



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA**  
**MÁSTER UNIVERSITARIO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA**

**TRABAJO DE FIN DE MÁSTER**  
**MÓDULO DE QUÍMICA INORGÁNICA E INGENIERÍA**  
**QUÍMICA**

**MÉTODOS DE LA DEGRADACIÓN DE LA**  
**MATERIA ORGÁNICA NATURAL BASADOS EN**  
**TECNOLOGÍAS PARA LA REDUCCIÓN DE LA**  
**FORMACIÓN DE TRIHALOMETANOS**

**Autora: Nuria Claramunt Folch**

**Tutor: Ángel Maroto Valiente**

**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y QUÍMICA TÉCNICA**  
**JUNIO 2023**

## ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ABREVIATURAS .....	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iii
ÍNDICE DE TABLAS .....	iv
<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1. SEGURIDAD DEL AGUA DE CONSUMO HUMANO .....	1
1.2. PROBLEMAS DE SALUD PÚBLICA .....	1
1.3. DESINFECCIÓN DEL AGUA POTABLE .....	1
1.4. SUBPRODUCTOS DE LA DESINFECCIÓN DEL AGUA POTABLE .....	4
1.5. PRECURSORES DE LOS DBPs: LA MÁTERIA ORGÁNICA NATURAL .....	5
1.6. SISTEMAS DE OXIDACIÓN AVANZADA PARA LA DEGRADACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA NATURAL: LA OZONIZACIÓN.....	7
1.7. MECANISMO DE DEGRADACIÓN DE LA NOM CON OZONIZACIÓN .....	8
1.8. FACTORES INFLUYENTES EN LA DEGRADACIÓN DE LA NOM CON OZONO..	9
1.9. EFECTIVIDAD DE LA OZONIZACIÓN PARA DEGRADAR LA MATERIA ORGÁNICA NATURAL .....	10
1.10. MÉTODO DE ADSORCIÓN .....	11
1.11. MÉTODO DE FILTRACIÓN CON MEMBRANAS .....	14
1.12. MÉTODO DE COAGULACIÓN.....	15
1.13. MÉTODOS BASADOS EN LA RADIACIÓN ULTRAVIOLETA .....	16
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>18</b>
<b>3. TÉCNICAS BASADAS EN LA OZONIZACIÓN PARA REDUCIR LA FORMACIÓN DE TRIHALOMETANOS DEGRADANDO LA MATERIA ORGÁNICA NATURAL .....</b>	<b>19</b>
3.1. OZONIZACIÓN y EL CARBÓN ACTIVADO .....	19
3.2. OZONIZACIÓN y FILTRACIÓN POR MEMBRANAS .....	21
<b>4. OTRAS TÉCNICAS PARA REDUCIR LA FORMACIÓN DE TRIHALOMETANOS DEGRADANDO LA MATERIA ORGÁNICA NATURAL .....</b>	<b>24</b>
4.1. TÉCNICAS BASADAS EN LA LUZ ULTRAVIOLETA.....	24
4.2. TÉCNICAS BASADAS EN LA COAGULACIÓN .....	28
4.3. TÉCNICAS BASADAS EN LA ADSORCIÓN.....	32
<b>5. COMPARACIÓN DE LAS DIFERENTES TÉCNICAS ESTUDIADAS.....</b>	<b>35</b>
<b>6. CONCLUSIONES .....</b>	<b>43</b>
<b>7. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>45</b>

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS

AC	Carbón activado
ADN	Ácido desoxirribonucleico
AIR	Resina de intercambio aniónico
AOM	Materia orgánica de algas
AOPs	Sistemas de oxidación avanzada
BAC	Carbón activado biológico
BDCM	Bromodiclorometano
BDCMFP	Potencial de formación de bromodiclorometano
C-DBPs	Subproductos de desinfección derivados del carbono
CHC	Coagulante híbrido de enlace covalente
CF	Cloroformo
C/F	Coagulación-floculación
CUF	Coagulación-ultrafiltración
CUF-O <sub>3</sub> -BAC	Coagulación-ultrafiltración-ozonización y carbón activado biológico
DBPs	Subproductos de desinfección
DBCM	Dibromoclorometano
DBCMFP	Potencial de formación del dibromoclorometano
DOC	Carbono orgánico disuelto
ETAP	Estación de tratamiento de agua potable
FA	Ácidos fúlvicos
FH	Ferrihidrita
FP	Potencial de formación
F/S	Floculación - sedimentación
GAC	Carbón activado granular
GO	Óxido de grafeno
GO/FH	Óxido de grafeno/ferrihidrita
GO/FH-UF	Óxido de grafeno/ferrihidrita-ultrafiltración
GW	Agua subterránea
HA	Ácidos húmicos
HAA	Ácidos haloacéticos
HMW	Alto peso molecular
HNM	Halonitrometanos
HPI	Fracción hidrofílica
HPO	Fracción hidrofóbica

LOW	Bajo peso molecular
N-DBPs	Subproductos de desinfección que contienen nitrógeno
MNPs	Nanopartículas magnéticas
NOM	Materia orgánica natural
NOM <sub>ox</sub>	Materia orgánica natural oxidada
O <sub>3</sub> -BAC	Ozonización-carbón activado biológico
O <sub>3</sub> -C	Ozonización-coagulación
OM	Materia orgánica
OMS	Organización Mundial de la Salud
OXG	Oxihalogenuros
PAC	Carbón activado en polvo
PolíAC	Policloruro de aluminio
SF	Filtración de arena
SUVA <sub>254</sub>	Absorbancia ultravioleta específica a 254 nm
T <sup>a</sup>	Temperatura
TBM	Tribromometano
TBMFP	Potencial de formación de tribromometano
TCM	Triclorometano
TCMFP	Potencial de formación de triclorometano
THMs	Trihalometanos
THMFP	Potencial de formación de trihalometanos
TOC	Carbono orgánico total
TPI	Fracción transfílica
TTHM	Trihalometanos totales
UE	Unión Europea
UNICEF	Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia
USEPA	Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos
UV	Ultravioleta
UV-AOPs	Sistemas de oxidación avanzada basados en radiación ultravioleta
UV <sub>254</sub>	Absorbancia ultravioleta a 254 nm
UV/PS	Radiación ultravioleta/persulfato de sodio
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Radiación ultravioleta/peróxido de hidrógeno
UV/TiO <sub>2</sub>	Radiación ultravioleta y dióxido de titanio como catalizador

**ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 1. Diagrama de flujo del proceso en una ETAP convencional (modificado <sup>8</sup> ) .....	2
Figura 2. Métodos de desinfección más usado en la producción de agua potable (relacionado con la producción total de agua potable) <sup>10</sup> .....	3
Figura 3. Estructuras de los cuatro trihalometanos (a) CF (b) BDCM; (c) DBCM; y (d) BF. Rojo = bromo; Verde = cloro; Gris = carbono; Blanco = hidrógeno <sup>17</sup> .....	5
Figura 4. Árbol genealógico de NOM: clasificaciones basadas en el tamaño de partícula, la polaridad y las propiedades ácido/neutro/base de cada componente <sup>20</sup> .....	6
Figura 5. Estructuras de resonancia de la molécula de O <sub>3</sub> <sup>26</sup> .....	8
Figura 6. Estructura de una perla de intercambio aniónico <sup>48</sup> .....	13
Figura 7. Procesos de membranas impulsados por presión para tecnologías de tratamiento de agua <sup>55</sup> .....	14
Figura 8. Mediciones de los THMFP en muestras de agua cruda y efluentes <sup>74</sup> .....	22
Figura 9. THMFP en muestras de agua filtrada (T1 y T2) y muestras expuestas a radiación UV (T3 y T4) <sup>76</sup> .....	24
Figura 10. Efectos del tratamiento de los UV-AOPs en el THMFP en diferentes fracciones de la NOM. (tiempo de reacción = 60 min, pH = 7, c (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) = 100 µmol/L, c (TiO <sub>2</sub> ) = 6 mmol/L, c (K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) = 100 µmol/L) <sup>78</sup> .....	26
Figura 11. Cambios de THMFP (CL es TCM; BDCM; DBCM) en muestras de agua a) HAWS, b) GW-1 and c) GW-2. En cada gráfico, de izquierda a derecha del mismo, se consideran los procesos H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (UV=0 mJ/cm <sup>2</sup> ), UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a una concentración de 1,0 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /mg DOC y UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a una concentración de 3,0 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /mg DOC <sup>79</sup> .....	27
Figura 12. Representación esquemática de la eliminación de NOM con MNPs-alumbre (diagrama hipotizado) <sup>60</sup> .....	29
Figura 13. Eliminación de UV <sub>254</sub> (a y d), eliminación de DOC residual (b y e) y eliminación de SUVA (c and f) después de la coagulación con CHC, PAC y alumbre <sup>59</sup> .....	31
Figura 14. THMFP de agua cruda y tratada. Agua con NOM de Suwanne River (SRNOM) y muestras de agua superficial cruda (NSW) después de la cloración. FV: volumen filtrado <sup>51</sup> .....	33

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Eficiencias de eliminación de THM según el proceso combinado CUF–O <sub>3</sub> –BAC calculadas a partir de concentraciones de los THM <sup>75</sup> .....	23
Tabla 2. Tasas de eliminación de las fracciones hidrofóbicas (HPO), transfílica (TPI) y hidrofílica (HPI) mediante la aplicación de UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , UV/TiO <sub>2</sub> y UV/PS a dos muestras de agua de embalse <sup>78</sup> .....	25
Tabla 3. Resumen de la literatura científica revisada sobre la degradación de NOM y la reducción de THM mediante la combinación de técnicas basadas en ozonización (O <sub>3</sub> ), carbón activado granular (GAC), carbón activado biológico (BAC) y nanofiltración (NF).....	35
Tabla 4. Resumen de la literatura científica revisada sobre la degradación de NOM y la reducción de THM mediante técnicas basadas en UV.....	38
Tabla 5. Resumen de la literatura científica revisada sobre la degradación de NOM y la reducción de THM mediante técnicas basadas en la coagulación.....	39
Tabla 6. Resumen de la literatura científica revisada sobre la degradación de NOM y la reducción de THM mediante técnicas basadas en la adsorción.....	40

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. SEGURIDAD DEL AGUA DE CONSUMO HUMANO

El agua es un recurso esencial para la supervivencia de todos los seres vivos y la disponibilidad de agua potable de calidad es fundamental para mantener la vida humana en el planeta y garantizar la salud pública<sup>1</sup>. Sin embargo, según un informe emitido por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y el Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia (UNICEF) en el año 2020, aún existen 2 billones de personas en todo el mundo que carecen de acceso a agua potable segura y adecuadamente gestionada<sup>2</sup>. Además, el cambio climático está teniendo un impacto directo en la escasez y calidad del agua, exacerbando aún más su falta de disponibilidad<sup>3</sup>.

En el contexto europeo, se aplica la directiva 2020/2184, la cual tiene como propósito proteger la salud de las personas de los efectos perjudiciales que pudieran derivarse de la contaminación del agua utilizada para consumo humano<sup>4</sup>. Para conseguir tal objetivo, resulta imperativo implementar una política de gestión integrada del agua que abarque todo el proceso desde su obtención hasta su entrega al usuario final<sup>1</sup>.

## 1.2. PROBLEMAS DE SALUD PÚBLICA

De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS), se estima que aproximadamente el 80% de todas las enfermedades en países en vías de desarrollo son atribuibles a la calidad del agua, lo cual destaca la importancia de garantizar la inocuidad microbiana del agua<sup>5</sup>. El consumo de agua contaminada representa un riesgo significativo para la salud humana, ya que no se puede garantizar la seguridad microbiológica del agua<sup>1</sup>.

La existencia de microorganismos perjudiciales en el agua, que se originan a partir de las heces fecales humanas o animales, representa una fuente de contagio de enfermedades. Entre los patógenos se incluyen *Salmonella sp.*, *Shigella sp.*, *Escherichia coli*, que pueden provocar diversas afecciones, como fiebre tifoidea, diarrea, disentería y gastroenteritis<sup>6</sup>.

## 1.3. DESINFECCIÓN DEL AGUA POTABLE

La desinfección es una etapa crítica para asegurar la salud humana y proteger los ecosistemas. Es esencial que los desinfectantes utilizados sean capaces de eliminar de manera efectiva una amplia gama de bacterias y virus<sup>7</sup>. Para lograr la completa inactivación

del organismo en el agua, las especies químicas reactivas del desinfectante deben alcanzar la zona reactiva dentro de los microorganismos o en su superficie. Este proceso es crucial para garantizar la eficacia de la desinfección en la eliminación de patógenos en el agua<sup>6</sup>.

En la producción de agua para consumo humano, se utiliza un proceso convencional conocido como tren de tecnologías, que incluye varias etapas, como coagulación, floculación, sedimentación, filtración y desinfección tal y como muestra la Figura 1.

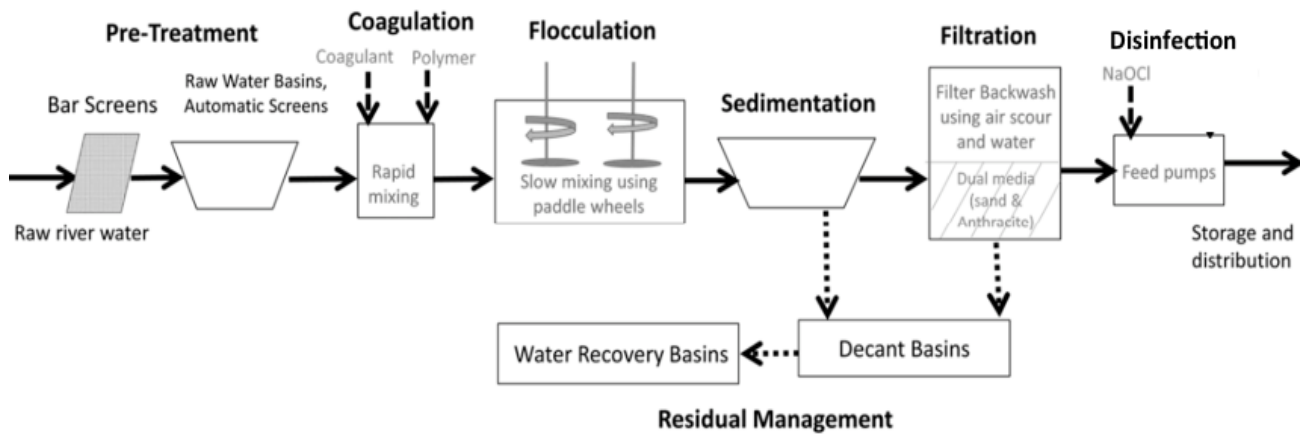


Figura 1. Diagrama de flujo del proceso en una ETAP convencional (modificado<sup>8</sup>).

La desinfección puede llevarse a cabo mediante agentes químicos o físicos. Los agentes químicos comúnmente utilizados son halógenos, ozono y sales hipohalosas, mientras que los agentes físicos incluyen tratamientos térmicos, ultrasonidos, radiación electromagnética como rayos UV y radiación gamma, filtración que retiene bacterias y osmosis inversa. La elección del método de desinfección depende de la calidad y volumen del agua a tratar, la ubicación, la calidad deseada y los costos económicos<sup>6</sup>. Además, es importante que el método de desinfección produzca un remanente disponible en el agua para minimizar los efectos de la re-contaminación durante el almacenamiento y la distribución hasta el usuario final. En algunos casos, se puede llevar a cabo una primera desinfección en el agua cruda y una segunda desinfección para la distribución<sup>9</sup>.

Como se puede observar en la Figura 2, las tecnologías de desinfección más comúnmente usadas en las estaciones de tratamiento de agua potable (ETAPs) en Europa son la cloración, la cloraminación, el dióxido de cloro (ClO<sub>2</sub>), la ozonización, y la radiación UV<sup>10</sup>.



