



## **Modelo predictivo de formación de trihalometanos y su aplicación en la gestión del abastecimiento de agua de consumo del Andévalo y costa de Huelva**

**Autor:** Antonio Domínguez Tello

**Institución:** GIAHSA

**Otros autores:** Enrique Gallego Sosa (GIAHSA); José Luis Gómez Ariza (UHU); Ana Arias Borrego (UHU); Tamara García Barrera (UHU)

## Resumen

En el presente trabajo se muestra un Modelo matemático que interrelaciona los factores que afectan a la formación de trihalometanos (THMs) en el sistema de abastecimiento de agua de la comarca del Andévalo y Costa de Huelva, tomando como referencia los datos de calidad y operacionales del agua tratada en ETAP de Aljaraque y de tres depósitos del sistema de distribución: San Bartolomé (SB), Tharsis (TH) y Cabezas Rubias (CR), en dos periodos estacionales: de Mayo a Octubre (HRT) y Enero-Abril, Noviembre-Diciembre (LRT), con dos procesos de tratamiento, el primero de tipo Avanzado (P3) y el segundo Convencional (P4). El Modelo obtenido, con datos de 29 meses de explotación entre Mayo de 2009 y Octubre 2011 ayuda a predecir la concentración de THM en los depósitos de consumo, teniendo en cuenta los principales factores que intervienen en su formación durante la distribución: Temperatura del agua °C (T); Materia Orgánica como Carbono orgánico total  $\text{mg L}^{-1}$  (TOC); pH del agua (pH); y Dosis acumulada de cloro  $\text{mg L}^{-1}$  (D). Se ha aplicado un Modelo predictivo tipo log-log de regresión obteniendo una calidad satisfactoria, con correlaciones entre valores medidos y calculados de  $r^2 = 0,981$  y  $0,735$  en los procesos P3 y P4 respectivamente. Se corrobora la influencia de la variación estacional en la formación de THMs mejorándose la calidad del Modelo al dividir los datos en dos grupos estacionales definidos por la temperatura del agua, en cada proceso de tratamiento estudiado.

El Modelo obtenido permite predecir la formación de THMs en el sistema de distribución estudiado según criterios de calidad del agua, variables ambientales y operaciones. Emplea variables que pueden ser medidas con sensores sencillos y relativamente económicos (temperatura, pH) y otras variables de tipo operacional (dosis de cloro) o de calidad (TOC), que pueden ser simuladas a partir de equipos de medida convencionales (cloro residual libre y  $\text{UV}_{254}$ ). Por su sencillez, el Modelo puede ser implementado con cierta facilidad en sistemas SCADA para el control remoto de los procesos de tratamiento y de la calidad del agua de abastecimiento.

La predicción de la concentración de THMs en el sistema de distribución permite al Gestor anticiparse en la aplicación de medidas que eviten incidencias de calidad. Constituye una herramienta para la selección del tipo de tratamiento a aplicar según la calidad del agua de partida, las condiciones ambientales y operacionales, ayudando al control de costes y a la sostenibilidad de los procesos.

**Palabras claves:** Trihalometanos, Subproductos de desinfección, Modelo predictivo, Calidad, Sostenibilidad

## **1. INTRODUCCIÓN.**

La desinfección es el proceso de tratamiento que garantiza la inactivación de microorganismos en las aguas de consumo [1]. El Cloro y sus derivados siguen siendo los productos mas comunes empleados para la desinfección del agua por su alto potencial de oxidación y porque permite mantener niveles de cloro residual libre en el sistema de distribución (remanencia) protegiendo contra la recontaminación microbiana. [2]

Sin embargo el cloro tiene el inconveniente de reaccionar con la materia orgánica natural (NOM) del agua formando subproductos de desinfección (DBPs), en forma de Trihalometanos (THMs), Ácidos Haloacéticos (HAAs), Haloacetnitrilos (HANs), Halocetonas (HKs), Haloacetaldehidos (HAs), Halonitrometanos (HNMs) y otros halogenados DBPs [3]. Trihalometanos (THMs) y ácidos haloacéticos (HAAs) son las dos especies de DBPs mas prevalentes en las aguas cloradas de consumo. Tradicionalmente los trihalometanos (THM) han sido los mas estudiados, empleándose generalmente como indicadores de DBPs.

Se ha demostrado que la exposición prolongada a muchos de estos DBPs a través de la ingestión de agua potable, inhalación o contacto con la piel durante actividades domésticas puede plantear riesgos para la salud, considerándose un problema de salud pública. Debido a esta preocupación se ha impulsado una considerable actividad investigadora que ha propiciado el establecimiento de límites reglamentarios: En 1979 U.S. EPA marcó límites de THMs en 100 µg/l y de 60µg/l para la suma de los cinco ácidos haloacéticos, y 10 µg/l de bromatos en aguas potables de consumo. [5] Además impuso la reducción de precursores de DBPs con el empleo de coagulación y adsorción con carbón activo granular. [4]. Por su parte la Unión Europea reguló los límites de concentración de THMs en aguas de consumo en la Directiva 98/83/CE (En España RD140/2003) estableciendo el límite de THMs en 150 µg/l hasta finales de 2008 y 100 µg/l a partir de 2009.

