

**MECANISMOS PARA EL CONTROL DE TRIHALOMETANOS EN AGUAS
TRATADAS CON CLORO PARA CONSUMO HUMANO**

LUZ STELLA MEJIA RANGEL

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
ESPECIALIZACIÓN QUÍMICA AMBIENTAL
BUCARAMANGA**

2014

**MECANISMOS PARA EL CONTROL DE TRIHALOMETANOS EN AGUAS
TRATADAS CON CLORO PARA CONSUMO HUMANO**

LUZ STELLA MEJIA RANGEL
Microbióloga Industrial

**Trabajo de Grado para optar por el título de Especialista en Química
Ambiental**

Directora
Marianny Yajaira Combariza Montañez
Química
Ph.D. Química Analítica

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
ESPECIALIZACIÓN QUÍMICA AMBIENTAL
BUCARAMANGA
2014

DEDICATORIA

A mi esposo e hijos.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, a mi esposo por su apoyo incondicional, a mis hijos, mis padres y a mi tía Esperanza Mejía.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCION	13
1. TRIHALOMETANOS	17
1.1 ANTECEDENTES	17
1.2 BIBLIOMETRÍA	18
1.3 ASPECTOS GENERALES.....	19
2. FORMACIÓN DE LOS THMs EN AGUAS POTABLES	22
2.1 MECANISMOS DE FORMACIÓN DE LOS THMs EN AGUAS POTABLES	22
2.1.1 Formación de THMs según la reacción del haloformo	28
2.1.2 Formación de THMs mediante la interacción con bromo.....	32
2.1.3 Formación de THMs usando compuestos hidroxibencénicos.....	33
2.1.4 Formación de THMs usando citrato como precursor	35
2.1.5 Formación de THMs usando carbohidratos como precursores	36
2.2 VARIABLES QUE INFLUYEN EN LA FORMACIÓN DE LOS THMs	40
2.2.1 Efecto de la materia orgánica natural	40
2.2.2 Efecto de la cantidad de cloro	41
2.2.3 Efecto del tiempo de reacción	41
2.2.4 Efecto del pH y la temperatura	42
2.2.5 Efecto de la concentración de ion bromuro	43
3. MECANISMOS PARA LIMITAR LA FORMACIÓN DE LOS THMs EN AGUAS POTABLES	44
3.1 ELIMINACIÓN DE LOS PRECURSORES ORGÁNICOS	44
3.1.1 Procesos avanzados de oxidación	45
3.1.2 Reducción de la materia orgánica natural usando membranas de filtración	50
3.1.3 Uso de carbón activado granular en la remoción de materia orgánica natural	52

3.2	USO DE DESINFECTANTES DIFERENTES AL CLORO	53
3.2.1	Cloraminas	54
3.2.2	Dióxido de cloro.....	55
3.2.3	Ozono.....	56
4.	CONCLUSIONES.....	59
	REFERENCIAS	61

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Producción científica y citas realizadas por año sobre THMs en aguas potables, entre 2004 y 2011.....	18
Figura 2. Moléculas modelo de materia orgánica natural empleadas como precursores de THMs y otros subproductos de desinfección.	26
Figura 3. Ruta general de la formación de THMs.	27
Figura 4. Reacción del haloformo: uso de metilcetonas como grupo precursor. .	29
Figura 5. Mecanismo de reacción del haloformo. Formación de cloroformo.	30
Figura 6. Mecanismo propuesto para la cloración de 1,1,1- Tricloropropanona ..	31
Figura 7. Mecanismo propuesto para la formación de THMs a partir de estructuras tipo resorcinol.....	34
Figura 8. Mecanismo de reacción del citrato con el cloro.....	35
Figura 9. Vías de reacción del cloro: reacciones de oxidación (cloro como agente oxidante) y reacciones de sustitución (cloración y generación de THMs).....	37
Figura 10. Vía de formación de THMs usando α -hidroxi aldehídos: estabilidad relativa de los carbaniones halogenados como grupos salientes.	39

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Nombres y acrónimos de los THMs presentes en aguas potables...	20

RESUMEN

TITLE: MECANISMOS PARA EL CONTROL DE TRIHALOMETANOS EN AGUAS TRATADAS CON CLORO PARA CONSUMO HUMANO*

AUTOR: LUZ STELLA MEJIA RANGEL**

Palabras Claves: THMs en agua potable, formación de THMs, eliminación y prevención de THMs, cloración del agua, subproductos de desinfección.

DESCRIPCIÓN

El tratamiento de desinfección es un proceso obligatorio para que el agua sea apta para el consumo humano, sin embargo, su práctica origina como efecto secundario la formación de DBPs, los cuales representan un serio problema de salud pública debido a los efectos negativos que se les ha atribuido.

El cloro es el desinfectante de mayor uso en las plantas de potabilización porque además de actuar como bactericida, su elevado poder oxidante permite eliminar manganeso, hierro, compuestos azufrados y otras sustancias oxidantes; asimismo reducir cualquier olor o sabor presente en el agua. Cuando se adiciona cloro al agua, éste reacciona con la materia orgánica que ha persistido luego de procesos de floculación, coagulación y filtración, formando subproductos de cloración, entre los que se destacan los THMs. Entre los THMs encontrados mayormente en aguas potables figuran: cloroformo, dibromocloroformo, bromodicloroformo y bromoformo. Las entidades ambientales y de salud a nivel mundial, han clasificado a los THMs como compuestos con alto potencial cancerígeno y/o mutagénico, por lo que su presencia en aguas potables ha sido regulada y se han buscado estrategias para eliminarlos o prevenir su formación.

Para la elaboración de este trabajo se realizó una búsqueda en las bases de datos Scopus, Science Direct y Web of Science. La información fue analizada y distribuida en tres temas principales: THMs, formación de THMs en aguas potables y estrategias para evitar la formación de THMs en aguas potables.

La mayoría de investigaciones y publicaciones llevadas a cabo se han enfocado principalmente en el estudio de la materia orgánica precursora y las vías de eliminarla, como mecanismo para evitar la formación de THMs, no obstante, a nivel más práctico se ha propuesto reemplazar el cloro por otros desinfectantes como las cloraminas, el dióxido de cloro y el ozono.

* Monografía

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Especialización Química Ambiental. Director: PhD. Marianny Yajaira Combariza Montañez

SUMMARY

TÍTULO: CONTROL MECHANISMS IN WATER TREATED TRIHALOMETHANES CHLORINE FOR HUMAN CONSUMPTION*

AUTHOR: LUZ STELLA MEJIA RANGEL**

KEYWORDS: THMs in drinking water, formation of THMs, removal and prevention of THMs, chlorination, DBPs

DESCRIPTION

The disinfection treatment is mandatory for water suitable for human consumption process, however, the practice originated as a side effect the formation of DBPs, which pose a serious public health problem due to the negative effects are been attributed.

Chlorine is the most widely used disinfectant in water treatment plants as well as acting as a bactericide, its high oxidizing power eliminates manganese, iron, sulfur compounds and other oxidants; also reduce any smell or taste in the water. When chlorine is added to water, it reacts with the organic matter that has persisted after flocculation processes, coagulation and filtration, forming products of chlorination, among which are highlighted THMs. Among the THMs mostly found in drinking water include: chloroform, dibromocloroformo, bromodicloroformo and bromoform. Environmental and health globally, organizations have classified THMs as compounds with high carcinogenic and / or mutagenic potential, so their presence in drinking water has been regulated and have pursued strategies to eliminate or prevent their formation.

In preparing this paper, a search was conducted in the databases Scopus, Science Direct and Web of Science. The data was analyzed and divided into three main themes: THMs, formation of THMs in drinking water and strategies to prevent the formation of THMs in drinking water.

Most research conducted and publications have focused primarily on the study of precursor organic material and ways to eliminate it as a mechanism to prevent the formation of THMs, however, a more practical level has been proposed to replace the chlorine other disinfectants such as chloramines, chlorine dioxide and ozone.

* Monograph

** Faculty of Sciences. School of Chemistry. Specialization in Environmental Chemistry. Director: PhD. Marianny Yajaira Combariza Montañez.

INTRODUCCION

El tratamiento del agua para consumo humano tiene como objetivo la remoción de agentes biológicos patógenos, detergentes, materia orgánica, productos químicos tóxicos, cosméticos y muchos otros, presentes en cantidades tales que pueden suponer un peligro para la salud humana. Típicamente, este proceso abarca la eliminación de compuestos volátiles seguido de la precipitación de impurezas con floculantes (coagulación, floculación y sedimentación), filtración y desinfección con cloro u ozono.

En las etapas de coagulación y floculación se adicionan agentes químicos, que junto con energía de mezclado, provocan la sedimentación del material coloidal suspendido al desestabilizarlo y posteriormente aglomerarlo en forma de macroagregados llamados flóculos, que se remueven durante los procesos de sedimentación y filtración. Como etapa final del proceso se realiza la desinfección donde se eliminan o inactivan microorganismos patógenos con el fin de prevenir la propagación de enfermedades transmisibles por vía hídrica. Los desinfectantes más comúnmente empleados para este proceso son sustancias químicas o radiación ionizante. Dentro de los primeros se destacan el cloro, las cloraminas, el dióxido de cloro y el ozono; en el segundo grupo, la radiación ultravioleta. Sin embargo, además de su función de eliminación/inactivación, éstos desinfectantes reaccionan con la materia orgánica presente en el agua, originando derivados orgánicos e inorgánicos, conocidos como subproductos de desinfección, DBPs por sus siglas en inglés (*Disinfection By products*).

En Colombia, los sistemas de potabilización del agua utilizan principalmente cloro gaseoso o hipocloritos como agentes desinfectantes, que al reaccionar con la materia orgánica presente en el agua provocan la formación de subproductos de cloración, entre los cuales los más comunes son los THMs.

La desinfección con cloro es uno de los mecanismos más usados en las plantas de tratamiento de agua potable debido a su efectividad, bajo costo y fácil empleo y manipulación. Gracias al empleo del cloro, se han logrado disminuir radicalmente enfermedades de origen hídrico como el cólera, la fiebre tifoidea y la disentería. (Hernández *et al.*, 2011),

Sin embargo, el cloro es un agente oxidante tan poderoso que al reaccionar con la materia orgánica presente en el agua da origen a los llamados subproductos de desinfección (DBPs). Entre estos subproductos se encuentran los THMs. (EPA y HSE, 2011).

Los THMs son compuestos químicos orgánicos con un único carbono en su estructura que está sustituido por halógenos. La cantidad de éstos compuestos en el agua tratada afecta sus propiedades, en especial la carga orgánica que persiste luego de darse los procesos de coagulación, floculación, sedimentación y filtración.

Existe una constante preocupación por los peligros potenciales que pueden representar los DBPs para la salud humana. En el caso de los THMs, diversos estudios los han clasificado como sustancias carcinógenas asociados a la aparición de distintos tipos de cánceres (vejiga, colón, recto, etc.) (García-Villanova *et al.*, 1997 y Villanueva *et al.*, 2004; citados por Hernández *et al.*, 2004).

Los THMs pueden incorporarse al cuerpo humano por diversas vías: ingestión de agua del grifo, absorción dérmica e inhalación. Independientemente de las actividades diarias de consumo de agua, el baño o la ducha y el baño en piscina también puede contribuir a la exposición total a THMs. (ASPB, 2012).

La Agencia para la Protección Ambiental de los Estados Unidos (Environmental Protection Agency EPA) concluyó que la exposición frecuente a los DBPs incrementa los riesgos de padecer enfermedades cancerosas (Xie, 2005). Aunque los estudios epidemiológicos asocian los THMs con riesgo de cáncer de vejiga, estos subproductos de cloración también han sido asociados a cáncer colorrectal y defectos en neonatos de madres expuestas (Sánchez-Zafra, 2008). Igualmente se ha encontrado una correlación entre THMs en aguas potables y abortos espontáneos (Waller *et al.*, 1998; citado por Xie, 2005).

Por otra parte también existen indicios referentes a los efectos en humanos de los DBPs sobre la capacidad reproductiva y de desarrollo del feto en factores tales como el bajo peso al nacer, retraso de crecimiento intrauterino y aborto espontáneo (Waller *et al.*, 1998).

Asimismo, estudios en animales han mostrado que el cloroformo en altas dosis es cancerígeno y que otros THMs son mutagénicos (Sánchez-Zafra, 2008). Otros estudios con animales de experimentación han demostrado que la exposición a THMs puede dar lugar a la formación de tumores en el hígado y el riñón (Hard, Booman y Wolf, 2000; citado por Hernández *et al.*, 2004).

La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (*International Agency for Research on Cancer, IARC*) clasificó al cloroformo y al bromodichlorometano en el grupo 2B que incluye a las sustancias posiblemente carcinogénicas en humanos (García- Villanova, 2003). En el caso del bromodichlorometano y el bromoformo sólo existen suficientes evidencias sobre su carcinogenicidad en animales de experimentación (IARC, 1991)

Según estos estudios llevados a cabo a nivel global, se ratifica la concepción de que un consumo prolongado de agua con altos niveles de THMs puede tener efectos perjudiciales en la salud humana, lo que ha conllevado a que sus niveles

en aguas tratadas se regulen por la ley. En el caso de Colombia, se ha establecido que el límite admisible de THMs totales en agua potable es de 0,2 mg/L (Resolución 2115 de 2007).

Teniendo en cuenta el impacto negativo de estas sustancias, con esta monografía se pretende realizar un análisis actualizado sobre los mecanismos de formación, prevención y eliminación de THMs en aguas potables, que pueda servir de guía para encontrar tratamientos alternos que permitan mejorar la calidad del proceso de potabilización del agua.