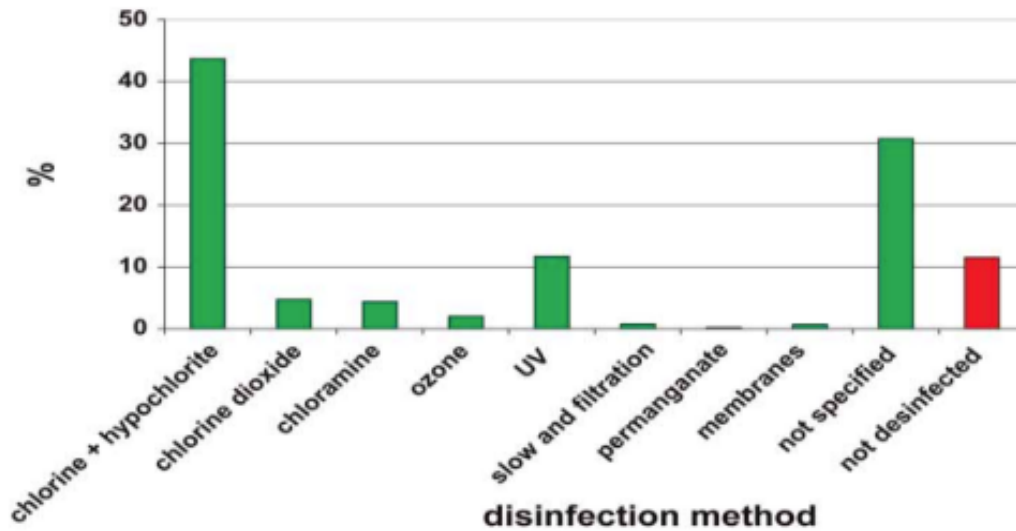


Figura 2. Métodos de desinfección más usado en la producción de agua potable (relacionado con la producción total de agua potable)<sup>10</sup>

La técnica más comúnmente utilizada en la desinfección de agua potable es la cloración. Consiste en la adición de cloro o compuestos derivados, como el hipoclorito sódico, al agua, lo que produce la formación de ácido hipocloroso ( $\text{HOCl}$ ) y el ion hipoclorito ( $\text{OCl}^-$ ). Este método es altamente efectivo debido a que el cloro es un oxidante fuerte que puede mantener una presencia residual en la red de distribución. Sin embargo, puede generar un sabor y olor no muy agradable<sup>9</sup>.

La cloraminación es otra técnica de desinfección utilizada en la potabilización del agua. En este proceso, se produce la monoclaramina ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ) de manera controlada, que luego se agrega al agua durante la desinfección secundaria. Aunque su eficiencia es alrededor de 200 veces menor que la cloración, tiene la ventaja de tener un sabor y olor más agradable<sup>9</sup>.

El dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) posee un mayor poder oxidante en comparación con el cloro o las cloraminas, y su efecto residual en el agua es más duradero en el tiempo. Para su producción, se mezcla cloro y un ácido en el lugar de tratamiento y se añade al agua. Es importante destacar que este compuesto es inestable y requiere una supervisión constante, y su costo es generalmente más elevado en comparación con la cloración<sup>9</sup>.

El ozono ( $\text{O}_3$ ) es un agente oxidante muy potente que supera en capacidad de oxidación al cloro y el dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ), aunque carece de poder residual en el agua tratada. Para su producción, se requiere que el oxígeno ( $\text{O}_2$ ) pase a través de tensiones eléctricas muy

altas, generando el  $O_3$  in situ. No obstante, su costo es elevado y se necesita un alto voltaje inicial para su producción<sup>9</sup>.

La desinfección mediante radiación UV se lleva a cabo al hacer pasar el agua por tubos que contienen lámparas de UV que emiten radiación a una longitud de onda de alrededor de 254 nm. La radiación afecta directamente al ADN de los microorganismos, inactivándolos. A diferencia de los desinfectantes químicos, el agua tratada con radiación UV no presenta un sabor ni olor desagradable. Sin embargo, no tiene capacidad residual y puede requerir limpiezas periódicas debido a la formación de biofilms. Esta técnica se utiliza ampliamente en la desinfección de agua potable debido a su efectividad y facilidad de uso<sup>9</sup>.

#### **1.4. SUBPRODUCTOS DE LA DESINFECCIÓN DEL AGUA POTABLE**

Se ha observado la existencia de más de 700 subproductos de desinfección o DBPs como resultado de la interacción entre el desinfectante y los precursores presentes en el agua, y se han clasificado en consecuencia<sup>11,12</sup>. Los DBPs son sustancias carcinógenas y mutagénicas que pueden afectar la capacidad reproductiva humana. La presencia y cantidad de DBPs está relacionada con factores como la materia orgánica, el pH y la temperatura ( $T^a$ ) del agua, así como con el tipo de desinfectante utilizado. Además, el tiempo de contacto puede tener un impacto significativo en la concentración de DBPs presentes<sup>13</sup>.

Entre los grupos principales de DBPs identificados se encuentran los halonitrometanos (HNM), ácidos haloacéticos (HAA), trihalometanos (THM), oxihalogenuros (OXG), halofuranonas, haloacetoneitriles, haloquetonas, haloamidas, haloaminas, aldehídos<sup>14</sup>. Se han realizado numerosos estudios sobre THMs y HAAs debido a su mayor presencia en comparación con las otras familias de DBPs<sup>13</sup>.

Durante el proceso de cloración del agua potable se generan los THMs como subproductos no intencionales. Los THMs derivan estructuralmente de una molécula de metano, donde los átomos de hidrógeno son sustituidos por halógenos como cloro, bromo o yodo. Existen 27 combinaciones de THMs, siendo los más relevantes el triclorometano o cloroformo  $CHCl_3$  (TCM), el tribromometano o bromoformo  $CHBr_3$  (TBM), el bromodiclorometano  $CHBrCl_2$  (BDCM) y el dibromoclorometano  $CHBr_2Cl$  (DBCM) y que se pueden ver en la Figura 3. El TCM es el más abundante de ellos<sup>15</sup>. Según la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC), el potencial carcinógeno del TCM y el BDCM se clasifica como posiblemente cancerígeno en humanos. En cambio, el TBM y el DBCM han presentado

pruebas concluyentes de su capacidad para provocar cáncer solo en animales de experimentación<sup>16</sup>.

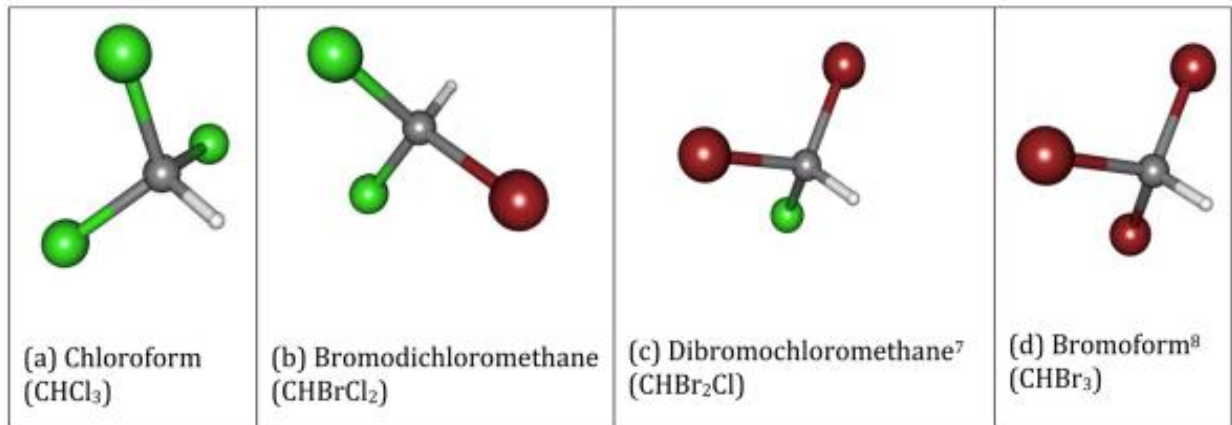


Figura 3. Estructuras de los cuatro trihalometanos (a) CF (b) BDCM; (c) DBCM; y (d) BF. Rojo = bromo; Verde = cloro; Gris = carbono; Blanco = hidrógeno<sup>17</sup>

La Organización Mundial de la Salud (OMS) establece límites máximos para el TCM, TBM, BDCM y DBCM en su guía de uso, que son de 300 µg/L, 100 µg/L, 60 µg/L y 100 µg/L, respectivamente<sup>1</sup>. Por otro lado, la directiva de la Unión Europea (UE) 2020/2184 regula los THM en su totalidad, es decir, la suma de los cuatro compuestos mencionados anteriormente, hasta un límite máximo de 100 µg/L<sup>4</sup>.

El potencial de formación de trihalometanos (THMFP) se refiere a la capacidad que tienen ciertos compuestos presentes en el agua, por ejemplo los precursores de THMs, para generar THM durante los procesos de desinfección, especialmente cuando se utiliza cloro como agente desinfectante. Al medir el THMFP, se puede evaluar la eficacia de los procesos de tratamiento de agua, identificar posibles fuentes de materia orgánica y ajustar las condiciones operacionales de desinfección para minimizar la formación de DBPs<sup>18</sup>.

## 1.5. PRECURSORES DE LOS DBPs: LA MÁTERIA ORGÁNICA NATURAL

Se han identificado diversas sustancias como precursores de los DBPs, entre ellas la materia orgánica natural (NOM), la materia orgánica de algas (AOM), el bromuro, el yoduro y otras sustancias producidas por la actividad humana, como agentes antibacterianos, pesticidas, detergentes, entre otros<sup>11,12</sup>.

La NOM es la principal fuente de precursores presentes en el agua y representa una fracción significativa del carbono orgánico total (TOC). La NOM se compone de una gran variedad de moléculas con diferentes tamaños y composiciones que se encuentran en todas las aguas subterráneas, superficiales y del suelo. La NOM se origina a partir de la degradación de la materia orgánica y la actividad metabólica de algas. La NOM de origen terrestre se ha encontrado que contiene más lignina y componentes aromáticos que la NOM de origen acuático, que tiene menos compuestos fenólicos y aromáticos<sup>19</sup>.

La NOM puede ser dividida en tres fracciones distintas según su afinidad por el agua: hidrofóbica (HPO) transfílica (TPI) e hidrofílica (HPI). Tal y como se muestra en la Figura 4, la HPO está compuesta principalmente por sustancias húmicas tales como ácidos húmicos (HA), ácidos fúlvicos (FA) y humina. Por otro lado, la HPI está caracterizada por su alto contenido de carbono aromático, estructuras fenólicas y enlaces dobles conjugados, así como también por su alto contenido de carbono alifático, carbohidratos, azúcares y aminoácidos<sup>20</sup>.

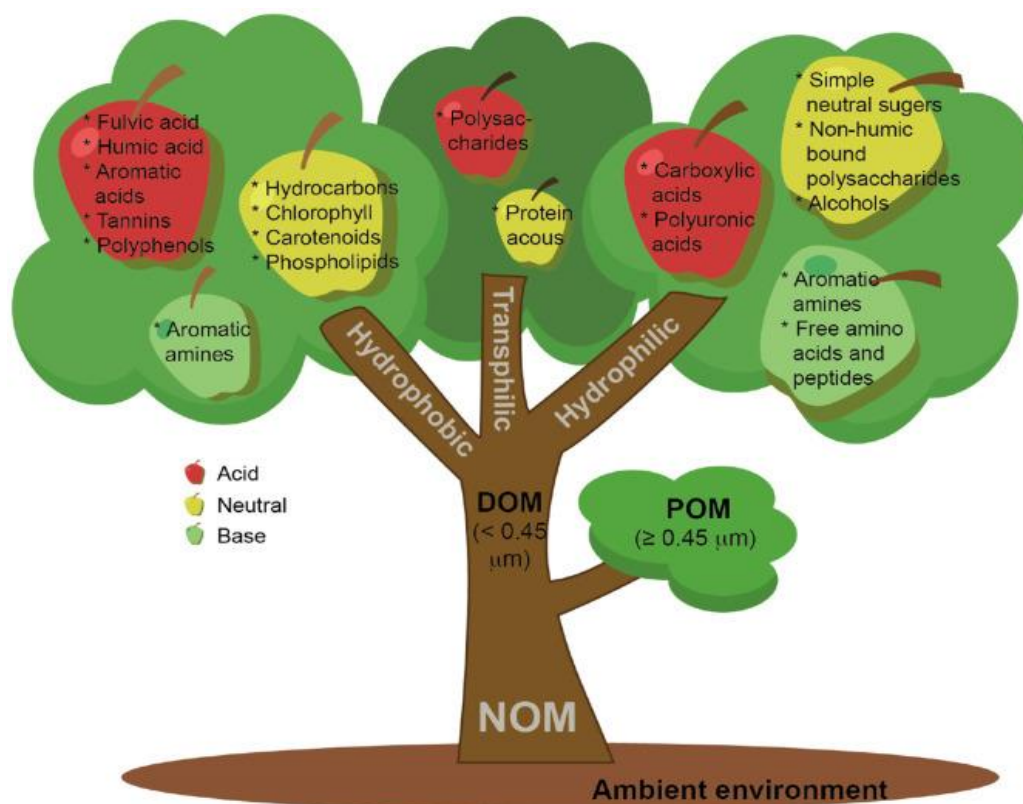


Figura 4. Árbol genealógico de NOM: clasificaciones basadas en el tamaño de partícula, la polaridad y las propiedades ácido/neutro/base de cada componente<sup>20</sup>.

El carbono orgánico disuelto (DOC), que es la parte de la NOM que atraviesa un filtro de 0,45  $\mu\text{m}$ , es una mezcla compleja de hidrocarburos alifáticos y aromáticos que también contribuye a la formación de DBPs. Su concentración, composición y química dependen de varios factores, como la fuente de la materia orgánica, la  $T^{\circ}$ , el pH y la fuerza iónica del agua<sup>20</sup>.

En la evaluación de la materia orgánica en muestras de agua, se utilizan parámetros subrogados como el TOC, la absorbancia UV a 254 nm ( $UV_{254}$ ) y la absorbancia UV específica a 254 nm ( $SUVA_{254}$ ). El TOC representa la cantidad total de carbono presente en una muestra, en forma de compuestos orgánicos<sup>21</sup>. La medida de la  $UV_{254}$  indica la absorción de radiación UV a una longitud de onda específica de 254 nm y se emplea para evaluar la cantidad de materia orgánica presente en el agua<sup>22</sup>. Por su parte, la  $SUVA_{254}$  establece una relación entre la absorbancia  $UV_{254}$  y la concentración de DOC en la muestra, lo que permite caracterizar la materia orgánica<sup>23</sup>. Dado que el carbono orgánico disuelto puede consistir en una variedad de moléculas distintas, se emplean técnicas de fraccionamiento para dividir la materia orgánica en diferentes fracciones que presentan propiedades físicas o químicas similares. Estas técnicas permiten un análisis más detallado y preciso de la materia orgánica en el agua<sup>23</sup>.

## **1.6. SISTEMAS DE OXIDACIÓN AVANZADA PARA LA DEGRADACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA NATURAL: LA OZONIZACIÓN**

Los sistemas de oxidación avanzada (AOPs) son técnicas que involucran procesos fisicoquímicos, utilizados en la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes, pesticidas y disruptores endocrinos en el tratamiento del agua. Los AOPs generan radicales libres altamente oxidantes como los radicales hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), los hidroperoxilo ( $\text{HO}_2\bullet$ ), los sulfato ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ), los aniones superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), los cuales tienen una alta reactividad y pueden mineralizar los contaminantes que no se pueden eliminar mediante los procesos de tratamiento convencionales. Su alta reactividad permite la mineralización de contaminantes que no son fáciles de eliminar mediante los procesos de tratamiento convencionales. Algunos de los AOPs más utilizados son la ozonización ( $\text{O}_3$ ), la fotocatalisis con radiación UV, los procesos Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )<sup>24</sup>.

El  $\text{O}_3$  es capaz de eliminar contaminantes en el agua debido a su alta capacidad de oxidación, la cual es más potente que la del cloro. El  $\text{O}_3$  puede oxidar directamente la NOM y también puede generar radicales libres a través de su descomposición en agua. Esto permite que el  $\text{O}_3$  sea un agente efectivo para eliminar contaminantes en el agua<sup>25</sup>.

Tal como se ilustra en la Figura 5, la estructura molecular del O<sub>3</sub> presenta una característica dual: un enlace sencillo que es relativamente débil y un enlace doble que es muy fuerte. Gracias a esta disposición, el O<sub>3</sub> es capaz de actuar tanto como agente dipolar electrofílico como nucleofílico.

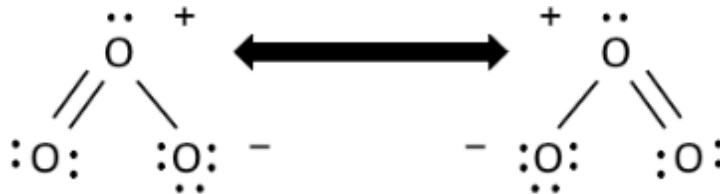


Figura 5. Estructuras de resonancia de la molécula de O<sub>3</sub><sup>26</sup>

La existencia de cargas positivas en el átomo central del oxígeno del O<sub>3</sub> le otorga la capacidad de reaccionar rápidamente con ciertos grupos funcionales de compuestos orgánicos, como los grupos carboxílicos, mediante la ruptura de enlaces dobles, lo que produce radicales libres y productos de oxidación, como el radical hidroxilo (•OH). Por otro lado, la presencia de carga negativa en uno de los átomos terminales del O<sub>3</sub> le da un carácter nucleofílico<sup>27</sup>.

