprobar la reducción de THMs en una muestra de agua, por difusión directa de aire. Para ello se tomó una muestra de agua del abastecimiento de Murcia, en concreto la red Cañada de San Pedro y se introdujo aire a través de una bomba difusora (**Figura 63**). Se tomaron muestras para analizar los THMs a tiempo cero y a intervalos de tiempo regulares.



Figura 63: Aireación de la muestra y bomba difusora. Pruebas en laboratorio (ETAP Contraparada de Murcia)

El ensayo arrojó unos resultados prometedores (eliminación de más del 50% de THMs en 30 minutos y de más del 75 % en una hora) dando pie a proyectos de implantación a escala piloto e industrial.

A la vista de los buenos resultados obtenidos en el laboratorio, se establece como medio de eliminación y/o reducción de THMs formados, la desorción directa mediante la implantación de difusores en el interior de los depósitos de agua potable.

En una primera fase de pruebas, se instaló en el depósito de Torreguil, una bomba de aireación, similar a las que se emplean en depuración de aguas residuales, y se inyectó aire en el depósito (**Figura 64**).

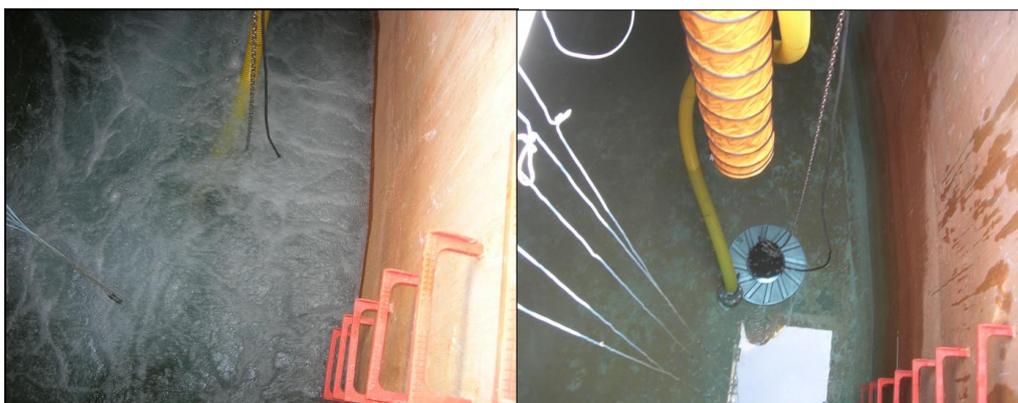


Figura 64: Sistema de aireación en el depósito de Torreguil (Murcia)

Los resultados que se obtuvieron no fueron muy satisfactorios, ya que no se consiguieron reducir los THMs a la salida del depósito (en los 5 ensayos que se realizaron no hay variación entre los THMs de entrada y salida), a pesar de colocar un sistema de extracción de aire para impedir que los THMs que se habían volatilizado volvieran al agua.

Se concluyó que la causa de los malos resultados obtenidos era el gran tamaño de la burbuja generada en la aireación. Por ello, desde Aguas de Murcia realizó el diseño y el montaje, en el depósito del Cabezo de la Plata, de un sistema de difusión de aire de microburbujas a través del volumen de agua almacenado, cuya configuración es la que se detalla a continuación.

- **Objetivos específicos**

Conocido el efecto indeseable que los THMs pueden tener en el sistema de distribución, y que existe la posibilidad de encontrarnos concentraciones de THMs superiores a los niveles máximos permitidos en los finales de la red de distribución, se ha instalado un sistema de eliminación en fase homogénea mediante difusión directa con aire en el depósito del Cabezo de la Plata.

En condiciones de explotación del referido sistema, los objetivos de este trabajo son:

- ✓ Cuantificar la capacidad de reducción de THMs.
- ✓ Para esta instalación y condiciones de trabajo, determinar la configuración óptima desde el punto de vista de reducción de THMs, teniendo en cuenta el coste económico del proceso de tratamiento.
- ✓ Establecer pautas de explotación del equipamiento de desorción para aumentar la reducción de THMs y minimizar el coste derivado de esta reducción.

5.3.1 Resultados y discusión

Según se ha detallado en la metodología, se ha experimentado con cuatro condiciones de operación diferentes, variando el caudal de aire de las tres conducciones principales.

A continuación, evaluaremos los resultados obtenidos, comentando los aspectos más relevantes.

Las **Tablas 33-37** muestran los caudales de aire empleados en cada una de las condiciones de operación, los valores de THMs a la entrada y salida del depósito de Cabezo de la Plata, así como los porcentajes de reducción de THMs conseguidos por el tratamiento de aireación.

La **Tabla 37** corresponde a los “ensayos en blanco”. Durante estos ensayos se detiene la aireación en el depósito.

Tabla 33: Valores de THMs a la entrada y a la salida del depósito de Cabezo de Plata de la Fase I, caudales de aire empleados y % de reducción de THMs

Fase 1	Fecha	THMs entrada ($\mu\text{g/L}$)	THMs salida ($\mu\text{g/L}$)	% Reducción
	19/09/2012	125	52	58
	24/09/2012	78	64	18
Rotámetro 1: 15 m³/h (cámara de salida)	25/09/2012	64	66	-3
Rotámetro 2: 10 m³/h (cámara de entrada)	26/09/2012	86	65	24
Rotámetro 3: 10 m³/h (cámara de entrada)	27/09/2012	75	65	13
	28/09/2012	72	64	11
	01/10/2012	58	58	0
	02/10/2012	112	85	24

Tabla 34: Valores de THMs a la entrada y a la salida del depósito del Cabezo de la Plata de la Fase 2; caudales de aire empleados y % de reducción de THMs.

Fase 2	Fecha	THM sntrada ($\mu\text{g/L}$)	THMs salida ($\mu\text{g/L}$)	% Reducción
	03/10/2012	74	74	0
	04/10/2012	95	84	12
	05/10/2012	121	91	25
	08/10/2012	91	94	-3
	09/10/2012	82	99	-21
	10/10/2012	104	91	13
	11/10/2012	84	91	-8
	07/12/2012	69	71	-3
Rotámetro 1: 20 m³/h (cámara de salida)	11/12/2012	66	62	6
Rotámetro 2: 0 m³/h (cámara de entrada)	12/12/2012	53	56	-6
	13/12/2012	57	56	2
Rotámetro 3: 0 m³/h (cámara de entrada)	17/12/2012	44	56	-27
	18/12/2012	49	48	2
	19/12/2012	57	63	-11
	20/12/2012	41	54	-32
	02/01/2013	31	30	3
	03/01/2013	28	38	-36
	04/01/2013	33	33	0
	08/01/2013	28	30	-7

Tabla 35: Valores de THMs a la entrada y a la salida del depósito del Cabezo de la Plata de la Fase 3; caudales de aire empleados y % de reducción de THMs.

Fase 3	Fecha	THM entrada ($\mu\text{g/L}$)	THMs salida ($\mu\text{g/L}$)	% Reducción
	15/10/2012	75	75	0
	16/10/2012	87	71	18
	17/10/2012	81	69	15
	18/10/2012	79	70	11
	19/10/2012	108	83	23
Rotámetro 1: 0 m³/h (cámara de salida)	22/10/2012	76	72	5
Rotámetro 2: 10 m³/h (cámara de entrada)	23/10/2012	68	81	-19
Rotámetro 3: 10 m³/h (cámara de entrada)	24/10/2012	70	85	-21
	25/10/2012	87	78	10
	26/10/2012	79	80	-1
	29/10/2012	92	72	22
	30/10/2012	70	78	-11

Tabla 36: Valores de THMs a la entrada y a la salida del depósito del Cabezo de la Plata de la Fase 4; caudales de aire empleados y % de reducción de THMs.

Fase 4	Fecha	THM entrada ($\mu\text{g/L}$)	THMs salida ($\mu\text{g/L}$)	% Reducción
	31/10/2012	70	68	3
	02/11/2012	85	62	27
	05/11/2012	67	64	4
	06/11/2012	54	57	-6
	07/11/2012	78	50	36
	08/11/2012	79	51	35
Rotámetro 1: 15 m³/h (cámara de salida)	09/11/2012	62	51	18
Rotámetro 2: 15 m³/h (cámara de entrada)	12/11/2012	85	51	40
Rotámetro 3: 15 m³/h (cámara de entrada)	13/11/2012	67	49	27
	14/11/2012	58	49	16
	15/11/2012	85	55	35
	19/11/2012	60	46	23
	20/11/2012	67	47	30
	21/11/2012	48	32	33

Tabla 37: Valores de THMs a la entrada y a la salida del depósito del cabezo de la Plata de los ensayos en blanco; caudales de aire empleados y % de reducción de THMs.

Ensayos “blanco”	Fecha	THM entrada ($\mu\text{g/L}$)	THMs salida ($\mu\text{g/L}$)	% Reducción
Sin aireación	09/01/2013	39	50	-28
	10/01/2013	44	48	-9
	11/01/2013	40	48	-20
	14/01/2013	38	49	-29
	15/01/2013	33	46	-39
	16/01/2013	40	51	-28
	17/01/2013	34	50	-47
	18/01/2013	42	51	-21
	21/01/2013	35	42	-20

Al aumentar el caudal de aire se incrementa el porcentaje de eliminación de THMs, al igual que ocurre con la concentración, cuanto mayor es la concentración de THMs a la entrada del depósito más cantidad es capaz de eliminar el sistema, mientras que, por debajo de un umbral determinado, el sistema es incapaz de reducirlos.

Los días en los que no se consigue reducir la cantidad de THMs presentes en el agua es debido a que la aireación es insuficiente (no se aplica aire en las dos cámaras), no ha funcionado (ensayos “blanco”), o bien, los THMs a la entrada del depósito no son elevados. En las muestras de la Fase 1 se observa que cuando los THMs a la entrada del depósito son inferiores a $70 \mu\text{g/L}$ hay dificultades para reducirlos. Se podrían reducir si se aumentara al máximo el caudal de aire, con el inconveniente asociado del coste económico.

Esto es lo que ocurre en la Fase 4 (caudal máximo de aire en las tres líneas), en este caso se llegan a reducir los THMs a la salida cuando éstos presentan valores a la entrada en torno a 50 $\mu\text{g/L}$.

Cuando únicamente se dosifica aire en la cámara de salida (Fase 2), solo se reducen los THMs a la salida del depósito cuando tienen un valor a la entrada de 95 $\mu\text{g/L}$ o superior; mientras que si solo se airea en la cámara de entrada (Fase 3) se reducen a partir de 80 $\mu\text{g/L}$. Por tanto, es más efectivo aplicar aire en la cámara de entrada que en la de salida.

Cuando los THMs son superiores a 100 $\mu\text{g/L}$ el rendimiento de eliminación es de hasta un **58%** (Fase 1), mientras que si se aplica aire en una de las dos cámaras el rendimiento cae a la mitad.

En la Fase 4, donde se emplean los mayores caudales de aire, el rendimiento de eliminación llega hasta el 40% y se consiguen reducir en torno a un 20% los THMs cuando éstos presentan un valor a la entrada de 60 $\mu\text{g/L}$.

En los ensayos "blanco", los THMs a la salida del depósito aumentan, de media, un 27% con respecto a la entrada.

En la **Figura 65** se han representado los valores de THMs a la entrada y salida del depósito del Cabezo de la Plata durante el periodo de verificación del equipo de desorción.

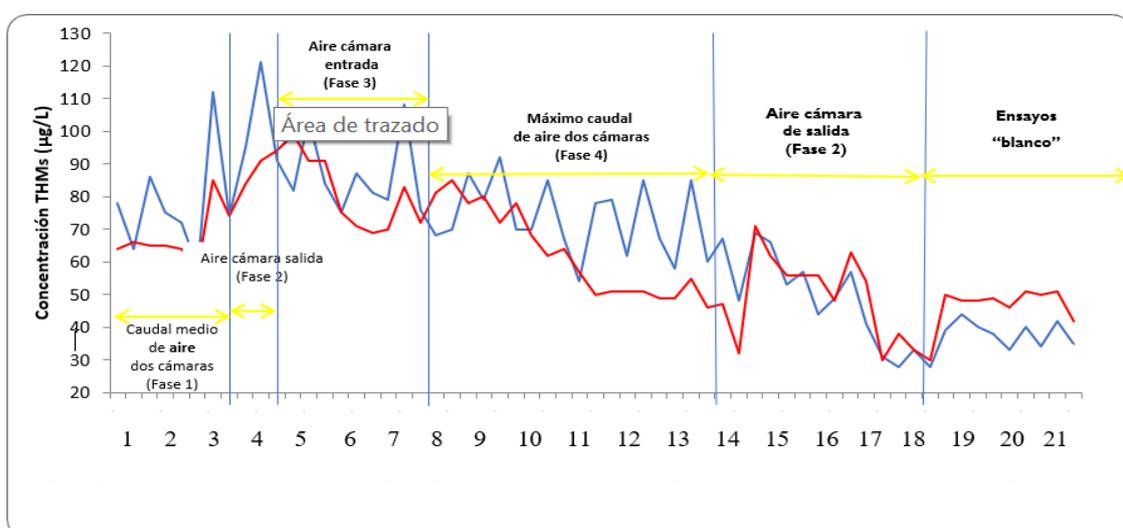


Figura 65: Valores de THMs a la entrada y a la salida del depósito de Cabezo de la Plata

En el caso de la Fase 2, en la que solo se aplica aire en la cámara de salida, el rendimiento de eliminación de THMs es negativo prácticamente todos los días. Sin embargo, si los THMs son superiores a 100 µg/L o presentan valores cercanos, sí se consiguen eliminar, consiguiendo en este caso un rendimiento de eliminación en torno al 19%.

En resumen, en todos los casos en los que ha estado funcionando la aireación y los THMs a la entrada del depósito han sido superiores a 100 µg/L, se ha conseguido reducirlos por debajo del límite legal.

Si no está funcionando la aireación en las dos cámaras, el umbral a partir del cual los THMs ya no se reducen a la salida es mayor.

En la **Figura 66** se puede observar la relación entre la temperatura y la concentración de THMs en el agua a la salida del depósito del Cabezo de la Plata. En el punto situado antes de la entrada al depósito (Bombeo Casablanca) y en punto de red posterior (punto de red cañada de San Pedro) la relación es similar.

Aunque influyen otras variables en la concentración de THMs, se puede observar que al aumentar la temperatura la concentración es mayor.

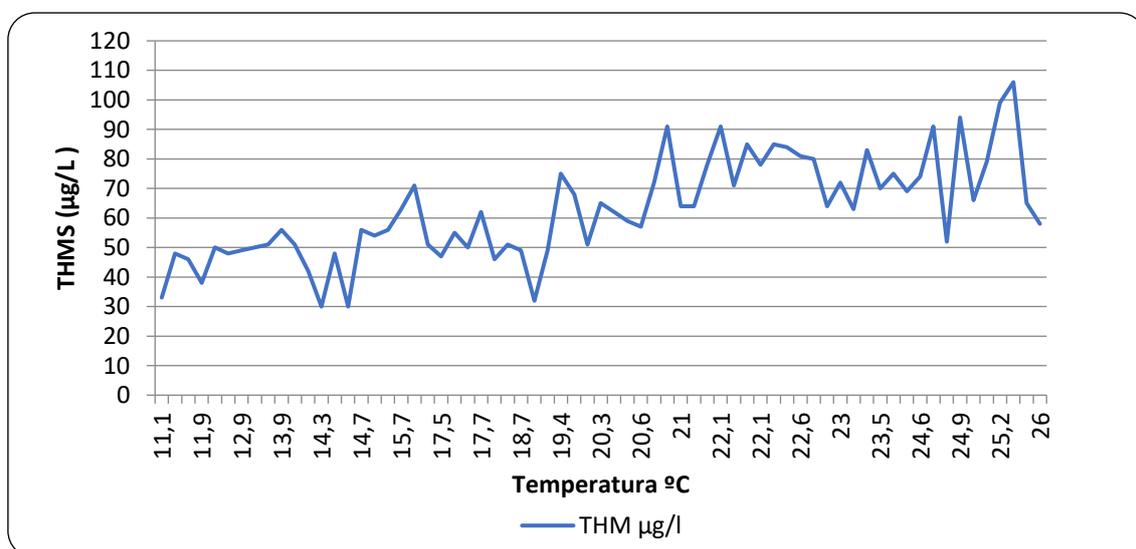


Figura 66: Relación entre la temperatura y los THMs a la salida del depósito del Cabezo de la Plata.

Al representar gráficamente los THMs y la temperatura del agua en función del cloro libre residual, se observa que los THMs aumentan con la concentración de cloro libre residual, al igual que ocurre con la temperatura (**Figura 67**).