1. TRIHALOMETANOS

1.1 ANTECEDENTES

El tratamiento de desinfección de las aguas para abastecimiento público se remonta a los años 1804 y 1807 en Paisley y Glasgow (Escocia), donde se instalaron los primeros sistemas de filtración permanente a través de arena que conseguían retener buena parte de la carga bacteriana del agua. En 1902 y 1912 aparecen las primeras plantas municipales de cloración permanente en Middelkerke (Bélgica) y Niagara Falls (Nueva York), respectivamente. Lentamente, la utilización de cloro como desinfectante se fue implantando en el mundo desarrollado y, en la actualidad, son pocos los países que no lo empleen o lo hayan empleado en el pasado como desinfectante (Organización Mundial de la Salud, 2006).

Aproximadamente 10 años después de establecerse la cloración como uno de los tratamientos de desinfección habituales en las plantas de tratamiento de agua potable, Rook (1974) en la ciudad de Amsterdam y Bellar, Lichtenberg y Kroner (1974) en la ciudad de Nueva Orleans, detectaron la presencia de THMs en aguas de abastecimiento que habían sido cloradas. Estos estudios establecieron que los THMs eran los productos resultantes de la reacción del cloro añadido como desinfectante con la materia orgánica presente en el agua (Navalón, 2010). Estos hallazgos indujeron la realización de un sondeo por parte de Estados Unidos en 1975, de 80 aguas de consumo que habían sido tratadas con cloro, en el cual se encontró que en cada una de las aguas analizadas se dio la formación de THMs con concentraciones que variaron dependiendo de las condiciones de cloración. Estudios posteriores alrededor de todo el mundo confirmaron los resultados anteriores y llegaron a la conclusión de que la reacción de cloración para producir THMs había estado ocurriendo desde que el cloro se había estado usando como

desinfectante. Los THMs en aguas potables habían escapado de ser detectados porque hasta 1974 las técnicas analíticas usadas para medir el contenido de materia orgánica no los detectaban. (Symons, *et. al.*, 1981)

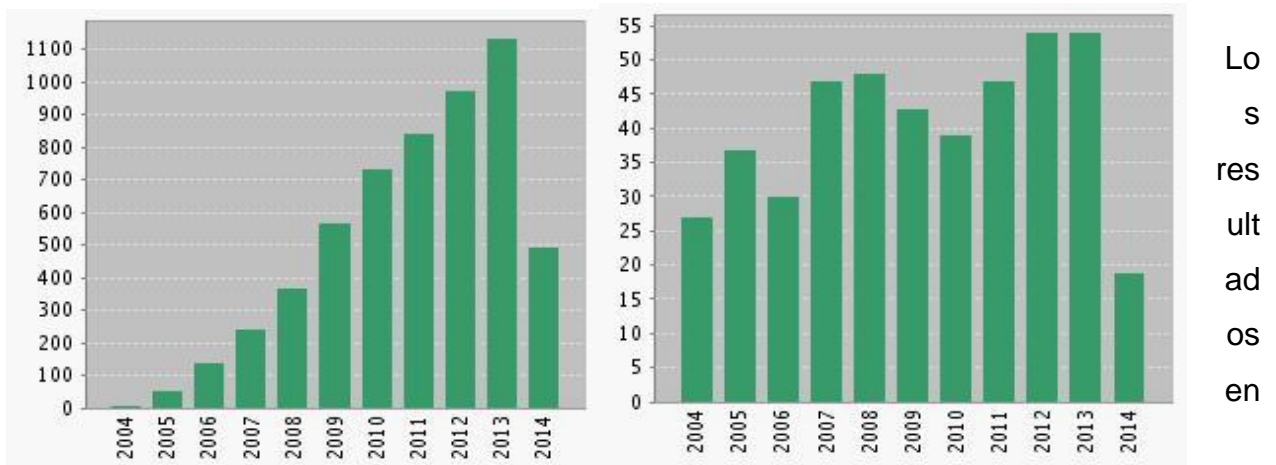
1.2 BIBLIOMETRÍA

Después del descubrimiento de los THMs, las primeras investigaciones que se realizaron y publicaron estaban orientadas a determinar si su presencia en aguas potables representaba una amenaza para la salud humana. Posteriormente, los estudios se enfocaron en temas como la determinación de THMs, mecanismos de formación, mecanismos de prevención, mecanismos de eliminación y estudio de los posibles precursores en aguas de consumo humano.

La revisión sistemática de la literatura publicada en los últimos 10 años y recogida en las bases de datos Scopus, Science Direct y Web of Science, usando como palabras clave trihalometanos y agua potable, mostró el número de producciones científicas y citas presentados en la figura 1.

Figura 1. Producción científica y citas realizadas por año sobre THMs en aguas potables, entre 2004 y 2011.

Figura 1a. Elementos publicados cada año. Figura 1b. Citas cada año.



contrados y agrupados en los anteriores histogramas están alrededor de 445 artículos, que se han citado 5564 veces, dando un total de 12.50 citas en promedio por cada elemento.

Entre el 2007 y el 2013 se dio la mayor producción científica relacionada con THMs, disminuyendo para el año 2014. Las citas bibliográficas fueron en aumento desde el año 2004 hasta el año 2013, disminuyendo también para el año 2014.

Los estudios publicados en los años seleccionados se refieren a temas relacionadas con los efectos perjudiciales de los THMs en la salud, modelos de predicción de la formación de THMs y en mayor proporción, sobre caracterización y eliminación de la materia orgánica natural de las fuentes hídricas. Los artículos más citados durante los años son los que tiene que ver con la caracterización y remoción de la materia orgánica natural del agua potable.

En años anteriores al 2004 la mayor producción literaria referente a THMs, se realizó en los años 1998 (6 artículos), 1999 (5 artículos), 2000 (6 artículos) y 2002 (6 artículos).

En los últimos 6 años, las investigaciones se han enfocado en estudiar la materia orgánica precursora y encontrar mecanismos de eliminarla, como vía para evitar la formación de THMs en aguas potables.

1.3 ASPECTOS GENERALES

El cloro y los demás desinfectantes químicos son efectivos en mayor o menor medida para eliminar los microorganismos nocivos presentes en el agua potable o prevenir su reaparición en los sistemas de distribución. Además de lo anterior, también son capaces de oxidar y/o halogenar la materia orgánica natural, los

contaminantes antropogénicos y los iones bromuro y yoduro presente en el agua potable desencadenando la formación de DBPs (Richardson, 1998). Los DBPs resultantes de la cloración del agua se denominan trihalometanos, THMs.

Los trihalometanos son compuestos orgánicos monocarbonados, con fórmula general CHX_3 , en donde X representa un átomo halógeno que puede ser flúor, bromo, cloro, yodo o sus combinaciones (World Health Organization, 2005). Los THMs encontrados frecuentemente en aguas potables son cuatro: sus nombres, fórmula química, estructura y acrónimos se encuentran en la tabla 1.

Tabla 1. Nombres y acrónimos de los THMs presentes en aguas potables

Nombre IUPAC	Estructura	Nombre común	Fórmula química	Acrónimo
Triclorometano	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Cloroformo	CHCl_3	TCM
Bromodiclorometano	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{Cl} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	-	CHBrCl_2	BDCM
Dibromoclorometano	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{Br} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	-	CHClBr_2	DBCM
Tribromometano	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{Br} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	Bromoformo	CHBr_3	TBM

Fuente: Xie, 2005, modificada por el autor.

La formación de THMs en aguas cloradas no está relacionada con la reacción entre el cloro o el bromo con metano o metanos clorados, sino con la reacción entre el cloro y la materia orgánica compleja (ácidos húmicos y fúlvicos) presente en las aguas. La generación de THMs bromados se da debido a la presencia natural del ion bromuro en aguas (Xie, 2005).

La velocidad y el grado de formación de los THMs incrementa en función de la cantidad de cloro usado en el proceso de desinfección, la concentración de materia orgánica, temperatura, pH y concentración de ión bromuro (Chawla *et al.*, 1983).

2. FORMACIÓN DE LOS THMs EN AGUAS POTABLES

2.1 MECANISMOS DE FORMACIÓN DE LOS THMs EN AGUAS POTABLES

Antes de hablar de los mecanismos de formación de los THMs, es importante conocer cuáles son las sustancias que interaccionan con el cloro y dan paso al origen de estos productos de desinfección.

Las aguas naturales contienen concentraciones variables de numerosos compuestos orgánicos. La mayor parte de este material orgánico está presente en forma disuelta (Carbono Orgánico Disuelto, DOC), mientras que una mínima parte (alrededor del 10%) se encuentra en forma de coloide o de partículas (Thurman, 1985; citado por Rodríguez, 2003).

La materia orgánica proviene principalmente del arrastre de materia orgánica de los suelos circundantes y de reacciones biológicas, químicas y fotoquímicas que sufren los subproductos orgánicos derivados de la descomposición de plantas y animales en el medio acuoso. En general la materia orgánica natural del agua no se considera nociva para la salud aunque puede actuar adsorbiendo o facilitando la disolución de diversos contaminantes poco solubles en agua pura y además pueden acomplejar metales pesados (Chiou, *et al.*, 1987 y Prado, *et al.*, 2006; citados por Navalón, 2010) y. El principal inconveniente de la materia orgánica natural es que su interacción con agentes desinfectantes da lugar a un abanico amplio de subproductos de desinfección.

La composición de la materia orgánica natural depende claramente del lugar de origen. En general, en la materia orgánica de un agua se puede diferenciar aquella representada por compuestos orgánicos con una estructura totalmente definida (sustancias no-húmicas) de aquella cuya estructura química es

parcialmente desconocida y que comúnmente se denominan como sustancias húmicas (Thurman, 1985 y Larson & Weber, 1994; citados por Navalón, 2010).

Entre las sustancias no húmicas se encuentran carbohidratos (mono-, oligo- y polisacáridos), compuestos carbonílicos (aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y ésteres), compuestos nitrogenados (aminoácidos, proteínas, ácidos nucleicos y amino azúcares), lípidos (grasas, ceras, resinas, esteroides y terpenos) y lignina. Estos compuestos junto con sus productos de degradación son los constituyentes de las sustancias húmicas (Navalón, 2010).

Las sustancias húmicas constituyen la fracción mayoritaria de la materia orgánica natural y su presencia en aguas naturales se debe a la interacción con las sustancias presentes en los suelos.

Definir una estructura precisa para las sustancias húmicas no ha sido posible, puesto que se tratan de una compleja mezcla de sustancias orgánicas (Reemtsma, 2006). Sin embargo, se han podido identificar diferentes grupos funcionales y estructurales que forman parte dichas macromoléculas, los cuales han servido para que varios autores propongan estructuras aproximadas o modelos de las sustancias húmicas encontradas en los recursos hídricos.

Entre los grupos funcionales identificados tenemos (Rodríguez, 2003):

- Derivados bencénicos, con un promedio de 3 a 6 sustituyentes, entre grupos carboxílicos, cetónicos e hidroxílicos y algunas cadenas alquílicas.
- Compuestos alifáticos con 2 a 4 unidades de metileno, ramificados y con funciones ácidos y ésteres.
- Compuestos aromáticos policíclicos y compuestos heterocíclicos.

Además de servir para la elucidación de posibles modelos de las sustancias húmicas, la identificación de cierto fragmentos de su estructura, ha permitido

también trabajar en la proposición de mecanismos de formación de los trihalometanos y otros productos de desinfección.

Las primeras investigaciones llevadas a cabo sobre los productos de desinfección, permitieron concluir que el cloro acuoso reacciona con una gran variedad de compuestos orgánicos presentes en el agua dando lugar a reacciones halofórmicas en las que se producen los THMs (Rook, 1974 y Bellar, *et al.*, 1974). Estudios posteriores encontraron que algunos de los compuestos orgánicos involucrados en estas reacciones son generalmente metil cetonas, acetaldehídos, etanol y alcoholes secundarios (Chawla *et al.*, 1983).

El principal precursor de los THMs y por ende, fuente de los compuestos orgánicos que reaccionan con el cloro, es la materia orgánica natural (MON) que, como se mencionó previamente consiste en una matriz compleja compuesta por numerosos compuestos orgánicos.

Además de la materia orgánica natural, otros componentes químicos del agua, especialmente el bromo y el yodo, influyen en la formación de los THMs, determinando la generación de muchas otras especies halogenadas (Bellar *et al.*, 1974).

Emisiones industriales en la atmósfera, como volátiles que escapan hacia ella y reaccionan con el cloro producto de la combustión de ciertos compuestos halogenados o con el cloro procedente de descargas industriales, son también fuente de cloroformo y otros THMs (Chawla *et al.*, 1983).

El hecho de que los principales componentes que representan la materia orgánica natural exhiban una estructura tan compleja, ha conllevado al uso de compuestos modelo alejados de las estructuras reales de los componentes de la MON para el

estudio de los mecanismos de formación de los THMs y otros subproductos de desinfección en el tratamiento de aguas (Navalón, 2010).

Los mecanismos de reacción para la formación de THMs, también son de gran complejidad y dependen de parámetros como:

Concentración y tipo de precursores.

Concentración del cloro.

Temperatura.

pH.

Tiempo.