## 1.7. MECANISMO DE DEGRADACIÓN DE LA NOM CON OZONIZACIÓN

El O<sub>3</sub> tiene dos formas de oxidar la materia orgánica natural (NOM): reacción directa (Ecuaciones (1) y (2)) o reacción por radicales (Ecuación (3)). En la reacción directa, los enlaces insaturados de la NOM son oxidados, produciendo distintos productos de oxidación (NOM<sub>ox</sub> Ec. (1)) o generando un radical de ion O<sub>3</sub><sup>-</sup> a través de una transferencia de electrones<sup>26,27</sup>.

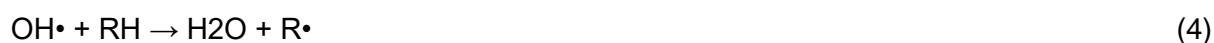


El mecanismo de oxidación electrofílica del O<sub>3</sub> implica la hidroxilación de anillos aromáticos, lo que resulta en la generación de múltiples radicales •OH. Posteriormente, se procede a la oxidación de compuestos insaturados alifáticos, tales como aldehídos, ácidos y cetonas. Finalmente, los compuestos oxigenados saturados se degradan a un ritmo más lento<sup>25-27</sup>.



La ecuación (3) refleja que los radicales de  $O_2$  y  $O_2/H$  son responsables de la oxidación que ocurre mediante una serie de reacciones en cadena consecutivas<sup>25-27</sup>.

Debido a su gran capacidad oxidativa y su inestabilidad química, el radical  $\bullet OH$  se une rápidamente a otras moléculas orgánicas para alcanzar la estabilidad, extrayendo un átomo de hidrógeno y generando radicales orgánicos (Ecuación (4)). Las moléculas orgánicas con enlaces insaturados reaccionan con mayor rapidez al radical hidroxilo que aquellas con enlaces saturados de C-C o C-H. Al igual que en la oxidación por  $O_3$ , la oxidación radical conduce a la formación de productos de oxidación de la NOM (Ecuación (5))<sup>26,27</sup>.



## 1.8. FACTORES INFLUYENTES EN LA DEGRADACIÓN DE LA NOM CON OZONO

A niveles bajos de  $O_3$ , se ha observado que la eliminación de la materia orgánica natural (NOM) en la ozonización de aguas naturales es limitada<sup>28</sup>. Esto se debe a que la oxidación del  $O_3$  descompone las moléculas orgánicas grandes en moléculas más pequeñas, como aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos, pero no las oxida completamente a  $CO_2$ <sup>29</sup>. Este proceso de oxidación incompleta se produce cuando el  $O_3$  se descompone rápidamente en agua, lo que reduce su capacidad para eliminar todo el carbono orgánico disuelto (DOC)<sup>27</sup>. Sin embargo, a niveles más altos de dosis de  $O_3$ , el exceso de  $O_3$  disponible agota los radicales  $\bullet OH$ , lo que disminuye la eficacia de la mineralización de la materia orgánica extracelular (EOM)<sup>30</sup>.

La eliminación de la NOM por medio del  $O_3$  está influenciada por varios factores, incluyendo la distribución y composición de las diferentes fracciones de NOM presentes en el agua, así como también el pH y la alcalinidad. En aguas con alcalinidades bajas, contenido reducido de DOC y pH alto, se observa una mayor eliminación de DOC, lo que sugiere que la oxidación de NOM puede mejorar al producirse reacciones con otras especies de radicales<sup>31</sup>. Además, se ha observado que las características de la NOM también influyen en la eficacia de la ozonización en diferentes aguas, como se ha evidenciado en las aguas A, B y C analizadas. Después de la ozonización, la fracción HPI de la C apenas ha variado, mientras que las fracciones HPI de las aguas A y B han experimentado un aumento significativo debido a su mayor contenido de ácidos húmicos y fúlvicos<sup>31</sup>.

## 1.9. EFECTIVIDAD DE LA OZONIZACIÓN PARA DEGRADAR LA MATERIA ORGÁNICA NATURAL

Aunque el  $O_3$  es capaz de oxidar y eliminar microorganismos, su reacción de oxidación puede generar DBPs. Varios estudios han demostrado que la eliminación del DOC puede alcanzar hasta el 60% con una dosis de  $O_3$  de 3,5 mg/L<sup>32</sup>, mientras que con 2 mg/L no se logra una eliminación significativa del DOC<sup>33</sup>. Sin embargo, se ha observado una disminución en la aromaticidad, hidrofobicidad y tamaño molecular de la OM después de la oxidación con  $O_3$ <sup>33</sup>. Es importante destacar que el  $O_3$  no logra eliminar todos los constituyentes del DOC ni degradar completamente la NOM. Durante la oxidación con  $O_3$ , las moléculas orgánicas más grandes se descomponen en moléculas más pequeñas y menos complejas<sup>32-34</sup>. Además, al aplicar dosis prácticas de  $O_3$ , la NOM compite por la oxidación, lo que puede resultar en la presencia de algunos constituyentes sin oxidar en el agua tratada<sup>35</sup>.

En un estudio realizado en una planta piloto potabilizadora de agua superficial, se evaluó el efecto de diferentes dosis de  $O_3$ , desde 0,4 hasta 0,8 mg/L, en la reducción de THM. Se observó que a medida que aumentaba la dosis de  $O_3$ , se lograba una mayor reducción de THMs, llegando al 44,1%. Sin embargo, el rendimiento de la ozonización, como pre-oxidación del influente, por sí sola fue inferior al proceso combinado con coagulación. Además, se encontró que la dosis de  $O_3$  y la época del año tienen un impacto significativo en la eliminación de la materia orgánica, siendo más efectiva una dosis de 0,4 mg/L en invierno y 0,8 mg/L en verano. Para mejorar la eficacia de la unidad de carbón activado, se implementó una ozonización posterior en la planta piloto<sup>36</sup>.

En un estudio, se evaluó la combinación de ozonización y coagulación ( $O_3/C$ ) en la eliminación de TTHM y se encontró que la ozonización sola logró una reducción del 42%, mientras que el proceso combinado  $O_3/C$  logró una reducción del 40,85% con la dosis más alta de  $O_3$  de 0,9 mg  $O_3$ /mg DOC (en el rango de 0-0,9 mg  $O_3$ /mg DOC). Aunque  $O_3/C$  no logró una mayor eliminación de TTHM, se observó que a mayores dosis de  $O_3$  y un pH entre 6 y 8, se logró una reducción más significativa del DOC que con la ozonización sola<sup>37</sup>.

En un experimento se encontró que al aplicar ozono a agua con materia orgánica soluble con un pH de 10 en un rango de pH de 4 a 10, se redujo en un 37% el TCMFP, en un 23% el BDCMFP y en un 15% el DBCMFP. Además, al agregar nanofiltración (NF) se logró una disminución adicional de hasta el 90% en los potenciales de formación de estos compuestos<sup>38</sup>.



En un estudio se evaluó el impacto de la combinación de pre-O<sub>3</sub>, tratamiento convencional y post-O<sub>3</sub> con filtración de carbón activado biológico (O<sub>3</sub>-BAC) en la reducción de DOC y THMFP. Se logró una disminución significativa del DOC y THMFP en un 59,87% y 60,62%, respectivamente. A pesar de esto, la post-ozonización generó algunos DBPs no deseados. No obstante, se demostró que la adición de BAC puede lograr una mayor degradación de los precursores de THMs. Además, se observó un mejor desempeño en el control de los precursores de DBP en la combinación O<sub>3</sub>-BAC que en la ozonización sola<sup>39</sup>.

La combinación del O<sub>3</sub> con otras tecnologías convencionales puede equilibrar la materia orgánica y los DBPs en el proceso de potabilización del agua, aunque la dosificación del O<sub>3</sub> es fundamental para lograr un resultado efectivo. Este enfoque permite reducir los precursores de DBP en el agua de manera efectiva y eficiente<sup>36</sup>.

El uso del O<sub>3</sub> en la etapa previa de la potabilización puede eliminar los compuestos que son precursores de la formación de DBPs. Además, su aplicación posterior al tratamiento convencional puede ser efectiva para la eliminación de contaminantes orgánicos presentes en bajas concentraciones. La inclusión del O<sub>3</sub> en diferentes etapas de la planta de tratamiento tiene un impacto positivo en la calidad del agua final, aunque su efectividad puede variar según la etapa específica<sup>40</sup>.

## 1.10. MÉTODO DE ADSORCIÓN

La adsorción es un método ampliamente utilizado y fundamental en el tratamiento de agua para su purificación. El carbón activado (AC) es un tipo de adsorbente altamente poroso y efectivo en la eliminación de contaminantes orgánicos, así como en la eliminación de sabor, olor y color en el agua potable. Según su forma y apariencia, el AC que se utiliza como adsorbente puede clasificarse en AC cilíndrico, AC granular (GAC), AC en polvo (PAC) y fibras de AC. El AC tiene una alta capacidad de eliminación de moléculas de NOM aromáticas, las cuales son precursores de THMs<sup>41</sup>.

La capacidad del GAC para adsorber NOM depende del tamaño de poro, siendo los microporos secundarios (1-2 nm) y los mesoporos (2-50 nm) los más efectivos. Además, la carga superficial y la hidrofobicidad también son factores importantes a considerar, ya que la eliminación de fracción hidrofóbica (HPO) de alto peso molecular es preferencial sobre la fracción hidrofílica (HPI) de menor peso molecular. En resumen, la selección cuidadosa del AC y sus propiedades físico-químicas son fundamentales para lograr una eliminación efectiva de la NOM en el tratamiento de agua potable<sup>42</sup>.

El GAC es utilizado como medio filtrante en la eliminación de contaminantes orgánicos y su capacidad de adsorción disminuye con el tiempo debido a la ocupación de los sitios de adsorción por compuestos orgánicos y a la colonización microbiana en su superficie. Con el tiempo, se desarrolla una capa de biofilm en la superficie del GAC, lo que lleva a que la eliminación de la NOM se realice principalmente a través de la biodegradación. El proceso de eliminación de NOM por el GAC o carbón activado biológico (BAC) evoluciona a lo largo del tiempo, pasando por tres etapas: adsorción física, adsorción y biodegradación concurrentes, y principalmente biodegradación<sup>43</sup>. En comparación con el modo GAC, el modo BAC puede presentar diversas ventajas, como no requerir el reemplazo del medio GAC y una eliminación efectiva de los componentes biodegradables. Esto puede ser beneficioso en aplicaciones donde se busca una solución más económica y sostenible para el tratamiento de agua contaminada con compuestos orgánicos. Además, el uso de BAC puede evitar la acumulación de materia orgánica en el medio, lo que puede disminuir la eficacia del tratamiento en el tiempo<sup>44</sup>.

Existen otro tipo de adsorbentes como pueden ser la resina de intercambio aniónico (AIR) en forma de cloruro y la adsorción con un material de óxido de grafeno y ferrihidrita (GO/FH).

Las resinas de intercambio aniónico (AIR) en forma de cloruro son un tipo de resina de intercambio iónico que contiene iones de cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) como contraión asociado a los grupos funcionales de la resina y están diseñadas para intercambiar selectivamente aniones en solución, siendo los  $\text{Cl}^-$  los contraiones predominantes. Poseen grupos funcionales, que suelen ser grupos de amonio cuaternario ( $\text{NR}_3^+$ ), capaces de atraer e intercambiar aniones. Los  $\text{NR}_3^+$  llevan una carga positiva y atraen aniones cargados negativamente tal y como muestra la Figura 6. Cuando la AIR en forma de cloruro entra en contacto con una solución que contiene otros aniones, como ácidos húmicos precursores de DBPs, los iones de  $\text{Cl}^-$  de la resina se intercambian con estos aniones y eliminan selectivamente aniones específicos en el agua<sup>45</sup>. Su selectividad y capacidad de adsorción dependen de factores como el tipo y la densidad de los grupos funcionales de la resina, así como los requisitos específicos de la aplicación. Estas resinas se pueden utilizar en el tratamiento de agua potable<sup>46</sup>. Se pueden regenerar mediante el lavado con una solución que contiene  $\text{Cl}^-$ . Este paso de regeneración repone los iones de cloruro en la resina, permitiendo su reutilización en procesos de intercambio aniónico posteriores<sup>47</sup>.

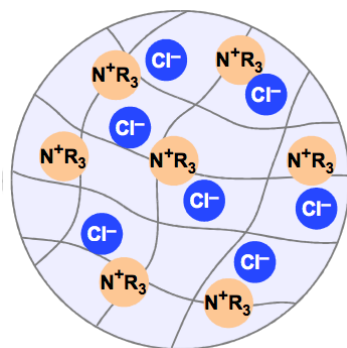


Figura 6. Estructura de una perla de intercambio aniónico<sup>48</sup>.

A nivel nanométrico, la ferrihidrita (FH) es la forma de óxido de hierro hidratado más estable desde el punto de vista químico e interactúa fuertemente con una amplia gama de iones cargados positiva y negativamente. Sin embargo, las nanopartículas de FH tienden a aglomerarse durante las reacciones, lo que dificulta su recuperación del agua y compromete su rendimiento de adsorción<sup>49</sup>. El óxido de grafeno (GO) es un material carbonoso que contiene grupos funcionales que poseen oxígeno en su superficie. Asimismo el GO posee una área superficial amplia, una alta capacidad de adsorción y puede formar dispersiones estables en el agua. Lo que le permite la adsorción de compuestos orgánicos, reduciendo su concentración en agua de manera eficaz. Por otro lado el GO es un material se ha explorado ampliamente como transportador en aplicaciones ambientales<sup>50</sup>. La introducción de dopaje con FH puede mejorar el comportamiento de adsorción de GO para la eliminación de materia orgánica y precursores de DPBs<sup>51</sup>.

Otro adsorbente empleado para degradar la NOM y reducir los THMs es el SBA-16. Se trata de un material mesoporoso de sílice altamente ordenado que presenta una estructura tridimensional con una red de poros uniformes, lo que le confiere una alta capacidad de adsorción y selectividad hacia la OM presente en el agua. El SBA-16 funciona atrayendo y reteniendo selectivamente la NOM disuelta en el agua a través de interacciones físicas, como fuerzas de Van der Waals y enlaces de hidrógeno<sup>52</sup>. Debido a su estructura porosa y su alta área superficial, el SBA-16 proporciona numerosos sitios de adsorción activos, lo que permite una mayor adsorción de la NOM. Al adsorber y retener la NOM, el SBA-16 reduce la cantidad de materia orgánica disponible para reaccionar con el cloro, lo que a su vez disminuye la formación de THMs<sup>53</sup>.

### 1.11. MÉTODO DE FILTRACIÓN CON MEMBRANAS

Dentro de los sistemas de tratamiento avanzados se encuentran la tecnología de filtración con membranas impulsada por una presión transmembrana (TMP). Se utilizan membranas selectivamente permeables para separar partículas y moléculas tal y como muestra la Figura 7. Se puede emplear la ósmosis inversa (RO), la nanofiltración (NF), la ultrafiltración (UF) y la microfiltración (MF) según los contaminantes específicos en el agua. Las condiciones operativas dependen de factores como el material de la membrana, el tamaño de poro, las características del influente y los objetivos de separación deseados<sup>54</sup>.

La formación de incrustaciones en las membranas conduce a una reducción en la eficiencia y el flujo de la membrana. Por lo tanto, es necesario un pre-tratamiento del agua para minimizar la formación de incrustaciones. Las membranas de NF son particularmente efectivas en la eliminación de la materia orgánica natural (NOM) y precursores de DBPs debido a su capacidad para separar simultáneamente pequeñas moléculas orgánicas y precursores de DBP. La UF, por otro lado, se ha utilizado ampliamente en diversos procesos de tratamiento de agua industrial debido a su rentabilidad<sup>54</sup>.