La provincia de Huelva, en el sur-oeste de la península ibérica tiene un clima cálido con más de tres mil horas anuales de sol y una significativa variación estacional de temperatura. En la comarca del Andévalo las temperaturas ambientales medias oscilan entre los 8°C y 18°C en invierno a los 19 a 34,5°C en verano, con máximas que superan los 40°C. Como consecuencia, las temperaturas del agua de abastecimiento varían en un rango amplio entre 5 y 28°C. Cuando la temperatura del agua es alta el desinfectante residual se agota con rapidez, dificultando el mantenimiento de los valores mínimos de desinfectante residual en el sistema de distribución. En paralelo la actividad microbiana en los sistemas de distribución es mayor con el aumento de temperatura de verano, siendo necesario la aplicación de dosis de cloro superiores para mantener la desinfección. En general las condiciones que afectan a la eficiencia de la desinfección y los requisitos para mantener el desinfectante residual en el sistema de distribución afectan simultáneamente a la formación de DBPs. [6]

La concentración de THM puede variar a lo largo del sistema de distribución, tanto que a veces los Planes de Control no llegan a captar esta potencial variación. La concentración de THMs puede incrementarse por un factor de 2 a 6 veces entre el agua de salida de planta y el grifo del consumidor. [7] De ahí la importancia de establecer

Modelos matemáticos que simulen el comportamiento de formación de estos compuestos al objeto de garantizar un control mas efectivo y su minimización en el agua de consumo.

Desde el descubrimiento de los DBPs en agua potable en 1974, se han desarrollado más de 130 modelos matemáticos con el objetivo de predecir la formación de estos compuestos en aguas de consumo. Muchos parten de ensayos de laboratorio, otros emplean datos de explotación reales y otros son modelos mixtos. Hasta el momento ninguno de los modelos desarrollados para THM son exactos ni universales, debido a la complejidad de las reacciones y de la matriz química de las sustancias que intervienen, por lo que los modelos empíricos son actualmente la mejor forma de entender la generación de THM durante el proceso de tratamiento en ETAP y la distribución.

En este trabajo se estudia el comportamiento de formación de THMs en el agua tratada en la ETAP de Aljaraque y su sistema de distribución en el Andévalo de Huelva, con dos procesos diferentes de tratamiento, el primero con oxidación por ozono(P3) y filtración/adsorción a través de lechos de carbón activo granular (GAC) y el segundo, mas simple y convencional mediante oxidación por permanganato potásico (P4).

## **2. MATERIALES Y MÉTODOS.**

### **2.1. Descripción de los procesos de ETAP.**

Se estudian dos tipos de tratamiento aplicados en la ETAP de Aljaraque que abastece a una población censada de 70.000 habitantes llegando a alcanzar 160.000 en verano por la influencia del turismo en la costa de Huelva. La ETAP tiene una capacidad de tratamiento de 47.500m<sup>3</sup>/día; Capta agua del Canal del Piedras procedente del embalse del Chanza. Construida en 1990 con proceso de tratamiento convencional consistente en pre-cloración, coagulación, floculación, sedimentación, filtración con lecho de arena y post-cloración, fué adaptada en Mayo de 2008 incorporando oxidación por permanganato potásico y adsorción con carbón activo en polvo por necesidades de calidad del agua de origen. En Mayo de 2009 la ETAP de Aljaraque fué transformada con un Proceso Avanzado muy versátil que permite la aplicación de tratamientos de preozonización, ozonización intermedia, adsorción con carbón activo en polvo (PAC) y granular (GAC), remineralización con dióxido de carbono y cal así como la aplicación de oxidación avanzada con O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

El proceso (P3) aplicado en el periodo Mayo 2009-Abril de 2010 consistió en una primera etapa de oxidación con ozono (dosis 1-2,5mg/L), seguida de coagulación con policloruro de aluminio (18%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), clarificación en decantador super-pulsator con polidamadmac como coadyuvante de floculación; se aplicó cloración intermedia con hipoclorito sódico en decantador para prevenir la formación de algas. El agua decantada se somete a filtración en primera etapa con filtros rápidos de arena de sílice y seguidamente se aplica una segunda etapa de filtración y adsorción a través de lechos de carbón activo granular (GAC). Finalmente el agua de salida de planta se desinfecta con hipoclorito sódico enviándose al depósito regulador de Aljaraque ubicado junto a la ETAP.

En el periodo Febrero-October 2011 se aplicó un sencillo proceso (P4) consistente en la oxidación con permanganato potásico, coagulación con policloruro de aluminio, clarificación en decantador con polidamadmac y filtración por arena. En éste proceso se

eliminó por completo la dosificación de cloro, aplicándose al finalizar el tratamiento, en el depósito regulador.