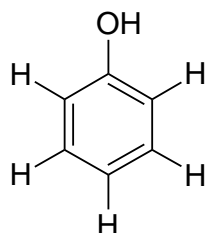
Por lo general, el estudio de estas variables se realiza empleando modelos de la materia orgánica natural e incluye ácidos húmicos y fúlvicos (disponibles comercialmente como materiales de referencia), taninos y terpenoides, compuestos aromáticos (fundamentalmente derivados del ácido benzoico) y fenólicos (resorcinol, fenol), compuestos nitrogenados (aminoácidos, péptidos, proteínas, clorofila, algas), ácidos carboxílicos (principalmente el ácido cítrico) y compuestos β -dicarbonílicos (Navalón, 2010)

En la figura 2, se muestran las estructuras modelo usadas generalmente en los estudios relacionados con la formación de THMs. Estas estructuras se han propuesto con base en los resultados obtenidos durante la caracterización de la materia orgánica natural.

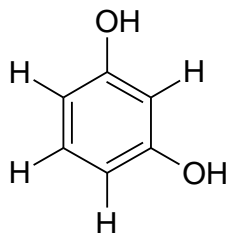
Figura 2. Moléculas modelo de materia orgánica natural empleadas como precursores de THMs y otros subproductos de desinfección.

Compuestos aromáticos

Fenoles y derivados.

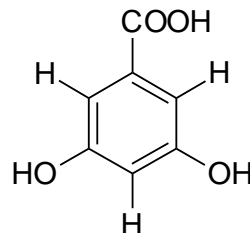


Fenol



Resorcinol

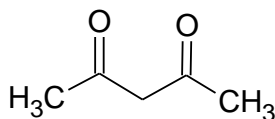
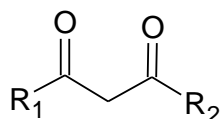
Derivados ácido hidroxibenzoico



Ácido 3,5-dihidroxi benzoico

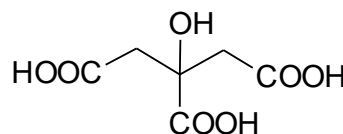
Compuestos alifáticos

β -dicetonas



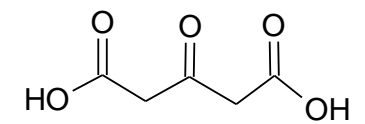
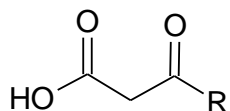
2,4-pentanodiona

Ácidos policarboxílicos



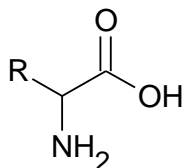
Ácido cítrico

β -cetoácidos



Ácido 3-oxopentanodioico

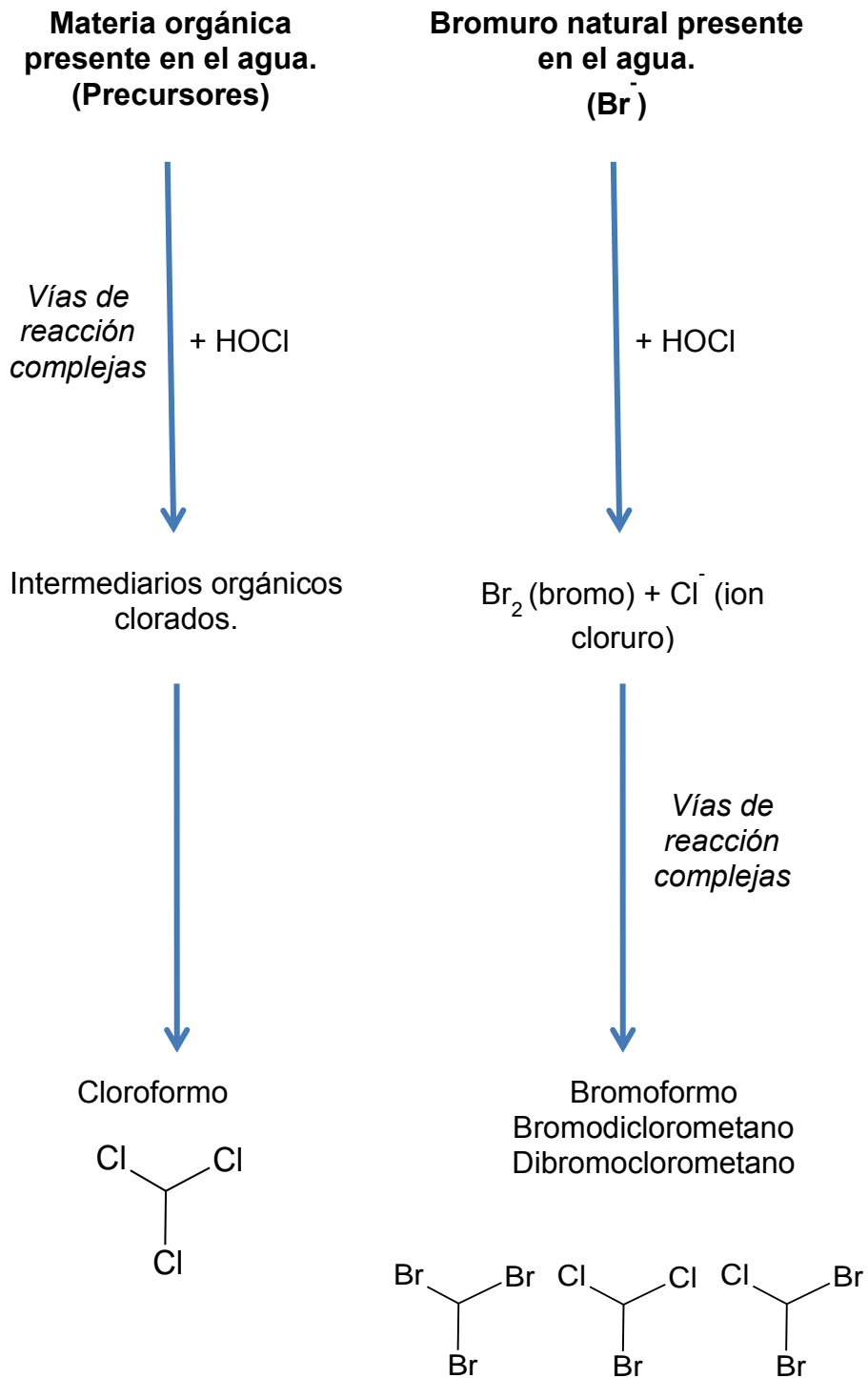
Aminoácidos



Fuente: Navalón, 2010.

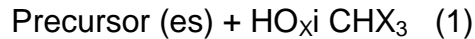
De manera global, el proceso de formación de los THMs, usando diferentes compuestos como precursores, sigue la ruta exhibida en la figura 3.

Figura 3. Ruta general de la formación de THMs.



Fuente: Chawla *et al*, 1983; modificado por el autor.

Según lo anterior, básicamente el proceso de formación de los THMs podía ser descrito mediante la siguiente ecuación:



en donde, X puede ser bromo (Br) o cloro (Cl) y CHX_3 representa la fórmula general para los trihalometanos. El término precursor o precursores en esta ecuación hace referencia a cualquier especie química capaz de reaccionar con HOCl o HOBr para formar THMs (Chawa *et al.*, 1983).

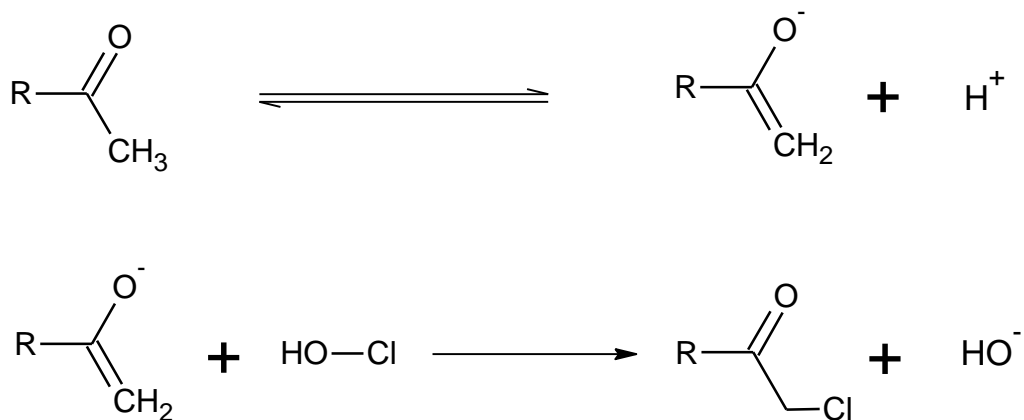
2.1.1 Formación de THMs según la reacción del haloformo

Las primeras investigaciones apuntaban a dos tipos principales de compuestos precursores de los THMs: metilcetonas de bajo peso molecular y las sustancias húmicas (Rodríguez, 2003).

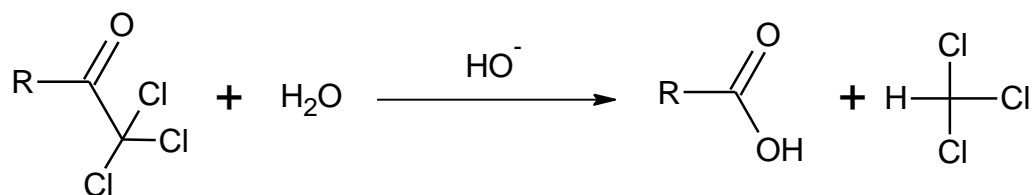
La reacción que emplea metilcetonas como compuestos de partida, se conoce como reacción del haloformo y, desde que se desarrollaron los estudios pioneros sobre los THMs, se ha planteado como el mecanismo clásico de formación de estos compuestos.

En la figura 4, se muestra la reacción de formación del cloroformo, usando un metilcetonas como precursor.

Figura 4. Reacción del haloformo: uso de metilcetonas como grupo precursor.



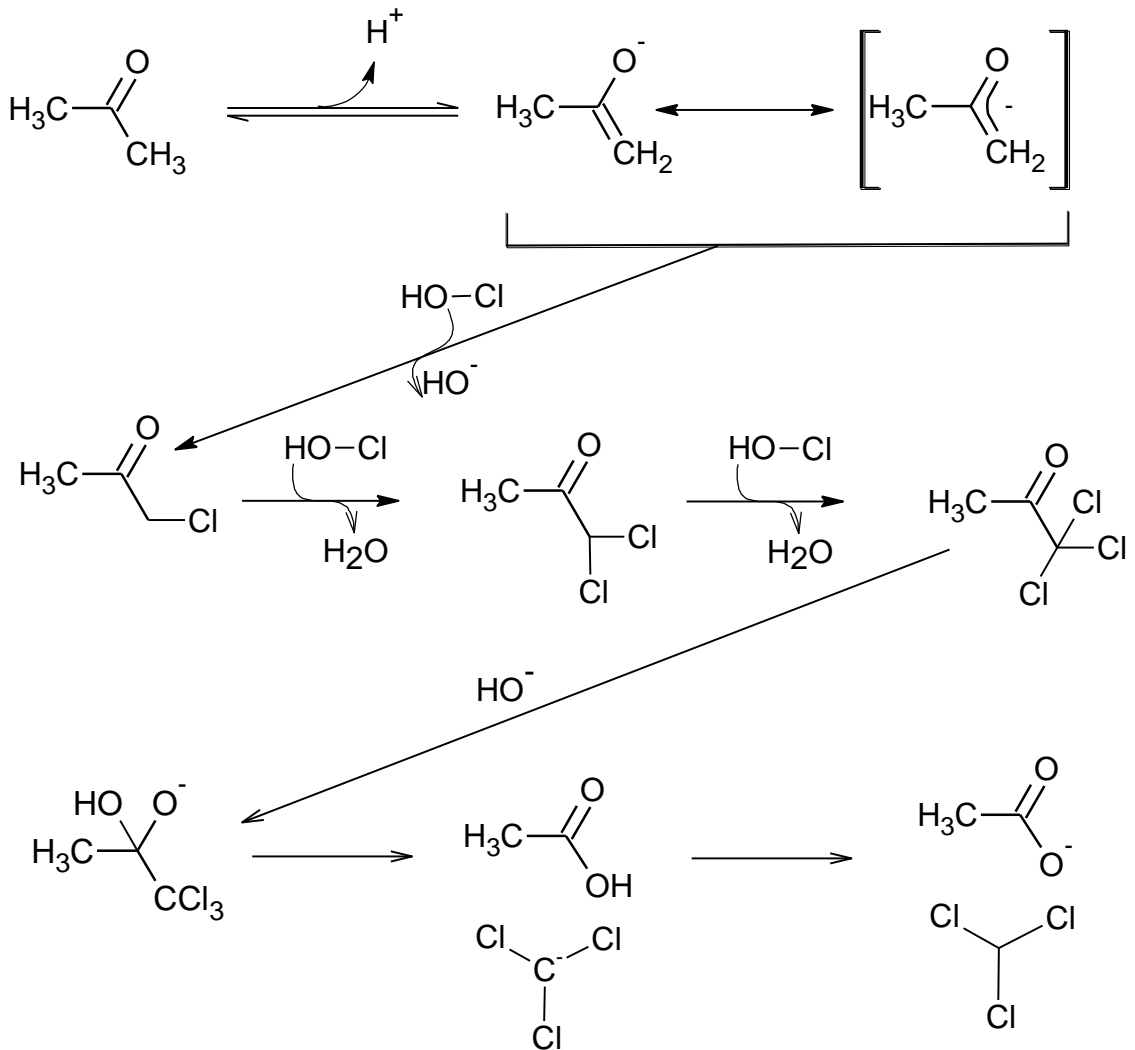
Reacciones de hidrólisis y halogenación.



Fuente: Chawla *et al.*, 1983, modificado por el autor.

El mecanismo de la reacción del haloformo (ver figura 5), ha sido durante décadas, uno de los más discutidos. El primer paso de este mecanismo es la formación del enol. En seguida, se da una rápida cloración o sustitución por cloro del grupo metilo. La sustitución prosigue en etapas análogas hasta que el cloro ha sustituido completamente el grupo metilo. Bajo condiciones básicas el grupo tricloroacetil resultante libera cloroformo y el ácido carboxílico correspondiente. (Brezonik, 1994).