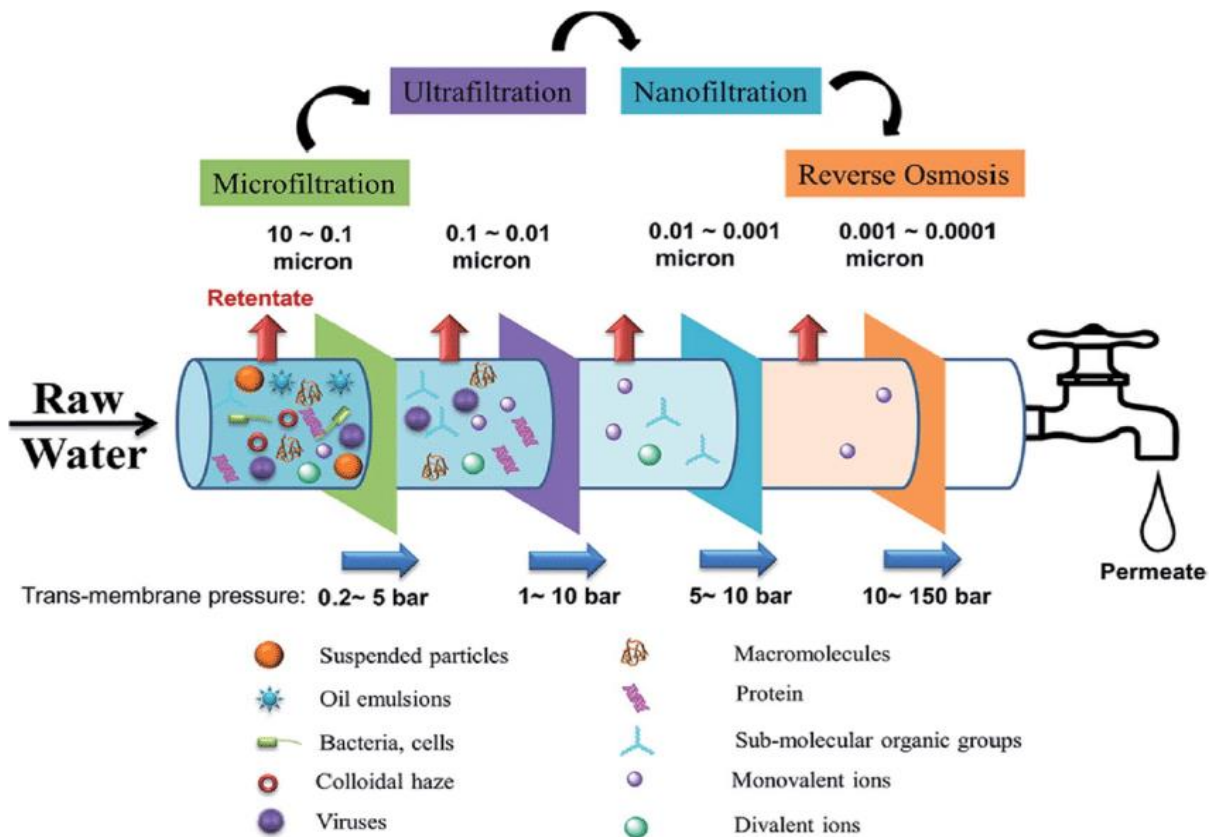


Figura 7. Procesos de membranas impulsados por presión para tecnologías de tratamiento de agua<sup>55</sup>

Sin embargo, la formación de incrustaciones limita la UF, lo que requiere una limpieza frecuente a medida que disminuye la presión aplicada. La UF es eficaz para reducir la turbidez y eliminar sólidos suspendidos y partículas, pero presenta una menor eficiencia en la separación de sustancias húmicas. Las membranas de UF cargadas muestran mayores eficiencias de eliminación para la NOM, mientras que las membranas de NF eliminan eficazmente los precursores de THM<sup>54</sup>.

## 1.12. MÉTODO DE COAGULACIÓN

Entre las sales metálicas más empleadas como coagulantes convencionales se encuentran la alumbre ( $Al_2(SO_4)_3$ ), el policloruro de aluminio (PoliAC), el  $Fe_2(SO_4)_3$  o sulfato férrico y el cloruro férrico ( $FeCl_3$ ). Asimismo el pH, el tipo de coagulante y la concentración son los factores clave para los coagulantes tengan un buen desempeño como coagulantes en las estaciones de tratamiento de agua potable<sup>56</sup>.

Se elimina la materia orgánica natural (NOM) mediante la aplicación de estos mecanismos: la neutralización de cargas, la formación de complejos, la adsorción y la floculación<sup>56</sup>. El tipo de coagulante usado determina la forma en como se elimina la NOM. En el caso de los coagulantes a base de sales de Fe, su efectividad se basa principalmente en la formación de precipitados compuestos por sales de hierro y materia orgánica (OM) presente en el agua. Por otro lado, los coagulantes a base de sales de Al logran su eficacia principalmente a través de la absorción de la OM mediante la precipitación de hidróxido<sup>57</sup>.

La implementación de polímeros a base de carbono, así como el uso de coagulantes híbridos, han demostrado un notable potencial para aumentar la eliminación de OM disuelta y disminuir la formación de DBP<sup>58</sup>. Asimismo, se ha evaluado el rendimiento, los mecanismos y las características en la eliminación de los precursores de DBPs mediante la combinación de la coagulación con otros procesos de tratamiento como la adsorción, el intercambio iónico o la filtración por membrana<sup>56</sup>. Estos procesos integrados han exhibido una mayor capacidad para reducir la formación de DBPs clorados<sup>56</sup>. Sin embargo, es esencial que los sistemas de oxidación avanzada pueden producir una cantidad elevada de bromato o DBPs bromados si el bromo se encuentra entre las características del influente a tratar<sup>56</sup>.

El proceso integrado de coagulación-adsorción con la inclusión de nanopartículas magnéticas (MNP) a la sal metálica y el uso de un coagulante covalente híbrido demuestran una mayor degradación de la NOM y reducción de THMs en comparación a los coagulantes convencionales<sup>59,60</sup>.

Otro coagulante innovador es el de circonio tetravalente ( $ZrOCl_2$ ) que presenta una mayor tasa de degradación de la NOM si se compara con los coagulantes basados en Al y Fe. Esto se debe a que el coagulante de  $ZrOCl_2$  tiene una mayor capacidad de neutralización. Esto le permite neutralizar eficazmente las cargas negativas de los componentes de la NOM, facilitando su aglutinación y eliminación<sup>61</sup>.

### 1.13. MÉTODOS BASADOS EN LA RADIACIÓN ULTRAVIOLETA

Los sistemas de oxidación avanzada basados en la radiación UV (UV-AOPs) se caracterizan por la generación de radicales altamente oxidantes como el radical hidroxilo ( $\bullet OH$ ) y el radical sulfato ( $SO_4^{\bullet -}$ ). Asimismo los UV-AOPs son capaces de generar pares de electrones y huecos electrónicos mediante un fotosensibilizador que absorbe la radiación UV<sup>62</sup>.

Los radicales  $\bullet OH$  y  $SO_4^{\bullet -}$  se producen cuando la radiación UV proporciona la energía necesaria para activar el peróxido de hidrógeno  $H_2O_2$  y el persulfato de sodio  $K_2S_2O_8$ , respectivamente. A partir de la rotura de la molécula de  $H_2O_2$  y de los enlaces del  $K_2S_2O_8$  producidos por la energía de la radiación UV, se generan  $\bullet OH$  y  $SO_4^{\bullet -}$ <sup>62</sup>.

La tecnología UV/ $TiO_2$  se basa en la utilización de la radiación UV en combinación con dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) como fotocatalizador para llevar a cabo procesos de oxidación avanzada. Cuando las partículas de  $TiO_2$  son expuestas a la radiación UV, se generan pares electrón-hueco en su estructura. Los electrones liberados por el  $TiO_2$  se unen con el oxígeno molecular presente en el agua, formando  $\bullet OH$ . Además de la oxidación, el  $TiO_2$  también actúa como un material adsorbente, lo que significa que los contaminantes pueden adherirse a su superficie. Posteriormente, la radiación UV induce la fotodesorción, liberando los contaminantes adsorbidos y permitiendo su degradación por los  $\bullet OH$  producidos<sup>62</sup>.

La acción oxidante de la materia orgánica natural (NOM) mediante  $\bullet OH$  no puede alcanzar una mineralización completa ya que prevalecen las reacciones de extracción de hidrógeno con los componentes de NOM, lo cual produce principalmente compuestos LMW. Sin embargo, se ha observado que la exposición a  $HO\bullet$  puede disminuir el DOC y la  $UV_{254}$ <sup>63</sup>. Los componentes ricos en electrones, como los anillos aromáticos de benceno en la NOM, son fácilmente afectados por la presencia de  $SO_4^{\bullet -}$ , lo que resulta en la formación de estructuras quinona o compuestos de LMW. Las reacciones subsecuentes entre  $SO_4^{\bullet -}$ , y las fracciones de NOM menos reactivas, pueden contribuir significativamente a la disminución del TOC y la  $UV_{254}$ <sup>63</sup>.

Los UV-AOPs ejercen una influencia considerable en las características de la NOM al provocar modificaciones en su estructura. Estas transformaciones inducidas por los UV-AOPs tienen repercusiones directas en la producción de DBPs durante los procesos posteriores de desinfección con cloro<sup>64</sup>.

## 2. OBJETIVOS

El objetivo del presente trabajo es realizar una revisión bibliográfica de la literatura publicada para exponer métodos de la degradación de la materia orgánica natural basados en tecnologías para la reducción de la formación de trihalometanos.

Los objetivos específicos que se han planteado son:

- Evaluar la eficiencia de diferentes combinaciones de tecnologías convencionales y de tecnologías avanzadas, basadas en la ozonización, en la adsorción, en la coagulación, en la filtración de membranas y en la radiación UV, para degradar la materia orgánica natural y reducir la formación de trihalometanos en el tratamiento de agua.
- Investigar las características de la materia orgánica natural presente en diferentes fuentes de agua, los productos de degradación de la NOM y su influencia en la eficiencia de los procesos de tratamiento.
- Hacer un análisis comparativo de las diferentes técnicas estudiadas en la degradación de la materia orgánica natural para la reducción de la formación de trihalometanos.



### **3. TÉCNICAS BASADAS EN LA OZONIZACIÓN PARA REDUCIR LA FORMACIÓN DE TRIHALOMETANOS DEGRADANDO LA MATERIA ORGÁNICA NATURAL**

#### **3.1. OZONIZACIÓN y EL CARBÓN ACTIVADO**

Debido a los desafíos presentados por la ozonización, muchos investigadores han optado por incorporar una etapa de adsorción en su proceso, con el objetivo de remover los DBPs de la materia orgánica natural (NOM)<sup>27</sup>.

A partir de 1994, en Corea del Sur se implementó una técnica de tratamiento combinado que incluye la filtración de carbón activado granular (GAC) y la aplicación de O<sub>3</sub> antes y/o después en las ETAPs. Se observó que esta técnica mejoró significativamente la eliminación de la DOC en un rango del 15% al 17% en tres ETAPs. Además, se logró un aumento del 22% en la eficiencia de eliminación de THMs. Después del tratamiento convencional, los TTHM aumentaron debido a una pre-cloración en el agua de entrada, pero se logró reducir la concentración de TTHM gracias a la adsorción de los THMs en el GAC<sup>65</sup>.

El rendimiento de la adsorción de GAC disminuye con el tiempo de uso, lo que puede reducir su capacidad para eliminar el carbono orgánico disuelto (DOC) en un 90% después de tres años<sup>40</sup>. Además, en comparación con el GAC nuevo, los GAC regenerados pueden alcanzar su punto de saturación para los THMs antes<sup>65</sup>. La capacidad de adsorción del GAC se ve afectada negativamente por su regeneración repetida, lo que aumenta los mesoporos y disminuye los microporos y, por tanto, disminuye su eficacia<sup>42,65-67</sup>. Aunque se mejora la eliminación de la DOC de mayor tamaño, se observa una disminución en la eliminación de TTHM. Estas limitaciones deben tenerse en cuenta al utilizar el GAC en la eliminación de contaminantes del agua<sup>65</sup>.

Otro estudio ha examinado la efectividad de combinar O<sub>3</sub> y GAC en la eliminación de la NOM presente en aguas residuales. Se ha observado que el proceso de ozonización reduce la competencia de adsorción causada por los componentes orgánicos disueltos en el agua, transformándolos en compuestos con menor grado de aromaticidad, tamaño molecular y hidrofobicidad. Este cambio en las características de la NOM mejora la capacidad de adsorción del GAC para remover la NOM presente en el agua<sup>32</sup>.

La capacidad de la NOM para competir en la adsorción varía según su composición, la cual depende del tipo de agua y la tasa de O<sub>3</sub> empleada. En un estudio realizado con tres aguas naturales ozonizadas y una solución estándar de ácidos húmicos sintéticos con

composiciones altamente heterogéneas, se encontró que la competencia disminuyó a medida que aumentaba la tasa de ozonización en las aguas naturales. Sin embargo, en el agua sintética, la ozonización a bajas/moderadas tasas de O<sub>3</sub> aumentó la adsorción y la competencia de NOM, y solo a altas tasas de O<sub>3</sub> disminuyó la competencia debido a la disminución de la adsorción de NOM. El aumento de la adsorción y la competencia de NOM a bajas/moderadas tasas de ozono se atribuyó posiblemente a la accesibilidad o bloqueo de los poros por sustancias húmicas de menor peso molecular<sup>69</sup>.

Se estudió la formación de 6 DBPs de carbono (C-DBPs) (incluyendo TCM, TBM, BDCM y DBCM) y 4 DBPs de nitrógeno (N-DBPs) después la combinación O<sub>3</sub> con filtros de distintas edades (BAC de 7 años, BAC de 4 meses y GAC de 1 mes). Los resultados demostraron que la formación de C-DBPs fue mayor que la de N-DBPs para todos los efluentes de AC. Asimismo, se evidenció que los BAC más jóvenes fueron más efectivos en la reducción de DBPs en comparación con los BAC de mayor edad y GAC. En el caso del BDCM, los ratios de reducción por los BAC de 7 años, 4 meses y GAC de 1 mes durante cuatro muestreos fueron del 2% al 11%, del 16% al 46% y del 21% al 70%, respectivamente. El GAC de 1 mes y el BAC de 7 años eliminaron principalmente la DOC mediante adsorción y biodegradación, respectivamente<sup>43</sup>. Se encontró que el O<sub>3</sub>-BAC con un tiempo de servicio más corto estaban relacionados con una mayor tasa de remoción de DOC<sup>70</sup>.

Se realizó una comparación entre la eficiencia de reducción de cada especie de DBP individualmente para determinar si todas las especies tienen la misma eficiencia de eliminación. Se encontró que la eficacia del GAC de 1 mes de servicio disminuyó gradualmente al aumentar la incorporación de Br en las especies de THMs, lo que resultó en una disminución en la reducción promedio del 49%, 43%, 29% y -4% para TCM, BDCM, DBCM y TBM, respectivamente<sup>43</sup>. En el efluente del carbón activado biológico (BAC) donde se reemplazó 1/3 del medio filtrante con GAC nuevo, se encontraron concentraciones más altas de C-DBPs y N-DBPs en comparación con el efluente del BAC donde se reemplazó 2/3 del medio filtrante con GAC nuevo. Los ratios de reducción de la concentración total de DBP después del tratamiento con BACs reemplazados en 1/3 y 2/3 fueron del 16% ± 3% y del 45% ± 6%, respectivamente. El reemplazo del medio filtrante antiguo del BAC por GAC nuevo facilitó la eliminación de los precursores de DBP, lo que coincide con los hallazgos previos de que los BAC más jóvenes son más efectivos en la eliminación de precursores de DBP<sup>43</sup>. A pesar de que el GAC recién regenerado es altamente eficaz en la eliminación inicial de precursores de THMs, su efectividad a largo plazo tiende a degradarse. Como resultado, se requiere un proceso de regeneración térmica repetido para restaurar periódicamente la capacidad de tratamiento del GAC<sup>71</sup>.

En las plantas de tratamiento de agua potable A y B, se logró eliminar el 48,0% y el 22,1% de la DOC respectivamente. La ETAP A utilizó una combinación de O<sub>3</sub>-BAC entre la floculación/sedimentación (F/S) y la filtración de arena (SF), mientras que la ETAP B tuvo una pre-ozonización y la combinación O<sub>3</sub>-BAC entre la SF y la desinfección. El proceso O<sub>3</sub>-BAC en ambas plantas contribuyó a la conversión de la DOC de alto peso molecular (HMW) a bajo peso molecular (LMW) y a la eliminación de HPO. Además, los THMFP disminuyeron en un 31,34% y 54,60% en la ETAP A y B, respectivamente. En la ETAP A, las fracciones HPI, HPO y la TPI de la DOC en el agua cruda contribuyeron por igual a la formación de THMFP, mientras que en la ETAP B, la contribución de cada fracción mostró una tendencia decreciente de HPO>HPI>TPI. La fracción de LMW (<1,0 kDa) del agua cruda de la ETAP A fue el principal precursor de los THMFP, mientras que en la ETAP B, la fracción de HMW (>10,0 kDa) fue la principal contribuyente a los THMFP<sup>72</sup>.

Se evaluaron los efectos de la dosis de O<sub>3</sub> en la eliminación de TTHMFP en una ETAP en la provincia de Jiangsu, China. El proceso consistió en tratamiento convencional, pre-O<sub>3</sub> y O<sub>3</sub>-BAC. Los resultados indicaron que con 1,1 mg·L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub> en la unidad de pre-O<sub>3</sub> y 1,8 mg·L<sup>-1</sup> en la unidad O<sub>3</sub>-BAC eliminó eficazmente el TCMPF que representó la mayor cantidad de eliminación del TTHMPF. El proceso O<sub>3</sub>-BAC optimizado logró una tasa de eliminación del 21,9% del TTHMPF y del 32,9% del UV<sub>254</sub>. Estos resultados sugieren que el tratamiento avanzado en condiciones optimizadas puede garantizar la seguridad del agua potable y reducir la producción de DBPs<sup>73</sup>.