Para el mantenimiento de la desinfección en el agua del depósito, se mantiene una concentración media de 0,8mg/L de cloro residual aplicando hipoclorito sódico. En los sistemas de distribución el cloro residual decrece con la distancia y el tiempo pudiendo llegar a 0 en los puntos finales de la red, por lo que se cuenta con instalaciones de re-cloración en los diferentes depósitos que garantizan un rango de concentración de cloro residual libre adecuado (0,2-1mg/L) en la red hasta su entrega en el grifo del consumidor.

|           |  |   |  |   |                                    |  |  |  |
|-----------|--|---|--|---|------------------------------------|--|--|--|
| <b>P3</b> | <b>Preoxidación</b><br><b>Ozono</b><br>1-2,5mg/L     | <b>Coagulación</b><br>PAC 18<br>15-45mg/L | <b>Floculación</b><br>polidadmac<br>0,6 mg/L | <b>cloración</b><br><b>NaClO</b><br>0,5 mg/L Cl | <b>Sedimentación</b><br>S-PULSATOR | <b>Filtración</b><br>Filtro Rápido<br>Arena Sílice | <b>Filtración / Adsorción</b><br>Lecho CAG | <b>Desinfección</b><br>NaClO<br>0,8-1,2mg/L Cl |
| <b>P4</b> | <b>Preoxidación</b><br><b>K MnO4</b><br>0, 3-0,7mg/L | <b>Coagulación</b><br>PAC 18<br>15-45mg/L | <b>Floculación</b><br>polidadmac<br>0,6 mg/L |   | <b>Sedimentación</b><br>S-PULSATOR | <b>Filtración</b><br>Filtro Rápido<br>Arena Sílice |  | <b>Desinfección</b><br>NaClO<br>0,8-1,2mg/L Cl |

fig.1. ETAP Aljaraque. Procesos P3 y P4.

## **2.2. Sistema de distribución del Andévalo de Huelva.**

En la ETAP de Aljaraque se potabiliza el agua para el abastecimiento a los núcleos urbanos próximos de la costa, (radio:23 Km), y a gran parte de núcleos del Andévalo de Huelva, hasta una distancia considerable de la ETAP (86km). Las condiciones ambientales y geográficas del sistema de abastecimiento pueden favorecer significativamente la formación de trihalometanos.

Se producen importantes diferencias estacionales en los consumos de agua por las altas temperaturas del verano y el aumento de la población residente en los núcleos turísticos de la costa, disminuyendo en verano los tiempos de residencia del agua en los depósitos, lo que favorece la disminución de la dosis acumulada de cloro y del pH ayudando a disminuir la concentración de THM. En contraposición el importante aumento de la temperatura del agua en verano favorece el decaimiento del cloro, la actividad microbiana, el aumento precursores orgánicos y el pH, aumentándose la dosis de desinfectante requerida lo que favorece el aumento de THMs.

### **2.2. Plan de Muestreo**

Para el establecimiento de las bases del modelo se estudió la influencia de parámetros de calidad y operacionales sobre la formación de THMs en el sistema de distribución, sobre un programa de muestreo (48 muestras) tomadas del agua bruta de entrada a planta, agua tratada de salida ETAP, depósitos de San Bartolomé (SB), Tharsis (TH) y Cabezas Rubias (CR) situados a 34, 55 y 71 Km de distancia respectivamente desde la ETAP de Aljaraque, y dos puntos representativos de cada red de los citados núcleos. Las muestras se agruparon atendiendo a la estacionalidad y temperatura: (HRT) en los meses de Mayo a Octubre con rango de temperatura del agua de 19,3-28,7°C y (LRT) durante los meses de Enero, Febrero, Marzo, Abril, Noviembre y Diciembre con rango de temperaturas del agua de 9,1-19,3°C. En cada punto de muestreo se analizó

"in situ" pH, conductividad, Turbidez, Cloro residual libre y Temperatura y posteriormente en Laboratorio TOC, UV<sub>254</sub>, THMs (*Cloroformo (CHCl<sub>3</sub>)*, *Bromoformo (CHBr<sub>3</sub>)*, *Bromodichlorometano (CHCl<sub>2</sub>Br)*, *Dibromoclorometano (CHClBr<sub>2</sub>)*), Bromuros, Bromatos, Ca, Mg, y Dureza.

Para asegurar la representatividad de las muestras, antes de su toma se dejó correr el agua del grifo durante 2-3 minutos, llenando el bote evitando cámaras de aire. Las muestras se conservaron a 4°C en ausencia de luz durante el transporte al laboratorio para su análisis. Previo a la toma de muestra los botes fueron lavados con detergente libre de fosfatos, enjuagados con agua desionizada y sometidos a temperatura en estufa durante 30 minutos. Antes de la toma de muestra para su análisis en laboratorio se adicionó a cada bote 1,5 mL de tiosulfato sódico al 10% para eliminar el cloro residual remanente en la muestra evitando la formación de THM durante el transporte.

### **2.3. Análisis de THMs.**

La determinación de THMs se hizo por cromatografía de gases acoplado con detector de masas, sistema de inyección por espacio de cabeza y extracción de analito por microextracción en fase sólida (HS-SPME-GC-MS) con fibra de microextracción Supelco n°.5-7300 ensamblada con 100 µm de polidimetilsiloxano (PMDS). Acondicionamiento de fibra a 250°C durante 30 minutos en el inyector del cromatógrafo. Para la extracción del analito se ha empleado 10 mL de muestra en el vial, atemperando y añadiendo 1,8 gr de cloruro sódico para facilitar la transferencia del analito a la SPME; cierre hermético del vial con barra magnética agitadora. La extracción se hace a 40°C con agitación a 250 rpm y tiempo de extracción de 30 minutos; a continuación la fibra se retrae y transfiere con rapidez (<1min) al puerto de inyección del cromatógrafo de gases. Se aplicó un tiempo de desorción de diez minutos a temperatura de 270°C.