Figura 5. Mecanismo de reacción del haloformo. Formación de cloroformo.



Fuente: ECE- UMass Amherst, 2008

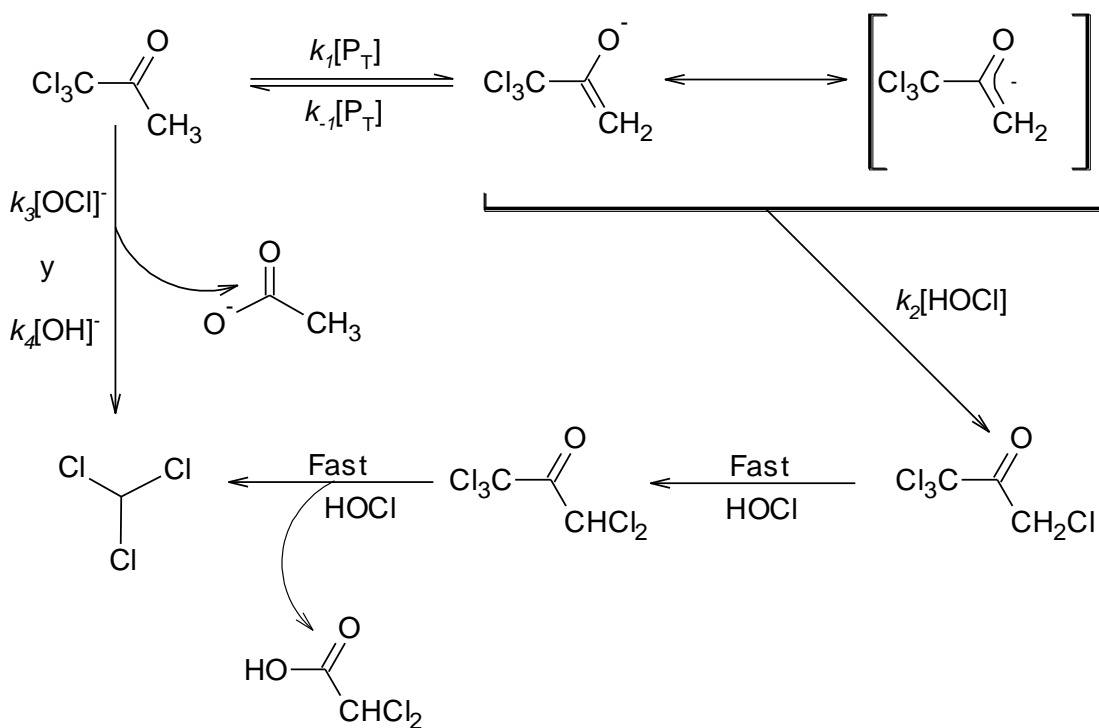
Muchos estudios realizados, utilizando acetona (propanona) como precursor, indicaron que el paso limitante de la reacción es la formación inicial del enol.. Una vez se ha formado el enol, la molécula procede a través de la vía de reacción propuesta en la figura 5 (Brezonik, 1993).

La expresión de la velocidad para esta reacción, citada con frecuencia en la literatura, es:

$$d \frac{[CH_3COCH_3]}{dt} = -k[CH_3COCH_3] \quad (2)$$

No obstante, en condiciones ambientales (pH neutro, cloro residual bajo) otros pasos pueden limitar la velocidad y dificultar su caracterización. Inclusive, el mecanismo expuesto para la cloración de la acetona no está completo. El compuesto tricloropropanona, bajo condiciones básicas se convierte más rápidamente en pentacloropropanona, que a su vez se hidroliza fácilmente formando cloroformo y ácido dicloroacético (ECE- UMass Amherst, 2008).

Figura 6. Mecanismo propuesto para la cloración de 1,1,1- Tricloropropanona



Fuente: ECE- UMass Amherst, 2008

De igual forma, ha sido posible plantear una expresión para la velocidad de disminución de la tricloropropanona (ECE- UMass Amherst, 2008) en esta reacción y es:

$$-d \frac{[CH_3COCH_3]}{dt} = \left\{ \frac{k_1 k_2 [HOCl][P_T]}{k_{-1}[P_T] + k_2 [HOCl]} + k_3 [OCl^-] + [OH^-] \right\} [CH_3COCH_3] \quad (3)$$

P_T representa la cantidad total de catalizador en el sistema.

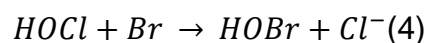
Aunque se ha podido obtener una expresión para la ley de velocidad de la disminución de la tricloropropanona, su grado de complejidad puede aumentar al aplicarse a sistemas con tantos compuestos presentes como las aguas naturales.

Experimentalmente se ha visto que la producción de cloroformo mediante la reacción del haloformo solo se da en cantidades apreciables cuando la cloración se efectúa a pHs altos (pH=11), sin embargo, es poco probable que en aguas naturales las metilcetonas sean precursores importantes de trihalometanos, debido a su escasez en medios hídricos no contaminados (Rodríguez, 2003).

Además de las metil cetonas, otros compuestos pueden reaccionar con el cloro de diversas maneras para formar THMs. Estos mecanismos pueden incluir reacciones de sustitución aromática, adición, oxidación, hidrólisis y rearrreglos (ECE- UMass Amherst, 2008).

2.1.2 Formación de THMs mediante la interacción con bromo

El cloro también reacciona rápidamente con bromo presente inclusive en concentraciones a nivel de trazas, generando ácido hipobromoso (Bellar *et al*, 1974).



La velocidad de esta reacción es tal, que transcurre rápidamente aún con una pequeña concentración de bromo. El ácido hipobromoso producido reacciona con la materia orgánica presente en el agua regenerando el bromo y completando el ciclo.

Por eso, en presencia de bromo, la formación de THMs se desplaza del cloro al bromo. Esto es significativo porque el bromo puede reaccionar de formas diferentes a como lo realiza el cloro. Por ejemplo, el bromo es más reactivo con la acetona, formando THMs más rápidamente que con el cloro. Por otro lado, el cloro genera THMs en mayor concentración con resorcinol que el bromo (ECE-UMass Amherst, 2008).

En aguas naturales la presencia de bromo representa un incremento en la producción de THMs, debido a su interacción con ácidos fúlvicos (Croué, 1987, citado por ECE-UMass Amherst, 2008).

2.1.3 Formación de THMs usando compuestos hidroxibencénicos

Actualmente se acepta que las sustancias húmicas son las principales precursoras de THMs. Como se mencionó anteriormente, las sustancias húmicas son macromoléculas poliméricas condensadas que contienen una gran variedad de grupos funcionales, mayoritariamente carboxílicos y fenólicos (Rodríguez, 2003).

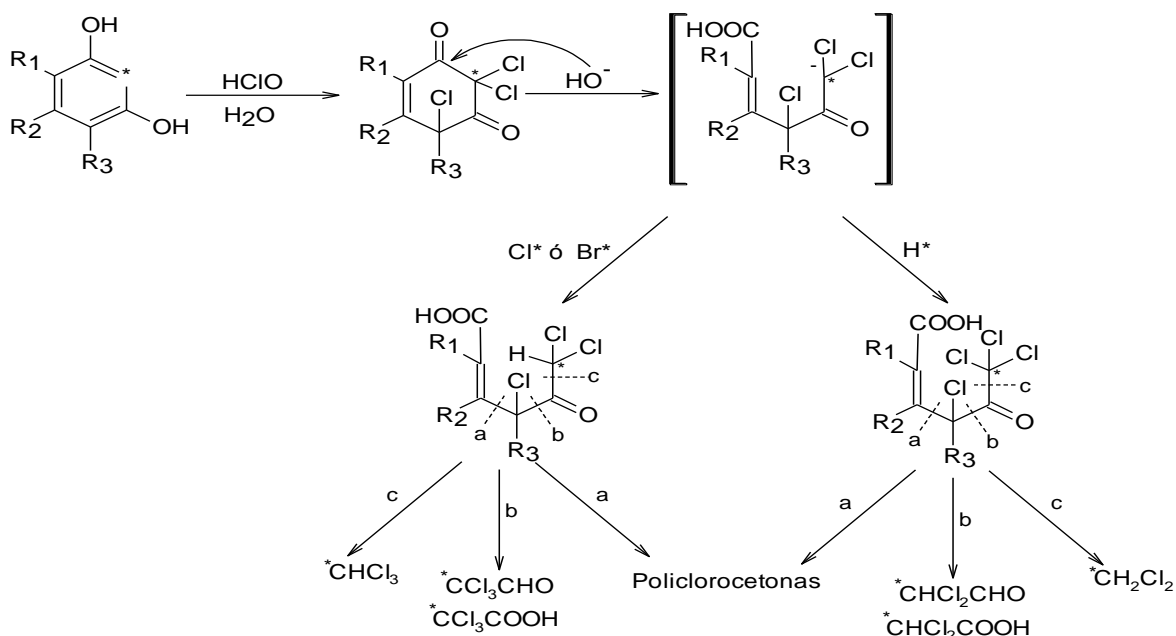
Rook (1974, citado por Rodríguez, 2003) propone que en las sustancias húmicas, son las estructuras del tipo *m*-hidroxibencénicas (resorcinol) las más reactivas en la formación de THMs; debido al carácter de sustitución electrofílica que presenta la reacción de halogenación en el átomo de carbono situado entre las dos posiciones hidroxílicas (sitio más activo en la reacción con el cloro).

Cuando los grupos hidroxilo (-OH) de dichas estructuras se convierten en grupos alquiloxi (-OR), la producción de cloroformo disminuye drásticamente, lo que indica

la importancia que pueden tener los iones fenóxido en el mecanismo de formación de los THMs; la observación experimental de la mayor formación de trihalometanos en medio básico está de acuerdo con la teoría de que los iones fenóxido son los sustituyentes más activantes en la formación de trihalometanos a partir de estructuras del tipo *m*-hidroxibencénicas (Rodríguez, 2003).

El marcaje isotópico del carbono C2 de los compuestos del tipo *m*-hidroxibencénicas (ver figura 7), permitieron confirmar que efectivamente el carbono C2 es el sitio más activo y en el cual se da preferiblemente la formación de los THMs. Los experimentos llevados a cabo para dicha confirmación, consistieron en reacciones de halogenación con cloro y bromo, usando resorcinol marcado isotópicamente.

Figura 7. Mecanismo propuesto para la formación de THMs a partir de estructuras tipo resorcinol.



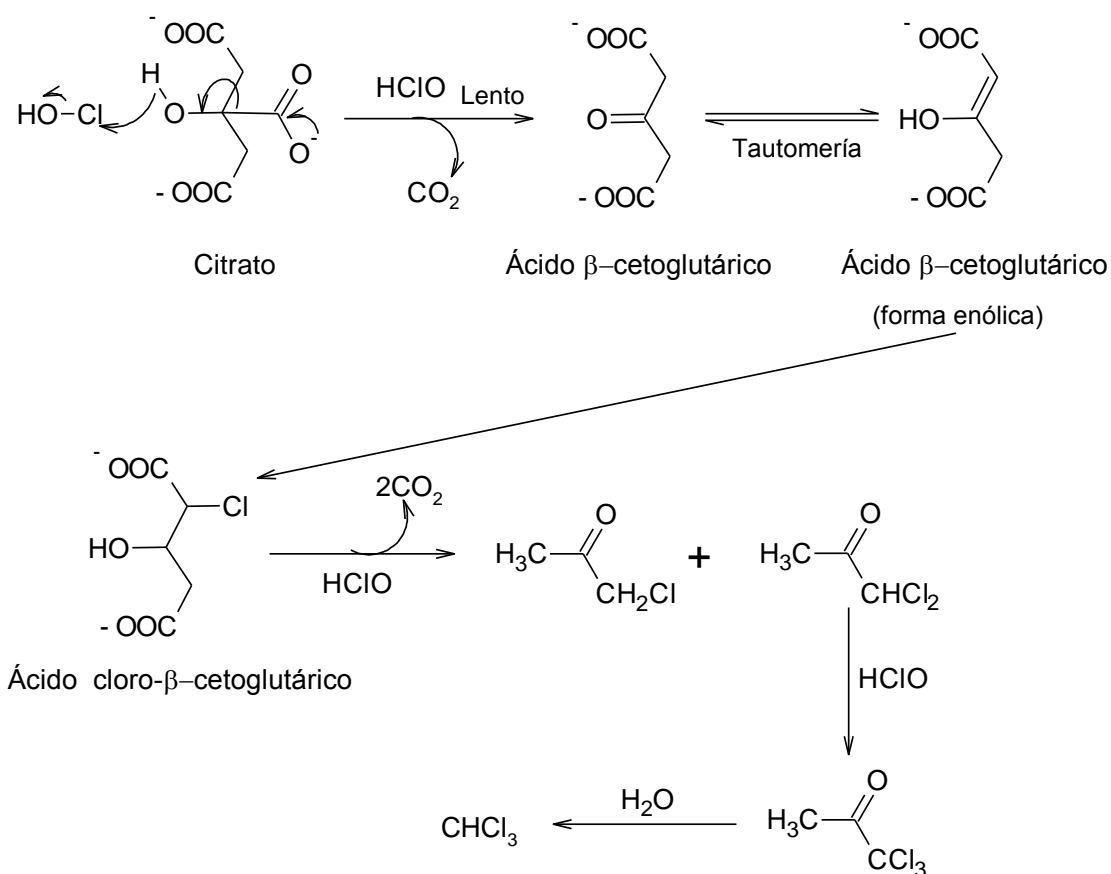
Los asteriscos indican carbonos isotópicamente marcados.