### 3.2. OZONIZACIÓN y FILTRACIÓN POR MEMBRANAS

En un estudio se instaló una planta piloto con de nanofiltración (NF) que trataba el efluente de salida de una ETAP cuyo último proceso combinado es O<sub>3</sub>-BAC. Se eliminó un 99,0% de DOC gracias a al tren de procesos combinados de tratamiento convencional, con O<sub>3</sub>-BAC y NF<sup>74</sup>. Tal y como se muestra en la Figura 8, TTHMFP se ha ido reduciendo a lo largo del tren de proceso. Aunque, TBMFP aumentó 0.015 a 0.34 µg/L debido a una posible fuga de O<sub>3</sub>. La combinación de tratamiento convencional y O<sub>3</sub>-BAC disminuyó el TTHMFP en un 25,9%. La post-O<sub>3</sub> produjo un aumento significativo en TBM y DBCM al convertir la fracción hidrofóbica de HMW de NOM en moléculas hidrofílicas de LMW. Sin embargo, los TBMFP y DBCMFP aumentaron después del O<sub>3</sub>-BAC debido a la disminución de la capacidad de adsorción GAC/BAC con el tiempo. Además, GAC/BAC retienen mejor la NOM que los iones Br<sup>-</sup><sup>74</sup>.

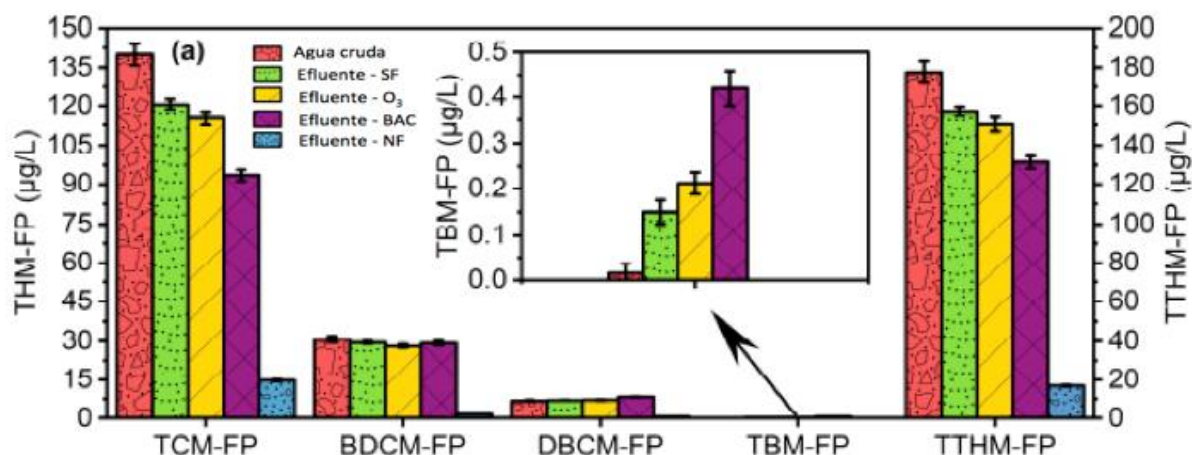


Figura 8. Mediciones de los THMFP en muestras de agua cruda y efluentes <sup>74</sup>.

La NF demostró ser altamente eficiente en la eliminación de TTHMFP, logrando una tasa de eliminación del 64,7%. Cuando se combinó con el tratamiento convencional y O<sub>3</sub>-BAC, la tasa de eliminación total de TTHMFP alcanzó el 90,6%. En el agua tratada residual, la concentración TTHMFP se redujo a 18 µg/L y no se detectó el TBMFP. Estos resultados confirman la efectividad de la membrana de NF en la eliminación de NOM y control de la formación de DBP en el agua final<sup>74</sup>. Aunque la NOM fue la principal causa del ensuciamiento de las membranas, la baja T<sup>a</sup> del agua durante el invierno aceleró este proceso. Para mantener un flujo constante de agua, las bajas T<sup>a</sup>s pueden causar un aumento en la densidad y viscosidad del agua, lo que aumenta la resistencia al flujo. Además, se producen cambios estructurales en la membrana, como la contracción de los poros, lo que conduce a una reducción en el tamaño de los poros y, en consecuencia, un aumento en la TMP<sup>74</sup>.

Se evaluó la eficacia del proceso combinado de coagulación, ultrafiltración, ozonización y carbono activado biológico (CUF-O<sub>3</sub>-BAC) en la eliminación de NOM y DBPs en el lago Taihu. El valor medio de UV<sub>254</sub> del agua cruda fue de 0,06 ± 0,01 cm<sup>-1</sup> y se debió a la rápida degradación de las sustancias con fracciones hidrofóbicas por los microorganismos presentes en el medio acuático, lo que resultó en un valor UV<sub>254</sub> relativamente bajo. La unidad CUF y el proceso combinado CUF-O<sub>3</sub>-BAC redujeron la UV<sub>254</sub> en un 20,94 + 7,42% y 72,06 + 4,72%, respectivamente. Estos resultados sugieren que el proceso CUF-O<sub>3</sub>-BAC puede reducir significativamente el riesgo de formación de DBPs durante la desinfección. La

eliminación de  $UV_{254}$  mediante la unidad CUF se realizó principalmente a través de la coagulación<sup>75</sup>.

En la Tabla 1 se muestran las tasas de eliminación de THMs de un proceso combinado de coagulación, ultrafiltración, ozonización y carbón activado biológico (CUF-O<sub>3</sub>-BAC)<sup>75</sup>.

Tabla 1. Eficiencias de eliminación de THM según el proceso combinado CUF-O<sub>3</sub>-BAC calculadas a partir de concentraciones de los THM<sup>75</sup>.

Compuesto	Efluente después CUF	Efluente después CUF-O <sub>3</sub>	Efluente después CUF-O <sub>3</sub> -BAC
TBM	-(86,57%)*	-(280,60%)*	-(43,51%)*
BDCM	-(3,46%)*	18,54%	68,31%
DCBM	-(14,82%)*	-(24,10%)*	36,43%
TCM	0,76%	31,13%	76,86%

\* significa que ha aumentado la concentración del compuesto en los efluentes.

La mayor efectividad se logró con el proceso integrado ya que se redujeron BDCM, DCBM y TCM en 68,31%, 36,43% y 76,86% respectivamente. Sin embargo, se observó que la unidad CUF tenía tendencia a aumentar los THMFP. Esto es debido a que las fracciones de NOM con HMW son más propensas a ser eliminadas mediante UF, favoreciendo la formación de DBPs a partir de fracciones de LMW más reactivos con el cloro como los grupos aromáticos y carboxilo. Además se observó que el O<sub>3</sub> no fue efectivo en la eliminación de THM bromados<sup>75</sup>.

Los potenciales de formación encontrados a pH 10 de TCM, BDCM y DCBM son 1136,4 µg/L, 38.69 µg/L y 2.64 µg/L respectivamente y se redujeron cerca de un 37%, 23% y 15% gracias a la aplicación de O<sub>3</sub>. A pH más alto, la O<sub>3</sub> redujo la formación TTHM hasta un 40%. Sin embargo, O<sub>3</sub>-NF a pH 10 puede eliminar THMs hasta el 95%. La aplicación de O<sub>3</sub> a un pH más alto mejoró el flujo de la membrana y redujo la cantidad de especies orgánicas retenidas en la NF. Esto se debe a la generación de radicales hidroxilo ( $\bullet$ OH) y a la mineralización de la materia orgánica disuelta. Además, se observó una mayor repulsión electrostática entre las moléculas de agua y la superficie de la membrana, lo que contribuyó a una mejoría en el rendimiento de la filtración<sup>38</sup>.

## 4. OTRAS TÉCNICAS PARA REDUCIR LA FORMACIÓN DE TRIHALOMETANOS DEGRADANDO LA MATERIA ORGÁNICA NATURAL

### 4.1. TÉCNICAS BASADAS EN LA LUZ ULTRAVIOLETA

En una estación de tratamiento de agua potable (ETAP) en China, se añadió luz UV entre el filtro en V y la cloración en un tren de tratamiento que constaba de pre-O<sub>3</sub>, C/F – sedimentación–filtro en V–cloración. Se investigó el efecto de la irradiación UV en los THMFP. En la Figura 9, se muestran las concentraciones de THMs en el agua tratada antes (T1 y T2) y después de la radiación UV (T3 y T4). En la línea 1 la concentración de THM aumentó 235,59 a 276,68 µg/L, sin embargo en la línea 2 se mantuvo prácticamente constante. En este estudio el impacto del tratamiento UV en la eliminación de THMFP es limitado<sup>76</sup>.

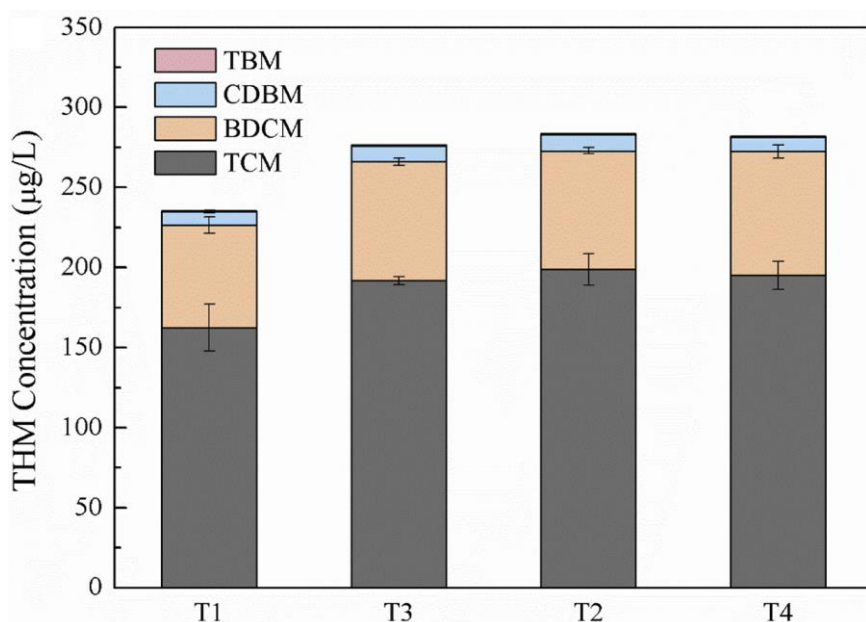


Figura 9. THMFP en muestras de agua filtrada (T1 y T2) y muestras expuestas a radiación UV (T3 y T4)<sup>76</sup>.

En un estudio se mostró el impacto de la combinación de pre-oxidación con UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con el método de desinfección más óptimo en la formación de THMs con muestras de agua de dos ETAPs diferentes, la ETAP ZQ y la ETAP MH. En comparación con los experimentos sin pre-oxidación UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la formación de THMs aumentó en un 55,0% con cloro (Cl<sub>2</sub>), un 47,8% con cloraminación in situ (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+Cl<sub>2</sub>) y en un 67,1% pre-cloración seguida de

cloraminación ( $\text{Cl}_2 + \text{NH}_4^+$ ) cuando se aplicó UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  como pre-oxidante en el agua de ZQ. Asimismo, se registró un incremento sustancial del 49,5%, 61,9% y 42,0% en la formación de THMs al emplear UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  seguida de los procesos de  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_4^+ + \text{Cl}_2$  o  $\text{Cl}_2 + \text{NH}_4^+$  en el caso del agua MH<sup>77</sup>. La pre-oxidación con UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  fue capaz de mineralizar ligeramente la NOM, dando como resultado la reducción de DOC. La interacción entre el  $\text{H}_2\text{O}_2$  y la radiación UV generó radicales  $\bullet\text{OH}$  que provocaron la transformación de moléculas de HMW hidrofóbicas en moléculas de LMW hidrofílicas, lo cual ocasionó un aumento en la dosificación de los desinfectantes requeridos. Adicionalmente, la hidroxilación de NOM con estructuras similares a fenoles y la presencia residual de una pequeña cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en las muestras también contribuyeron en el aumento de la demanda de desinfectantes. La aplicación de UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  mejoró la eliminación de la  $\text{UV}_{254}$  y la  $\text{SUVA}_{254}$  de las aguas ZQ y MH, lo que indica una reducción en la aromaticidad<sup>77</sup>.

En una planta piloto se emplearon UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV/ $\text{TiO}_2$  y UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (UV/PS) para estudiar el impacto que tienen estos AOPs en la descomposición las fracciones HPO, TPI y HPI de la NOM y en el THMFP en dos muestras de agua de embalse en la provincia de Shandong (China). Según la tabla 2, la aplicación de Procesos de Oxidación Avanzada basados en UV (UV-AOPs) alcanzó unas tasas de degradación de DOC y  $\text{SUVA}_{254}$  más elevadas en las fracciones HPI (10%-17%), HPO (50%-71%) respectivamente<sup>78</sup>.

Tabla 2. Tasas de eliminación de las fracciones hidrofóbicas (HPO), transfilica (TPI) y hidrofílica (HPI) mediante la aplicación de UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV/ $\text{TiO}_2$  y UV/PS a dos muestras de agua de embalse<sup>78</sup>.

Parámetro	HPO	TPI	HPI
DOC	3% - 6%	4% - 10%	10% - 17%
$\text{SUVA}_{254}$	50% - 71%	6.7% - 27%	29% - 43%

Esto indica que la fracción HPI demostró una mayor susceptibilidad a una degradación total en comparación con HPO y TPI. Aunque ambas fracciones HPO e HPI fueron susceptibles a la descomposición mediante el proceso UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , se observó una priorización en la descomposición de HPO, posiblemente debido a sus estructuras activadas. En las tasas de reducción de  $\text{SUVA}_{254}$ , las fracciones hidrofóbicas con mayor aromaticidad se degradaron más fácilmente en comparación con las fracciones TPI e HPI.

Sin embargo, debido a la ligera disminución del DOC observada en las fracciones hidrofóbicas, se postula que se generaron subproductos no absorbentes de  $\text{UV}_{254}$  bajo las condiciones específicas de oxidación avanzada. La fracción HPO y la HPI se identificaron como las principales fuentes de precursores de THMs. Esto se debe a un mayor contenido

de compuestos aromáticos, grupos fenólicos hidroxilo y enlaces dobles conjugados, lo que la hace más propensa a reaccionar con el cloro<sup>78</sup>. La Figura 10 ilustra el impacto de los UV-AOPs en el THMFP específico de las fracciones HPO, TPI e HPI.

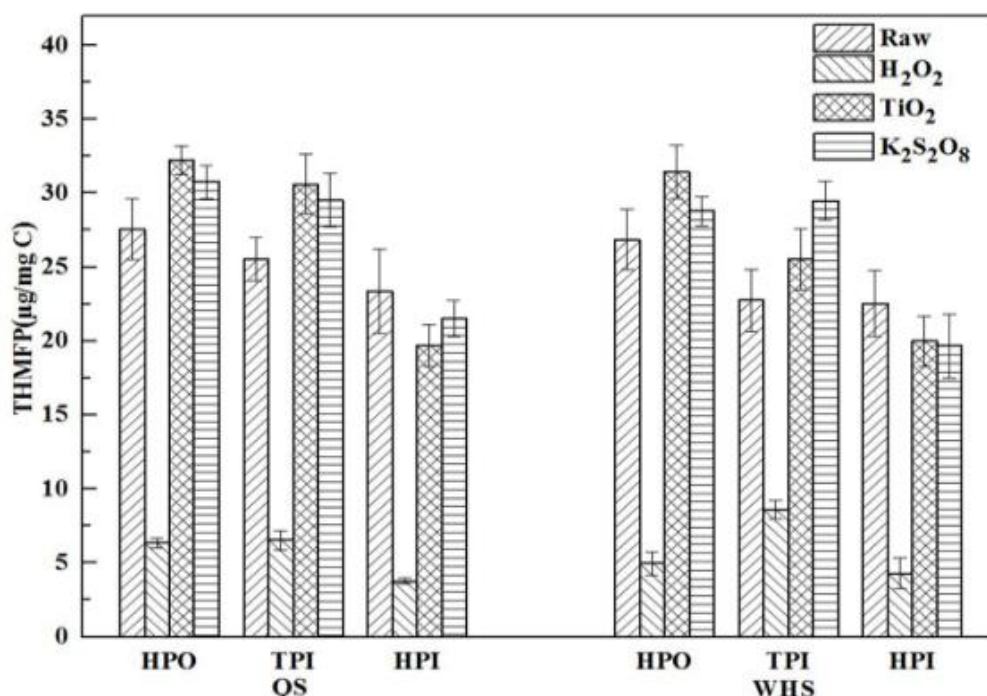


Figura 10. Efectos del tratamiento de los UV-AOPs en el THMFP en diferentes fracciones de la NOM. (tiempo de reacción = 60 min, pH = 7, c (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 100 µmol/L, c (TiO<sub>2</sub>) = 6 mmol/L, c (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) = 100 µmol/L)<sup>78</sup>.