Se empleó un cromatógrafo de gases Varian CP-3800 acoplado a detector de masas Varian Saturno 2000. Las temperaturas en la línea de transferencia y fuente de ionización fueron 280°C y 220°C respectivamente. La temperatura de la línea de transferencia interfase del cromatógrafo/ espectrómetro de masas se estableció en 250°C, con la fuente a 180°C. La temperatura inicial del horno se estableció en temperatura isotérmica de 40°C durante 5 min, aumentando a 120°C con una rampa de 10°C/min durante 4min, hasta temperatura final de 250°C con rampa de 25°C/min durante 5 minutos en 27,7 minutos de tiempo total.

La columna cromatográfica empleada fué tipo Vf-5MS 30Mx0.25MM Id DF=0.25 (30 m x 0.25 mm I.D. x 0.25 µm; 95% dimetil 5% difenilpolisiloxano), con Helio como gas portador; presión del inyector de espacio de cabeza de 29 kPa; Inyector split/splitless 1,5min. Volúmen de inyección de muestra : 2 µl, con temperatura inyector: 270°C.

### **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

#### **3.1. Influencia y correlación de parámetros de calidad y operacionales.**

Numerosos estudios han demostrado la influencia de parámetros operacionales y de calidad en la evolución de THMs en el agua del sistema de distribución. Según Moradali et al. [8] el potencial de formación de Trihalometanos (THMFP) está influenciado por TOC, pH, temperatura del agua, contenido de cloro y variación estacional con correlación entre THMFP y TOC significativa y positiva. Con temperaturas frías (temp. agua 8°C), comprobó variaciones de THMFP pequeñas, mayores en aguas templadas (15°C) aumentando significativamente a partir de 30°C. También comprobó que aumentos de pH y de dosis de cloro aumenta el THMFP.

Por su parte, I. Toroz, V. Uyak [10] obtuvieron correlaciones moderadas ( $r=0.520$ ) entre la formación de THM y TOC así como fuerte correlación ( $r=0.927$ ) entre la temperatura (rango: 11,07 a 26,74°C) y la formación de THM; la temperatura puede tener un significativo efecto sobre la formación de THM.

Algunos autores como M. Abd El. Shafy y Gruenwald [9] no encontraron correlación clara para CODMn ( $r=0,587$ ) y la temperatura ( $r=0,441$ ); sin embargo hallaron buena correlación ( $r=0,91$ ) entre el tiempo de residencia y la formación de THM y especialmente la formación de  $\text{CHCl}_3$ .

También la dosis de cloro aplicada tiene influencia sobre la formación de THMs. La concentración de THMs aumenta con el incremento de dosis de cloro, aunque no proporcionalmente [11]

Para el análisis de correlaciones entre variables se ha empleado la aplicación estadística Minitab 15, Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en las tablas 1 y 2.

Se obtuvo buena correlación entre la temperatura y la formación de TTHM, mejor a rangos altos de temperatura. (HRT)  $r=0,817$  (P3) ;  $r=0,861$  (P4).

También se encontró buena correlación entre el pH y la formación de THMs (HRT)  $r=0,871$  (P3) ;  $r=0,815$  (P4).

La dosificación de hipoclorito sódico en las rechloraciones favorece la elevación del pH del agua en los depósitos y redes como sugiere la buena correlación obtenida entre la dosis acumulada de cloro y el pH (HRT):  $r=0,868$  (P3) ;  $r=0,811$  (P4).

No se obtiene buena correlación entre TOC y THM en el proceso P3 donde la oxidación de precursores puede ser más eficaz, aunque se observa una correlación moderada en el proceso P4 (HRT):  $r= -0,656$ ,  $r= -0,600$ .

Se ha observado cierta correspondencia entre la disminución del TOC y la dosis de cloro aplicada, en mayor medida con el rango de temperaturas más altas: ( $r=0,723$  (P4). La baja correlación obtenida en P3 puede deberse a una mayor eficacia de la oxidación de compuestos orgánicos durante el tratamiento en la ETAP.