Fuente: Ramírez, 2003.

2.1.4 Formación de THMs usando citrato como precursor

En la figura 8 se describe el mecanismo de formación de THMs siendo el citrato el compuesto de partida.

Figura 8. Mecanismo de reacción del citrato con el cloro.



Fuente: Navalón, 2010.

Suh y Abdel-Rahman (1985) manifestaron que la reacción inicia tras un ataque del HClO al hidrógeno alcohólico del citrato seguido por la eliminación de dióxido de carbono (CO₂) para dar lugar al ácido β-cetoglutárico. El ácido β-cetoglutárico entra en equilibrio tautomérico y reacciona rápidamente con HClO a pH 7, dando lugar a una alta producción de CHCl₃. Su reactividad elevada se atribuye al

hecho de que los grupos carboxilato, que están distribuidos de manera conjugada con el enol, entran en resonancia con el éste, confiriéndole estabilidad y permitiéndole además, enlazarse por medio de puentes de hidrógeno.

2.1.5 Formación de THMs usando carbohidratos como precursores

Además de los ácidos húmicos, otras biomoléculas forman parte de los recursos hídricos y constituyen también precursores potenciales de THMs. Sin embargo, pese a su presencia ubicua no existen investigaciones sobre la cloración de carbohidratos y su consecuente formación de THMs (Hung *et al.*, 2005).

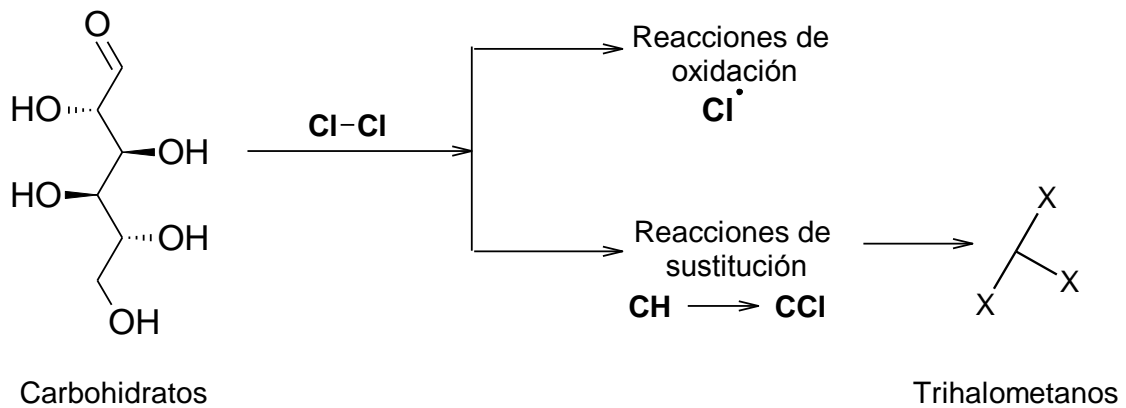
Navalón, Alvaro y García (2008), estudiaron la formación de THMs mediante el empleo de carbohidratos y la influencia de variables con el pH y la concentración de cloro o bromo durante su formación, en el proceso de desinfección con cloro de aguas naturales.

El estudio se llevó a cabo con diferentes carbohidratos, entre mono y polisacáridos, a pH 5, 8 y 11, asimismo se realizaron experimentos con fenol y resorcinol a modo de comparación.

Se encontró que la cloración a pH ácido (5) redujo claramente la cantidad de trihalometanos formados, lo que se atribuye a la baja reactividad del cloro a pHs ácidos. En contraste, un pH básico incrementó el consumo de cloro, principalmente cuando la fuente orgánica fueron monosacáridos, siendo mayor a pH 11 que a pH 8. De hecho el consumo de cloro a pH 11 fue el doble del consumido a pH 8, lo que indicó que otras rutas de descomposición del cloro, diferentes a las rutas de formación de THMs, tienen lugar a pH 11. La explicación sugerida para esto es que paralelamente a la formación de THMs, el cloro también afecta la oxidación química de los carbohidratos.

Aun cuando el consumo total de cloro fue mayor a pH 11, la formación de THMs fue mayor a pH 8 para todos los experimentos realizados. Lo que permitió concluir que a valores de pH extremos hay competencia entre diferentes reacciones que involucran consumo de cloro, como la oxidación y la cloración, como se ejemplifica en la figura 9.

Figura 9. Vías de reacción del cloro: reacciones de oxidación (cloro como agente oxidante) y reacciones de sustitución (cloración y generación de THMs).



Fuente: Navalón, Alvaro y García, 2008; modificada por el autor.

La presencia de bromo en el medio de reacción, inclusive en muy bajas concentraciones, promueve también la formación de THMs (Bellar *et al.*, 1974; Cooper *et al.*, 1985 y Krasner *et al.*, 1994; citados por Navalón, Alvaro y García, 2008). El bromuro es un anión típico presente en los recursos acuáticos naturales, aunque se encuentra en concentraciones mucho menores que el cloruro.

Con el fin de comprobar la si la adición de bromo incrementaba la producción de THMs, siendo los carbohidratos la materia orgánica precursora, Navalón, Alvaro y García llevaron a cabo el proceso de cloración en presencia de cantidades a nivel de partes por billón de ion bromuro, encontrando que hubo un incremento

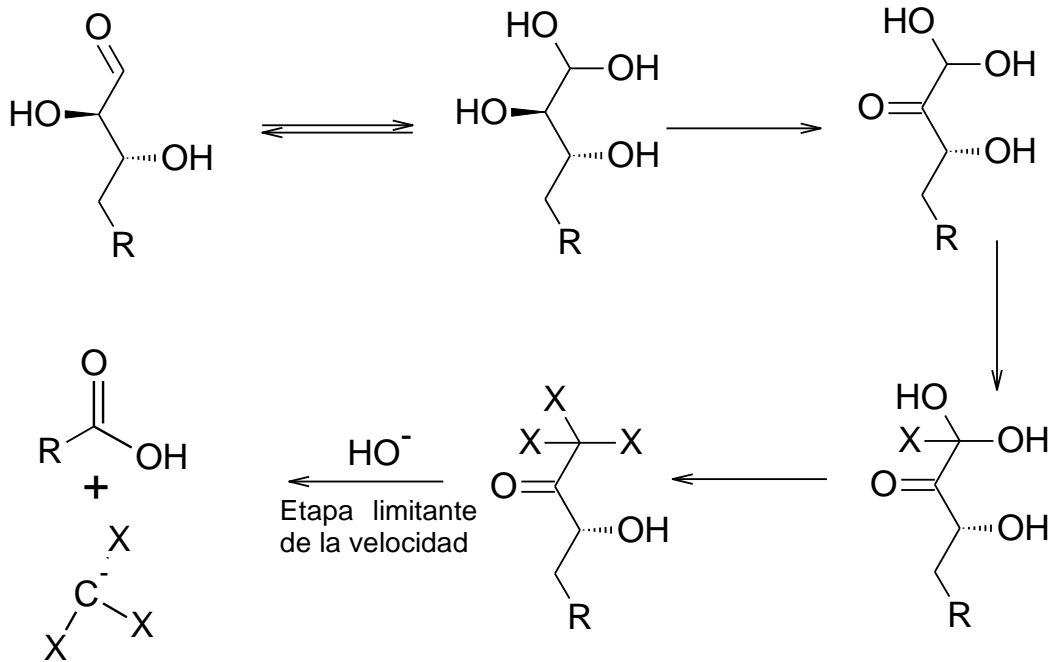
significativo en la producción y distribución de los THMs. Con lo anterior concluyeron que el bromuro es más eficiente que el cloruro al promover la generación de THMs.

Lo interesante de resaltar es que cuando los experimentos de cloración se efectuaron el THM encontrado en mayor proporción fue el cloroformo, acompañado de un pequeño porcentaje de bromodiclorometano, formado a partir de pequeñísimas cantidades de bromo presente como impureza en los reactivos usados. Pero cuando se adicionó bromuro al agua, se evidenció que el bromodiclorometano fue el componente mayoritario de la mezcla.

Además, se evidenció que a diferencia de lo sucedido con el cloro, prácticamente todo el bromuro que se adicionó terminó formando parte de los THMs, por lo que se propuso que no había intervención del ion bromuro en las reacciones de oxidación que suceden con el cloruro. La explicación a lo anterior se atribuye a que, cuando hay presencia de bromuro, es éste quien promueve la ruptura del enlace carbono-carbono en el cual se forma el carbanión halogenado que se convierte en THM y los metil aniones bromados (CBr_3^-) son más estables que sus análogos clorados.

En la figura 10, se explica gráficamente y de manera resumida la vía en que se forman THMs a partir de α -hidroxi aldehídos basado en la estabilidad relativa de los carbaniones halogenados.

Figura 10. Vía de formación de THMs usando α -hidroxi aldehídos: estabilidad relativa de los carbaniones halogenados como grupos salientes.



Estabilidad del grupo saliente: $\text{CBr}_3^- > \text{CBr}_2\text{Cl}^- > \text{CBrCl}_2^- > \text{CCl}_3^-$

Fuente: Navalón, Alvaro y García, 2008; modificado por el autor.

Las cantidades de THMs que se obtuvieron en cada experimento y bajo diferentes condiciones con carbohidratos fueron comparadas con aquellas obtenidas por resorcinol y fenol en las mismas condiciones, siendo mucho menores en comparación con el resorcinol, pero en su mayoría equiparables con las obtenidas con fenol. No obstante, considerando que los grupos sacáridos, al igual que los aniones cloruro y bromuro y las sustancias húmicas, están presentes en aguas naturales, es importante saber que también son fuente de subproductos de desinfección como los THMs.

2.2 VARIABLES QUE INFLUYEN EN LA FORMACIÓN DE LOS THMs

2.2.1 Efecto de la materia orgánica natural

La concentración y propiedades de la materia orgánica natural, precursora de los THMs en aguas potables, afecta significativamente su formación. La cantidad de materia orgánica natural se mide en términos del carbono orgánico total (COT) del carbono orgánico disuelto (COD) (Xie, 2005). En general, un aumento en la cantidad de materia orgánica natural en aguas cloradas provoca el incremento en la formación de THMs (Chin, Aiken y O'Loughlin, *et al.*, 1994; citados por Liang y Singer, 2003). Este comportamiento se espera siempre que la relación entre la cantidad de cloro y la cantidad de materia orgánica total (Cl_2/COT) sea lo suficientemente grande para que quede cloro residual (Rodríguez, 2003).

El aumento de la materia orgánica natural afecta la formación de THMs de dos formas: primero, un incremento en la cantidad de materia orgánica natural incrementará la cantidad de precursores de THMs, lo cual incrementará su formación. Segundo, un incremento en la cantidad de materia orgánica natural incrementará la demanda de cloro. Una demanda alta de cloro requiere a su vez, adicionar una dosis alta de este desinfectante para que ayude a mantener las cantidades apropiadas de cloro residual en los sistemas de distribución. Esta dosis alta de cloro conlleva a un incremento mayor en la formación de THMs y otros productos de desinfección (Xie, 2005).

De igual forma, la composición de la materia orgánica natural influye en la formación de THMs. Esta composición varía dependiendo del origen de la fuente hídrica. Así, la distribución y cantidad de los precursores potenciales de los THMs varía también y bajo las mismas condiciones de cloración se encuentran diferentes concentraciones de THMs (Croue *et al.*, 1999).

2.2.2 Efecto de la cantidad de cloro

La dosis de cloro es el factor clave en la formación de los THMs, aunque en realidad el parámetro a tener en cuenta es la concentración de cloro libre presente en el agua, la presencia de algunos componentes inorgánicos del agua, como el ion amonio, provocan que el cloro reaccione con ellos y se disminuya la cantidad de cloro disponible para el proceso de desinfección. Por tanto, es necesario asegurar que haya la cantidad suficiente de cloro para que se mantenga la cantidad cloro residual libre (Rodríguez, 2003).

En general, al aumentar la dosis de cloro aumenta la formación de THMs.

2.2.3 Efecto del tiempo de reacción

Aumentando el tiempo de reacción (tiempo de contacto cloro-agua), la formación de THMs y ácidos trihaloacéticos aumenta (Peters, Young y Perry, 1980).

En varios estudios realizados, la formación de THMs (principalmente de cloroformo) es muy rápida durante las primeras 24 horas de reacción y a medida que transcurre el tiempo alcanza un valor máximo en el cual se mantiene constante. En la literatura se plantea que la formación de los THMs sigue una cinética de reacción no uniforme, que se puede dividir en dos etapas, siendo la primera mucho más rápida que la segunda. Lo que hace que el tiempo de reacción varíe entre las etapas es la naturaleza de la materia orgánica precursora y las condiciones de cloración. (Rodríguez, 2003).

La cinética de formación para los THMs bromados (CHBr_3 , CHCl_2Br y CHClBr_2) es más rápida que la cinética de formación para el cloroformo (CHCl_3), lo cual se debe a que el ácido hipobromoso (HBrO), producido en la oxidación del ion

bromuro por el hipoclorito, es un agente halogenante mucho más efectivo que el ácido hipocloroso (ECE- UMass Amherst, 2008)

2.2.4 Efecto del pH y la temperatura

Según Rodríguez (2003), el factor más influyente en la abundancia relativa de cada uno de los subproductos de cloración parece ser el pH de cloración, observándose que en el rango de pH habitual en las plantas de tratamiento (pH=5-10), los THMs incrementan su formación al aumentar el pH.