La mayor eliminación de THMFP se logró con el proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alcanzando porcentajes de reducción que oscilaron entre el 77% y el 82% para HPO, el 62% y el 74% para TPI, y el 81% y el 83% para HPI. Sin embargo, los procesos UV/TiO<sub>2</sub> y UV/PS originaron un incremento en el THMFP específico para HPO y TPI, mientras que causaron una disminución en la HPI. Esto sugiere que los procesos UV/TiO<sub>2</sub> y UV/PS generaron menos radicales que reaccionaron con la NOM, formando precursores de THMs con grupos alcohólicos o ceto. Sin embargo, el proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> originó más radicales, lo que resultó en la formación de productos de diferentes grupos funcionales que no se combinaron fácilmente con el cloro para producir THMs. En comparación con las fracciones HPO y TPI, la reducción en el THMFP para la fracción HPI se logró mediante el tratamiento con UV/TiO<sub>2</sub> y UV/PS, posiblemente a causa de la eliminación visible del DOC<sup>78</sup>.



Se evaluó el efecto de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la desintegración de la NOM y la formación de DBPs como THMs y HAAs en dos aguas subterráneas de Serbia (GW-1 y GW-2) y una sintética (HAWS). Ni la aplicación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en concentraciones de 1,0 a 3,0 mg/mg DOC ni de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1,0 y 3,0 mg por mg de DOC y dosis de irradiación UV entre 600 y 6000 mJ/cm<sup>2</sup> causó una afectación significativa al contenido o a las propiedades de la NOM en ninguna de las aguas evaluadas. Sin embargo, los compuestos absorbentes de UV decrecieron en todas las muestras de agua con reducciones hasta del 83% en HAWS y, 53% en GW-1 y 68% en GW-2. A mayores dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e irradiación UV, los compuestos absorbentes de UV disminuyen de manera notable<sup>79</sup>.

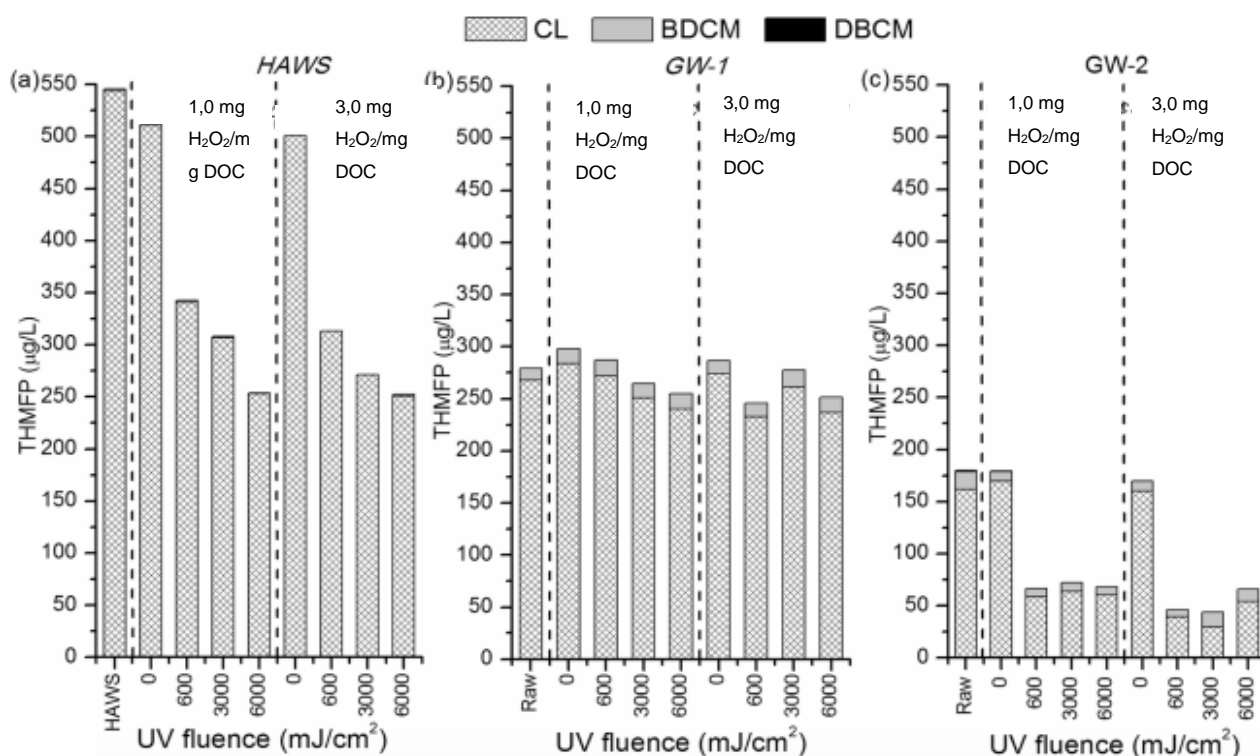


Figura 11. Cambios de THMFP (CL es TCM; BDCM; DBCM) en muestras de agua a) HAWS, b) GW-1 and c) GW-2. En cada gráfico, de izquierda a derecha del mismo, se consideran los procesos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (UV=0 mJ/cm<sup>2</sup>), UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a una concentración de 1,0 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/mg DOC y UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a una concentración de 3,0 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/mg DOC<sup>79</sup>.

Tal y como muestra la Figura 11, el proceso H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no logró reducir de manera efectiva el THMFP en ninguna de las tres muestras de agua. En cambio, se observó una ligera disminución del THMFP al utilizar una dosis de 3,0 mg de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /mg DOC en HAWS y GW-1, mientras que en GW-2 aumentó. Durante el tratamiento con UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, el HA presente en

HAWS fue oxidado, lo que generó una disminución del THMFP hasta un 53% en comparación con el agua sin tratar. Se obtuvo la reducción más elevada al combinar una dosis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 1,0 mg o más por mg de DOC con la dosis más alta de irradiación UV. A dosis mayores que 1,0 mg de  $\text{H}_2\text{O}_2$  /mg DOC se obtuvo la misma eficacia, ya que toda la materia orgánica disponible capaz de ser oxidada ya había reaccionado con una dosis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 1,0 mg/ mg DOC. A dosis más altas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y en presencia de irradiación UV, predominó un mecanismo radical, lo que condujo a la degradación de los materiales precursores de THMs. Al aplicar una dosis de 1,0 mg  $\text{H}_2\text{O}_2$  /mg DOC y 600 mJ/cm<sup>2</sup> de irradiación UV redujo entre un 60% y 76% los THMFP de GW-2 con dominio de fracciones HPI. Sin embargo, el sistema de oxidación avanzada UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  fue menos efectivo en la reducción de los precursores de THMs en GW-1, a pesar de tener características similares a HAWS. Si bien los procesos de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  no mineralizaron significativamente la NOM, lideraron cambios en la estructura y el perfil químico de la misma. El proceso de oxidación parcial y transformación generó la aparición de estructuras más hidrofílicas y polares, lo cual puede tener implicaciones en la formación de DBPs. En contraste con el uso exclusivo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , el proceso UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  demostró una efectividad considerablemente superior en la eliminación de sustancias precursoras de THMs en la matriz HAWS<sup>79</sup>.

## 4.2. TÉCNICAS BASADAS EN LA COAGULACIÓN

Se evaluó el efecto de un proceso combinado de coagulación/floculación convencional mejorado con nanopartículas magnéticas (MNPs) adsorbentes en la eliminación de NOM y de THMFP de agua potable. La máxima adsorción de NOM por las MNPs ocurrió a un pH de 7, mientras que la eficiencia disminuyó a pH más altos. Esto se debe principalmente al pH al punto de carga zero (pHpzc), que se encontró en el 7,13 en el presente estudio. Por debajo del pHpzc, la superficie de las MNPs tenía una carga positiva que atraía a las moléculas de NOM negativamente, lo que permitía la adsorción a través de interacciones electrostáticas. Sin embargo, cuando el pH > pHpzc, las MNPs actúan como partículas cargadas negativamente y se desarrollaba una barrera electrostática entre las superficies negativas de NOM y las MNPs. Esto causó una disminución de la tasa de adsorción. Se observó que el pH y las cargas superficiales presentes en las MNPs desempeñan un papel importante en el proceso. Se logró una eliminación de NOM de 94,25% a una dosificación de 0,75 g/L de las MNPs<sup>60</sup>.

Cuando se combinaron las MNPs con alumbre, tal y como muestra la Figura 12, se observó una marcada reducción en la estabilidad de las MNPs (-2.87 mV), lo que indica una rápida

coagulación de los coloides y una mayor eliminación de la NOM. Este aumento puede atribuirse al intercambio combinado de ligandos entre los grupos carboxilo y fenólico de NOM, el alumbre cargado positivamente y las MNPs cargadas negativamente<sup>60</sup>.

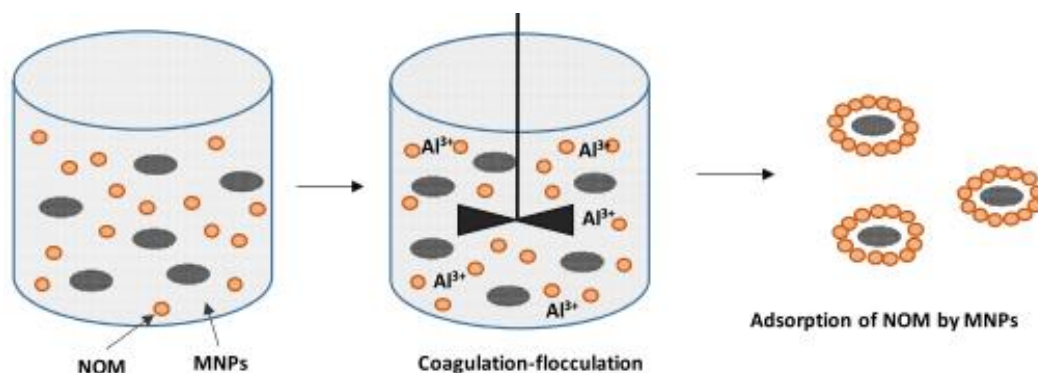


Figura 12. Representación esquemática de la eliminación de NOM con MNPs-alumbre (diagrama hipotizado)<sup>60</sup>.

Sin embargo, cuando se combinaron las MNPs con  $\text{FeCl}_3$ , se observó una ligera disminución en los valores (-42.45 mV) debido a la presencia de cargas similares, lo que generó fuerzas repulsivas que dificultaron el proceso de formación de floculación. Se obtuvo un 98,9% en la eliminación de DOM en el proceso conjugado de MNPs-alumbre, lo cual es un 4,47% más alto que cuando se emplearon las MNPs solas<sup>60</sup>.

La fracción hidrofóbica de NOM lleva altos niveles de carga negativa debido a la presencia de grupos carboxílicos y fenólicos, que dominan la carga coloidal específica del agua y son más propensos a ser eliminados. La presencia de iones  $\text{Al}^{3+}$  ayuda a eliminar las fracciones hidrofóbicas de NOM que no son eliminadas solo por las MNPs. Se eliminó hasta en un 99,6% el  $\text{UV}_{254}$  para el conjugado MNPs-alumbre, un 9% más alto que cuando se utilizaron las MNPs solas. Sin embargo, se observó una disminución marcada en el porcentaje de eliminación (45%) para el conjugado MNPs- $\text{FeCl}_3$ . Al igual que en la eliminación de DOC y  $\text{UV}_{254}$ , el proceso de conjugación desarrollado también logró una mayor reducción en el THMFP. Se observó que el THMFP se redujo en un 91% para el conjugado MNPs-alumbre, seguido por un 79% para las MNPs solas y un 45% para las MNPs- $\text{FeCl}_3$ <sup>60</sup>.

El estudio desarrolló los rangos de dosis y pH óptimos para la remoción eficiente de NOM, de DBPs regulados y DBPs no regulados mediante el uso de  $\text{ZrOCl}_2$  como coagulante, considerando las características de baja, media y alta  $\text{SUVA}_{254}$  y DOC de las aguas crudas de forma individual. Se encontró que los rangos de dosis y pH adecuados para lograr una

alta eliminación de NOM con  $ZrOCl_2$  fueron los siguientes: pH 4,5-5,2 con dosis entre 13 y 32 mg/L para aguas de  $SUVA_{254}$  media; pH 4,4-4,6 con dosis superiores a 8 mg/L para aguas de baja SUVA y DOC; y dos zonas específicas, una con pH 3,8-4,2 y dosis de 102 a 330 mg/L, y otra con pH 4,7-7,0 y dosis superiores a 162 mg/L, para aguas de alta  $SUVA_{254}$  y DOC<sup>61</sup>.

Los resultados obtenidos de los tres coagulantes utilizados,  $ZrOCl_2$ , alumbre y  $[Fe_2(SO_4)_3]$ , mostraron que  $ZrOCl_2$  ofreció las mayores eficiencias de remoción de turbidez, DOC,  $UV_{254}$  y la menor formación de DBPs. Esto se debe posiblemente a la presencia de especies catiónicas altamente cargadas, como  $[Zr(OH)_2 \cdot 4(H_2O)_4]^{8+}$ ,  $[Zr_4(OH)_8(OH_2)_{16}]^{8+}$ ,  $[Zr_3(OH)_3]^{8+}$  y  $[Zr(OH)(OH_2)_7]^{3+}$  y a su mayor tasa de hidrólisis en comparación con los coagulantes convencionales. Después del proceso de coagulación, se observó que las concentraciones de cada familia de DBPs en el agua con baja  $SUVA_{254}$  y DOC fueron más altas en comparación con las concentraciones en aguas de  $SUVA_{254}$  media y alta. Esto se debe a que las aguas de baja  $SUVA_{254}$  están compuestas principalmente por sustancias no húmicas, con baja hidrofobicidad y compuestos de baja masa molar, los cuales son difíciles de remover utilizando coagulantes. Sin embargo, el desempeño de  $ZrOCl_2$  como coagulante fue notablemente superior a los otros dos coagulantes en aguas de baja y media  $SUVA_{254}$  y DOC, Esto se debe a que la sal de circonio ( $ZrCl_4$ ), por ejemplo, remueve de manera más eficiente los compuestos orgánicos de masa molar baja a media (es decir, con contenido de  $SUVA_{254}$  bajo a medio), como se confirmó mediante análisis de cromatografía de exclusión de tamaño de alto rendimiento y espectroscopia de fluorescencia<sup>61</sup>.

Se lograron eficiencias de reducción de THMs de hasta el 87 % con  $ZrOCl_2$ , hasta el 95 % con dosis de 88 mg/L de alumbre-equivalente, y hasta el 63 % con dosis de 21 mg/L de alumbre-equivalente en diferentes aguas. Se sugiere que el uso combinado de  $ZrOCl_2$  y  $[Fe_2(SO_4)_3]$  podría ser más rentable que el uso exclusivo de  $ZrOCl_2$ . Además, se ha informado que  $ZrOCl_2$  no tiene efectos tóxicos para la salud humana, mientras que niveles elevados de aluminio residual en el agua podrían inducir enfermedades neurodegenerativas. Estos resultados demuestran que  $ZrOCl_2$  es altamente efectivo para la reducción de DBPs y ofrece beneficios significativos en términos de calidad del agua potable<sup>61</sup>.

Se examinaron los efectos de tres coagulantes de aluminio: policloruro de aluminio (PoliAC), coagulante híbrido de enlace covalente (CHC) y sulfato de aluminio (alumbre) en la eliminación de  $UV_{254}$ , DOC y algunos DBPs, entre ellos los THM, en dos muestras de agua potable de origen superficial en Shangai (China). En los tres coagulantes se observó un incremento en la eliminación de  $UV_{254}$  a medida que se incrementaba la dosificación, siendo CHC el que logró la máxima degradación tal y como muestra la Figura 13. El CHC es más

efectivo en la eliminación de componentes aromáticos y fracciones húmicas de la NOM, gracias a su mayor capacidad de neutralización de carga y al efecto de puente proporcionado por su componente de silicio y grupo aminopropilo.

En cuanto a la eliminación de DOC, se observan diferencias significativas entre los coagulantes y el coagulante híbrido CHC. PoliAC tuvo una ventaja debido a su alto contenido en  $Al^{13}$ , mientras que el alumbre logró una eliminación de DOC comparable a PoliAC a dosis altas. La reacción de hidrólisis de  $Al(III)$  en el alumbre consume la alcalinidad y hace que el pH disminuya, lo que facilita la eliminación de materia orgánica. Por otro lado, el CHC mostró una reducción mínima de DOC a dosis bajas e incluso resultó en niveles de DOC superiores a los del agua cruda, lo cual indica la presencia de CHC residual en el líquido sobrenadante. El CHC fue más eficaz en la eliminación de fracciones húmicas, pero una dosis excesiva condujo a un aumento de DOC<sup>59</sup>.