Se obtiene buena correlación entre la dosis de cloro y la formación de TTHMs, mejor a temperaturas más bajas (LRT):  $r=0,803$  (P3);  $r=0,844$  (P4)

Valores Medios de TTHMs, Temperatura(T), pH, TOC, dosis de cloro (D) y tiempo de contacto (t)

|           |          | <b>HRT: Min-Max (Std): 19,3-28,7°C (2,33)</b> |        |       |      |                    |                    |                    |                    |
|-----------|----------|---|--------|-------|------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|           |          | L   | t      | T     | pH   | TOC                | dosis Cloro        | TTHMs              | CHCl <sub>3</sub>  |
|           |          | (Km)  | (días) | °C    |      | mg L <sup>-1</sup> | mg L <sup>-1</sup> | µg L <sup>-1</sup> | µg L <sup>-1</sup> |
| <b>P3</b> | Aij ETAP | 0   | 0,00   | 25,53 | 7,37 | 3,40               | 4,77               | 38,43              | 9,60               |
|           | SB       | 34  | 0,91   | 26,57 | 7,43 | 3,40               | 5,51               | 45,87              | 15,63              |
|           | TH       | 55  | 2,39   | 28,13 | 7,57 | 3,33               | 6,38               | 61,27              | 25,87              |
|           | CR       | 71  | 7,46   | 27,50 | 7,77 | 3,31               | 9,18               | 58,93              | 26,23              |
| <b>P4</b> | Aij ETAP | 0   | 0,00   | 22,93 | 6,87 | 3,38               | 2,97               | 32,9               | 18,54              |
|           | SB       | 34  | 0,90   | 23,87 | 6,93 | 3,10               | 3,65               | 53,53              | 29,66              |
|           | TH       | 55  | 2,37   | 24,43 | 7,15 | 2,77               | 4,45               | 64,73              | 28,27              |
|           | CR       | 71  | 7,46   | 25,07 | 7,37 | 2,50               | 6,76               | 64,14              | 28,01              |

|           |          | <b>LRT: Min-Max(Std): 9,1-19,3 °C (2,63)</b> |        |       |      |                    |                    |                    |                    |
|-----------|----------|--|--------|-------|------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|           |          | L  | t      | T     | pH   | TOC                | dosis cloro        | TTHMs              | CHCl <sub>3</sub>  |
|           |          | (Km)   | (días) | °C    |      | mg L <sup>-1</sup> | mg L <sup>-1</sup> | µg L <sup>-1</sup> | µg L <sup>-1</sup> |
| <b>P3</b> | Aij ETAP | 0  | 0      | 15,1  | 7,32 | 3,48               | 4,01               | 34,97              | 13,80              |
|           | SB       | 34   | 1,19   | 16,1  | 7,4  | 3,43               | 4,43               | 47,80              | 13,63              |
|           | TH       | 55   | 3,15   | 16,33 | 7,53 | 3,33               | 5,04               | 56,53              | 18,00              |
|           | CR       | 71   | 9,89   | 17,1  | 7,83 | 3,27               | 6,6                | 62,57              | 18,33              |
| <b>P4</b> | Aij ETAP | 0  | 0      | 16,83 | 6,74 | 4,59               | 4,59               | 26,42              | 18,42              |
|           | SB       | 34   | 1,19   | 16,5  | 6,87 | 3,37               | 3,37               | 27,88              | 21,87              |
|           | TH       | 55   | 3,14   | 17,03 | 6,88 | 3,01               | 3,01               | 33,53              | 21,43              |
|           | CR       | 71   | 9,88   | 17,77 | 6,87 | 2,95               | 2,95               | 35,30              | 20,70              |

Aij ETAP: Agua Salida ETAP; SB: San Bartolomé, TH: Tharsis; CR: Cabezas Rubias.

\* HRT: Rango de Temperatura Alto: (May,Jun,Jul,Ago,Sept,Oct);

\*\* LRT: Rango de Temperatura Bajo: (Ene,Feb,Mz,Ab,Nov,Dic).

dosis cloro: dosis acumulada de cloro en sistema distribución (mg L<sup>-1</sup>)

L: distancia a ETAP (Km)