La explicación más aceptada para comprender tal comportamiento se basa en el mecanismo clásico de formación de THMs propuesto por Reckhow y Singer (1984), en el que las etapas de hidrólisis catalizadas por bases prevalecen en condiciones alcalinas, resultando en mayores concentraciones de THMs. En condiciones ácidas es mayor la concentración de ácidos trihaloacéticos.

Dentro de la escala de pH básico, también se ven variaciones a medida que se aumenta o se disminuye el pH; estas variaciones dependen de la estructura del compuesto precursor. Por ejemplo, para el resorcinol y la 1,3-ciclohexanodiona el máximo de producción de cloroformo se da alrededor de un pH de 9 y a partir de este pH empieza a disminuir la concentración de cloroformo hasta un pH de 12, después del cual permanece constante (Jolley *et al.*, 1980; citado por Navalón, 2010).

Resultados similares encontraron Navalón, Alvaro y García (2008), mencionados anteriormente, quienes trabajaron con carbohidratos como precursores de THMs. Estos autores atribuyeron tal comportamiento a la competencia entre reacciones de oxidación y cloración que tiene lugar a pHs básicos extremos (mayores que 11).

Sin embargo, para compuestos como el ácido 1, 3, 5 – trihidroxibenzoico el máximo en la obtención de cloroformo se da alrededor de pH 5, que decrece hasta alcanzar pH 12 (Jolley *et al.*, 1980; citado por Navalón, 2010).

Con respecto a la temperatura, en general, su incremento origina el incremento en la formación de THMs.

2.2.5 Efecto de la concentración de ion bromuro

El bromuro, además de influir en el conjunto de potenciales de formación de los THMs, es el parámetro que interviene principalmente en su especiación (Ates, Yetis y Kitis, 2007).

Ramírez (2003) comenta que al aumentar la concentración de ion bromuro disminuye continuamente la cantidad de cloroformo, bromodichlorometano y dibromoclorometano, y aumenta continuamente la cantidad de bromoformo.

En el caso del cloroformo y del bromodichlorometano, la mínima concentración de ion bromuro representa el valor máximo en su formación, a partir del cual la cantidad formada de cada compuesto empieza a decrecer. El dibromoclorometano por su parte, aumenta hasta cierto valor de concentración de ion bromuro no muy grande, donde alcanza un máximo y empieza también a descender.

Aun así, el potencial de formación de THMs presenta en conjunto un aumento continuo respecto al incremento de la concentración de ion bromuro.

3. MECANISMOS PARA LIMITAR LA FORMACIÓN DE LOS THMs EN AGUAS POTABLES

Con el transcurso de los años, se ha ampliado el conocimiento sobre los efectos adversos que ejercen los THMs en la salud humana, hecho que ha conllevado a que los organismos mundiales encargados del aseguramiento de los parámetros de calidad y sanidad del agua potable sean cada vez más estrictos con los valores máximos de THMs permitidos en aguas destinadas al consumo humano. Debido a lo anterior, muchas plantas de tratamiento de aguas potables han tenido que modificar sus prácticas de desinfección y/o potabilización para reducir la formación de THMs (Navalón, 2010).

En la práctica las acciones se pueden dividir en 1) eliminación de los precursores orgánicos (Singer y Harrington, 1993) (por ejemplo coagulación, adsorción en carbón activo, membranas de filtración); 2) uso de desinfectantes alternativos al cloro (p.ej. uso de O_3 o ClO_2 en desinfección primaria) o 3) eliminación de los trihalometanos (p.ej. adsorción en carbón activo, zeolitas o empleo de membranas) (Carswell et al., 1981).

3.1 ELIMINACIÓN DE LOS PRECURSORES ORGÁNICOS

La materia orgánica natural es un parámetro clave con respecto al diseño y operación de los procesos de tratamiento de agua. Es la responsable de la demanda de coagulantes y desinfectantes, tiende a interferir en la remoción de otros contaminante, tiene el potencial para contribuir a la corrosión y actúa como un sustrato en el crecimiento bacteriano. También está relacionada con los problemas de olores, sabores y colores desagradables de las fuentes hídricas (Matilainen y Sillanpää, 2010).

En apartados anteriores se habló sobre la influencia que ejercen los precursores orgánicos en la formación de los THMs. Básicamente, al aumentar la concentración de materia orgánica natural se da un incremento en la formación de THMs y demás productos de cloración. El conocimiento de lo anterior, permite suponer que una vía para evitar la formación de THMs, es eliminar las sustancias con poder potencial para originarlos, antes del proceso de cloración.

Entre las técnicas empleadas para remover las sustancias orgánicas se encuentran procesos de degradación biológica, coagulación/floculación, adsorción sobre carbón activado, intercambio iónico, oxidación avanzada y filtración con membranas.

La coagulación y floculación son los procesos de remoción de la materia orgánica natural más comúnmente aplicados en plantas de tratamiento debido a su viabilidad económica mayor y efectividad. Una vez llevados a cabo los anteriores procesos, se el agua se somete a procesos de sedimentación y filtración con arena. La coagulación remueve la mayoría de materia orgánica natural y especialmente su fracción hidrofóbica (Sharp et al., 2006; citado por Matilainen y Sillanpää, 2010). Por lo general esta fracción es de carácter más aromático y de mayor tamaño que la fracción hidrofílica.

3.1.1 Procesos avanzados de oxidación

Los resultados de varios estudios de remoción de materia orgánica mediante procesos de oxidación avanzada son, por lo general, estudios específicos dependiendo de las características del agua tratada, tales como la cantidad de materia orgánica. Por consiguiente, antes de diseñar y optimizar un tratamiento con tecnologías de oxidación avanzada, se debe realizar la caracterización de la

materia orgánica natural presente en el agua a estudiar (Matilainen y Sillanpää, 2010).

La aplicación de procesos avanzados de oxidación ha ganado interés en las plantas de tratamiento de agua potable como una herramienta adicional para remover materia orgánica natural y minimizar la formación de subproductos de desinfección como los THMs (Zhou y Smith, 2001; citados por Lamsal *et al.*, 2011). Diferentes combinaciones de oxidantes, radiación y catalizadores han sido desarrolladas para la remoción de materia orgánica natural y contaminantes orgánicos, entre ellas ozono-peróxido (O_3/H_2O_2), luz ultravioleta-peróxido (UV/ H_2O_2), luz ultravioleta-ozono (UV/ O_3), luz ultravioleta-dióxido de titanio (UV/ TiO_2), fenton y foto-fenton, radiación ultravioleta vacío (UVV) (Fujisihima, 1971; Legrini *et al.*, 1993; Frimmel, 1994; Thomson *et al.*, 2002; Suty *et al.*, 2004).

Los procesos de oxidación avanzada involucran la generación de intermediarios radicales altamente reactivos, principalmente radicales hidroxilo. El radical hidroxilo es uno de los oxidantes más fuertes conocidos, además es un oxidante no selectivo y cuando se genera un gran número de reacciones es posible en el medio donde se encuentra. Una vez iniciada la reacción de radicales libres ya sea por fotólisis, ozono, peróxido de hidrógeno, calentamiento, se llevan a cabo una serie de reacciones simples.

Las reacciones entre el radical hidroxilo y la materia orgánica natural procede por tres vías diferentes (Kleiser y Frimmerl, 2000):

- adición del radical hidroxilo a los dobles enlaces presentes,
- abstracción de un átomo de hidrógeno y formación de una especie carbonada radicalaria,
- por el mecanismo de reacción en donde el radical hidroxilo obtiene un electrón de algún sustituyente orgánico y la especie carbonada radicalaria reacciones rápidamente con oxígeno para formar radicales peroxilo.

La aplicación de las tecnologías de oxidación avanzada en la prevención de la formación de los THMs ha venido tomando auge por la alta capacidad de mineralización de la materia orgánica precursora. Los radicales hidroxilo generados son capaces de reducir las concentraciones de carbono orgánico total y por tanto el potencial de formación de los trihalometanos en aguas crudas (Sarathy y Mohseni, 2007).

Promover la formación de estos radicales a través del empleo de condiciones fuertes de oxidación avanzada (por ejemplo, largos tiempos de irradiación o altas concentraciones de peróxido de hidrógeno) puede generar la mineralización completa la materia orgánica natural, que se ve reflejada en una disminución significativa de la cantidad de carbono orgánico total y el potencial de formación de trihalometanos (Wang *et al.*, 2006), sin embargo, aplicar condiciones de oxidación fuertes resulta costoso para las plantas de tratamiento, que prefieren emplear condiciones moderadas de oxidación. Bajo condiciones moderadas la materia orgánica natural es parcialmente oxidada y los compuestos de alto peso molecular son transformados en compuestos más pequeños y más fácilmente biodegradables, como aldehídos y ácidos carboxílico (Sarathy y Mohseni, 2007).

Comparación entre diferentes proceso de oxidación avanzada

Lamsal y colaboradores (2011) realizaron un estudio en el cual compararon diferentes procesos de oxidación avanzada utilizados para la remoción de materia orgánica natural. La materia orgánica natural fue cuantificada usando espectroscopía de ultravioleta-visible (situada a una longitud de onda de 254 nm, para monitorear los cambios en la materia orgánica natural de carácter aromático) y mediante la determinación de las concentraciones de carbono orgánico total y carbono orgánico disuelto. Asimismo, se determinó el potencial de formación para los trihalometanos y la distribución de peso molecular en la materia orgánica.

El agua empleada durante la investigación fue tomada del río Francés, ubicado en Ontario. Las aguas de este río se caracterizan por su baja alcalinidad y baja turbidez, propiedades comunes entre diversas fuentes hídricas de Canadá.

Durante los experimentos se evaluaron procesos con ozono (O_3) y luz ultravioleta únicamente y tres técnicas de oxidación avanzada que incluyeron peróxido de hidrógeno-ozono (H_2O_2/O_3), peróxido de hidrógeno-luz ultravioleta (H_2O_2/UV) y ozono-luz ultravioleta (O_3/UV). En los resultados se evidenció que los procesos con ozono y luz ultravioleta tuvieron menos impacto sobre la disminución de la cantidad de carbono orgánico total que las técnicas de oxidación combinadas. No obstante, el ozono mostró una disminución significativa en la banda de absorción ubicada a 254 nm. La oxidación llevada a cabo con O_3/UV incrementó el desempeño un 88% con respecto a la reducción de la banda ubicada a 254 nm y un 31% en la disminución del carbono orgánico total comparado con los demás procesos de oxidación evaluados.

En los experimentos realizados con peróxido de hidrógeno y luz ultravioleta la reducción de la banda a 254 nm fue de 60% y de la cantidad de carbono orgánico total de 23%, logrando reducciones un poco menores que las obtenidas con ozono y luz ultravioleta.

La determinación de los pesos moleculares de los compuestos orgánicos capaces de absorber a 254 nm presentes en la fuente hídrica analizada se ubicaron en el rango entre 190 a 1500 Da. En general, todos los procesos de oxidación aplicados redujeron la materia orgánica natural de alto peso molecular, con ozono-luz ultravioleta y peróxido de hidrógeno-ultravioleta se obtuvo el mayor impacto sobre la transformación de los pesos moleculares en el agua del río Francés.

La reducción de los potenciales de formación de trihalometanos en los tratamientos con peróxido de hidrógeno-luz ultravioleta y ozono-luz ultravioleta fue de 77 % y 75 % respectivamente.

Los resultados anteriores sugieren que las técnicas combinadas ozono-luz ultravioleta y peróxido de hidrógeno-luz ultravioleta son opciones viables para una máxima reducción de materia orgánica proveniente de fuentes hídricas con baja alcalinidad y turbidez.

Oxidación fotocatalítica

La fotocatalisis heterogénea emplea diferentes semiconductores. El dióxido de titanio (TiO_2) particulado es uno de los fotocatalizadores más empleados debido a su alta actividad fotocatalítica y propiedades ambientales favorables. La irradiación con luz ultravioleta del dióxido de titanio induce la excitación de los electrones presentes en la banda de valencia, que al pasar a la banda de conducción y provocan la generación de huecos altamente oxidantes en la banda de valencia. Los compuestos orgánicos son degradados por los huecos en la superficie del fotocatalizador (Hoffmann *et al.*, 1995).

La oxidación fotocatalítica ha sido propuesta como buen candidato para la degradación de materia orgánica natural y especialmente, para la prevención y eliminación de subproductos de desinfección como los THMs. En el 2010, Liu y colaboradores reportaron una remoción del 80% en la concentración de carbono orgánico disuelto y del 100% para la banda de absorción ubicada a 254 nm, después de 150 minutos de tratamiento con una dosis de 0.1 g/L de dióxido de titanio; el potencial de formación del de THMs fue reducido más de 90%. Por su parte, Gerrity y colaboradores (2009) mostraron como el tratamiento fotocatalítico, realizado adicionando con una dosis de 0.4 g/L a dos tipos de fuentes hídricas,

logró una reducción del 90% en el potencial de formación de los THMs; aunque hay que mencionar que durante el tratamiento se aplicó una alta cantidad de energía.

En el 2010, Karine y colaboradores llevaron a cabo una investigación en el cual se comparó el impacto de la oxidación fotocatalítica, empleando dióxido de titanio, sobre la remoción de la materia orgánica natural y el potencial de formación de los THMs. Para el estudio se usaron nueve diferentes *surrogates* de materia orgánica natural entre los que incluían aminoácidos, carbohidratos y compuestos fenólicos. La cantidad de dióxido de titanio adicionada fue de 1 g/L.