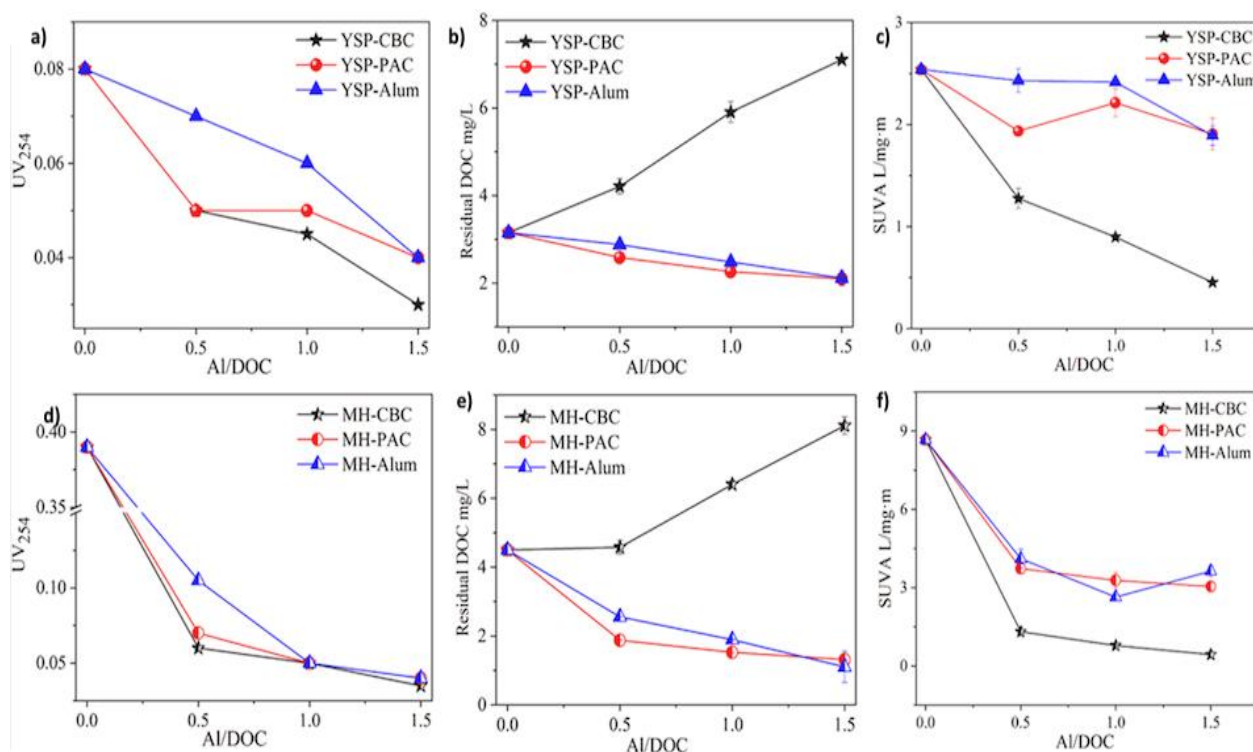


Figura 13. Eliminación de UV<sub>254</sub> (a y d), eliminación de DOC residual (b y e) y eliminación de SUVA (c and f) después de la coagulación con CHC, PAC y alumbre<sup>59</sup>.

La concentración de THMs se redujo cerca de un 25% y un 32% después de la coagulación con alumbre y PoliAC a una dosis de 1.5 [Al]/[DOC] para el agua YSP. En el caso del agua MH, la concentración de THM se redujo un 42% tanto con la coagulación de PoliAC como

con la de alumbre. Por otro lado, la coagulación con CHC logró una reducción sustancial del 41% en la concentración de THMs a una dosis de 1.5 [Al]/[DOC] para el agua YSP. Esto demostró ser el tratamiento más efectivo entre los tres coagulantes para el agua YSP. Sin embargo, la coagulación con CHC mostró una menor eficiencia en la eliminación de precursores de THMs en el agua MH, lo que resultó en reducciones del 40% con concentraciones de  $74.1 \pm 2.6 \mu\text{g/L}$ . Esta observación sugiere la presencia de CHC residual en el sobrenadante, lo que indica la necesidad de considerar la posible contribución de CHC a la formación de THMs, especialmente cuando se requieren dosis más altas de coagulante. En comparación con el agua MH, el agua YSP tiene una menor demanda de coagulante debido a su menor contenido de DOC, lo que minimiza el impacto del CHC residual en las concentraciones finales de DBP<sup>59</sup>.

Se investigó el rendimiento de la coagulación de los tres coagulantes a base de aluminio en el control de los THMs, revelando que el alumbre fue el menos eficiente en la reducción de precursores de DBP. La efectividad de CHC y PoliAC varía según las características del agua cruda. PoliAC es más eficiente en aguas ricas en ácidos húmicos, gracias al  $\text{Al}^{13}$  preformado presente en el PoliAC, que desempeña un papel importante en la eliminación de precursores de DBP. Sin embargo, CHC es más recomendado en aguas que contienen nitrógeno (por ejemplo, aguas afectadas por algas), debido al efecto sinérgico del aluminio polimérico y la cadena lateral alifática en el CHC<sup>59</sup>.

#### **4.3. TÉCNICAS BASADAS EN LA ADSORCIÓN**

La resina de intercambio aniónico (AIR) demostró que puede eliminar la NOM y bromuro de agua superficial clorada simulada. Aumentó la disminución de DOC de 55.6% al 93.7%, cuando la dosis de AIR alcanza los 20 mL. Sin embargo, los niveles de DOC y  $\text{SUVA}_{254}$  vuelven a incrementarse cuando la cantidad de resina es mayor de 30 mL a causa de una reacción insuficiente entre la AIR y el agua simulada<sup>80</sup>. Se compararon una primera muestra de agua simulada tratada con cloración química, la segunda con adsorción de AIR y cloración química y una tercera con adsorción de AIR, cloración química y electrólisis. La concentración de TTHM fue 360.0 mg/L. Dicho valor decreció en un 98,5% la concentración de TTHM en la tercera muestra. Se observó un decrecimiento parecido en la segunda muestra, lo que sugiere que la reducción de los cuatro THMs fue debida principalmente a la adsorción de AIR. Además, la concentración de TTHM en la muestra tratada con adsorción de AIR, cloración química y electrólisis era más alta que la muestra tratada con cloración y

adsorción de AIR, lo cual puede deberse a una mayor desintegración de los DBPs intermedios gracias a las sustancias activas que participan en el proceso de electrólisis<sup>80</sup>.

En una planta piloto, se añadió un pre-tratamiento de adsorción antes de la UF para estudiar la eficiencia de eliminación de NOM y THMs empleando un adsorbente novel de óxido de grafeno(GO) y ferrahidrita (FH). Esta pre-adsorción logró retirar más del 80% del DOC y UV<sub>254</sub> en comparación con la combinación carbón activado en polvo-UF (PAC-UF) y la UF sola, 60.4% y 62.1% y 30.6% y 39.5% respectivamente. Además la aplicación de GO/FH-UF necesitó una menor TMP, garantizando un rendimiento de filtración a largo plazo<sup>51</sup>.

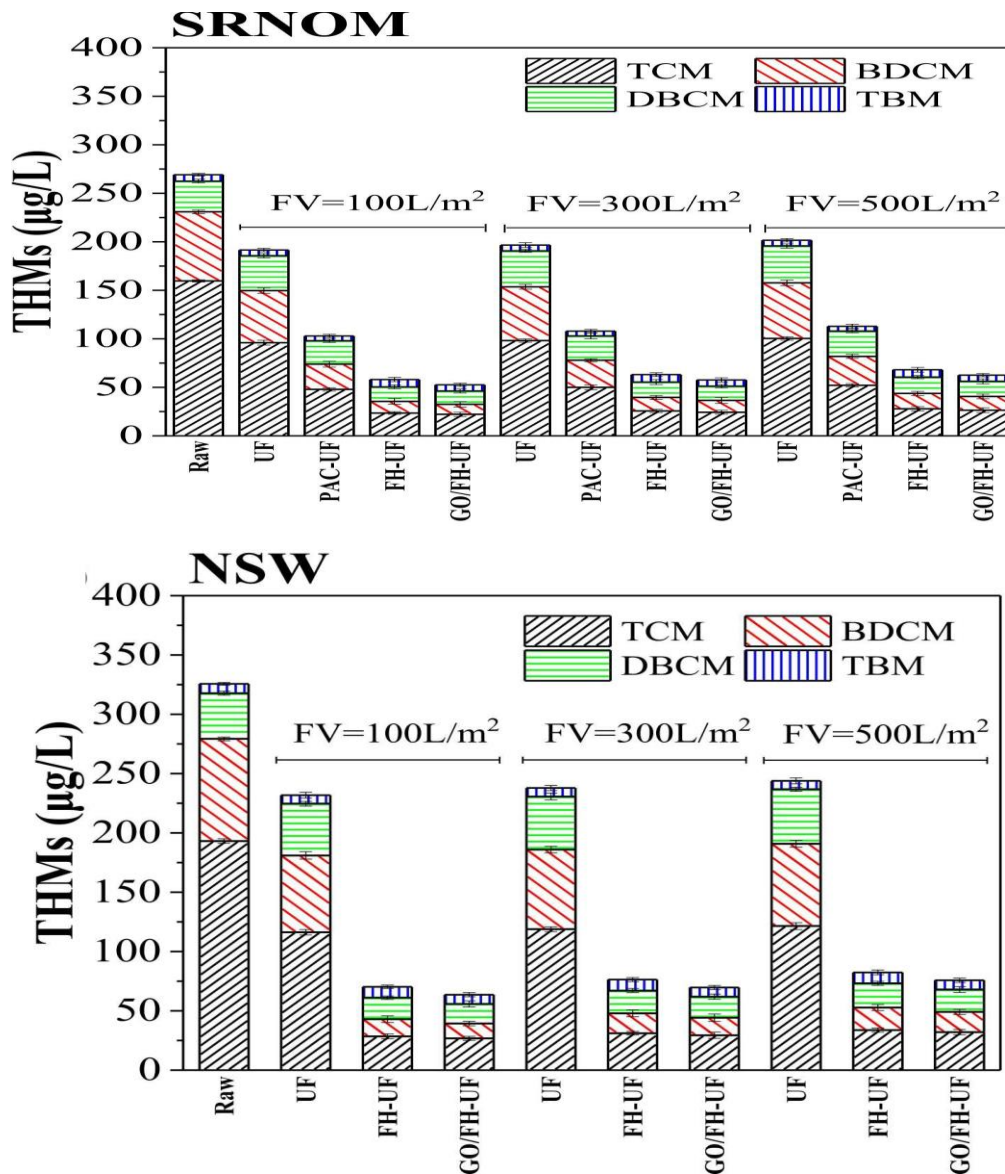


Figura 14. THMFP de agua cruda y tratada. Agua con NOM de Suwanne River (SRNOM) y muestras de agua superficial cruda (NSW) después de la cloración. FV: volumen filtrado<sup>51</sup>.

En la Figura 14, se muestra que el proceso combinado GO/FH-UF fue capaz de eliminar 80-90% de THMs, mientras que la UF decreció el THMFP entre 22,6% y 35,3%. El orden de las especies dominantes fue TCM > BDCM > DBCM > TBM. El adsorbente GO/FH fue capaz de remover de manera excelente a compuestos de HMW parecidos a ácidos húmicos y fúlvicos, al igual que las proteínas de LMW, lo que redujo la formación de depósitos en la superficie de la membrana. Este adsorbente muestra un buen potencial a ser utilizado en tratamiento de aguas superficiales a escala real<sup>51</sup>.

Bajo condiciones ambientales de 5 mg AOM·L<sup>-1</sup> y un tiempo de contacto de 30 h, Un adsorbente fabricado con sílice mesoporosa (SBA-16) y otro de óxido de grafeno obtenido a partir de ácido cítrico (CA) demostraron rendimientos notable en la eliminación de DOC 68,5% - 98,3%, 61,8% - 71,3%, carbohidratos 73,7% - 84,5% y 60,3% - 67,4% y proteínas 59,1% - 99,6% y 52,4% - 89,7% respectivamente. La eficiencia de ambos adsorbentes disminuyó a medida que aumentaba el pH del agua sintetizada con materia orgánica de algas (AOM). En el rango de pH examinado (de 6 a 10), tanto de la AOM como los dos adsorbentes mostraron una carga negativa, lo que generó interacciones electrostáticas repulsivas. Estas interacciones representaron un desafío para lograr una eficiencia de adsorción óptima. El TCM fue el principal THM detectado en las muestras, ya que el bromuro estaba ausente en la AOM. SBA-16 mostró mayores reducciones en la formación de DBP, logrando tasas de eliminación que van desde el 58.2% al 94.7% para THM superando las eficiencias observadas con CA, que logró tasas que van desde el 45.2% al 82.4% para THMs. Este estudio resalta el potencial de emplear estos adsorbentes para la eliminación de materia orgánica<sup>53</sup>.



## 5. COMPARACIÓN DE LAS DIFERENTES TÉCNICAS ESTUDIADAS

Tal y como se muestra en la Tabla 3, Tabla 4, Tabla 5 y Tabla 6, se ha resumido parte de la literatura científica que se ha empleado en este trabajo sobre la degradación de la NOM y la reducción de la formación los THMs.

Tabla 3. Resumen de la literatura científica revisada sobre la degradación de NOM y la reducción de THMs mediante la combinación de técnicas basadas en ozonización (O<sub>3</sub>), carbón activado granular (GAC), carbón activado biológico (BAC) y nanofiltración (NF).

Tren de tratamiento	Escala del estudio	Fuente de la muestra de agua	Condiciones experimentales	Eficiencias de eliminación de THM y THMFP (%)	Eficiencias de eliminación de indicadores subrogados de la materia orgánica (%)	Ref.
[Pre-O <sub>3</sub> -C/S-SF-O <sub>3</sub> -ACF];	Piloto	Agua superficial del lago Yangcheng (China)	Dosis pre-O <sub>3</sub> = 0,4 y 0,8 mg O <sub>3</sub> /L; Dosis post-O <sub>3</sub> = 0,4 mg O <sub>3</sub> /L; Dosis Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> = 60 mg/L; Q = 1 m <sup>3</sup> /h;	THMFP = 44,1% [pre-O <sub>3</sub> ] a 0,8 mg/L	DOC = 46,6%, UVA <sub>254</sub> = 38,2% a dosis [pre-O <sub>3</sub> ] a 0,8 mg/L	<sup>36</sup>
[O <sub>3</sub> ]; [O <sub>3</sub> -C];	Lab.	Agua superficial del río Tigris (Iraq)	Dosis O <sub>3</sub> = 0,3, 0,6, y 0,9 mg O <sub>3</sub> /mg DOC; Dosis Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> = 0-25 mg/L; pH = 6,7,8:	THM = 42% con [O <sub>3</sub> ]; THM = 40,85% con [O <sub>3</sub> -C] a 0,9 mg O <sub>3</sub> /mg DOC	DOC = 28%; UVA <sub>254</sub> = 60,1%; [O <sub>3</sub> ] a 0,9 mg O <sub>3</sub> /mg DOC DOC = 65% [O <sub>3</sub> -C] a 0,9 mg O <sub>3</sub> /mg DOC (pH = 6);	<sup>37</sup>
[O <sub>3</sub> ]; [O <sub>3</sub> -NF]; WEOM;	Lab.	Agua con materia orgánica extraíble (China)	pH= 4 - 10; Dosis O <sub>3</sub> = 0,5 mg O <sub>3</sub> /L; Membrana: composite PA, Tamaño poro = 0,55 nm;	THMFP = 90% [O <sub>3</sub> -NF] (pH = 10); TCMFP = 37% [O <sub>3</sub> ] (pH = 10); BDCMFP = 23% [O <sub>3</sub> ] (pH = 10); DBCMFP = 15% [O <sub>3</sub> ] (pH = 10);	UV <sub>254</sub> = 50% [O <sub>3</sub> ] (pH=9-10); UV <sub>254</sub> = 30% [O <sub>3</sub> ] (pH=7); UV <sub>254</sub> = 53% [O <sub>3</sub> -NF] (pH=4); UV <sub>254</sub> = 53% [O <sub>3</sub> -NF] (pH=4);	<sup>38</sup>