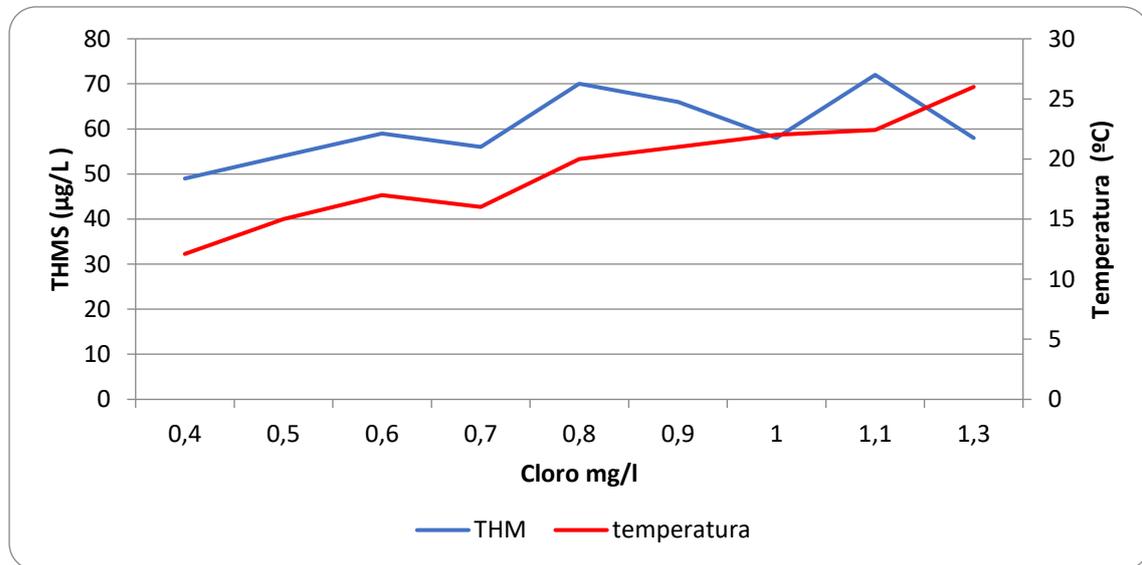


Figura 67: Relación entre el cloro libre residual y los THMs a la salida del depósito del Cabezo de la Plata.

En las **Figuras 68-71** se ha representado el porcentaje de reducción de THMs en función de los THMs a la entrada del depósito, encontrando que, de forma general, al aumentar la concentración de THMs a la entrada el rendimiento es mayor, pero hay que tener en cuenta la cantidad y el punto de dosificación del aire.

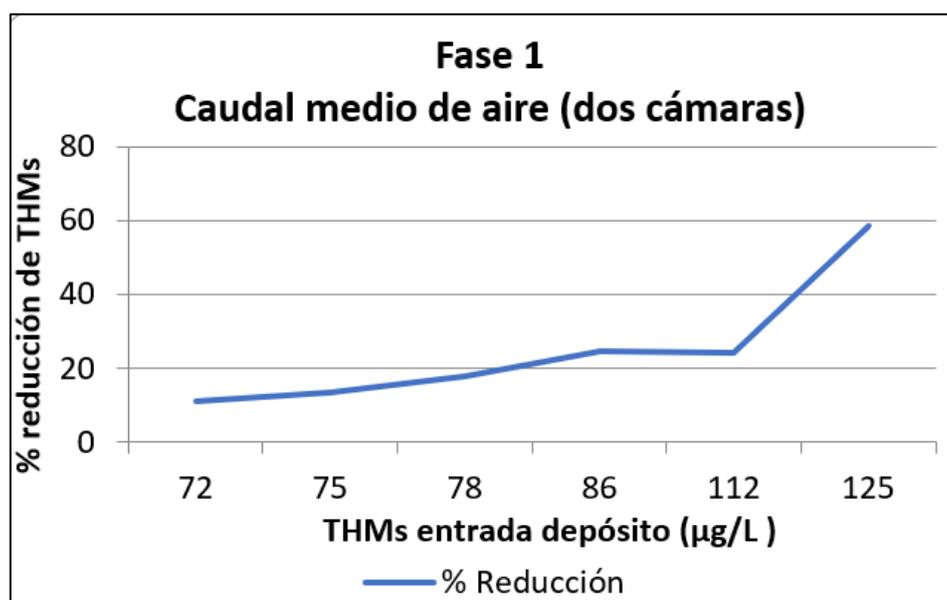
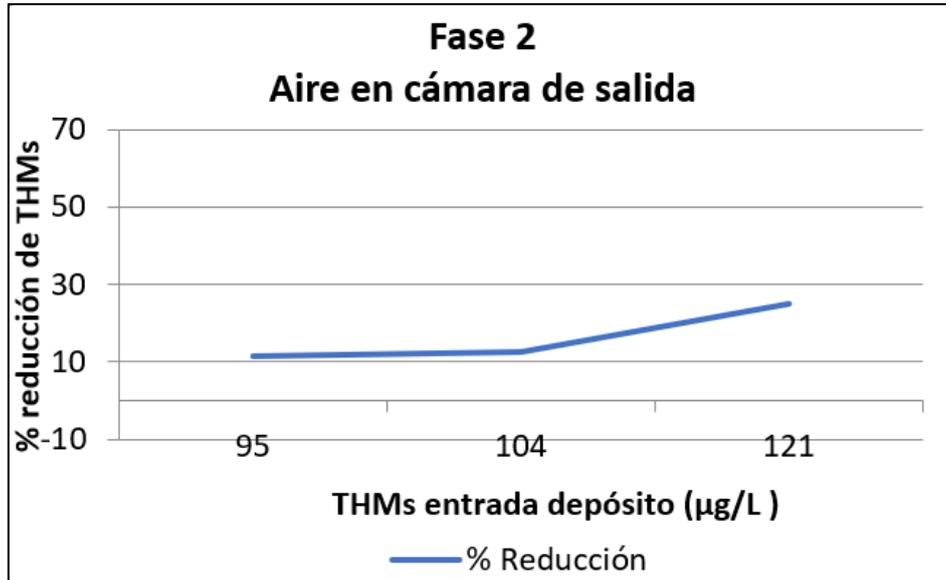
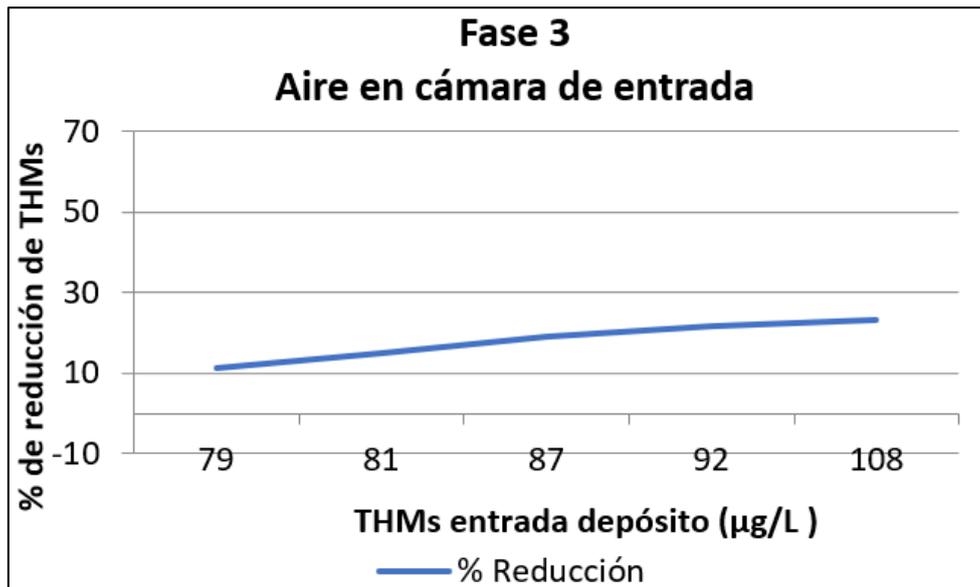


Figura 68: % de reducción de THMs a la entrada del depósito en la Fase 1**Figura 69:** % de reducción de THMs a la entrada del depósito en la Fase 2**Figura 70:** % de reducción de THMs a la entrada del depósito en la Fase 3

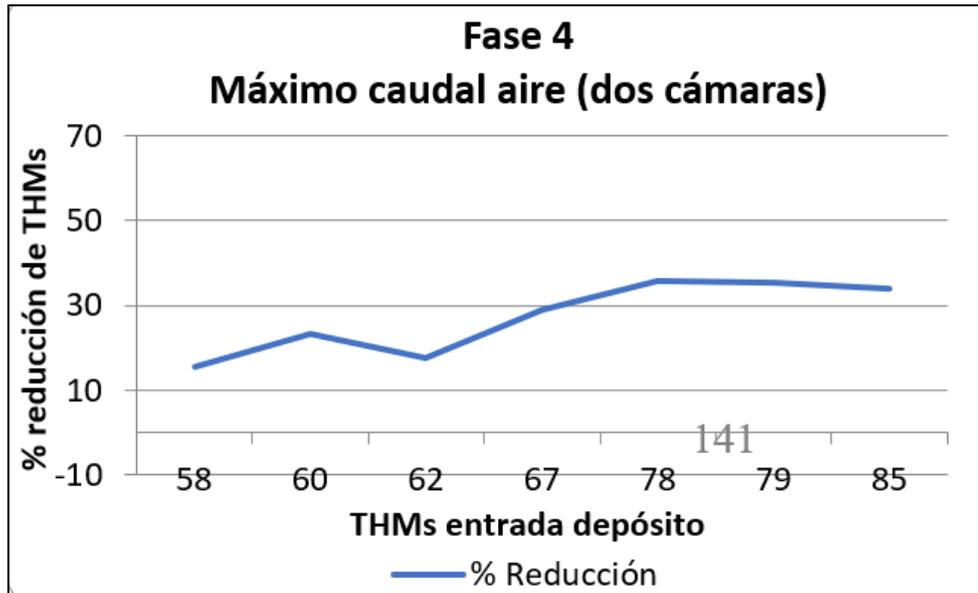


Figura 71: % de reducción de THMs a la entrada del depósito en la Fase 4

Considerando estos resultados, se va a tener en cuenta los siguientes parámetros operaciones (**Tabla 38**)

Tabla 38: Condiciones de funcionamiento y resultados de las fases realizadas en el depósito del Cabezo de la Plata.

Fecha	Fase	Volumen de agua tratado m ³	Nº horas funcionamiento	Consumo energético Kwh	Volumen de aire suministrado m ³	Coste energético de tratamiento c€/m ³	Ratio aire/agua	t residencia h	THMs entrada µg/L	THMs salida µg/L	% reducción THMs
24/09/2012	1	944	40	64	1211	1,02	1,28	12	78	64	18
26/09/2012		335	18	27	525	1,21	1,57	16	81	65	19
27/09/2012		329	14	23	447	1,05	1,36	18	72	64	11
02/10/2012		245	16	28	512	1,71	2,09	23	112	85	24
16/10/2012	3	320	27	39	669	1,83	2,09	25	84	70	17
17/10/2012		470	42	60	848	1,91	1,81	24	94	77	17
25/10/2012		207	20	29	404	2,1	1,95	27	87	78	10
29/10/2012		653	39	55	709	1,26	1,09	18	92	72	22
02/11/2012	4	1428	40	72	1612	0,76	1,13	8	85	62	27
07/11/2012		611	21	38	844	0,93	1,38	10	78	50	36
08/11/2012		362	40	71	1585	2,94	4,38	32	71	51	27
14/11/2012		118	10	19	405	2,41	3,43	48	72	52	26
19/11/2012		637	42	77	1671	1,81	2,63	19	60	46	23
20/11/2012		267	18	34	739	1,91	2,77	21	58	40	32

Para poder establecer las condiciones de funcionamiento óptimas, en esta tabla solo se han tenido en cuenta las muestras en las que el rendimiento de eliminación ha sido significativo (superior al 10%), por esta razón no se recogen los datos de la Fase 2.

Aunque hay que tener en cuenta el resto de los parámetros de control, de forma general, al aumentar la ratio aire/agua aumenta la desorción de THMs, al igual que ocurre con el tiempo de residencia en el depósito.

- **Especiación de THMs**

En cuanto al orden de desorción de las especies de THMs, ha sido:

- cloroformo > bromodichlorometano > dibromoclorometano > bromoformo

ya que el cloroformo es el más volátil, mientras que el bromoformo el más pesado, tal y como indican sus constantes de Henry.

La cantidad que es capaz de eliminar el sistema de desorción va estar influenciada por la concentración inicial de las especies a la entrada del depósito y por la volatilidad de las mismas, entre otros factores.

La especie más abundante es el dibromoclorometano con una concentración media a la entrada del depósito de 25,58 $\mu\text{g/L}$, seguida por el bromoformo con 20,41 $\mu\text{g/L}$, el bromodichlorometano con 14,40 $\mu\text{g/L}$ y el cloroformo con 7,51 $\mu\text{g/L}$ (**Figura 72**).

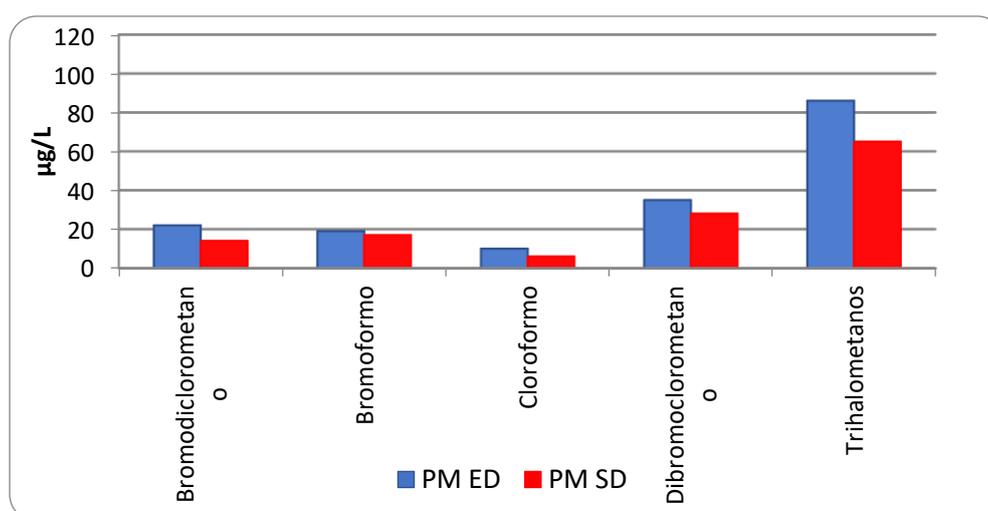


Figura 72: Especies de THMs y THMs totales, antes y después del sistema de desorción.

En los casos en los que la concentración de cloroformo es inferior a 1 µg/L no se cumple el orden de desorción anterior.

- **Evolución de los THMs en la red**

Desde el depósito del Cabezo de la Plata hasta el punto de red Cañada de San Pedro, los THMs vuelven a aumentar, de 3 a 28 µg/L más (**Tabla 39** y **Tabla 40**). Si los THMs a la salida del depósito tienen un valor cercano a 100 µg/L se pueden producir incumplimientos en el punto de red posterior.

Esto es lo que ocurre en la Fase 2, en la que solo se airea en la cámara de salida, registrándose valores por encima de 100 µg/L en el punto de red Cañada de San Pedro.

Este hecho pone de manifiesto la necesidad del sistema de aireación en el depósito del Cabezo de la Plata, ya que la correcta dosificación y distribución de aire en el depósito impide que se registren incumplimientos en puntos posteriores de la red de abastecimiento.

Tabla 39: THMs en PM ED (Entrada al Depósito), PM SD (Salida de depósito) y PM RED (Punto de red Cañada de San Pedro) durante las fases 1-4; incremento de la concentración de THMs de la salida del depósito al punto de red siguiente.