**Tabla 1** "Valores Medios de THMs, temperatura, ph, TOC, Dosis de Cloro y tiempo de contacto"

| <b><u>HRT P3.</u></b> |         |        |        |        |        | <b><u>LRT P3</u></b> |         |        |        |        |        |
|-----------------------|---------|--------|--------|--------|--------|----------------------|---------|--------|--------|--------|--------|
|                       | TTHMs   | CHCl3  | T      | ph     | TOC    |                      | TTHMs   | CHCl3  | T      | ph     | TOC    |
| CHCl3                 | r:0,730 |        |        |        |        | CHCl3                | r:0,502 |        |        |        |        |
|                       | p:0,007 |        |        |        |        |                      | p:0,096 |        |        |        |        |
| T                     | 0,817   | 0,809  |        |        |        | T                    | 0,273   | -0,287 |        |        |        |
|                       | 0,001   | 0,001  |        |        |        |                      | 0,390   | 0,366  |        |        |        |
| ph                    | 0,871   | 0,747  | 0,722  |        |        | ph                   | 0,816   | 0,723  | -0,023 |        |        |
|                       | 0,000   | 0,005  | 0,008  |        |        |                      | 0,001   | 0,008  | 0,944  |        |        |
| TOC                   | -0,221  | 0,013  | 0,024  | -0,280 |        | TOC                  | 0,038   | 0,245  | -0,722 | 0,030  |        |
|                       | 0,490   | 0,967  | 0,940  | 0,379  |        |                      | 0,906   | 0,443  | 0,008  | 0,927  |        |
| dosis                 | 0,550   | 0,685  | 0,588  | 0,868  | -0,218 | dosis                | 0,803   | 0,331  | 0,246  | 0,811  | -0,063 |
|                       | 0,064   | 0,014  | 0,044  | 0,000  | 0,495  |                      | 0,002   | 0,293  | 0,441  | 0,001  | 0,846  |
| <b><u>HRT P4</u></b>  |         |        |        |        |        | <b><u>LRT P4</u></b> |         |        |        |        |        |
|                       | TTHMs   | CHCl3  | T      | pH     | TOC    |                      | TTHMs   | CHCl3  | T      | pH     | TOC    |
| CHCl3                 | r:0,634 |        |        |        |        | CHCl3                | r:0,476 |        |        |        |        |
|                       | p:0,027 |        |        |        |        |                      | p:0,117 |        |        |        |        |
| T                     | 0,861   | 0,566  |        |        |        | T                    | 0,642   | 0,414  |        |        |        |
|                       | 0,000   | 0,055  |        |        |        |                      | 0,024   | 0,181  |        |        |        |
| pH                    | 0,815   | 0,421  | 0,833  |        |        | pH                   | 0,330   | -0,222 | 0,404  |        |        |
|                       | 0,001   | 0,173  | 0,001  |        |        |                      | 0,295   | 0,489  | 0,193  |        |        |
| TOC                   | -0,656  | -0,206 | -0,702 | -0,715 |        | TOC                  | -0,600  | -0,050 | -0,388 | -0,434 |        |
|                       | 0,021   | 0,520  | 0,011  | 0,009  |        |                      | 0,039   | 0,878  | 0,213  | 0,159  |        |
| dosis                 | 0,745   | 0,358  | 0,806  | 0,932  | -0,723 | dosis                | 0,844   | 0,476  | 0,449  | 0,216  | -0,572 |
|                       | 0,005   | 0,254  | 0,002  | 0,000  | 0,008  |                      | 0,001   | 0,118  | 0,143  | 0,499  | 0,052  |

**Tabla 2.** Resultados análisis de correlación (r,p).

### **3.2. Modelo predictivo de formación TTHMs en distribución.**

Con los resultados obtenidos se ha formulado un modelo matemático que interrelaciona los factores que afectan a la formación de TTHMs en el sistema de distribución estudiado con los dos procesos de tratamiento P3 y P4. Las variables sobre las que se han obtenido significancia y han sido consideradas en el modelo son Temperatura °C (T); Carbono orgánico total mg L<sup>-1</sup> (TOC); pH del agua (pH); y Dosis acumulada de cloro mg L<sup>-1</sup> (D).

En los estudios publicados se muestran diferentes enfoques para relacionar la calidad del agua y los parámetros operacionales con concentraciones de DBP en el agua. La mayoría de los modelos emplean DOC o TOC, dosis de desinfectante, pH, temperatura y tiempo de reacción como parámetros explicativos [12]. Muchos autores han desarrollado modelos log-log de formación de THMs en el sistema de distribución sobre los parámetros: dosis de cloro, tiempo de reacción, TOC, pH y temperatura con buenos resultados: Rodriguez et al en Quebec Canadá (r:0,90); Serodes (r: 0,78); Koola (r:0,77); Uyak (r:0,98/0,83).

El modelo elegido en el presente estudio es el tipo log-log de regresión:

$$\text{Log}(Y) = \text{Log}(b_0) + \sum_{i=1}^p b_i \text{Log}(X_i)$$

donde Y es la concentración de THM en el agua de sistema de distribución,  $X_i$ , de  $i$  a  $p$  son las variables explicativas. El resultado del análisis de regresión obtenido se presenta en la *Tabla 3*, siendo estadísticamente significativos para todas las variables ( $p < 0,05$ ).

|           |            |  |
|-----------|------------|--|
| <b>P3</b> | <b>HRT</b> | $\log\text{TTHM} = - 11,1 + 2,78 \log(T) + 10,9 \log(\text{pH}) - 0,272 \log(\text{TOC}) - 0,701 \log(D)$  |
| <b>P3</b> | <b>LRT</b> | $\log\text{TTHM} = - 4,84 + 0,792 \log(T) + 5,86 \log(\text{pH}) + 0,706 \log(\text{TOC}) + 0,123 \log(D)$ |

|           |            |   |
|-----------|------------|---|
| <b>P4</b> | <b>HRT</b> | $\log\text{TTHM} = - 4,42 + 3,72 \log(T) + 1,04 \log(\text{pH}) - 0,042 \log(\text{TOC}) + 0,211 \log(D)$ |
| <b>P4</b> | <b>LRT</b> | $\log\text{TTHM} = 0,14 + 1,13 \log(T) - 0,21 \log(\text{Ph}) - 0,043 \log(\text{TOC}) + 0,291 \log(D)$   |

|           |            | $r^2$ | $r^2 \text{ adj}$ | $p$    | $s$    | $r^{2*}$ |
|-----------|------------|-------|-------------------|--------|--------|----------|
| <b>P3</b> | <b>HRT</b> | 0,984 | 0,975             | 0,0001 | 0,0182 | 0,981    |
| <b>P3</b> | <b>LRT</b> | 0,842 | 0,752             | 0,006  | 0,0563 | 0,842    |
| <b>P4</b> | <b>HRT</b> | 0,731 | 0,578             | 0,036  | 0,085  | 0,734    |
| <b>P4</b> | <b>LRT</b> | 0,719 | 0,558             | 0,042  | 0,0466 | 0,739    |

$r^2 / r^2 \text{ adj}$  : Coeficiente de correlación del modelo y Coef.ajustado.