Se encontró que los compuestos aniónicos (ácidos L- glutámico y L-aspártico) no se removieron completamente, probablemente al hecho de que, pese a ser compuestos pequeños, las interacciones electrostáticas hidrofílicas influyeron durante su adsorción sobre el dióxido de titanio. Aun así, para todos los *surrogates* trabajados hubo remoción de materia orgánica natural en un 70 % luego de 10 minutos de oxidación.

3.1.2 Reducción de la materia orgánica natural usando membranas de filtración

El proceso de coagulación tradicional en plantas de tratamiento de agua potable no es efectivo para la remoción de los precursores de THMs, mientras que el proceso efectuado con membranas ha resultado ser mucho más efectivo (Nilson y Digiano, 1996 y Owen *et al.*, 1995)

Muchos estudios realizados con tecnologías de membrana han dado una alta remoción de materia orgánica natural en tratamientos de potabilización del agua (Nilson y Digiano, 1996).

Owen y colaboradores (1995) propusieron que la nanofiltración es efectiva al controlar la formación de subproductos de desinfección. Además, ésta técnica puede competir con otras técnicas de filtración y clarificación convencionales como la adsorción sobre carbono activado, debido a las siguientes ventajas: operación simple, desarrollo de un flujo alto de membrana, no se ensucia fácilmente y bajo costo (Wiesner *et al.*, 1994).

Las propiedades de la membrana, como su hidrofobicidad, carga, tamaño de poro, resistencia a la temperatura, propiedades de retención y permeabilidad, afectan dramáticamente el proceso de filtración, al igual que las propiedades de los solutos.

En el 2007, Lin y colaboradores, lideraron una investigación en la cual se estudió el tratamiento de diferentes precursores orgánicos de THMs, con diferentes grupos funcionales con membranas de nanofiltración, con el objetivo de determinar su eficiencia en la remoción de THMs.

Las membranas utilizadas fueron membranas de filtración comerciales consistentes en capas delgadas de poliamida conocidas como NF70 y NF270.

Los resultados demostraron que las dos membranas retuvieron los precursores orgánicos trabajados (resorcinol, ácido 3-hidrobenczoico y floroglucinol). El compuesto retenido en mayor proporción fue el ácido 3-hidrobenczoico debido a las interacciones electrostáticas de repulsión con las membranas de nanofiltración y sus grupos funcionales ionizados.

También se encontró que la retención de los compuestos modelo incrementó con el pH de la solución debido a la disociación de sus grupos funcionales ionizables y la interacción entre estos compuestos y las membranas.

Una alta remoción de los precursores de THMs fue observada a altos valores de pH, con lo cual se concluyó que la exclusión por carga fue el mecanismo de retención de los compuestos modelo analizados.

La membrana NF270 resultó ser mucho más sensible al pH que la membrana NF70. Tal sensibilidad implica que el pH de la solución puede afectar ampliamente el desempeño de la dicha membrana.

En general, las dos membranas retuvieron los compuestos modelo de materia orgánica natural, lo que conllevó a la reducción de la formación de THMs.

3.1.3 Uso de carbón activado granular en la remoción de materia orgánica natural

El carbón activado granular ha tenido especial atención gracias a su habilidad para remover un amplio rango de compuestos como materia orgánica natural, THMs, compuestos causantes del olor y color en las fuentes hídricas y otros compuestos tóxicos. Su capacidad de adsorción varía dependiendo de la fuente del material, lo que se ha observado en diferentes experimentos de adsorción (Cheng et al., 2005).

Estudios preliminares sobre el uso de carbón activado, se realizaron en el agua potable de la ciudad de Ankara, que reveló tener un alto contenido de materia orgánica natural y presencia de THMs.

Los resultados de estos estudio encontraron que la remoción de la materia orgánica natural mediante un proceso de adsorción realizado luego del tratamiento de filtración convencional. De igual forma se observó que los trihalometanos presentes en el agua de Ankara fueron fuertemente adsorbidos por el carbono

activado ya que no aparecieron en los cromatogramas obtenidos para las muestras de agua sometidas al tratamiento.

Con base en estos resultados, Zhang y colaboradores, realizaron en el año 2013 un estudio en el que evaluaron la eficiencia de reducción de la materia orgánica natural por coagulación y adsorción, coagulación-adsorción y adsorción-coagulación; determinaron la relación entre los procesos de coagulación y adsorción y el potencial de formación de THMs durante la cloración posterior a los tratamientos.

Una vez realizados los experimentos, se encontró que los procesos de coagulación y adsorción por separado pueden remover en gran margen la cantidad de materia orgánica natural y reducir la formación de trihalometanos. Sin embargo, la combinación de los procesos coagulación-adsorción mostró una mayor eficiencia en la remoción de los precursores orgánicos y de THMs. El proceso inverso obtuvo una eficiencia menor.

Aunque estos procesos podría proponerse para una más rápida y eficiente remoción de THMs y materia orgánica, no son de gran ayuda para reducir la especiación de los THMs eficientemente.

3.2 USO DE DESINFECTANTES DIFERENTES AL CLORO

Otra forma de controlar la concentración de THMs es el uso de desinfectantes alternativos. Existe una amplia gama de desinfectantes que pueden reemplazar al cloro, como cloraminas, dióxido de cloro, ozono, permanganato de potasio, peróxido de hidrógeno, radiación ultravioleta, entre otros.

Entre los desinfectantes mencionados, los más empleados como reemplazo del cloro, son las cloraminas, el dióxido de cloro y el ozono (Symons *et al.*, 1981).

La razón fundamental del uso de desinfectantes en tratamientos de potabilización es asegurar la destrucción de microorganismos patógenos durante el proceso de tratamiento, buscando prevenir la transmisión de cualquier enfermedad a través del consumo de agua potable.

3.2.1 Cloraminas

El uso de cloraminas puede proveer un gran número de beneficios relacionados con el mantenimiento de la calidad del agua en los sistemas de distribución. Los impactos (químicos, biológicos y microbiológicos) de reemplazar el cloro por cloraminas se observan en diversos factores que incluyen calidad del agua, temperatura, materia orgánica, pH, etc.

Impactos positivos:

- En general, la monocloramina provee mejor control de las biopelículas en los sistemas de distribución comparada con el cloro libre, particularmente con respecto a las cuentas de los platos heterotróficos y coliformes.
- En un estudio sobre *Legionella* en hospitales, los autores plantearon que hubo una reducción de las infecciones en un 90% al usar como desinfectante residual monocloramina en lugar de cloro libre (Kool *et. al.*, 1999)
- Impactos negativos:
- El agua distribuida tiene una baja capacidad de inactivar organismos suspendidos.
- La presencia de amoníaco en exceso asociado con una adición extra provocada durante la formación de la monocloramina o su disminución en el sistema de distribución puede generar la nitrificación en los sistemas de distribución y una subsecuente pérdida de monocloramina residual.

Con respecto a la formación de THMs, el cambio de cloro por monocloramina ha permitido reducir la formación de estos subproductos de cloración (Kuo *et al.*, 2003). La reducción de trihalometanos fue mayor a un 50% y su formación se disminuyó.

Las aguas tratadas con cloraminas presentan concentraciones de THMs menores a 80 µg/mL.

Aunque el uso de cloraminas disminuye la cantidad de THMs en aguas potables y evita su formación, también puede generar otros subproductos de desinfección como los ácidos dihaloacéticos y las nitrosodimetil aminas, éstas últimas con alto poder cancerígeno

3.2.2 Dióxido de cloro.

El dióxido de cloro actúa de forma efectiva tanto como desinfectante que como oxidante. Su reactividad selectiva, lo convierte en un agente oxidante poderoso usando en diversos tratamientos de agua. A diferencia del cloro, el dióxido de cloro no reaccionan con la materia orgánica natural para formar THMs (USEPA, 1999).

El dióxido de cloro logra reducir la formación de THMs, ya que las reacciones entre el dióxido de cloro y los ácidos húmicos (principales precursores de los trihalometanos) no resultan en su formación. Su aplicación en diferentes plantas de potabilización demostró su control de trihalometanos.

La prevención de la formación de THMs se debe a que el dióxido de cloro oxida la materia orgánica natural. Lo cual significa que un pretratamiento con dióxido de cloro tiene un efecto inhibitor en la formación de THMs cuando el cloro se usa como tratamiento de desinfección principal (Lykins y Griese, 1986).

Además de ser económico, el dióxido de cloro es también efectivo en tratamientos de preoxidación, desinfección al servir como reemplazo en la etapa de precloración. Así, la materia orgánica natural oxidada, es removida durante la coagulación, decantación y filtración, antes de realizarse la cloración. Esta modificación de la cloración estándar prácticamente reduce la cantidad de trihalometanos entre un 50 y 70%. Por estas razones, la EPA ha identificado al dióxido de cloro como una de las alternativas más viables en el control de THMs (USEPA, 1999).

3.2.3 Ozono

El ozono presenta la ventaja frente al cloro de que no genera THMs (de hecho, destruye sus precursores) ni clorohidroxifuranonas. Con respecto a los subproductos de desinfección generados por el ozono, la mayoría de las investigaciones revelan la importancia de la dosis de ozono aplicada (o mejor, la relación entre la dosis de ozono y la cantidad de materia orgánica natural) en la generación de compuestos tóxicos. Bajas dosis de ozono destruyen dichos compuestos (Rico *et al.* 1996).

La combinación del ozono con el carbón activado granular se ha demostrado especialmente en la eliminación eficaz de los compuestos mutagénicos presentes en el agua.

Además, el ozono es eficaz también en reducir la mutageneidad de los subproductos de cloración: la combinación ozono/cloro genera menos compuestos mutagénicos y citotóxicos que el empleo de cloro únicamente, por lo que se deduce que el ozono destruye los precursores de dichos compuestos (Guallar, 1995).

Debido a su alto potencial de oxidación, el ozono ha sido ampliamente usado durante los últimos años como tratamiento alternativo en el proceso de desinfección del agua potable (Rice y Netzer, 1982). No obstante, el carácter refractario de algunos contaminantes o la formación de subproductos durante su aplicación que no son fácilmente oxidables, se ha preferido el uso de radicales hidroxilo como agentes oxidantes, usando tecnologías de oxidación avanzadas.

El efecto del ozono sobre la formación de subproductos de desinfección del cloro se ve influido por varios parámetros, como la dosis de ozono, la alcalinidad y la naturaleza de la materia orgánica (Rodríguez, 2003).

En general, la alcalinidad favorece la reducción del potencial de formación de THMs; también se existe un efecto benéfico del aumento de la dosis de ozono sobre la eliminación de los trihalometanos.

El ozono puede inactivar de dos formas la materia orgánica natural: por un mecanismo radicalario o mediante la reacción con ozono molecular (Rodríguez, 2003).

Ventajas de usar otras alternativas de desinfección

La mayor ventaja de usar desinfectante diferentes al cloro es la habilidad de limitar la formación de THMs y disminuir su concentración en las aguas para consumo humano. Asimismo, desinfectantes como la cloramina y el dióxido de cloro pueden ser de bajo costo y pueden ser preparados rápidamente en la planta de tratamiento, aunque con mucho cuidado y atención de mantener una baja concentración de cloro en el dióxido de cloro.

Los tres desinfectantes tratados son usados en plantas de tratamiento a nivel mundial. El dióxido de cloro y el ozono, por su parte, son excelentes desinfectantes y poder de desinfección es consistente con el rango de pH trabajado generalmente en las plantas de tratamiento.

Desventajas de usar otros desinfectantes

La principal desventaja de usar desinfectantes alternos como una técnica para controlar las concentraciones de THMs es que debido a su propio carácter oxidante, producen también otros subproductos. Esta es una desventaja similar a tener THMs en las aguas potables, ya que no se ha hablado de que los subproductos de desinfección de los demás desinfectantes sean más o menos perjudiciales para la salud humana que los otros subproductos de cloración.

Adicionalmente, cada uno de los desinfectantes tratados tiene desventajas inherentes: el ozono no produce una distribución residual en los sistemas de distribución; la cloramina es un desinfectante más débil que el cloro y puede generar subproductos de elevada toxicidad y el dióxido de cloro produce clorito y clorato como subproductos inorgánicos.

4. CONCLUSIONES

Los THMs son compuestos que se forman por la interacción entre el cloro y la materia orgánica natural presente en el agua potable durante su proceso de desinfección. Su formación depende de variables como pH, cantidad de materia orgánica natural, dosis de cloro añadida, tiempo de contacto y temperatura.

El ion bromuro también contribuye a la formación y especiación de los THMs aunque su presencia en la fuente hídrica sea en concentraciones a nivel de trazas. A medida que aumenta la cantidad de ion bromuro, disminuye la cantidad de cloroformo, bromodiclorometano y dibromoclorometano formados y aumenta la cantidad de bromoformo, lo cual puede representar un peligro mayor debido a la toxicidad más elevada de éste último en comparación con los demás trihalometanos.

Los mecanismos de formación de THMs se han estudiado mediante el empleo moléculas modelo que simulan algunos de los componentes principales de la materia orgánica natural. El mecanismo de reacción entre metilcetonas y el cloro se ha considerado como el mecanismo clásico para la formación de THMs.

Los mecanismos que involucran la reacción del cloro con derivados de compuestos hidroxibencénicos se han constituido como los de mayor preferencia y aceptación, al conocerse que éstos compuestos figuran entre los componentes mayoritarios de la materia orgánica natural.

La formación de THMs se puede limitar eliminando los precursores orgánicos (materia orgánica natural), sustituyendo la técnica de desinfección y eliminación de los trihalometanos.

Técnicas como la coagulación, la adsorción sobre carbono activo y la filtración usando membranas, permiten eliminar la materia orgánica natural presente en las aguas y por tanto la concentración de THMs presente en ella. Por su parte, reemplazar el cloro por dióxido de cloro, ozono o cloraminas evita la formación de trihalometanos.