FECHA	FASE	THMs PM ED (µg/L)	THMs PM SD (µg/L)	THMs PM RED (µg/L)	Δ THMs PM SD-PM RED (µg/L)
24/09/2012	1 (aire en las dos cámaras)	78	64	71	7
25/09/2012		64	66	74	8
26/09/2012		86	65	72	7
27/09/2012		75	65	69	4
28/09/2012		72	64	68	4
01/10/2012		58	58	67	9
03/10/2012	2 (solo aire en la cámara de salida)	74	74	77	3
08/10/2012		91	94	107	13

FECHA	FASE	THMs PM ED ($\mu\text{g/L}$)	THMs PM SD ($\mu\text{g/L}$)	THMs PM RED ($\mu\text{g/L}$)	Δ THMs PM SD-PM RED ($\mu\text{g/L}$)
09/10/2012		82	99	115	16
10/10/2012		104	91	106	15
11/10/2012		84	91	107	16
11/12/2012		66	62	70	8
13/12/2012		53	56	63	7
17/12/2012		57	56	62	6
18/12/2012		49	48	59	11
19/12/2012		57	63	70	7
20/12/2012		41	54	63	9
02/01/2013		31	30	36	6
03/01/2013		28	38	51	13
04/01/2013		33	33	36	3
08/01/2013		28	30	52	22
15/10/2012		3 (solo aire en la cámara de entrada)	75	75	81
16/10/2012	87		71	82	11
17/10/2012	81		69	77	8
18/10/2012	79		70	74	4
22/10/2012	76		72	86	14
23/10/2012	68		81	85	4
25/10/2012	87		78	90	12
26/10/2012	79		80	90	10

FECHA	FASE	THMs PM ED ($\mu\text{g/L}$)	THMs PM SD ($\mu\text{g/L}$)	THMs PM RED ($\mu\text{g/L}$)	Δ THMs PM SD-PM RED ($\mu\text{g/L}$)
29/10/2012		92	72	85	13
30/10/2012		70	78	90	12
31/10/2012	4 (aire en las dos cámaras)	70	68	92	24
02/11/2012		85	62	83	21
05/11/2012		67	64	76	12
06/11/2012		54	57	78	21
07/11/2012		78	50	78	28
08/11/2012		79	51	76	25
09/11/2012		62	51	74	23
12/11/2012		85	51	57	6
13/11/2012		67	49	62	13
14/11/2012		58	49	59	10
15/11/2012		85	55	63	8
19/11/2012		60	46	52	6
21/11/2012		48	32	39	7

Tabla 40: THMs en PM SD (Salida de depósito) y PM RED (Punto de Red Cañada de San Pedro) durante los ensayos “blanco”; incremento de la concentración de THMs de la salida del depósito al punto de red siguiente.

FECHA	FASE	THMs PM ED (µg/L)	THMs PM SD (µg/L)	THMs PM RED (µg/L)	Δ THMs PM SD-PM RED (µg/L)
09/01/2013	Blanco (sin aire)	39	50	53	3
10/01/2013		44	48	49	1
11/01/2013		40	48	48	0
14/01/2013		38	49	50	1
15/01/2013		33	46	46	0
16/01/2013		40	51	48	-3
17/01/2013		34	50	48	-2
18/01/2013		42	51	53	2
21/01/2013		35	42	42	0

En el depósito de Cañada de San Pedro se vuelve a clorar el agua, por lo que es normal que los THMs hayan aumentado en el PR RED. Sin embargo, se debería haber observado un incremento mayor en la concentración de THMs durante el periodo de ensayos en blanco.

Al airear el agua en el depósito del Cabezo de la Plata, no solo se eliminan THMs, sino que también se pueden desorber intermedios de reacción de la formación de THMs, esto conlleva a que se formen menos THMs en puntos posteriores a donde se aplica la aireación.

En futuros ensayos se harán los ensayos “blanco” cuando los THMs sean más elevados, para constatar si el incremento de THMs de la salida del depósito al punto de red siguiente es mayor que cuando no se airea en el depósito.

Desafortunadamente, no se habían encontrado estudios similares en la bibliografía consultada. El hecho de implementar un sistema de desorción de THMs por difusión de aire en el propio depósito del sistema de distribución es algo novedoso. Es cierto que existen investigaciones que utilizan plantas piloto. Este es el caso de Mirzaei & Gorczyca (2020), que usaron muestras reales procedentes de ETAPs para experimentar con un sistema de aireación, ofreciendo resultados de eliminación de THMs similares a los de la presente investigación (60 – 70 %). Sin embargo, el proceso tuvo lugar de forma experimental en laboratorio mediante una planta piloto, transportando las muestras de agua potable rechloradas desde un depósito situado al final de la red de distribución.

El hecho de que los resultados de la presente tesis (obtenidos desde el propio depósito del sistema de distribución de agua potable) coincidan con experimentos realizados en una planta piloto es altamente satisfactorio. En dicha investigación, emplearon dos intervalos de temperatura durante el proceso de aireación y observaron mayores rendimientos de eliminación a mayor temperatura (60 – 70 % con 20°C y 30 – 50 % con 4°C). Por ello, la optimización de dicho parámetro en el depósito podría considerarse en futuras investigaciones. Por otro lado, a diferencia de los resultados obtenidos en la presente investigación, la ratio aire/agua no fue un factor decisivo en el estudio de Mirzaei & Gorczyca (2020). En nuestro caso, se puede apreciar como el rendimiento de eliminación de THMs aumenta con la subida de la ratio aire/agua. Puede que el contraste de volumen entre un sistema experimental en laboratorio y un depósito real de una ETAP haga que la ratio aire/agua no juegue un papel determinante en la eliminación de THMs.

5.3.2 Conclusiones del sistema de desorción de THMs

Como conclusiones más relevantes, de las pruebas realizadas hasta el momento, se pueden extraer:

- El sistema de reducción de THMs por eliminación en fase homogénea mediante difusión directa con aire es capaz de reducir la concentración de THMs en el agua de salida del depósito.
- Cuando la concentración de THMs a la entrada del depósito es superior a 100 µg/L, se reducen por debajo del límite legal, independientemente del número de cámaras en las que se airee y del caudal de aire empleado.
- Al aplicar aire en las dos cámaras del depósito, el valor a partir del cual empiezan a reducirse los THMs es menor:
- En el caso de que solo se aplique aire en una de las cámaras del depósito, se ha demostrado que el tratamiento es más eficaz cuando se airea en la cámara de entrada.
- El coste de explotación se reduce al airear solo en una cámara, sin embargo, la capacidad del sistema para reducir los THMs también va en detrimento.
- El sistema de aireación evita que se registren incumplimientos en puntos posteriores al depósito del cabezo de la Plata.
- Según los resultados obtenidos, los factores que más influyen en la eliminación de THMs, de mayor a menor importancia, son los siguientes: concentración de THMs a la entrada del depósito, distribución del aire, caudal de aire, ratio aire/agua y tiempo de residencia.
- El orden de desorción de las especies de THMs es cloroformo > bromodiclorometano > dibromoclorometano > bromoformo.
- La capacidad de reducción va a estar influenciada por la concentración inicial de las especies a la entrada del depósito y por la volatilidad de las mismas, entre otros factores.

- La configuración óptima, en cuanto a caudal de aire dosificado y distribución del mismo, es un compromiso entre la concentración de THMs a la salida del depósito y el coste energético asociado a la aireación. Cuando los THMs son superiores a 100 µg/L se reducen en todos los casos por debajo el límite legal, sin embargo, si se airea en las dos cámaras del depósito la reducción es mayor.
- Es conveniente aumentar la ventilación del depósito (por ejemplo, a través de extractores de aire), con el fin de favorecer la eliminación de las moléculas de THMs desprendidas del agua por el efecto del sistema de desorción e impedir así su retorno al agua con la consiguiente nueva formación de THMs.

5.4 ELIMINACIÓN DE BROMUROS MEDIANTE ELECTROADSORCIÓN SELECTIVA EN CARBÓN ACTIVADO GRANULAR

El objetivo fundamental de este apartado ha sido el estudio de la electroadsorción de bromuros en carbones activados con el fin de reducir la concentración de este anión en aguas potables. Dado que los carbones activados no tienen una gran selectividad hacia la adsorción de aniones, la electroadsorción puede ser un proceso que mejore la capacidad de adsorción de los bromuros mediante la aplicación de un campo eléctrico, de modo que se ha estudiado el efecto de los parámetros experimentales más importantes sobre la electroadsorción de bromuro en carbones activados.

5.4.1 Resultados y discusión

Se ha puesto a punto una célula electroquímica filtro prensa para la electroadsorción de bromuros (**Figura 73**). La célula electroquímica se ha preparado con el fin de que el agua esté en contacto con un lecho de carbón más amplio. Durante el experimento el agua se hace circular mediante una bomba centrífuga entre los electrodos de trabajo y pasando por el carbón activado que se encuentra como lecho. En la Figura 74 se muestra todo el equipo experimental que se utilizó en esta investigación.

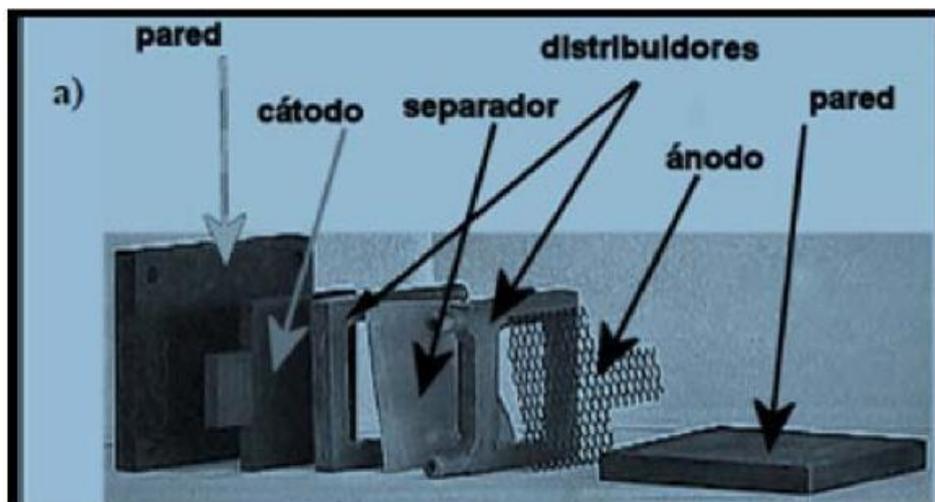


Figura 73: Esquema de una celda electroquímica filtro-prensa horizontal con electrodos de grafito y Ti/Pt

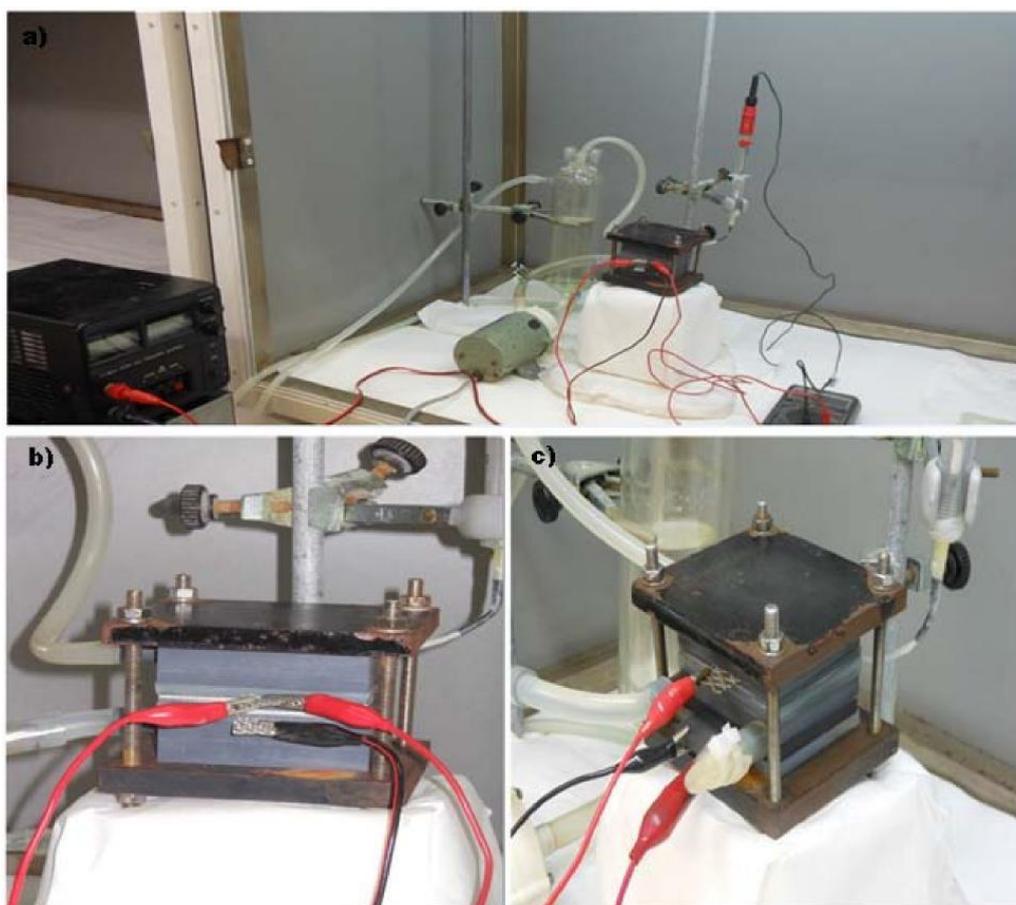


Figura 74: (a) Dispositivo completo utilizado para realizar los experimentos; (b) Montaje de la celda con dos electrodos de acero y (c) Montaje de la celda con un electrodo de grafito y un electrodo de Ti/Pt

- **Caracterización del carbón activado y del agua recibida.**

La **Tabla 41** muestra los valores de superficie BET obtenidos mediante la isoterma de adsorción de N₂ a -196°C. Además, se indican los valores de volumen de microporos obtenidos de esta isoterma que corresponden al volumen total de microporos (tamaño de poros menor de 2 nm) y al volumen de microporos más estrechos (tamaño de poros menor de 0.7 nm) obtenidos a partir de la isoterma de CO₂ a 0°C.

Tabla 41: Caracterización de la porosidad del carbón activado PQ-0602-04..

SBET (m ² /g)	VN ₂ (cm ³ /g)	VCO ₂ (cm ³ /g)
865	0.36	0.25

El análisis por cromatografía iónica nos dio una concentración de bromuros de 311 µg/L, que está de acuerdo con los datos facilitados por laboratorios acreditados y relacionados con el sector del agua.

- **Primeros ensayos.**

Con esta agua se han realizado diferentes experimentos, siempre en ausencia de potencial eléctrico, que nos llevó a la conclusión de que el carbón activado granular facilitado inicialmente estaba introduciendo bromuros en el agua.

En la Figura 75 se muestra la variación de la concentración de bromuros con el tiempo. En este experimento se ha utilizado una masa de carbón activado de 6 g y 300 mL de agua, que se hace circular en la célula electroquímica a circuito abierto. Se puede observar que se produce un aumento importante y rápido de bromuros en el agua pasando de aproximadamente 400 a casi 1800 µg/L, lo que corresponde a un aumento de 4,5 veces el valor inicial. Esto indica que el bromuro se está desorbiendo del carbón activado. Este resultado no se esperaba, por lo que se repitieron los experimentos para su confirmación y se contactó con la empresa que suministró el carbón activo para comunicar esta incidencia.

Tras contactar con la empresa, ésta nos indicó que el carbón activado había estado ya en contacto con agua durante más de una semana (y se desconocía la procedencia). Parece ser que durante ese tiempo el bromuro puede adsorberse en el carbón activado y al ponerlo en contacto con agua que tiene una concentración más pequeña de bromuros se establece de nuevo el equilibrio hasta la concentración mencionada de 1800 $\mu\text{g/L}$ en las condiciones del experimento

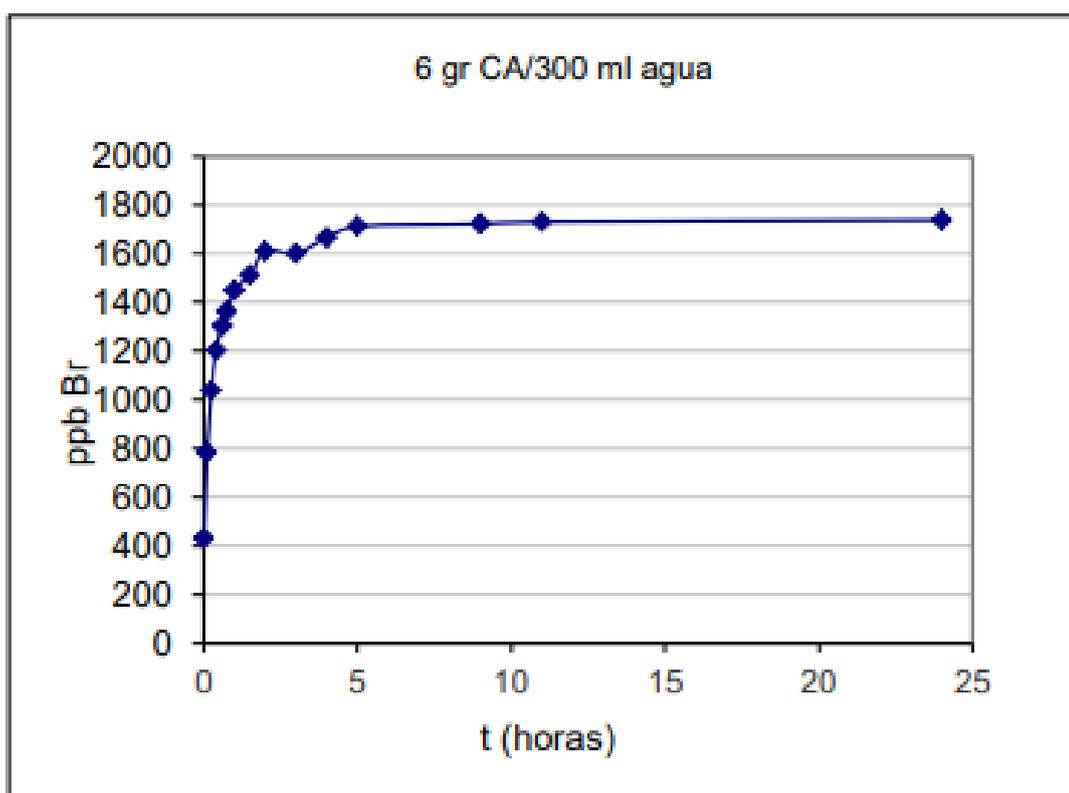


Figura 75: Concentración de bromuros con el tiempo determinada en el agua potable y en contacto con el carbón activado

Con el fin de comprobar que es el carbón activado el que está introduciendo el bromuro en el agua, se realizaron los siguientes experimentos:

En primer lugar, se puso en contacto otra masa de carbón activado (4g) con 400 mL de agua obtenida a partir de un tratamiento de ósmosis (agua destilada) a circuito abierto. La **Figura 77** compara los resultados obtenidos con el agua potable y el agua del laboratorio (agua destilada). En ambos casos se observa un aumento de la concentración de bromuros con el tiempo. Dicho aumento es en el caso del agua

potable de aproximadamente 3 veces la concentración inicial y en el caso del agua destilada superior a 4 veces, lo cual está de acuerdo con la menor concentración de bromuro inicial del agua.