$p$ : nivel de significancia

$s$ : error estándar

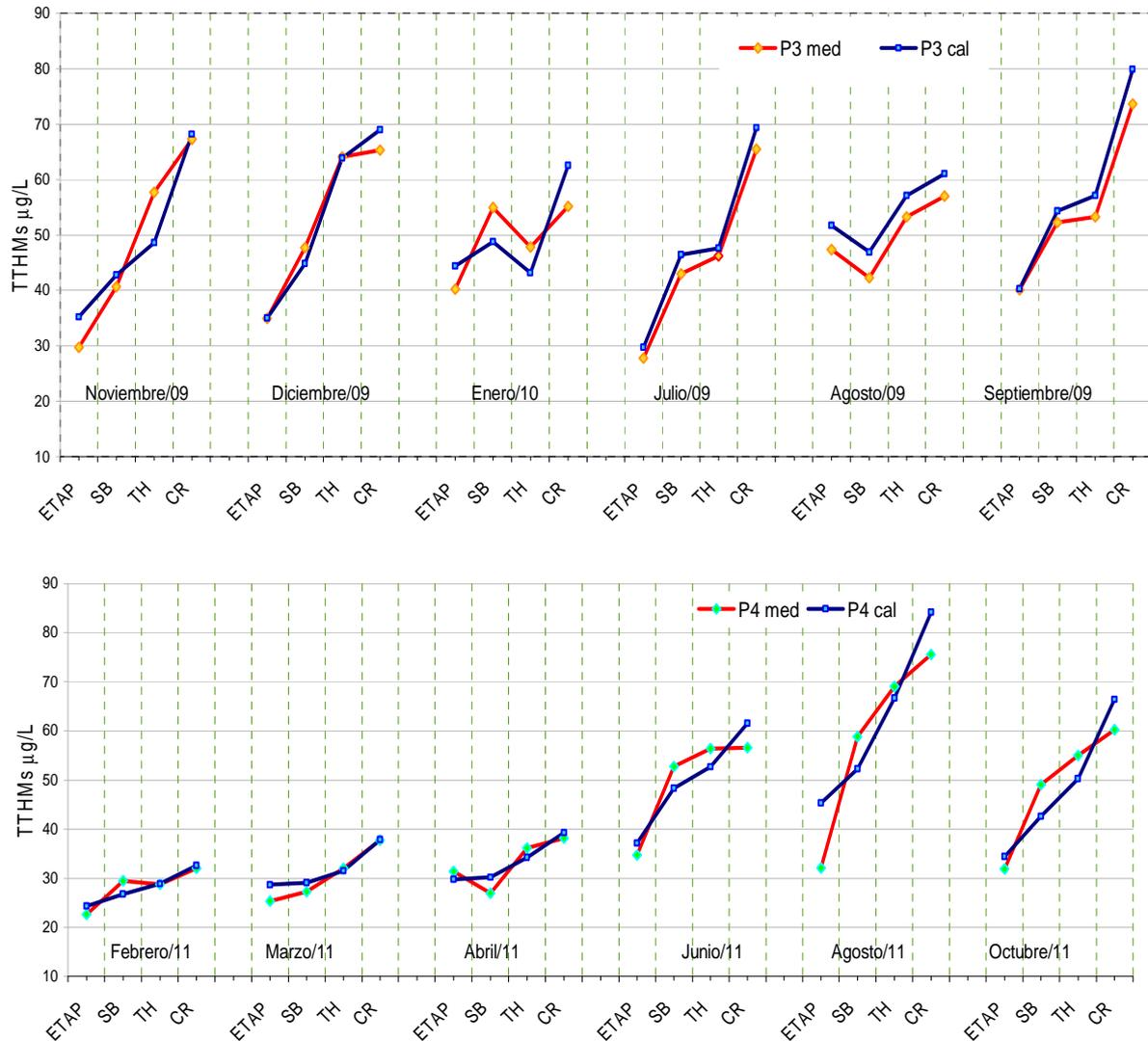
$r^{2*}$ : Coeficiente correlación THMs entre valores predecidos y medidos.

**Tabla 3. Modelo. P3 y P4.**

En general se obtienen coeficientes estadísticos de correlación ( $r^2$ ) y errores estandar satisfactorios. La comparación entre valores medidos y calculados en el modelo aporta buena correlación, con  $r^2$  entre 0,981 y 0,735 en los procesos P3 y P4 respectivamente lo que indica una calidad satisfactoria del modelo.

Se ha verificado una mejor calidad del modelo dividiendo los valores de cada proceso de tratamiento en dos grupos estacionales (HRT y LRT) según la temperatura del agua. De esta forma se obtienen mejores resultados de correlación y error que los obtenidos con un modelo único sobre el periodo completo, en cada proceso de tratamiento.