El reemplazo del cloro por otras técnicas de desinfección logra ventajas altamente significativas como descartar la formación de THMs en aguas de consumo humano, sin embargo, por su mismo carácter de oxidante, los desinfectantes alternativos generan sus propios DBPs, que pueden representar el mismo peligro que los THMs.

REFERENCIAS

Ates, N.; Yetis, U. y Kitis, M., (2007). "Efectos of Bromide Ion and Natural Organic Matter Fractins on the Formation and Speciation of Chlorine By Products". *J. Environ. Eng.* 133 (10), 947-954.

Augenstein, H.W., (1974). "Use of Chlorine Dioxide to Disinfect Water Supplies." *JAWWA*, 66, 716.

Bellar, T.A.; Lichtemberg y Kroner, R.C., (1974). "The Occurrence of Organohalides in Finished Drinking Waters". [En línea] *Journal AWWA*. 66, 12: 703. Diciembre 1974, disponible en: <http://www.jstor.org/discover/10.2307/41267646?uid=3737808&uid=2&uid=4&sid=21104265863953> [Consultada el 27 de mayo de 2014]

Brezonik, P.L., (1993) *Chemical Kinetics and Process Dynamics in Aquatic Systems*, [En línea] Lewis Publ., Boca Raton. Disponible en: [http://books.google.com.co/books?hl=es&lr=&id=fzOHIwelZCsC&oi=fnd&pg=PA1&dq=Brezonik,+P.L.+\(1993\)+Chemical+Kinetics+and+Process+Dynamics+in+Aquatic+Systems,+Lewis+Pub.,+Boca+Raton&ots=Bt7L6KvMCN&sig=UYtjBU0GVdIPi4MJvC2vyNzJrV4&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false](http://books.google.com.co/books?hl=es&lr=&id=fzOHIwelZCsC&oi=fnd&pg=PA1&dq=Brezonik,+P.L.+(1993)+Chemical+Kinetics+and+Process+Dynamics+in+Aquatic+Systems,+Lewis+Pub.,+Boca+Raton&ots=Bt7L6KvMCN&sig=UYtjBU0GVdIPi4MJvC2vyNzJrV4&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false) [Consultado el 27 de mayo de 2014]

Cheng, W.; Dastgheib, S.A. y Karanfil, T (2005). "Adsorption of dissolved natural organic matter by modified activated carbons". *Water Res.* 39, 2281–2290.

Chin, Y.; Aiken, G. R. y O'Loughlin, E., (1994). "Molecular Weight, Polydispersity of Aquatic Humic Substances". *Environ. Sci. Technol.* 28, 1853.

Chin-Chang, H.; Santschi, K.W.W. y Peter, H., (2005). "A seasonal survey of carbohydrates and uronic acids in the Trinity River, Texas". *Organic Geochemistry*. 36, 463–474.

Chiou, C.T.; Malcolm, R.L., Brinton, T.I. y Kile, D.E., (1986). "Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids". *Environ Sci. Technol.* 20, 502-08.

College of Engineering, University of Massachusetts Amherst. "Chaper IV: Chemical Kinetics". [En línea]. University of Massachusetts Amherst, disponible en <http://www.ecs.umass.edu/cee/reckhow/courses/572/572bk4/572BK4.html> [Consultada el 26 de mayo de 2014]

Croué, J. P.; Debroux, J. F.; Amy, G. L.; Aiken, G. R. y Leenheer, J. A. (1999). "Natural Organic Matter: Structural Characteristics and Reactive Properties". En Singer, P. "Formation and control of Disinfection By-Products in Drinking Water". *AWWA*. 65-93.

Frimmel, F.H., (1998). "Impact of light on the properties of aquatic natural organic Matter". *Environ. Int.* 24, 559–571.

Frimmel, F.H., (1994). "Photochemical aspects related to humic substances" *Environ. Int.* 20, 373–385.

Fujishima, A., (1971). "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor Electrode". *Nature*. 238, 37–38.

García-Villanova, J., (2003). "Nuevo siglo, nuevos riesgos sanitarios y ambientales en el agua". *Rev. Salud Ambient.* 3(2), 77-85.

Gerrity, D.; Mayer, B.; Ryu, H.; Crittenden, J. y Abbaszadegan, M., (2009). “A comparison of pilot-scale photocatalysis and enhanced coagulation for disinfection by product mitigation”. *Water Res.* 43 (6), 1597–1610.

Hard, GC.; Boorman, GA.; Wolf, DC., (2000). “Re-evaluation of the 2-years chloroform drinking water carcinogenicity bioassay in Osborne-Mendel rats supports chronic renal tubule injury as the mode of action underlying the renal tumor response”. *Toxicol Sci.* 53(2), 237-244.

Hernández Sánchez C.; Luis González G.; Rubio Armendáriz C.; Caballero Mesa JM.; Ben-Charki El-Mousati N. y Hardisson de la Torre A., (2011) “Trihalometanos en aguas de consumo humano”. *Rev. Toxicol.* 28: 109-114.

Hoffmann, M.R.; Martin, S.T.; Choi, W. y Bahnemann, D.W., (1995). “Environmental applications of semiconductor photocatalysis”. *Chem. Rev.* 95, 69–96.

IARC. (1991b). “Bromoform”. [En línea] En *IARC Monographs* 71:1309-1316, disponible en <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol71/mono71.pdf> . [Consultado el 27 de mayo de 2014]

Jacangelo, J.G.; Demarco, J.; Owen, D.M. y Randtke, S.J., (1995). “Selected processes for removing NOM—an overview”. *J. Am. Water Works Assoc.* 87, 64–77

Jolley, R.L.; Brungs, W.A.; Cumming, R.B. y Jacobs, V.A. (1980). “Water chlorination: environmental impact and health effects” Vol. 3. Ann Arbor Science Publishers, Michigan.

Kimbrough, D.E. y Suffet, I.H., (2002). "Electrochemical removal of bromide and reduction of THM formation potential in drinking water." *Water Res.* 36(19), 4902-06.

Kuo, J.; Stahl, J.; Burton, D.; El Jack, Z.; Horvath, R.; Tang, C. (2003) "Chloramination of N/DN Effluent - Meeting the Ammonia, Coliform And THM Limits, Proc. WEFTEC". *Water Environment Federation*, Los Angeles, CA, Octubre, 2003, 11-15.

Lamsal, R.; Walsh, M. y Gagnon, G., (2011). "Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter". *Water Research.* 45, 3263-3269.

Larson, R.A. y Weber, J.W (1994.) "Reaction mechanisms in environmental organic chemistry". Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton, USA.

Liang, L. y Singer, P., (2003). "Factors Influencing the Formation and Relative Distribution of Haloacetic Acids and Trihalomethanes in Drinking Water". *Environmental Science & Technology.* 37 (13), 2920-2928.

Lin, Y.; Chiang, P. y Chang, E., (2007). "Removal of small trihalomethane precursors from aqueous solution by nanofiltration". *Journal of Hazardous Materials.* 146, 20–29.

Liu, S.; Lim, M.; Fabris, R.; Chow, C.; Drikas, M. y Amal, R., (2010). "Comparison of photocatalytic degradation of natural organic matter in two Australian Surface waters using multiple analytical techniques". *Org. Geochem.* 41 (2), 124–129.

Lykins, B.W. y Griese, M.H., (1986). "Using Chlorine Dioxide for Trihalomethane Control," *JAWWA.* 78, 88

Matilainenm, A. y Sillanpää, M., (2010). "Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes". *Chemosphere*. 80 (4), 351-365.

Nilson, J.A. y Digiano, F.A., (1996). "Influence of NOM composition on nanofiltration. *J. Am. Water Works Assoc.* 88, 53–66.

Organización Mundial de la Salud (2006). "*Guías para la calidad del agua potable*" [En línea]. Volumen 1: Recomendaciones. Tercera edición. Disponible en: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_es_full_lowres.pdf?ua=1. [Consultado el 15 de junio de 2014]

Owen, D.M.; Amy, G.L.; Chowdhury, Z. K.; Paode, R; McCoy,G. y Viscosil, K., (1995). "NOM characterization and treatability". *J. Am. Water Works Assoc.* 87, 46–63.

Peters, C.J.; Young, R.J. y Perry, R., (1980). "Factors influencing the formation of haloforms in the chlorination materials". *Environ Sci.Technol.* 14, 1391-95.

Philippe, K.; Hans, C.; MacAdam, J.; Jefferson, B.; Hart, J. y Parsons, S., (2010). "Photocatalytic oxidation of natural organic matter surrogates and the impact on trihalomethane formation potential". *Chemosphere*. 81,1509–1516.

Prado, A.G.S.; Torres, J.D.; Martins, P.C.; Pertusatti, J.; Bolzon, L.B. y Faria, E. A., (2006). "Studies on copper(II)- and zinc(II)-mixed ligand complexes of humic acid". *J. Hazard. Mater. B.* 136, 585-88.

Reckhow, D. A.; Singer, P. C., (1984,) "The Ozonation of Organic Halide Precursors. *J.-Am. Water Works Assoc.* 74 (4), 151.

Reemtsma, T.; These, A.; Springer, A.y Linscheid, M., (2006). "Fulvic acids as transition state of organic matter: indications from high resolution mass

spectrometry". *Environ Sci. Technol.* 40, 5839-45.

Richardson, S.D., (1998). "Drinking water Disinfection By Products". *Encyclopedia Environ. Anal. Remed.* 3, 1398-1421.

Richardson, S.D.; Plewa, M.J.; Wagner, E.D.; Schoeny, R. y De Marini, D.M., (2007). "Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water." *Mutat. Res.* 636, 178-242.

Rodrigues, P.; Joaquim, C. G.; Da Silva, E. y Antunes, M. C., (2007). "Factorial analysis of the trihalomethanes formation in water disinfection using chlorine". *Analytica Chimica Acta.* 595, 266–274

Rook, J.J., (1974). "Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Waters", *Water Treat. Exam.* 23 (2). 234-243

Rook, J.J., (1980). "Possible pathways for the formation of chlorinated degradation products during chlorination of humic acids and resorcinol". *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects.* 3, 85–98.

Sanchez, A., (2008). "Efectos de los trihalometanos sobre la salud". [En línea] *Higiene y sanidad ambiental.* 8, 280-290. Disponible en <https://www.yumpu.com/es/document/view/14776457/efectos-de-los-trihalometanos-sobre-la-salud-medicina-preventiva-y->. [Consultada el 26 de mayo de 2014]

Sarathy, S.R. y Mohseni, M., (2007). "The impact of UV/H₂O₂ advanced oxidation on molecular size distribution of chromophoric natural organic matter". *Environ. Sci. Technol.* 41, 8315-8320.

Singer, P.C. y Harrington, G.W., (1993). "Coagulation of DBP precursors: theoretical and practical considerations". *Proc. Water Quality technol. Conf.*, American Water Works Assoc., Denver., 1-19.

Suh, D.H. y Abdel-Rahman, M.S., (1985). "Mechanism of chloroform formation by chlorine and its inhibition by chlorine dioxide". *Fundam. Appl. Toxicol.* 5, 305-131.

Suty, H.; De Traversay, C. y Cost, M., (2004). "Applications of advanced oxidation processes: present and future". *Water Sci. Technol.* 49 (4), 227–233.

Symons, J.; Stevens, A.; Clark, R.; Geldreich, E.; Love, T. y DeMarco, J., (1981). "Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water". *USEPA Research & Development*.

Thomson, J.; Roddick, F.A.; Drikas, M., (2002). "Natural organic matter removal by enhanced photo-oxidation using low pressure mercury vapour lamps". *Water Sci. Technol.: Water Supply* 2 (5–6), 435–443.

Thurman, E.M., (1985) "Organic geochemistry of natural waters", Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers, Boston, MA".

USEPA, "Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual," EPA/815/R-99/014, (April 1999).

Waller, K.; Swan, S.H.; DeLorenze, G. y Hopkins, B., (1998). "Trihalomethanes in drinking water and spontaneous abortion". *Epidemiology.* 9, 134-40.

Wang, G.S.; Liao, C.H.; Chen, H.W. y Yang, H.C., (2006). "Characteristics of natural organic matter degradation in water by UV/H₂O₂ treatment". *Environ. Technol.* 27 (3), 277-287.

WHO (World Health Organization) (1998). "Chloroform" En *Guidelines for Drinking-Water Quality*, second. Ed. World Health Organization, Geneva.

Xie, Y.F., (2005). "Disinfection by-products in drinking water. Formation, analysis and control. [En línea] Taylor & Francis Group. Disponible en: http://books.google.com.co/books?hl=es&lr=&id=-f_XZ9dIOPkC&oi=fnd&pg=PP1&dq=Trihalomethanes+formation+in+drinking+water+mechanisms&ots=asA_LXKd2s&sig=bYjAPDhtCUc8IH5m9T9t4o2Nzf8#v=onepage&q=Trihalomethanes%20formation%20in%20drinking%20water%20mechanisms&f=false [Consultado el 28 de mayo de 2014]

Wiesner, M.R.; Hackney, J.; Sethi, S.; Jacangelo, J.G. y Laine, J.M., (1994). "Cost estimates for membrane filtration and conventional treatment". *J. Am. Water Works Assoc.* 86, 33–41.

Zhanga, F.; Wanga, Y.; Chu, Y.; Gao, B.; Yue, Q.; Yang, Z. y Li, Q., (2013). "Reduction of organic matter and trihalomethane formation potential in reclaimed water from treated municipal wastewater by coagulation and adsorption". *Chemical Engineering Journal.* 223, 696–703