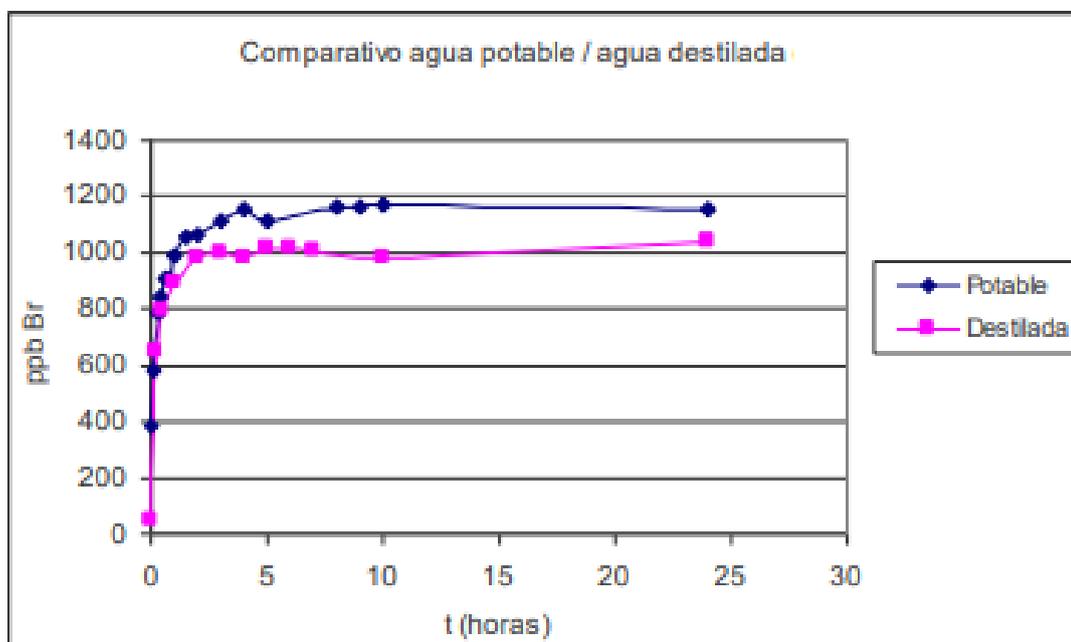


Figura 76: Comparación de la concentración de bromuro con el tiempo para el agua potable y un agua obtenida en el laboratorio por un proceso de ósmosis, ambas en contacto con el carbón activado.

Posteriormente, utilizamos un carbón activado que se disponía laboratorio (4 g) del Instituto Universitario de Materiales (Universidad de Alicante) y se puso en contacto con el agua potable (400 mL). La **Figura 78** muestra los resultados obtenidos en ausencia de potencial eléctrico, en el que se observa que la concentración de bromuros en el agua se mantiene constante con el tiempo.

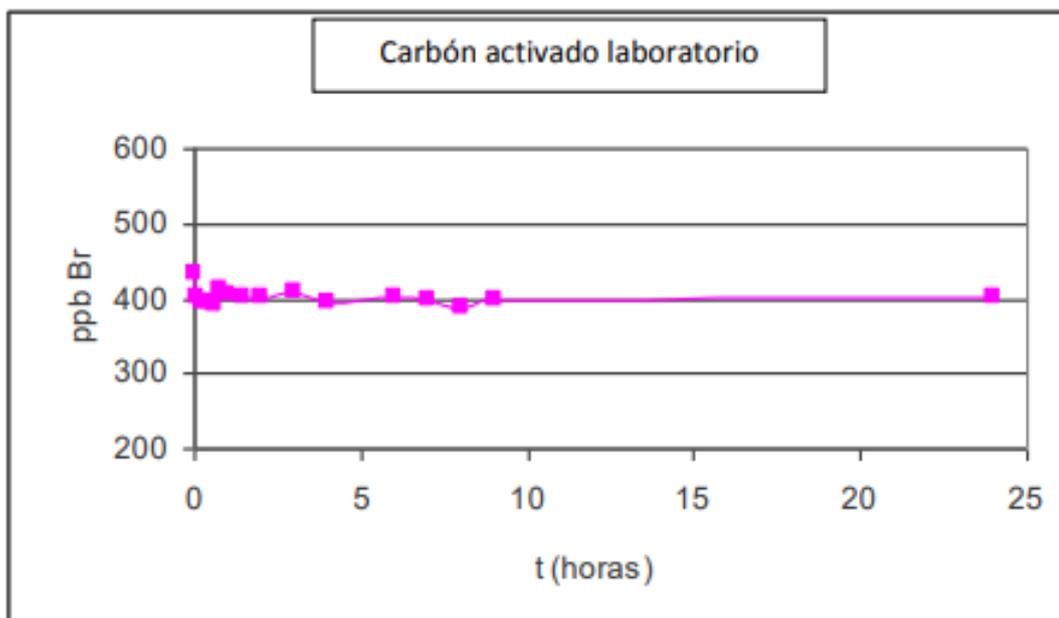


Figura 77: Concentración de bromuros con el tiempo en el agua suministrada por Labaqua y circulando en la célula electroquímica en contacto con un carbón activado granular del laboratorio del IUMA.

Tras estas evidencias, a través del laboratorio acreditado que realizaba los ensayos analíticos se consigue un carbón activado no usado con el que se trabajó en el estudio de la electroadsorción de bromuros. Todos los experimentos que se presentan a continuación se hicieron con este carbón activado nuevo.

- **Adsorción en ausencia de potencial.**

Con el fin de identificar inicialmente la cantidad adsorbida por el carbón activado en ausencia de potencial, y así comprobar si la presencia de potencial produce un aumento de la cantidad adsorbida, se puso en contacto el agua (400 mL) en la célula filtro-prensa con el carbón activado (4g) y se dejó que alcance el equilibrio durante 24 h. La **Figura 78** muestra la variación de la concentración con el tiempo, en esta figura además se ha representado la concentración inicial de bromuro y de bromo total.

Se observa que la concentración de bromuro y de bromo total disminuye como consecuencia de la adsorción en el carbón activado hasta alcanzar una concentración en el equilibrio de aproximadamente 250 $\mu\text{g/L}$.

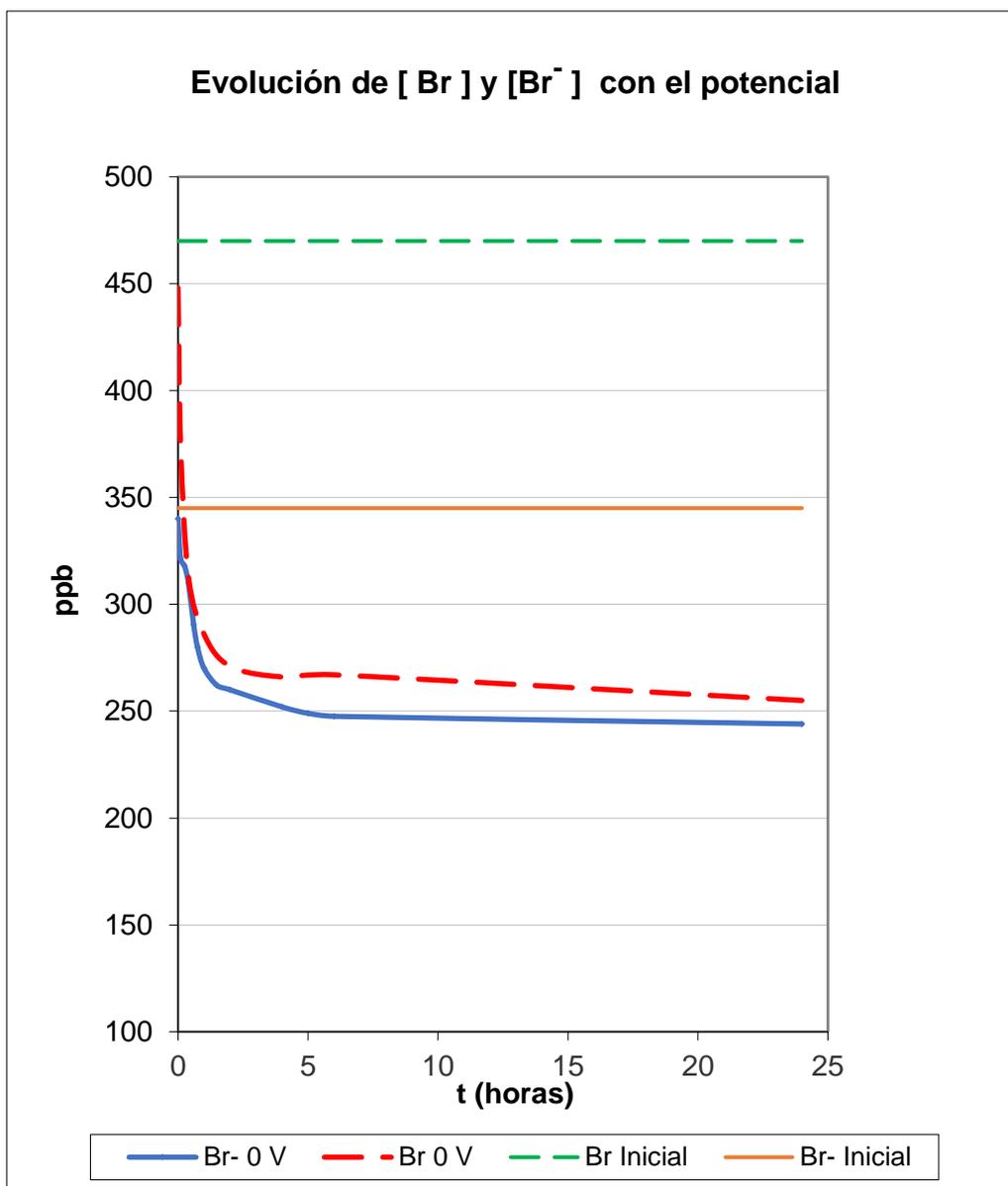


Figura 78: Variación de la concentración de bromuro y bromo total en ausencia de potencial. Filtro-prensa.

- **Electroadsorción**

En la **Figura 79** se muestran los valores de concentración con el tiempo al aplicar diferentes valores de diferencia de potencial (2V, 3V y 4V) en condiciones anódicas. Se puede observar que las concentraciones de bromuro y de bromo disminuyen con el tiempo y se alcanzan valores menores que los obtenidos en ausencia de la diferencia de potencial. Indicando que la presencia del campo eléctrico mejora el comportamiento de adsorción del carbón activado.

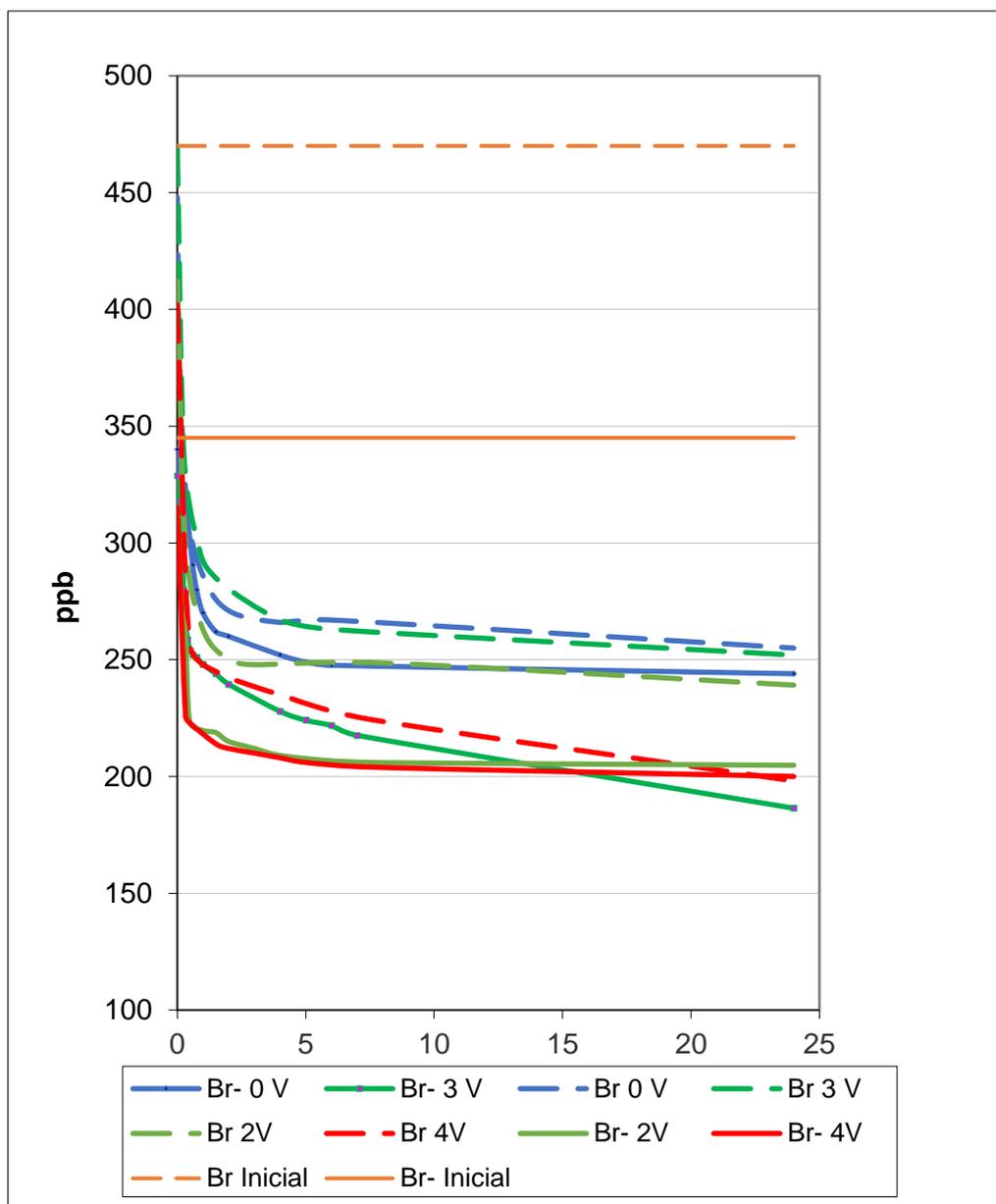
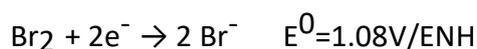


Figura 79: Variación de las concentraciones de bromuro y bromo a diferentes potenciales (2V, 3V y 4V). También se indican los valores iniciales del agua.

Podemos indicar, además que en el caso de 4V la concentración de bromo disminuye de forma importante y con una velocidad mucho mayor que en ausencia de potencial, consiguiéndose una reducción de la concentración de bromuro disminuye un 29% tras 0,5 h de contacto con el carbón activado. En ausencia de potencial, la reducción de la concentración tras 0,5 h es del 14%.

Debido a que el bromuro puede oxidarse a Br_2 (**Ecuación 3**), la disminución observada a potenciales elevados (3V ó 4V) puede deberse a la transformación electroquímica del bromuro a Br_2 . Hay que tener en cuenta que la adsorción de Br_2 en el carbón activado es un proceso muy favorable, a diferencia del anión. A estos potenciales de célula se alcanza el valor de potencial anódico para que se produzca.

Ecuación 3: oxidación de iones de bromuro a Br_2



Para comprobar este resultado, se realizó un experimento de tratamiento electroquímico puro (blanco 3V), en ausencia de carbón activado y el resultado se muestra en la **Figura 80**.