En la figura 2 se representa los valores obtenidos con la aplicación del modelo en comparación con los valores medidos, aplicando los procesos de tratamiento estudiados. P3 ( $r^2$ : 0,981 / 0,842); P4 ( $r^2$ : 0,731 / 0,719). Los modelos descritos pueden emplearse, según el proceso aplicado, para predecir la formación de THMs, en el sistema de distribución. Se comprueba que la variación estacional afecta significativamente a la formación de THMs en la distribución.



#### **4. CONCLUSIONES.**

La concentración de Trihalometanos en el agua aumenta desde la salida de la ETAP hasta los puntos mas alejados de la red de distribución. El grado en que se produce dicho aumento depende de diversos factores de tipo ambientales, operacionales, de calidad del agua y del proceso de tratamiento aplicado.

En el Sistema de Abastecimiento de la ETAP de Aljaraque se producen importantes variaciones estacionales de temperatura, tiempos de contacto, con sucesivas recloraciones, altas dosis acumulada de cloro y elevación del pH, condiciones que pueden favorecer significativamente el aumento de la concentración de THMs en el agua a lo largo del sistema de distribución.

El tipo de proceso de tratamiento aplicado en ETAP y sobre todo su capacidad para la eliminación de precursores orgánicos, condiciona claramente el incremento de contenidos de THMs o diferencia desde que el agua sale de ETAP hasta el grifo del consumidor en los tramos finales de red. Se verifica que el proceso P3 con pre-ozonización mantiene una gran estabilidad, con bajo incremento de contenidos de THMs en la distribución. También el proceso P4 con oxidación por permanganato es eficaz, aunque con menor estabilidad y mayor riesgo de elevación de THMs. Sin embargo a las ventajas de mayor eficacia y estabilidad del proceso P3, se contrapone el inconveniente de su elevado coste.

Al igual que la ETAP de Aljaraque, muchas plantas de tamaño medio o grandes, disponen de procesos versátiles con posibilidad de aplicación de diferentes tratamientos según la calidad del agua de origen. En estas plantas, la simulación mediante modelos predictivos permite la aportación de datos que ayuden a fundamentar la toma de decisión sobre el proceso mas adecuado a aplicar en cada caso, mejorando el control de costes y colaborando en la sostenibilidad de los procesos de potabilización y distribución.

El modelo permite la simulación o predicción continua de la calidad del agua en el sistema de distribución, posibilitando la anticipación de medidas correctoras que eviten incidencias de calidad.

En conjunto, el empleo de modelos predictivos basados en la calidad del agua, es una herramienta de Gestión de los Abastecimientos que contribuye a la mejora de la calidad sanitaria de las aguas de consumo y a la sostenibilidad de los procesos de tratamiento.

## **5. AGRADECIMIENTOS.**

Los autores agradecen a GIAHSA y Laboratorio Químico Onubense S.L. la colaboración prestada.

## **6. REFERENCIAS.**

- [1] B. Wallace, Purcell, M and Furlong, J. , Total Organic Carbon Analysis as a Precursor to Disinfection By-product in Portable water: Oxidation Technique Considerations., *Environ. Monit.* 4 (2002) 35-42.
- [2] M.J.R. R. Sadiq, Disinfection byproducts (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review., *Science of the Total Environment* 321 (2004) 21-46.
- [3] S.D. Richardson, Plewa, M. J., Wagner, E. D., Schoeny, R., and DeMarini, D. M., Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. *Reviews Mutation Research*, 636 (2007) 178-242.
- [4] V.D. G.A.Boorman, J.K. Dunnick, R.E. Chapin, S. Hunter, F., H.G. Hauchman, M. Cox, R.C. Sills., Drinking water disinfection byproducts: review and approach to toxicity evaluation., *Environ. Health Perspect.* 107 (1999) 207-217.
- [5] M.Sim., Case studies in the use of toxicological measures in epidemiological studies. , *Toxicology* 181/182 (2002) 405-409.
- [6] J.B. Daniel Brown, John R. West, Predicting chlorine decay and THM formation in water supply systems, *Reviews in environmental science and biotechnology* 10 (2011) 79-99.
- [7] M.J.S. Rodriguez, J.B, Spatial and temporal evolution of trihalomethanes in three water distribution systems, *Water Research* 35 (6) (2001) 1572-1586.
- [8] B.R. Moradali Fooladvand, Keyvan Zandi, Mojtaba Ardestani., Investigation of trihalomethanes formation potential in Karoon River water, Iran, *Environmental Monitoring and Assessment* 178 (2011) 63-71.
- [9] M.A.E.-S.a.A. Grünwald., THM formation in water supply in south Bohemia, Czech Republic., *Water Research* 34 N°13 (2000) 3453-3459.
- [10] V.U. I. Toroz, Seasonal variations of trihalomethanes (THMs) in water distribution networks of Istanbul City, *Desalination* 176 (2005).
- [11] M.A.E.-D.a.R. K.Ali., THMs Formation during chlorination of raw Nile River water. , *Water Research* 29 (375-378) (1995).
- [12] P.C. Shakhawat Chowdhury, P. James McLellan., Models for predicting disinfection byproduct (DBP) formation in drinking waters: A chronological review, *Science of the Total Environment* 407 (2009) 4189–4206.