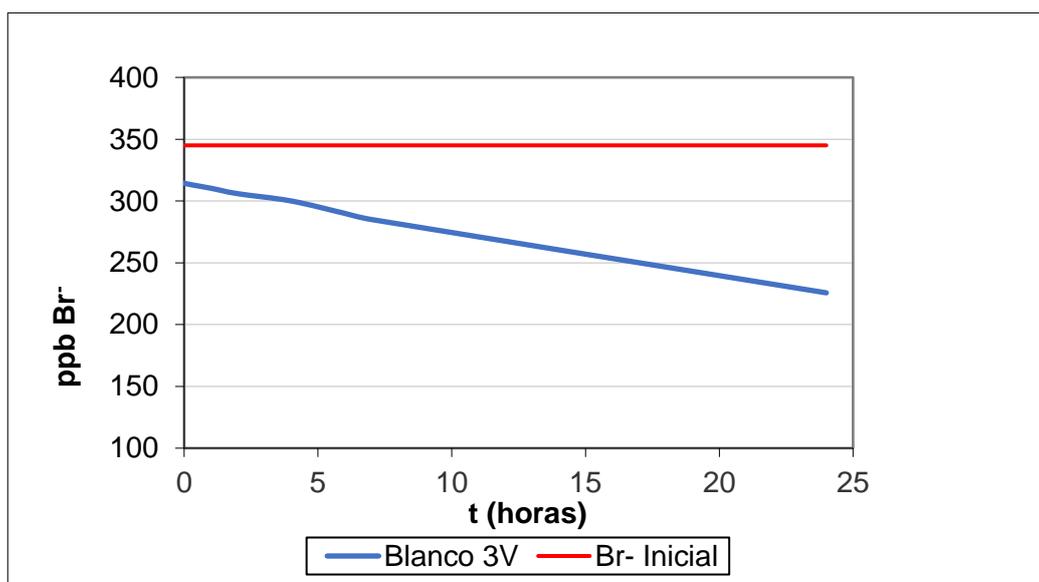


Figura 80: Variación de la concentración de bromuro en un experimento en ausencia de carbón activado.

Se puede ver cómo la concentración de bromuro disminuye de forma continua con el tiempo indicándonos que éste se está transformando sobre el electrodo.

Las **Tablas 42 y 43** muestran los valores de concentración finales de bromuro y bromo obtenidos con los experimentos realizados y el porcentaje de eliminación de bromuro

(con respecto a la concentración inicial). Además, se muestra la cantidad adsorbida por el carbón activado tanto de bromuro como de bromo total.

Podemos ver que la concentración de bromuro disminuye en ausencia de potencial en un 25% y conseguimos aumentar el porcentaje de eliminación en 35% y 43% con la presencia del potencial, es decir, 10% y 13% más que sólo en un proceso de adsorción. Sin embargo, el contenido en bromo se mantiene constante.

Tabla 42: Concentración de bromuro, % de eliminación y cantidad adsorbida en el equilibrio en el carbón activado en diferentes experimentos de electroadsorción a diferentes potenciales.

Potencia	[Br ⁻] final (µg/L)	% de eliminación	Caudal (µg/g)
0 V	244	29	9,5
2 V	205	41	14
3 V	186	46	15,9
4 V	202	41	14,4

Tabla 43: Concentración de bromo, % de eliminación y cantidad adsorbida en el equilibrio en el carbón activado en diferentes experimentos de electroadsorción a diferentes potenciales.

Potencia	Br ⁻] final (µg/L)	% de eliminación	Caudal (µg/g)
0 V	255	46	20
2 V	248	47	20,7
3 V	252	46	23,3
4 V	198	58	25,7

Considerando que la concentración inicial de Br⁻ era 345 µg/L, se puede observar que la capacidad de adsorción del carbón activo es de 9,5 µg/g, lo cual significa un rendimiento de eliminación del 29 % tras 0,5 horas de contacto. Además, con la aplicación de potencial eléctrico, se consigue aumentar el rendimiento de eliminación entre 46-41 %, suponiendo un incremento del 12 y 17 % con respecto al proceso de adsorción sin voltaje. Sin embargo, el valor del bromo total en adsorción y electroadsorción es similar al aplicar 3V.

Por otro lado, se puede observar cómo el potencial electrodo alcanza la oxidación de bromuro a Br₂ cuando se incrementa el voltaje (4V), alcanzando un rendimiento de eliminación de bromo total del 58 % (**Tabla 43**). Esto indica claramente que la adsorción de Br₂ es más favorable sobre el carbón activado, ya que aumenta la capacidad de adsorción.

- **Efecto de la polaridad del electrodo. Electroadsorción tras un proceso de adsorción.**

Con el fin de estudiar el efecto de la polaridad de los experimentos de electroadsorción, se llevó a cabo la comparación entre el rendimiento de una electroadsorción anódica (el carbón activado se encuentra en el compartimento del ánodo, en el que se somete a una polaridad positiva) y la electroadsorción catódica (el carbón activado se encuentra en el compartimento del cátodo, en el que se somete a una polaridad negativa).

La **Figura 81** muestra la evolución de la concentración de bromuro durante un experimento en continuo en el que tras un proceso de adsorción de 24 horas. En primer lugar, se llevó a cabo una adsorción sin voltaje (Fase 1) y, posteriormente, se aplicó voltaje de 3V durante 24 horas (Fase 2). Por último, se dejó el sistema a circuito abierto (ausencia de potencial) para ver la reversibilidad del bromuro con respecto a la fase previa de electroadsorción (Fase 3).

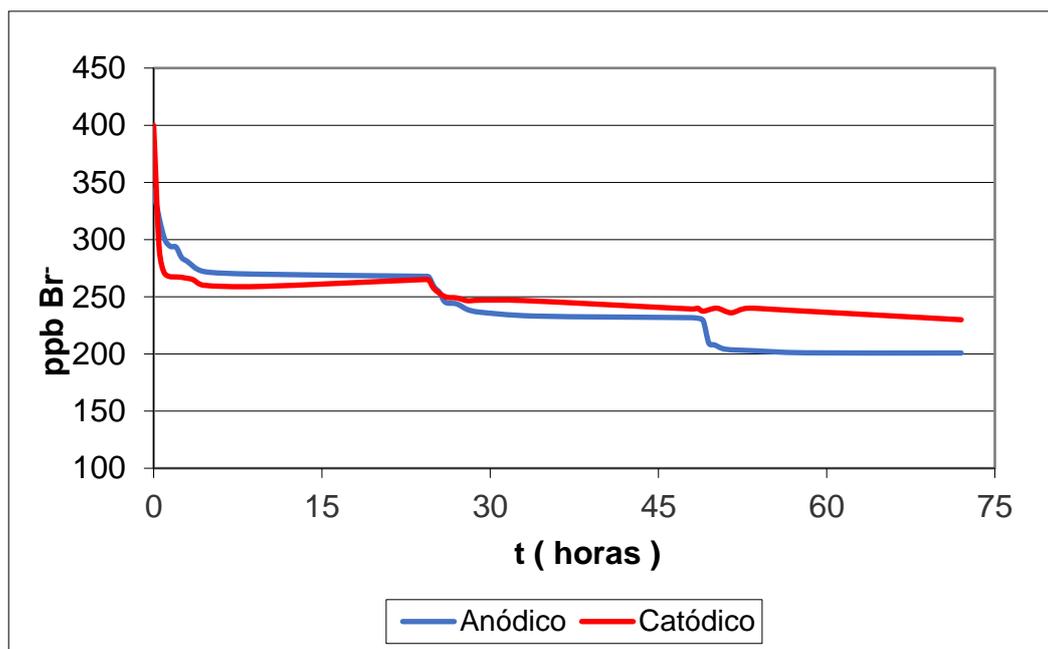


Figura 81: Concentración de bromuro en un experimento de adsorción durante 24h, este tiempo se aplica una diferencia de potencial de 3V durante 24h y a continuación se deja de nuevo a circuito abierto durante otras 24h.

Se puede observar que, tras la Fase 1, la cantidad de bromuro es similar en ambos casos. Sin embargo, tras la fase de electroadsorción, el tratamiento anódico genera una mayor disminución en la concentración de bromuro que en el caso de la electroadsorción catódica.

Además, se puede apreciar que tras el tratamiento anódico (24 horas de tratamiento con un voltaje de 3V) se produce nueva disminución de la concentración de bromuro. Esto parece indicar que el bromuro ha sido oxidado en condiciones anódicas a Br₂, siendo adsorbido más fácilmente por el carbón activado. Con el fin de comprobar este resultado se realizó el siguiente experimento en dos etapas.

- **Electroadsorción en dos etapas.**

Con la intención de seguir mejorando la eliminación de bromuros mediante esta técnica, se diseñó el siguiente experimento en dos etapas (electrólisis y adsorción), tal

y como se explicó en el apartado 4.4 de materiales y métodos (Figura 82). En este proceso el agua está circulando en continuo entre ambas células y se toma la concentración con el tiempo.

Los datos obtenidos se muestran en la **Tabla 44**. Podemos observar que la concentración de bromuro alcanza valores similares a los expuestos en la **Tabla 42**, la cual muestra el experimento en el que se trabajó con una electroadsorción pura con las mismas condiciones de voltaje. No obstante, se pueda apreciar cómo la concentración de bromo total disminuye por debajo de 200 $\mu\text{g/L}$ y su porcentaje de eliminación aumenta con respecto al obtenido en un proceso de electroadsorción (**Tabla 43**). Por tanto, se puede reducir ambas concentraciones (bromuros y bromo total) del agua usando dos etapas, en contraste con una única etapa de electroadsorción.

Tabla 43: Concentración de bromuro, bromo y porcentaje de eliminación y cantidad adsorbida por el carbón activado en un experimento en dos etapas.

	[Br ⁻] final ($\mu\text{g/L}$)	% de eliminación	q ($\mu\text{g/g}$)
1º Etapa	185	56	25
	[Br] final	% de eliminación	q ($\mu\text{g/g}$)
2º Etapa	194	5	25,8

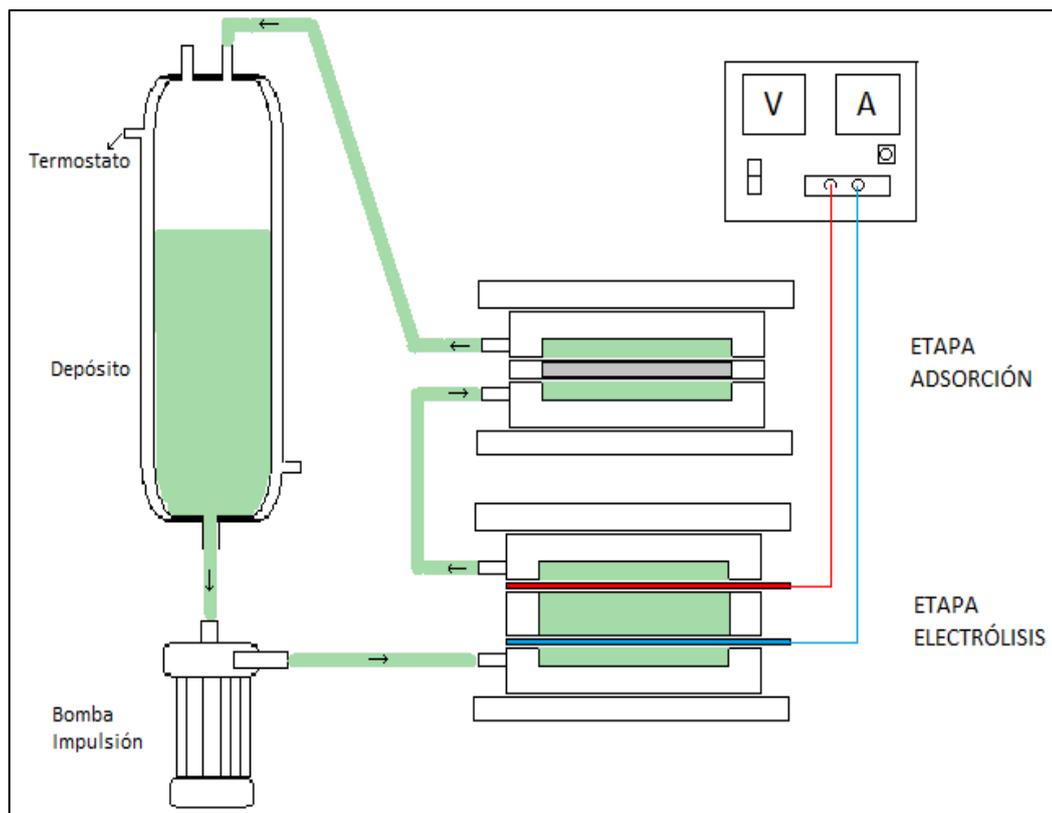


Figura 82: Esquema de un experimento de electroadsorción en dos etapas.

5.4.2 Conclusiones

Se puede concluir que el proceso de electroadsorción es efectivo para eliminar bromuros y bromos totales de un agua caracterizada con una concentración de 345 y 470 $\mu\text{g/L}$ respectivamente, alcanzando rendimientos de eliminación sobre el 46 % en una única etapa de un proceso de electroadsorción tanto para bromuros como bromos totales.

Se ha comprobado que las mejores condiciones de eliminación de bromuros en el agua es la aplicación de un campo eléctrico sobre el carbón activado que produce una polarización positiva (electroadsorción anódica). Este tratamiento incrementa la capacidad de adsorción del carbón activo significativamente, consiguiendo reducir la concentración de bromuros hasta 220 $\mu\text{g/L}$ después de 1 hora de contacto con el agua.

El porcentaje de eliminación de bromuros incrementa de un 29 % en ausencia de voltaje (adsorción) a un 46 % con un voltaje de 3V. Cuando el proceso se lleva a cabo en dos etapas, en las cuales se aplica previamente una oxidación electroquímica a la fase de adsorción, se obtienen similares resultados de rendimiento de eliminación de bromuros. En la fase previa de oxidación electroquímica, el bromuro se oxida a Br₂, el cual se adsorbe más fácilmente sobre el carbón activo, y la concentración de bromo total se reduce un 59 % en las dos etapas del experimento. Este rendimiento de eliminación es significativamente más alto que el obtenido en una única etapa de electroadsorción con 3V (46 %)..



CAPÍTULO VI:

FUTURAS LÍNEAS DE TRABAJO E INVESTIGACIÓN





6. FUTURAS LÍNEAS DE TRABAJO E INVESTIGACIÓN

Como complemento y continuidad a los estudios llevados a cabo y presentados en esta tesis, se propone una serie de futuras líneas de trabajo que se exponen a continuación, todas ellas con un interesante potencial dado su gran aplicación práctica.

- **Uso más amplio y extendido del modelo predictivo ESTRIHALO** que sirva como soporte para la elaboración de **PLANES SANITARIOS DEL AGUA** en diferentes abastecimientos en los que la gestión de los trihalometanos sea limitada, sobre todo en pequeños municipios.
- **Estudio del desarrollo de una Gestión 360° de la calidad del agua en los abastecimientos** a través de la **introducción en el concepto “Plan Sanitario del Agua” digital mediante la herramienta ESTRIHALO**, aprovechando al máximo los datos existentes de esta tesis y con ello tener una visión integral, tanto para la elaboración e implementación de un Plan Sanitario del Agua, como para su seguimiento y retroalimentación.
- Investigar en profundidad el **mayor desarrollo funcional de ESTRIHALO** dotándolo de más prestaciones operativas, **incorporando más parámetros al estudio** para que sirva como un verdadero **sistema de vigilancia operativa (o “monitoreo”)** para los gestores de abastecimiento de aguas de consumo humano, de modo que permita detectar rápidamente cualquier variación u desviación paramétrica respecto a la calidad del agua suministrada; es decir, que se oriente a un eficaz **“DETECCIÓN DE ALERTAS TEMPRANAS”**.
- **Desarrollar e implementar una APLICACIÓN WEB (iESTRIHALO)** que pueda hacer de interfaz para interactuar con el gestor de la calidad del agua de un abastecimiento, y que con el desarrollo de un servicio de Windows se encargue de comprobar si los datos de las diferentes señales (parámetros/sensores del modelo ESTRIHALO) corresponden a alguno de los niveles de alerta definidos, y si es así que

genere alerta correspondiente y la enviará por email o móvil al responsable de la instalación si corresponde.

- **Propuesta de investigación para el desarrollo de un medidor in situ “portátil y fácilmente transportable”** dotado de todas las sondas multiparamétricas necesarias y con la rutina/algoritmo del modelo ESTRIBALO acoplados, de tal forma que al introducido en el agua pueda informar en un display del riesgo de formación de THMs, u otros parámetros importantes en ese mismo instante, de forma económica y rápida.



Gestión 360º de la Calidad del Agua

La Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda en sus Guías para la calidad del agua, la adopción de los llamados Water Safety Plans (WSP) o Planes Sanitarios del Agua como se denominan en España (PSAs), cuyo objetivo es garantizar la calidad del agua de consumo, aplicando un planteamiento integral de evaluación, prevención y gestión de los riesgos que abarque todas las etapas del sistema de abastecimiento desde la cuenca de captación hasta su distribución al consumo, y constituyen un instrumento esencial y eficaz de control preventivo.

Por tanto, está claro que un PSA sin duda es un sinónimo de inocuidad que asegura la calidad sanitaria del agua, ayudando a evitar qué peligros físicos, químicos y microbiológicos pongan en riesgo la salud del consumidor o el rechazo del agua. Por este motivo La herramienta **ESTRIHALO** se puede posicionar claramente como un instrumento de gran ayuda para la elaboración de un PSA y para la prevención de riesgos en la calidad del agua es importante evaluar y priorizar los riesgos, y servir de guía a lo largo de las distintas fases del proceso: prevención, implantación y seguimiento.

Sabremos de este modo:

1. Cual es el riesgo asociado a los THMs u otros parámetros asociados a la calidad del agua
2. Cómo se gestiona este riesgo
3. Si el riesgo se ha gestionado correctamente



La vigilancia operacional que conseguiríamos con ello es fundamental para demostrar que las medidas de control que estamos planteando son eficaces, y que en el caso de detectarse una desviación, se puedan adoptar inmediatamente medidas correctoras que eviten poner en peligro los objetivos de cumplimiento relativos a la calidad del agua; y para obtener la digitalización 360º planteada de todo el proceso se necesitaría completar la implementación de ciertos desarrollos informáticos que permitan interconectar cada una de las fases y etapas del ciclo de calidad de agua que, ahora mismo, se pueden encontrar soportadas en distintos aplicativos e integrar toda la información en una herramienta que interrelacione toda la información de la que se dispone.

Por tanto, los principales beneficios que impulsaríamos a través de estas futuras líneas de trabajo son claros e inmediatos:

- Mejora en la gestión del riesgo sanitario del agua alineado con los Planes Sanitarios del Agua.
- Reducción de los incumplimientos de calidad del agua
- Disminuir las reclamaciones de clientes por calidad del agua.
- Fomentar la innovación al digitalizar todo el proceso de calidad del agua.

- Reducción emisiones de carbono, al evitar desplazamientos de personal operario gracias a la sensorización.
- Una “Gestión 360º de la calidad del agua” a través de la monitorización en continuo de los sensores de calidad del agua, integración de variables de calidad del agua determinadas en campo y supervisión de los resultados de los análisis de laboratorio, agilizando la toma de decisiones con el objeto de reducir el riesgo en la calidad del agua suministrada.
- Modelización y predicción de parámetros de calidad del agua
- Identificación de eventos, monitorización de la operación que ayuda a la toma de decisiones en tiempo real.

CAPÍTULO VII:

CONCLUSIONES GENERALES





7. CONCLUSIONES GENERALES

A continuación se exponen las conclusiones generales de todos los estudios realizados.

- **Sobre modelos de predicción:**

- El proyecto ESTRIHALO se dividió en tres fases de estudio en las que se analizaron estadísticamente modelos predictivos para la formación de THMs. En cada una de las fases se trabajó con datos de distintas poblaciones y se obtuvieron varias conclusiones, las cuales se agrupan a continuación.
- Andalucía fue la primera Comunidad Autónoma objeto de estudio en la Fase I del proyecto y fueron recopilados datos analíticos de 9 poblaciones situadas a lo largo de la costa y se obtuvieron buenos modelos estadísticos agrupando los datos en función de su punto de muestreo (red o depósitos). Los porcentajes de precisión teóricos conseguidos fueron de entre 70 – 80 % tanto en la regresión lineal múltiple como en el análisis discriminante.
- En relación al resto de parámetros estudiados de forma conjunta con los THMs, se observó que las poblaciones que tenían menores concentraciones de CRL (cloro residual libre) en red (en torno a 0,25 mg/L) presentaban niveles superiores de la concentración de THMs. Por otro lado, la relación entre el COT y los THMs es inversa en la red, mientras que en los depósitos es directa. Finalmente, se comprobó que los incrementos de THMs de algunas poblaciones estaban relacionados con concentraciones elevadas de turbidez, especialmente después de los depósitos.
- El modelo ESTRIHALO se ha convertido en una poderosa herramienta para monitorear y mantener los niveles de THMs por debajo de los límites permisibles. Uno de los principales motivos de este éxito ha sido el desarrollo de modelos predictivos a partir de datos de campo procedentes de varias comunidades de España. Esto fue demostrado gracias a la Fase II del proyecto,

en la que se añadieron más datos de otras comunidades aparte de Andalucía, las cuales fueron: Extremadura, Comunidad Valenciana y Cataluña. Al dividir el conjunto de datos en función de cada comunidad se obtuvieron buenos porcentajes de precisión en el análisis discriminante, en torno al 80 %. En relación a dicho porcentaje de fiabilidad, se comprobó que el empleo de un mayor número de parámetros en los modelos de regresión lineal múltiple influía positivamente en el R². En dichos modelos, las variables que tuvieron mayor influencia fueron el COT, CRC y la conductividad.

- El modelo ESTRIBALO para la predicción de formación de THMs ha demostrado ser una excelente alternativa para detectar posibles incrementos en la concentración de THMs en las redes de abastecimiento. En las Fases I y II se analizaron los modelos y se obtuvieron porcentajes de fiabilidad teóricos (R²), dados por el programa estadístico. En cambio, durante la Fase III se pusieron a prueba los algoritmos de los modelos al incorporarlos en el sistema informático de Aguas de Alicante y, junto con la acción de un equipo multisensorial, se obtiene un valor predictivo de THMs en continuo a tiempo real. A la hora de comparar los valores de THMs pronosticados con los reales medidos en el laboratorio, se consiguieron porcentajes de acierto de entre 84 – 89 %. Adicionalmente, en vista a dicha comparativa, se deduce que los valores de THMs que ofrecen los modelos se anticipan a la concentración real que se encuentra en el agua. Esta apreciación es totalmente determinante para usar estos modelos como sistemas de alerta ante posibles incrementos en la concentración de THMs.
- Otro aspecto esencial evaluado ha sido el filtrado de datos en función de la conductividad y COT. Esta diferenciación mejora significativamente los resultados de los modelos predictivos, ya que caracteriza y agrupa el conjunto de datos en función del origen del agua. En este sentido, se estudió un filtrado de datos en función de las estaciones del año en las que se tomaron las muestras, pero no se obtuvieron buenos modelos de predicción. Sin embargo, se concluye que las condiciones ambientales características de cada época del

año influyen significativamente en el comportamiento de los THMs, gracias al test ANOVA realizado.

- Por otro lado, tanto los numerosos árboles de decisión como los modelos de regresión indican que la variable más influyente fue el CRL, seguida del COT. Se comprobó que cuando existe poca concentración de CRL, se da una mayor concentración de COT y, por tanto, THMs en el agua. Esto se debe a la mayor presencia de CRC, en contrapartida a la escasez de CRL.
- Los parámetros que han tenido más relevancia de forma general fueron el COT, CRL y conductividad. Al tratarse de parámetros básicos que se monitorean constantemente en ETAPs, se podría plantear la utilización de los algoritmos generados por cada modelo en otros sistemas de abastecimiento. De esta forma, se podría extender esta herramienta preventiva y asegurar la calidad del agua. De hecho, estos modelos pueden ser especialmente útiles para pequeñas poblaciones, en las cuales los costos asociados al análisis de THMs no serían viables.

- **Sobre sistemas de tratamiento de THMs:**

- De las tecnologías analizadas para eliminación de precursores THMs destaca el sistema TRS y desorción directa con aire que basan su funcionamiento en la volatilidad de estos compuestos y que utilizan como mecanismo principal la difusión de las partículas de THMs hacia el aire para su eliminación del agua. Estas tecnologías son bastante ventajosas para ser aplicadas en depósitos de agua potable, ya que son simples, adaptables y generan un bajo coste.
- En la investigación del sistema TRS se compararon dos depósitos de agua potable, uno de ellos contaba con el equipo TRS instalado mientras que el otro depósito actuaba como blanco, es decir, sin ningún tipo de alteración en el agua. Al comparar la concentración de THMs en ambos depósitos, se consiguió una eliminación media del 30-50 % de THMs. Por otro lado, la única preocupación

inicial con este método era el nivel de pH en el depósito, ya que también se favorece de forma indirecta la difusión del CO₂ contenido en el agua hacia el aire, provocando una disminución de la acidez. No obstante, se concluye que los cambios generados en el pH no fueron realmente significativos debido a que solo aumenta en torno a 0,2-0,3 unidades.

- Con respecto a la desorción directa con aire, se llevaron a cabo varias fases de estudio en las que se varió la cantidad de aire inyectado en la base del depósito y el lugar donde se suministraba (cámara de entrada o salida del depósito). Cabe destacar que los rendimientos de eliminación fueron inferiores que en el sistema TRS, obteniéndose un rendimiento medio de eliminación de entre 20-30 % para todas las fases. No obstante, en las fases 1 y 4 se alcanzaron rendimientos de eliminación de 58 y 40 %, debido a que se suministraba la mayor cantidad de aire. Aunque, se comprobó que el porcentaje de eliminación de THMs dependía de la concentración inicial que llegaba al depósito. Concretamente, cuando la concentración de THMs superaba los 100 µg/L se obtenían unos rendimientos mayores de eliminación, tal y como se muestra en la fase 1. Por otro lado, se comprobó que, a mayor temperatura, se hallaba mayor concentración de THMs a la salida del depósito. Esto se explica por el aumento de la actividad biológica que provoca un incremento en la tasa de reacción del CRL con la materia orgánica. Finalmente, en cuanto a términos operativos, se comprobó que era más efectivo la inyección de aire en la cámara de entrada que en la de salida del depósito, ya que se obtuvieron rendimientos de eliminación inferiores en la fase que no inyectó aire en las cámaras de entradas. Además, la concentración de entrada de THMs fue determinante en el porcentaje de eliminación. Cuando llegaban concentraciones elevadas de THMs al depósito se obtenían porcentajes de eliminación superiores.
- La electroadsorción es una tecnología potencialmente efectiva para eliminar bromuros en agua bruta y tratada, y es de suma importancia si se considera que los THMs bromados se encuentran entre los DBPs más tóxicos dentro del proceso de potabilización de agua. En la investigación llevada a cabo se

realizaron un total de 3 ensayos con respecto a la presencia del carbón activo y nivel de voltaje aplicado. Finalmente, se concluyó que esta tecnología puede alcanzar valores de eliminación de THMs entre el 46% y 59%, dependiendo de las condiciones de operación. Por tanto, este rendimiento obtenido a escala de laboratorio demuestra que la aplicación de un potencial eléctrico en un filtro de carbón activo puede aumentar la adsorción de compuestos inorgánicos como el bromuro. Al igual que el sistema TRS y la desorción directa, la electroadsorción es aplicable en redes de abastecimiento de agua potable. Sin bien, esta última requiere de mayor estudio para determinar su efectividad a una escala mayor.

- **Conclusión final en relación a la gestión del riesgo e implementación de Planes Sanitarios del Agua (PSAs):**

- Como conclusión final cabe decir que tanto el modelo predictivo ESTRIBALO como el resto de las investigaciones y tecnologías estudiadas en esta tesis, se posicionan claramente como herramientas útiles que pueden servir sin duda al gestor de abastecimientos en los que la gestión de los trihalometanos sea limitada, sobre todo en medianos-pequeños municipios, como soporte para la elaboración e implementación de PLANES SANITARIOS DEL AGUA y que supondría una eficaz herramienta para la gestión del riesgo sanitario de los abastecimientos, tal que como exigirá la futura legislación sanitaria cuyo objetivo es garantizar la condiciones higiénico-sanitaria de las agua de consumo humano



CAPÍTULO VIII:
REFERENCIAS
BIBLIOGRÁFICAS Y
DOCUMENTACIÓN DE
INTERÉS CONSULTADA





8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS Y OTRA DOCUMENTACIÓN DE INTERÉS CONSULTADA

Aamir Mazhar, M., Ahmed, S., & Husain, A. (n.d.). Monitoring of Trihalomethanes and its Cancer Risk Assessment in Drinking Water of Delhi City, India. *Pollution*, 2022(3), 830–843.

<https://doi.org/10.22059/POLL.2022.334618.1267>

Agbaba, J., Jazić, J. M., Tubić, A., Watson, M., Maletić, S., Isakovski, M. K., & Dalmacija, B. (2016). Oxidation of natural organic matter with processes involving O₃, H₂O₂ and UV light: formation of oxidation and disinfection by-products. *RSC Advances*, 6(89), 86212–86219.

<https://doi.org/10.1039/C6RA18072H>

Aguas de Murcia. (2013). *PROYECTO TRIDESORP: REDUCCIÓN DE TRIHALOMETANOS POR DESORCIÓN DIRECTA CON AIRE EN RÉGIMEN DE EXPLOTACIÓN (de 17/09/2012 a 21/01/2013)*.

Albanakis, C., Tsanana, E., & Fragkaki, A. G. (2021). Modeling and prediction of trihalomethanes in the drinking water treatment plant of Thessaloniki, Greece. *Journal of Water Process Engineering*, 43, 102252.

<https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2021.102252>

Alomani, S. M., Alhawiti, N. I., & Aeshah Alhakamy, A. ' (2022). Prediction of Quality of Water According to a Random Forest Classifier. *IJACSA) International Journal of Advanced Computer Science and Applications*, 13(6). www.ijacsa.thesai.org

Alomani, S. M., Alhawiti, N. I., & Alhakamy, A. (2022). Prediction of Quality of Water According to a Random Forest Classifier. *International Journal of Advanced Computer Science and Applications*, 13(6).

<https://doi.org/10.14569/IJACSA.2022.01306105>

Azamat, J., Khataee, A., Joo, S. W., & Yin, B. (2015). Removal of trihalomethanes from aqueous solution through armchair carbon nanotubes: a molecular dynamics study. *Journal of Molecular Graphics & Modelling*, *57*, 70–75.

<https://doi.org/10.1016/J.JMGM.2015.01.008>

Babaei, A. A., Atari, L., Ahmadi, M., Ahmadiangali, K., Zamanzadeh, M., & Alavi, N. (2015). Trihalomethanes formation in Iranian water supply systems: predicting and modeling. *Journal of Water and Health*, *13*(3), 859–869.

<https://doi.org/10.2166/WH.2015.211>

Bergman, L. E., Wilson, J. M., Small, M. J., & Vanbriesen, J. M. (2016). Application of Classification Trees for Predicting Disinfection By-Product Formation Targets from Source Water Characteristics. *Environmental Engineering Science*, *33*(7), 455–470.

<https://doi.org/10.1089/EES.2016.0044>

Cheung, A. Q., Rouhani, D., & Marti, E. J. (2020). Optimizing Tank Design to Improve THMs Removal with Spray Aeration. *World Environmental and Water Resources Congress 2020: Hydraulics, Waterways, and Water Distribution Systems Analysis - Selected Papers from the Proceedings of the World Environmental and Water Resources Congress 2020*, 374–384.

<https://doi.org/10.1061/9780784482971.036>

Costa, C., Assunção, R., Sequeira, D., Esteves, F., Valdiglesias, V., Laffon, B., Teixeira, J. P., & Madureira, J. (2022). From trihalomethanes chronic daily intake through multiple exposure routes to cancer and non-cancer health risk assessment: Evidence from public Portuguese indoor swimming pools facilities using a probabilistic approach. *Science of the Total Environment*, *818*.

<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.151790>

Dejaeger, K., Criquet, J., Vanoppen, M., Vignal, C., Billon, G., & Cornelissen, E. R. (2022). Identification of disinfection by-product precursors by natural organic matter fractionation: a review. *Environmental Chemistry Letters*.

<https://doi.org/10.1007/S10311-022-01478-X>

Duranceau, S. J., & Smith, C. T. (2016). Trihalomethane Formation Downstream of Spray Aerators Treating Disinfected Groundwater. *Journal - American Water Works Association*, 108(2), E99–E108.

<https://doi.org/10.5942/JAWWA.2016.108.0007>

Gibert, O., Lefèvre, B., Fernández, M., Bernat, X., Paraira, M., & Pons, M. (2013). Fractionation and removal of dissolved organic carbon in a full-scale granular activated carbon filter used for drinking water production. *Water Research*, 47(8), 2821–2829.

<https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2013.02.028>

Godo-Pla, L., Emiliano, P., Poch, M., Valero, F., & Monclús, H. (2021). Benchmarking empirical models for THMS formation in drinking water systems: An application for decision support in Barcelona, Spain. *Science of the Total Environment*, 763.

<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.144197>

Kali, S., Khan, M., Ghaffar, M. S., Rasheed, S., Waseem, A., Iqbal, M. M., Bilal Khan Niazi, M., & Zafar, M. I. (2021). Occurrence, influencing factors, toxicity, regulations, and abatement approaches for disinfection by-products in chlorinated drinking water: A comprehensive review. *Environmental Pollution*, 281, 116950.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116950>

Kelly-Coto, D. E., Gamboa-Jiménez, A., Mora-Campos, D., Salas-Jiménez, P., Silva-Narváez, B., Jiménez-Antillón, J., Pino-Gómez, M., & Romero-Esquivel, L. G. (2022). Modeling the formation of trihalomethanes in rural and semi-urban drinking water

distribution networks of Costa Rica. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(22), 32845–32854.

<https://doi.org/10.1007/S11356-021-18299-0/FIGURES/2>

Kumari, M., & Gupta, S. K. (2022a). Occurrence and Exposure to Trihalomethanes in Drinking Water: A Systematic Review and Meta-analysis. *Exposure and Health*, 1–25.

<https://doi.org/10.1007/S12403-022-00467-3/FIGURES/6>

Kumari, M., & Gupta, S. K. (2022b). Occurrence and Exposure to Trihalomethanes in Drinking Water: A Systematic Review and Meta-analysis. *Exposure and Health*.

<https://doi.org/10.1007/s12403-022-00467-3>

Mahato, J. K., & Gupta, S. K. (2022). Exploring applicability of artificial intelligence and multivariate linear regression model for prediction of trihalomethanes in drinking water. Graphic abstract. Keywords: Artificial neural network · Disinfection by-products · Natural organic matter · Support vector machine. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(3), 5275–5288.

<https://doi.org/10.1007/s13762-021-03392-1>

Mezgebe, B., Sahle-Demessie, E., & Sorial, G. A. (2020). Disinfection Byproducts in Drinking Water: Formation, Characterization, Control Technologies. *ACS Symposium Series*, 1352, 119–142.

<https://doi.org/10.1021/BK-2020-1352.CH007>

Mirzaei, S., & Gorczyca, B. (2020). Removal of trihalomethanes from high organic matter water sources using aeration: A feasibility study. *Water Quality Research Journal*, 55(2), 184–197.

<https://doi.org/10.2166/WQRJ.2020.016>

Mishaqa, E. S. I., Radwan, E. K., Ibrahim, M. B. M., Hegazy, T. A., & Ibrahim, M. S. (2022). Multi-exposure human health risks assessment of trihalomethanes in drinking water of Egypt. *Environmental Research*, 207.

<https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2021.112643>

Mohd Zainudin, F., Abu Hasan, H., & Sheikh Abdullah, S. R. (2018). An overview of the technology used to remove trihalomethane (THMS), trihalomethane precursors, and trihalomethane formation potential (THMSFP) from water and wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 57, 1–14.

<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.08.022>

Pandian, A. M. K., Rajamehala, M., Singh, M. V. P., Sarojini, G., & Rajamohan, N. (2022). Potential risks and approaches to reduce the toxicity of disinfection by-product – A review. *Science of The Total Environment*, 822, 153323.

<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.153323>

Redondo-Hasselerharm, P. E., Cserbik, D., Flores, C., Farré, M. J., Sanchís, J., Alcolea, J. A., Planas, C., Caixach, J., & Villanueva, C. M. (2022). Insights to estimate exposure to regulated and non-regulated disinfection by-products in drinking water. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*.

<https://doi.org/10.1038/S41370-022-00453-6>

Ribes, D., Morallón, E., Cazorla-Amorós, D., Osorio, F., & García-Ruiz, M. J. (2021). Electroadsorption of Bromide from Natural Water in Granular Activated Carbon. *Water* 2021, Vol. 13, Page 598, 13(5), 598.

<https://doi.org/10.3390/W13050598>

Rivadeneira, A., Jesús García-Ruiz, M., Delgado-Ramos, F., González-Martínez, A., Osorio, F., & Rabaza, O. (2014). *Feasibility Study of a Simple and Low-Cost Device for*

Monitoring Trihalomethanes Presence in Water Supply Systems Based on Statistical Models. 6, 3590–3602.

<https://doi.org/10.3390/w6123590>

Samayamanthula, D. R., Bhatti, · M E, Al-Enazi, · N F, Rashid, · Z A J, Al-Kandari, · S A, & Jacob, · H. (2022). Determination of Tri halo methanes in indoor swimming pools, Kuwait and development of health risk index. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(3), 7575–7588.

<https://doi.org/10.1007/s13762-021-03667-7>

Sinha, R., Gupta, A. K., & Ghosal, P. S. (2021). A review on Trihalomethanes and Haloacetic acids in drinking water: Global status, health impact, insights of control and removal technologies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106511.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106511>

Srivastav, A. L., Patel, N., & Chaudhary, V. K. (2020). Disinfection by-products in drinking water: Occurrence, toxicity and abatement. *Environmental Pollution*, 267, 115474.

<https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2020.115474>

Wisam Basim Al-Tmemy, Yaaroub Falh Alfatlawy, & Saad Hussain Khudair. (2018). *Seasonal variation and modeling of disinfection by-products (DBPs) in drinking water distribution systems of Wassit Province Southeast Iraq.* *Journal of Pharmaceutical Sciences and research.*

https://www.researchgate.net/publication/332139085_Seasonal_variation_and_modeling_of_disinfection_by-products_DBPs_in_drinking_water_distribution_systems_of_Wassit_Province_Southeast_Iraq

Xu, Z., Shen, J., Qu, Y., Chen, H., Zhou, X., Hong, H., Sun, H., Lin, H., Deng, W., & Wu, F. (2022). Using simple and easy water quality parameters to predict trihalomethane occurrence in tap water. *Chemosphere*, 286, 131586.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131586>

Zhang, D., Dong, S., Chen, L., Xiao, R., & Chu, W. (2023). Disinfection byproducts in indoor swimming pool water: Detection and human lifetime health risk assessment.

Journal of Environmental Sciences (China), 126, 378–386.

<https://doi.org/10.1016/J.JES.2022.05.003>

OTRA DOCUMENTACIÓN DE INTERÉS CONSULTADA EN RELACIÓN A LOS PLANES SANITARIOS DEL AGUA

- Norma UNE-EN 15975-2: “Seguridad en el suministro de agua potable. Directrices para la gestión del riesgo y las crisis. Parte 2: Gestión del riesgo”.
- *Manuales para el desarrollo de Planes de Seguridad del Agua (OMS, 2009)*.
- Guía Suez “*Guidelines for the implementation of Water Safety Plans according to EN 15975-2 and ISO 22000 standards*” (v4, 2017).
- Documento sectorial Agbar “*Guía para la identificación del uso previsto*”.
- **Australian Drinking Water Guidelines: 28/10/2011**
http://www.nhmrc.gov.au/files/nhmrc/publications/attachments/eh52_aust_drinking_water_guidelines_111130.pdf
- **Canadian Drinking Water Guidelines**
<http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/water-eau/drink-potab/guide/index-eng.php>
- **Drinking Water in New Zealand**

A framework on How to prepare and develop Public Health Risk Management Plans for Drinking water supplies.

<http://www.health.govt.nz/publication/framework-how-prepare-and-develop-public-health-risk-management-plans-drinking-water-supplies>

- **Demonstrate knowledge of Public Health Risk Management Plans (PHRMP) and their implementation (Nº 18439).**

<http://www.health.govt.nz/our-work/environmental-health/drinking-water/drinking-water-assistance-programme/drinking-water-assessor-training-notes>

- **Public Health Risk management Plan Guides for Drinking Water Supplies.**

<http://www.health.govt.nz/publication/public-health-risk-management-plan-guides-drinking-water-supplies>

- **Small Drinking water supplies.**

<http://www.health.govt.nz/publication/small-drinking-water-supplies>

- **Guía de las buenas prácticas higiénicas para el agua envasada en Europa (junio 2012)**

http://ec.europa.eu/food/food/biosafety/hygienelegislation/eu_guide_wholesale_market_management_2012_en.pdf

- **Guía para la elaboración de los programas de control y gestión de los abastecimientos de agua de consumo de la CAPV**

http://www.osakidetza.euskadi.net/r85-kpubl02/es/contenidos/informacion/sanidad_ambiental/es_1249/adjuntos/agua%20-%20documentos%20tecnicos/guiaTexto.pdf

- **Planos de Segurança da Água Para Consumo Humano em Sistemas Públicos de Abastecimento (Portugal, 2005)**

<http://www.bvsde.paho.org/CD-GDWQ/CasosEstudiosPSA/planos.pdf>

- **Portal de Water Safety Plans de la IWA y de la OMS**

<http://www.wsportal.org/ibis/water-safety-portal/eng/home>

- **Guidelines for Drinking-water Quality, 4th edition (OMS, 2011).**

http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf

Water Safety Plan Manual (OMS, 2009)

http://whqlibdoc.who.int/publications/2009/9789241562638_eng.pdf

- **Water Safety Portal (OMS, IWA, 2007-2010)**

<http://www.wsportal.org/ibis/water-safety-portal/eng/home>

- **Water Safety Plan “Managing drinking-water quality from catchment to consumer” (OMS, 2005)**

http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/wsp170805.pdf

- **Water Safety Plans (WSP) for Urban Piped Water Supplies in Developing Countries (OMS, 2004)**

<http://www.lboro.ac.uk/watermark/WEJX7/WSP%20book%20021104.pdf>

- **Private Water Supplies: Technical Manual**

http://www.privatewatersupplies.gov.uk/private_water/files/Full%20Doc.pdf

- **Water Safety Plans para países en vías de Desarrollo:**

“Guidelines for Water Safety Plans for Rural Water Supply Systems” (Supported by WHO, India, 2009).

http://www.indiawaterportal.org/sites/indiawaterportal.org/files/Water%20Safe-y%20Plans_Rural%20Water%20Supply%20Systems_SIAES_WHO_2010.pdf

- **Water Safety Plans for Utilities in Developing Countries . A case study from Kampala, Uganda.**

<http://www.lboro.ac.uk/watermark/WEJX7/case-study-annexes.pdf>



ANEXO





9. ANEXO

Anexo I del RD 3/2023. Parámetros y valores paramétricos por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo, su control y suministro.



BOLETÍN OFICIAL DEL ESTADO



Núm. 9

Miércoles 11 de enero de 2023

Sec. I. Pág. 4305

ANEXO I

Parámetros y valores paramétricos

Parte A. Parámetros microbiológicos

Tabla 1. Valores paramétricos de los parámetros microbiológicos.

	Parámetro	Valor Paramétrico	Unidad	Nota
1	<i>Escherichia coli</i> .	0	UFC o NMP en 100 ml	
2	<i>Enterococo intestinal</i> .	0	UFC o NMP en 100 ml	
3	<i>Clostridium perfringens</i> (incluidas las esporas).	0	UFC en 100 ml	1
4	<i>Legionella spp.</i>	100	UFC en 1 L	2 y 3

Notas:

1	Cuando la determinación sea positiva y exista una turbidez mayor 4 UNF se determinarán, en la salida de ETAP o depósito de cabecera, « <i>Cryptosporidium</i> » u otros microorganismos o parásitos que señale la autoridad sanitaria.
2	Cuando supere el valor paramétrico se deberá identificar si es <i>Legionella pneumophila</i> y su serogrupo. Se seguirá lo dispuesto en el Real Decreto 487/2022, de 21 de junio, por el que se establecen los requisitos sanitarios para la prevención y el control de la legionelosis.
3	En el caso de las unidades de cuidados aumentados de hospitales, en los gritos asistenciales el valor paramétrico de <i>Legionella spp</i> deberá ser: «no detectable /L» y además se deberá controlar la <i>Pseudomonas aeruginosa</i> con valor de referencia menor a 1 UFC /100ml.

Parte B. Parámetros químicos

Tabla 2. Valores paramétricos de los parámetros químicos.

	Parámetro	Valor Paramétrico	Unidad	Nota
5	Acrilamida (CAS 79-06-01).	0,10	µg/L	1
6	Antimonio.	10	µg/L	
7	Arsénico.	10	µg/L	
8	Benceno (CAS 71-43-2).	1,0	µg/L	
9	Benzo(a)pireno (CAS 50-32-8).	0,010	µg/L	
10	Bisfenol a (CAS 80-05-7).	2,5	µg/L	
11	Boro.	1,5	mg/L	2
12	Bromato.	10	µg/L	
13	Cadmio.	5,0	µg/L	
14	Cianuro total.	50	µg/L	
15	Clorato.	0,25	mg/L	3
16	Clorito.	0,25	mg/L	3
17	Cloruro de Vinilo (CAS 75-01-4).	0,50	µg/L	1
18	Cobre.	2,0	mg/L	
19	Cromo total.	25	µg/L	4
20	1,2-Dicloroetano (CAS 107-06-2).	3,0	µg/L	
21	Epiclorhidrina (CAS 106-89-8).	0,10	µg/L	1



	Parámetro	Valor Paramétrico	Unidad	Nota
22	Fluoruro.	1,5	mg/L	
23	Mercurio.	1,0	µg/L	
24	Microcistina – LR.	1,0	µg/L	5
25	Níquel.	20	µg/L	
26	Nitrato.	50	mg/L	6
27	Nitritos.	0,50	mg/L	6 y 7
28	Plaguicida individual.	0,10	µg/L	8 y 9
29	Plomo.	5,0	µg/L	10
30	Selenio.	20	µg/L	11
31	Uranio.	30	µg/L	
	Parámetros sumatorios (Nota 19):			
32	∑5 Ácidos Haloacéticos (HAH).	60	µg/L	12
33	∑4 Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (HPA).	0,10	µg/L	13
34	∑20 PFAS.	0,10	µg/L	14 y 15
35	∑n Plaguicidas totales.	0,50	µg/L	16
36	∑2 Tricloroeteno + Tetracloroeteno.	10	µg/L	17
37	∑4 Trihalometanos (THM).	100	µg/L	18

Notas:

1	El valor paramétrico se refiere a la concentración de monómero residual en el agua, calculada de acuerdo con las especificaciones de la liberación máxima del polímero correspondiente en contacto con el agua.
2	Se aplicará un valor paramétrico de 2,4 mg/L cuando en el origen total del agua sea de transición o costera y el tratamiento de potabilización sea de desalación o bien en zona de abastecimiento que tengan captaciones en aguas subterráneas cuyas condiciones geológicas puedan provocar niveles elevados de boro.
3	Se aplicará un valor paramétrico de 0,7 mg/L cuando se empleen los métodos de desinfección que generen clorato o clorito, en particular, dióxido de cloro e hipoclorito, para la desinfección de aguas de consumo. En caso de superar el valor paramétrico de 0,25 mg/L como valor medio anual, los operadores deberán garantizar y adaptar sus instalaciones en el uso de las mejores técnicas disponibles para la reducción del valor por debajo del valor paramétrico sin comprometer la eficacia de la desinfección.
4	Hasta el 2 de enero de 2030, el valor paramétrico será 50 µg/L. El valor será de Cromo III + Cromo VI.
5	Cuando el origen del agua sea total o parcialmente de embalse o lago o laguna.
6	Tras la potabilización, se debe cumplir al menos la condición $[\text{nitrato}] / 50 + [\text{nitrito}] / 3 \leq 1$, donde los corchetes significan las concentraciones en mg/L para nitrato (NO ₃) y nitrito (NO ₂), y que el valor de 0,10 mg/L para nitritos se cumple a la salida de la ETAP.
7	Este valor paramétrico es para red de distribución y depósito de distribución o regulación. En el caso de salida de ETAP o salida de depósito de cabecera el valor paramétrico será de 0,10 mg/L.



8	<p>Se considera Plaguicida a todo Insecticida orgánico; herbicida orgánico; fungicida orgánico; nematocida orgánico; acaricida orgánico; algicida orgánico; rodenticida orgánico; siliomicida orgánico; productos relacionados (entre otros, reguladores del crecimiento) y sus metabolitos, tal como se definen en el artículo 3.32 del Reglamento (CE) no 1107/2009, que se consideran relevantes para el agua de consumo.</p> <p>Un metabolito se considera relevante para el agua de consumo si hay razones para considerar que tiene propiedades intrínsecas comparables a las de la sustancia original en términos de su actividad objetivo o que genera (por sí mismo o sus productos de transformación) un riesgo para la salud del usuario.</p> <p>Al menos, se controlarán aquellos plaguicidas que se sospeche que puedan estar presentes en el agua de consumo de la zona de abastecimiento.</p> <p>Las consejerías o departamentos autonómicos competentes en agricultura comunicarán a las Consejerías de Sanidad, a la administración hidráulica y operadores, antes del 1 de noviembre de cada año, el listado de plaguicidas autorizados y utilizados en su territorio; las autoridades sanitarias con dichos listados, establecerán anualmente un listado de plaguicidas y metabolitos relevantes, teniendo en cuenta su posible presencia en el agua de consumo.</p>
9	<p>El valor de 0,1 µg/L se aplicará a los plaguicidas controlados que hubieran estado autorizados en el año anterior.</p> <p>Si el plaguicida controlado está prohibido o no autorizado u otra situación distinta a la autorización, su valor paramétrico deberá estar por debajo de 0,03 µg/L. En el caso de detectario se avisará inmediatamente a la autoridad sanitaria y a la Confederación Hidrográfica.</p> <p>El límite de detección, será siempre inferior a 0,03 µg/L.</p>
10	<p>En red de distribución, salida de depósitos y cisternas y salida de ETAP, hasta el 2 de enero de 2030, el valor paramétrico será 10 µg/L; En grifo de las instalaciones interiores, hasta el 2 de enero de 2035, el valor paramétrico será 10 µg/L.</p>
11	<p>Se aplicará un valor paramétrico de 30 µg/L en zonas de abastecimiento cuyas condiciones geológicas de las masas de agua subterráneas puedan tener altos niveles de selenio, tras la autorización de la autoridad sanitaria en base a un estudio geológico del terreno.</p>
12	<p>Se controlará cuando el método de desinfección sea con productos en los que se libere o genere cloro activo.</p> <p>Parámetro sumatorio tras la determinación de 5 sustancias:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Ácido monocloroacético CAS 79-11-8 - Ácido dicloroacético CAS 79-43-6 - Ácido tricloroacético CAS 76-03-9 - Ácido monobromoacético CAS 79-08-3 - Ácido dibromoacético CAS 631-64-1 <p>El operador se esforzará en obtener un valor lo más bajo posible, sin comprometer en ningún momento la desinfección.</p>
13	<p>Parámetro sumatorio tras la determinación de 4 sustancias:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Benzo(b)fluoranteno CAS 205-99-2 - Benzo(ghi)perileno CAS 191-24-2 - Benzo(k)fluoranteno CAS 207-08-9 - Indeno(1,2,3-cd)pireno CAS 193-39-5
14	<p>Parámetro sumatorio tras la determinación de sustancias perfluoroalquiladas y polifluoroalquiladas consideradas como contaminantes de preocupación emergente en agua de consumo:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Ácido perfluorooctanoico (PFOA) CAS: 335-67-1 - Ácido perfluorooctanosulfónico (PFOS) CAS: 1763-23-1 - Ácido perfluorononanoico (PFNA) CAS: 375-95-1 - Ácido perfluorohexanosulfónico (PFHxS) CAS: 355-46-4 - Ácido perfluorobutanosulfónico (PFBS) CAS: 375-73-5 - Ácido perfluorobutanoico (PFBA) CAS: 375-22-4 - Ácido perfluorodecano sulfónico (PFDS) CAS: 335-77-3 - Ácido perfluorodecanoico (PFDA) CAS: 335-76-2 - Ácido perfluorododecano sulfónico (PFDoS) CAS: 79780-39-5 - Ácido perfluorododecanoico (PFDoDA) CAS: 307-55-1 - Ácido perfluoroheptano sulfónico (PFHpS) CAS: 375-92-8 - Ácido perfluoroheptanoico (PFHpA) CAS: 375-85-9 - Ácido perfluorohexanoico (PFHxA) CAS: 307-24-4 - Ácido perfluorononanosulfónico (PFNS) CAS: 68259-12-1 - Ácido perfluoropentanosulfónico (PFPeS) CAS: 2706-91-4 - Ácido perfluoropentanoico (PFPeA) CAS: 2706-90-3 - Ácido perfluorotridecano sulfónico (PFTris) CAS: - - Ácido perfluorotridecanoico (PFTrDA) CAS: 72629-94-8 - Ácido perfluoroundecano sulfónico (PFUnS) CAS: 749786-16-1 - Ácido perfluoroundecanoico (PFUnDA) CAS: 2058-94-8 <p>La característica de este grupo de PFAS es que contienen un resto perfluoroalquilo con tres o más carbonos (es decir, -CnF2n-, n ≥ 3) o un resto de perfluoroalquiler con dos o más carbonos (es decir, -CnF2nOCmF2m-, n y m ≥ 1).</p>

	Antes del 2 de enero de 2024, se controlarán estos 4 PFAS con los siguientes valores paramétricos (VP) – Ácido perfluorooctanoico PFOA CAS 335-67-1 VP= 0,07 µg/L – Ácido perfluorooctanosulfónico PFOS CAS 1763-23-1 VP= 0,07 µg/L – Ácido perfluorononanoico PFNA CAS 375-95-1 VP= 0,07 µg/L – Ácido perfluorohexanosulfónico (PFHxS) CAS: 355-46-4 VP= 0,07 µg/L El límite de detección, será siempre inferior a 0,07 µg/L. Estos valores paramétricos solo serán válidos hasta el 2 de enero de 2026.
15	
16	Los valores de los parámetros sumatorios serán el resultado de la suma de los valores cuantificados de los plaguicidas individualizados que puedan estar presentes en el agua de consumo.
17	Parámetro sumatorio tras la determinación de 2 sustancias: – Tricloroeteno CAS 79-01-6 – Tetracloroeteno CAS 127-18-4
18	Parámetro sumatorio tras la determinación de 4 sustancias: – Bromodiclorometano CAS 75-27-4 – Bromoformo CAS 75-25-2 – Cloroformo CAS 67-66-3 – Dibromoclorometano CAS 124-48-1 El operador se esforzará en obtener un valor lo más bajo posible, sin comprometer en ningún momento la desinfección
19	Los valores de los parámetros sumatorios serán el resultado de la suma de los valores cuantificados de los parámetros individualizados en cada uno de los casos.

Parte C. Parámetros indicadores de calidad

Tabla 3. Valores paramétricos de los indicadores de calidad.

	Parámetro	Valor Paramétrico	Unidad	Nota
38	Bacterias coliformes.	0	UFC o NMP / 100 ml	1
39	Recuento de colonias a 22 °C.	100	UFC / 1 ml	2
40	Colifagos somáticos.	0	UFP / 100 ml	3
41	Aluminio.	200	µg/L	4
42	Amonio.	0,50	mg/L	5
43	Carbono Orgánico total.	5,0	mg/L	6
44	Cloro combinado residual.	2,0	mg/L	7
45	Cloro libre residual.	1,0	mg/L	8
46	Cloruro.	250	mg/L	9
47	Conductividad.	2500	µS/cm a 20 °C	10
48	Hierro.	200	µg/L	11
49	Manganeso.	50	µg/L	12
50	Oxidabilidad.	5,0	mg/L	13
51	pH.	6,5 a 9,5	Unidades pH	14
52	Sodio.	200	mg/L	15
53	Sulfato.	250	mg/L	16
54	Turbidez.	4,0	UNF	17
55	Índice de Langelier.	+/- 0,5	Unidades de pH	18

Notas:

1	Si supera este valor, significará que no ha habido una buena desinfección o que ha existido una recontaminación, por lo que se deberán poner medidas correctoras. El valor de no aptitud será 100 UFC/100 ml
2	A la salida del tratamiento el valor de no aptitud será 1.000 UFC/l ml
3	En caso de aparición en el agua tratada, sin perjuicio de la adopción inmediata de las medidas correctoras adecuadas, si es factible, los operadores deberán realizar una evaluación cuantitativa de riesgo microbiológico viral conforme a los criterios de la OMS.
4	Se recomienda que a partir de 300 µg/L a salida de tratamiento, las medidas correctoras sean de rápida aplicación, ya que significa que ha habido una mala gestión de la ETAP. El valor de no aptitud será 600 µg/L
5	En el caso de emplear productos en los que se libere o genere cloro activo libre, una elevada concentración de amonio reduce la eficacia de la desinfección, por lo que en ningún momento debe sobrepasar 1,00 mg/L. En el caso de emplear monoclóraminas se medirá el amonio, como indicador de contaminación, antes de añadir el amoniaco necesario para generar la monoclóramina. En el caso de presencia de valores superiores a 0,7 mg/L, se recomienda que las medidas correctoras sean de rápida aplicación El valor de no aptitud será 1,00 mg/L
6	En cuanto se supere el valor de 6 mg/L, las medidas correctoras serán de rápida aplicación. El valor de no aptitud será 7,0 mg/L
7	El valor paramétrico es para red de distribución, cisterna, depósito de distribución o de regulación y grifo. Si por causas diferentes al uso de la cloraminación, la presencia de cloro combinado residual a la salida de tratamiento, sea superior a 1 mg/L, se recomienda que las medidas correctoras sean de rápida aplicación y se realice una revisión de los niveles del cloro libre residual. En el caso de uso de la cloraminación, si se supera el valor paramétrico de cloro combinado residual en la red de distribución, se recomienda que las medidas correctoras sean de rápida aplicación. Además, cuando la autoridad lo considere necesario ante un nivel por encima de 2 mg/L el operador deberá determinar: NDMA CAS: 62-75-9. El valor de no aptitud será 3,0 mg/L
8	Se recomienda que, de forma general, existan al menos niveles de 0,2 mg/L en todos los puntos de la red de distribución. Para garantizar la eficacia de la desinfección se recomienda que durante 30 minutos se mantengan unos niveles de cloro libre residual de al menos 0,5 mg/L con un pH inferior a 8,0 y como máximo, una turbidez de 1 UNF. El valor paramétrico es para red de distribución, cisterna, depósito de distribución o de regulación y grifo El valor de no aptitud será 5,0 mg/L. En caso de utilizar dióxido de cloro, el residual a medir será este y se aplicará un límite de 0,8 mg/L.
9	Ante niveles de cloruro superiores al Valor Paramétrico, se recomienda la valoración del potencial corrosivo del agua (Índice de Langelier o el índice de Larson etc.). En función de los resultados, se adoptarán las medidas correctoras oportunas. Las altas concentraciones de cloruro confieren un sabor salado al agua.
10	El agua en ningún momento podrá ser ni agresiva ni incrustante. El resultado de calcular el Índice de Langelier debería estar comprendido entre +0,5 y -0,5. Se sugiere, también, la utilización del Índice de Ryznar. El valor de no aptitud será 4.000. µS/cm a 20 °C
11	Cuando existan niveles de hierro superiores a 300 µg/L, se recomienda que las medidas correctoras sean de rápida aplicación. Con la superación del valor paramétrico el agua podría tener color y turbidez. El valor de no aptitud será 600 µg/l
12	Con la superación del valor paramétrico podría dar color y turbidez al agua y dejar manchas en la ropa y sanitarios. El valor de no aptitud será 80 µg/l.
13	En cuanto se supere el VP hay que tomar medidas correctoras de forma inmediata. El valor de no aptitud será 7,0 mg/L
14	El agua en ningún momento podrá ser ni agresiva ni incrustante. El resultado de calcular el Índice de Langelier debería estar comprendido entre +0,5 y -0,5. Se sugiere, también, la utilización del Índice de Ryznar. Los valores de pH deberán estar siempre en concordancia con el sistema de desinfección utilizado para que sea eficaz. Los valores de no aptitud serán los menores de 4,5 y los mayores de 10,0.
15	Ante niveles de sodio superiores al valor paramétrico, se recomienda la valoración del potencial corrosivo del agua (Índice de Langelier o el índice de Larson). En función de los resultados, se adoptarán las medidas correctoras oportunas. El valor de no aptitud será 600 mg/L



16	Cuando existan niveles de sulfatos superiores a 500 mg/L, se recomienda que las medidas correctoras sean de rápida aplicación. El agua no debe ser agresiva; se debe determinar el Índice de Langeller. El valor de no aptitud será 750 mg/L.
17	Este valor paramétrico es para agua de consumo en depósitos de distribución o regulación y en redes de distribución e instalaciones interiores. A la salida de ETAP o depósito de cabecera, el valor de referencia deberá ser 0,8 UNF. En el control operacional, el valor de referencia en el 95% de las muestras anuales deberán ser igual o menor de 0,3 UNF en la salida del proceso de filtración en la ETAP; en salida del depósito donde se realice el tratamiento; y, a la salida del proceso de tratamiento con tecnología de membranas en una desalinizadora; El valor de no aptitud a la salida de la ETAP o depósito de cabecera será 2 UNF y de 6 UNF en red.
18	El valor del este parámetro estará en relación al pH, cloruros, sulfatos y conductividad.

Parte D. Características organolépticas

Tabla 4. Valores de referencia de las características organolépticas (Nota 1).

	Parámetro	Valor de referencia	Unidad	Nota
56	Color	15	mg/L Pt/Co	
57	Olor	3	Índice dilución	
58	Sabor	3	Índice dilución	

Nota:

1	El valor paramétrico de estos parámetros es: «aceptable para el consumidor y sin cambios anormales». Se considerarán «cambios anormales», a los valores superiores al doble del valor medio de al menos los tres últimos años en red de distribución.
---	---

Parte E. Sustancias Radiactivas

Tabla 5. Valores paramétricos de las sustancias radiactivas.

	Parámetro	Valor Paramétrico	Unidad	Nota
59	Actividad alfa total.	0,1	Bq/L	1
60	Actividad beta resto.	1,0	Bq/L	1
61	Radón.	500	Bq/L	2, 3
62	Tritio.	100	Bq/L	4
63	Dosis Indicativa (Σ radionucleidos) DI.	0,10	MSv	5 y 6

Notas:

1	El valor de alfa total y beta resto se considerarán como valores de cribado para el control de la DI y se seguirá lo dispuesto en el anexo V.
2	Siempre que sea posible y sin perjuicio del suministro del agua, las actuaciones de los operadores estarán encaminadas a optimizar la protección de la población cuando los niveles de radón estén por debajo de 500 Bq/L.
3	Se consideran justificadas las medidas correctoras por motivos de protección radiológica, sin otra consideración, cuando las concentraciones de radón superen los 1.000 Bq/L.
4	Unos niveles de tritio elevados pueden ser indicio de la presencia de otros radionucleidos artificiales. En caso de que la concentración de tritio sea superior a su valor paramétrico, se requerirá un análisis de la presencia de otros radionucleidos artificiales.
5	«Dosis indicativa (DI)» es la dosis efectiva comprometida por un año de ingesta debida a todos los radionucleidos cuya presencia se haya detectado en agua de consumo, ya sean de origen natural o artificial, excluidos el tritio, el potasio-40, el radón y los productos de desintegración del radón de vida corta.



Parámetro sumatorio de todos los radionucleidos siguientes:			
6	- Am 241	- I 131	- Ra 226
	- C 14	- Pb 210	- Ra 228
	- Co 60	- Po 210	- Sr 90
	- Cs 134	- Pu 239	- U 234
	- Cs 137	- Pu 240	- U 238

1. Valores para los radionucleidos naturales y artificiales más comunes;

Se trata de valores precisos, calculados para una dosis de 0,1 mSv y una ingestión anual de 730 litros, utilizándose los coeficientes de dosis recogidos en la tabla A del anexo III del Real Decreto 783/2001, de 6 de julio. Las concentraciones derivadas para otros radionucleidos pueden calcularse sobre la misma base, pudiéndose asimismo actualizar los valores sobre la base de la información más reciente reconocida por el Ministerio de Sanidad. Esta tabla tiene en cuenta solo las propiedades radiológicas del uranio, no su toxicidad química.

Tabla 6. Valores de las concentraciones derivadas de los radionucleidos.

	Parámetro	Concentración derivada	Unidad
Natural	U 238	3,0	Bq/L
	U 234	2,8	Bq/L
	Ra 226	0,5	Bq/L
	Ra 228	0,2	Bq/L
	Pb 210	0,2	Bq/L
	Po 210	0,1	Bq/L
Artificial	C 14	240	Bq/L
	Sr 90	4,9	Bq/L
	Pu 239	0,6	Bq/L
	Pu 240	0,6	Bq/L
	Am 241	0,7	Bq/L
	Co 60	40	Bq/L
	Cs 134	7,2	Bq/L
	Cs 137	11	Bq/L
I 131	6,2	Bq/L	

2. Cálculo de la Dosis Indicativa (D.I.)

La DI se calculará a partir de las concentraciones de radionucleidos medidos y de los coeficientes de las dosis recogidos en la tabla A del anexo III del Real Decreto 783/2001, de 6 de julio, por el que se aprueba el reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes, o de información más reciente reconocida por la autoridad sanitaria, basándose en la ingesta anual de agua (730 L para los adultos).

Si se satisface la fórmula que se indica a continuación, se podrá considerar que la DI es inferior al valor paramétrico de 0,1 mSv, y no se deberá realizar ninguna investigación adicional:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Ci(\text{med})}{Ci(\text{der})} \leq 1$$

dónde: Ci (med) = concentración medida del radionucleido i.

Ci (der) = concentración derivada del radionucleido i.

n = número de radionucleidos detectados.

Parte F. Caracterización de las aguas

Tabla 7. Valores de referencia de los parámetros que caracterizan el agua.

	Parámetro	Valor de referencia	Unidad	Nota
64	Calcio.	100	mg/L	
65	Dureza total.	500	mg/L CaCO ₃	1
66	Magnesio.	30	mg/L	
67	Potasio.	10	mg/L	

Notas:

1. Para las aguas desalinizadas o ablandadas el valor paramétrico mínimo será al menos 55 mg/L CaCO₃.

FIN