[Pre-O <sub>3</sub> -C/S-SF-post-O <sub>3</sub> -BAC];	ETAP	Agua superficial (China)	Dosis pre-O <sub>3</sub> = 0,5 - 1,5 mg O <sub>3</sub> /L; Dosis post-O <sub>3</sub> = 0,5 - 3,0 mg O <sub>3</sub> /L; Q = 200.000 m <sup>3</sup> /día;	THMFP = 13,86% [Pre-O <sub>3</sub> ]; THMFP = 38,86% [Pre-O <sub>3</sub> -C/S-SF]; THMFP = 16,83 % [Pre-O <sub>3</sub> -C/S-SF-O <sub>3</sub> ]; THMFP = 60,62% [Pre-O <sub>3</sub> -C/S-SF-O <sub>3</sub> -BAC];	DOC = 7,12%, UV <sub>254</sub> = 24,14 % [O <sub>3</sub> ]; DOC = 31,47%, UV <sub>254</sub> = 84,73% [O <sub>3</sub> -C/S-SF]; DOC = 42,66%, UV <sub>254</sub> = 91,13% [O <sub>3</sub> -C/S-SF-O <sub>3</sub> -BAC]; DOC = 59,87%, UV <sub>254</sub> = 92,11% [O <sub>3</sub> -C/S-SF-O <sub>3</sub> -BAC];	39
[Pre-Cl- C/F-SF]; [Pre-Cl-O <sub>3</sub> -C/F-SF-O <sub>3</sub> -GAC];	ETAP	Agua superficial (Corea)	Dosis O <sub>3</sub> = 2,0 - 3,7 mg O <sub>3</sub> /L; CT O <sub>3</sub> = 2 - 12 min; EBCT GAC = 2 - 12 min;	TTHM = -52%, THMFP = 64% [Pre-Cl-C/F-SF]; TTHM = 33%, THMFP = 86% [Pre-Cl-O <sub>3</sub> -C/F-SF-O <sub>3</sub> -GAC];	DOC = 50% [Pre-Cl- O <sub>3</sub> -C/F-SF]; DOC = 65% [Pre-Cl- O <sub>3</sub> -C/F-SF-O <sub>3</sub> -GAC];	65
ETAP A [F/S-O <sub>3</sub> -BAC-SF]; ETAP B [Pre-O <sub>3</sub> -F/S-SF-post-O <sub>3</sub> -BAC];	ETAP	Para la ETAP A, el efluente del humedal es el influente de la ETAP Para la ETAP B, agua del lago Taihu (China) alimenta a la ETAP B		THMFP = 31,36% [F/S-O <sub>3</sub> -BAC-SF]; THMFP = 54,60% [Pre-O <sub>3</sub> -F/S-SF-post-O <sub>3</sub> -BAC]	DOC = 48,0% [F/S-O <sub>3</sub> -BAC-SF] ETAP A; DOC = 41,68 [F/S-O <sub>3</sub> -BAC] ETAP A; DOC = 22,31% [F/S] ETAP A; DOC = 22,1% [Pre-O <sub>3</sub> -F/S-SF-post-O <sub>3</sub> -BAC] ETAP B; DOC = 13,9% [Pre-O <sub>3</sub> -F/S-SF] ETAP B;	72
[Pre-O <sub>3</sub> -C/F-SF-post-O <sub>3</sub> -BAC];	Lab.	Agua superficial (China)	Dosis pre-O <sub>3</sub> = 1,1 mg O <sub>3</sub> /L; Dosis post-O <sub>3</sub> = 1,8 mg O <sub>3</sub> /L; CT O <sub>3</sub> = 4,5 min;	TTHMFP = 47,1% [post-O <sub>3</sub> -BAC]; TTHMFP = 21,9% [Pre-O <sub>3</sub> -C/F-SF-post-O <sub>3</sub> -BAC];	UV <sub>254</sub> = 32,1% (Pre-O <sub>3</sub> = 1,1 mg O <sub>3</sub> /L);	73

<p>[Pre-O<sub>3</sub>-C/S-SF-post-O<sub>3</sub>-BAC]; [Pre-O<sub>3</sub>-C/S-SF-post-O<sub>3</sub>-BAC-NF];</p>	<p>Escala real + NF piloto</p>	<p>Agua potable cuyo origen es agua superficial del lago Taihu Este (China)</p>	<p>Dosis pre-O<sub>3</sub> = 0 mg O<sub>3</sub>/L; Dosis post-O<sub>3</sub> = 0,5 mg O<sub>3</sub>/L; CT O<sub>3</sub> = 2 - 12 min; Membrana: material PA-TFC; Tamaño poro = 150 Da;</p>	<p>TTHMFP = 11,4% [Pre-O<sub>3</sub>-C/S-SF] TTHMFP = 25,9% [Pre-O<sub>3</sub>-C/S-SF-post-O<sub>3</sub>-BAC]; TTHMFP = 90,6% [Pre-O<sub>3</sub>-C/S-SF-post-O<sub>3</sub>-BAC-NF];</p>	<p>DOC = 23,4%, UV<sub>254</sub> = 19,4%, SUVA<sub>254</sub> = -8,4% [Pre-O<sub>3</sub>-C/S-SF]; DOC = 27,6%, UV<sub>254</sub> = 37,5%, SUVA<sub>254</sub> = 11,8% [Pre-O<sub>3</sub>-C/S-SF-post-O<sub>3</sub>-BAC]; DOC = 99,0%, UV<sub>254</sub> = 99,1%, SUVA<sub>254</sub> = 38,4% [Pre-O<sub>3</sub>-C/S-SF-post-O<sub>3</sub>-BAC-NF];</p>	<p>74</p>
<p>[C-UF-O<sub>3</sub>-BAC];</p>	<p>Piloto</p>	<p>Agua superficial del lago Taihu Este (China)</p>	<p>Dosis O<sub>3</sub> = 1 mg O<sub>3</sub>/L; CT O<sub>3</sub> = 15 min; Dosis PoliAC = 4 mg/L Membrana: material PES, Tamaño poro = 150K Da; EBET GAC = 10 min; Q = 0,51 m<sup>3</sup>/h;</p>	<p>TBM = -(86,57%) [C-UF], -(280,60%) [C-UF-O<sub>3</sub>], -(43,28%) [C-UF-O<sub>3</sub>-BAC]; BDCM = -(3,46%) [C-UF], 18,60% [C-UF-O<sub>3</sub>], 68,31% [C-UF-O<sub>3</sub>-BAC]; DBCM = -(14,82%) [C-UF], -(24,10%) [C-UF-O<sub>3</sub>], 36,43% [C-UF-O<sub>3</sub>-BAC]; TCM = 0,76% [C-UF], 31,13% [C-UF-O<sub>3</sub>], 76,86% [C-UF-O<sub>3</sub>-BAC];</p>	<p>UV<sub>254</sub> = 20,94 ±7,42% [C-UF] UV<sub>254</sub> = 72,06 ±4,72% [C-UF-O<sub>3</sub>-BAC];</p>	<p>75</p>

ACF: Filtración de carbón activo; C: Coagulación; Cl: Cloración C/F: Coagulación/Floculación; C/S: Coagulación/Sedimentación; CT: tiempo de contacto; EBCT: tiempo de contacto de lecho vacío; EBET: Tiempo de exposición del lecho vacío; F/S: Floculación/Sedimentación; Lab: Laboratorio; PA: Poliamida; PA-TFC: Compuesto de película delgada de poliamida; PES: Polietersulfona; Q: caudal; S: sedimentación; SF: Filtración de arena.

Tabla 4. Resumen de la literatura científica revisada sobre la degradación de NOM y la reducción de THM mediante técnicas basadas en UV.

Tren de tratamiento	Escala del estudio	Fuente de la muestra de agua	Condiciones experimentales	Eficiencias de eliminación de THM y THMFP (%)	Eficiencias de eliminación de indicadores subrogados de la materia orgánica (%)	Ref.
[UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como pre-oxidante];	Lab.	Agua superficial del lago Taihu y del río Yangtze (China)	Dosis UV = 0 - 585 mJ/cm <sup>2</sup> ; Tiempo irradiación = 30 min; Dosis H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 30%	THM = -(55,0%) [UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub> ]; THM = -(47,8%) [UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + Cl <sub>2</sub> ]; THM = -(67,1%) [UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Cl <sub>2</sub> + NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ];	DOC = 8%, SUVA <sub>254</sub> = 11,76% [UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como pre-oxidante];	<sup>77</sup>
[UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]; [UV/TiO <sub>2</sub> ]; [UV/K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ];	Piloto	Agua recolectada en verano de los embalses en la provincia de Shandong, (China)	pH = 7; Dosis UV = 1440 mJ/cm <sup>2</sup> ; Dosis H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 100 µmol/L; Dosis TiO <sub>2</sub> = 6 mmol/L, Dosis K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> = 100 µmol/L; Tiempo de reacción = 60 min;	THMFP = 77% - 82% HPO, 62% - 74% TPI; 81% - 83% HPI [UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]; [UV/TiO <sub>2</sub> ] y [UV/K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ] solo eliminaron parte del THMFP de la fracción HPI	DOC = 3% - 6% [HPO], 4% - 10% [TPI], 10% - 17% [HPI]; SUVA <sub>254</sub> = 50% - 71% [HPO], 6,7% - 27% [TPI], 29% - 43% [HPI];	<sup>78</sup>
[UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ];	Piloto	Aguas subterráneas naturales y una matriz de agua sintética con diferentes contenidos y características de NOM de Serbia	Dosis H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1,0-3,0 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /mg DOC; Dosis UV = 600 – 6000 mJ/cm <sup>2</sup> ;	THMFP = 53% con 1 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /mg DOC y 6000 mJ/cm <sup>2</sup> [UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ];	No hay impacto significativo ni con [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] solo ni con [UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ];	<sup>79</sup>

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Peróxido de hidrógeno; K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>: Persulfato de potasio; Lab: Laboratorio; TiO<sub>2</sub>: dióxido de titanio; UV: Ultravioleta.

Tabla 5. Resumen de la literatura científica revisada sobre la degradación de NOM y la reducción de THM mediante técnicas basadas en la coagulación.

Tren de tratamiento	Escala del estudio	Fuente de la muestra de agua	Condiciones experimentales	Eficiencias de eliminación de THM y THMFP (%)	Eficiencias de eliminación de indicadores subrogados de la materia orgánica (%)	Ref.
[MNPs-FeCl <sub>3</sub> /F]; [MNPs-Alumbre/F]; [MNPs+Alumbre/F]; [MNPs-FeCl <sub>3</sub> /F];	Piloto	Agua cruda del embalse de Jharia (India) y agua sintética formada por caolín, soluciones de ácido húmico y agua cruda	pH = 4,6 - 10; Dosis MNPs = 0,1 - 5 g/L; Dosis FeCl <sub>3</sub> /Alumbre = 10 - 70 mg/L; CT = 0 - 120 min;	THMFP = 91% [MNPs+Alumbre/F]; THMFP = 79% [MNPs]; THMFP = 45% [MNPs-FeCl <sub>3</sub> /F];	DOC = 94,43%, UVA <sub>254</sub> = 90,7% [MNPs] ; DOC = 98,9%, UVA <sub>254</sub> = 99,7% [MNPs+Alumbre/F];	<sup>60</sup>
[C(ZrOCl <sub>2</sub> )/F]; [C(Alumbre)/F]; [C(Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )/F];	Lab.	Agua sintética con extracto de la NOM Suwannee River, caolín y bicarbonato sodio.	pH= 3,8 - 7,0; Dosis ZrOCl <sub>2</sub> = 8-330 mg/L;	THM= 95% con dosis 88 mg/L aluminio equivalente [C(ZrOCl <sub>2</sub> )/F];	Entre los tres coagulantes, ZrOCl <sub>2</sub> , Alumbre y Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , la mayor eliminación de DOC y UVA <sub>254</sub> se efectúa con ZrOCl <sub>2</sub>	<sup>61</sup>
[C(PoliAC)/S]; [C(Alumbre)/S]; [C(CHC)/S];	Lab.	Agua potable de una ETAP cuyo influente procede del río Yangtze River (China)	Dosis coagulantes = 0 - 1,5 [Al]/[DOC];	THM = 25% [C(Alumbre)/S]; THM = 32%-42% [C(PoliAC)/S]; THM = 40%-42% [C(CHC)/S];	CBC mejor coagulante para UVA <sub>254</sub> , PoliAC mejor coagulante para DOC	<sup>59</sup>

C: Coagulación; C/F: Coagulación/Floculación; C/S: Coagulación/Sedimentación; CT: tiempo de contacto; Lab: Laboratorio; PoliAC: policloruro de aluminio; Q: caudal.

Tabla 6. Resumen de la literatura científica revisada sobre la degradación de NOM y la reducción de THM mediante técnicas basadas en la adsorción.

Tren de tratamiento	Escala del estudio	Fuente de la muestra de agua	Condiciones experimentales	Eficiencias de eliminación de THM y THMFP (%)	Eficiencias de eliminación de indicadores subrogados de la materia orgánica (%)	Ref.
[Resina inter. aniónico]; [Resina inter. aniónico + Electrólisis];	Lab.	Agua sintética simulada con extracto de NOM Suwannee River, NaHCO <sub>3</sub> y KBr	Dosis resina = 0 - 50 mL/2 L;	THM = 98,5% [Resina inter. Aniónico + Electrólisis]; THM = 98,5% [Resina inter. aniónico];	DOC = 94,9% [Resina inter. aniónico] con 30 mL/2 L UVA <sub>254</sub> se eliminó casi totalmente con la resina de intercambio aniónico	<sup>80</sup>
[GO/FH-UF]; [ACF-UF]; [UF];	Lab.	Agua sintética simulada con extracto de NOM Suwannee River	Dosis = 10 - 150 mg/L; Membrana: material PVDF; Tamaño poro = 0,02 µm;	THMFP = 80 - 90% [GO/FH-UF]; THMFP = 22,6% - 35,3% [UF];	DOC = 80%, UVA <sub>254</sub> = 80% [GO/FH-UF]; DOC = 60,4%, UVA <sub>254</sub> = 62,1% [ACF-UF]; DOC = 30,6%, UVA <sub>254</sub> = 39,5% [UF];	<sup>51</sup>
[Adsorción SBA-16]; [Adsorción OG];	Lab.	Agua sintética con extracto de algas	pH = 6 - 10; Dosis adsorbentes = 0,05 g/L; CT = 2,6,16,24 y 30 h;	THM = 58.2% - 94.7% % [Adsorción SBA-16]; THM = 45.2% - 82.4% [Adsorción OG];	DOC = 68,5% - 98,3% [Adsorción SBA-16]; DOC = 61.8% - 71.3% [Adsorción OG];	<sup>53</sup>

ACF: Filtración de carbón activo; CT: Tiempo de contacto; FH: Ferrohídrita; GO: Óxido de grafeno; Lab: Laboratorio; PVDF: polifluoruro de vinilideno; UF: Ultrafiltración;

En los estudios<sup>36-39</sup> se evalúa la capacidad que tiene el O<sub>3</sub> solo para disminuir el nivel de la materia orgánica natural y la formación de THMs en diferentes combinaciones de tecnologías de tratamiento de aguas. Los resultados demuestran que el O<sub>3</sub> es una buena tecnología como paso intermedio en el tren de tratamiento para controlar la formación de THMs y reducir la cantidad de materia orgánica, aunque no puede remover completamente la NOM.

La combinación de procesos convencionales con tecnologías avanzadas sirve para controlar la formación de THMs y eliminar a los precursores de los DBPs. En este trabajo los procesos combinados más estudiados son la O<sub>3</sub> con filtración de carbón activado (GAC y BAC). La combinación avanzada O<sub>3</sub>-BAC está presente en 5 de las investigaciones estudiadas en este trabajo<sup>39,72-75</sup>. Sin embargo, solo hay un artículo científico con los sistemas de tratamiento avanzados O<sub>3</sub>-GAC. En los artículos<sup>39,72,73</sup>, el proceso combinado O<sub>3</sub>-BAC se encuentra en la última posición del tren de tratamiento, alcanzando tasas de eliminación de THMFP de 60,62%<sup>39</sup>, 31,36%<sup>72</sup>, 54,60%<sup>72</sup> y 21,9%<sup>73</sup> respectivamente. Asimismo también se redujeron otros indicadores de los precursores de DBPs como el DOC 42,66%<sup>39</sup>, 48,0%<sup>72</sup> y 22,1%<sup>72</sup>, y el UV<sub>254</sub> 91,13%<sup>39</sup> y 32,1%<sup>73</sup>. Se puede decir que el proceso convencional combinado con O<sub>3</sub>-BAC tiene la habilidad de reducir los indicadores THMFP, DOC y UV<sub>254</sub>. En uno de los estudios se observa que la eliminación de THMFP entre la SF y el post-O<sub>3</sub> se reduce en un 22,09% y luego aumenta un 43,79% después de que el influente pasa por el filtro BAC. En este caso la aplicación de O<sub>3</sub> tiene efectos adversos en la formación de THMs. Sin embargo, estos DBP generados a través de la ozonización podrían ser degradados aún más mediante la filtración BAC<sup>39</sup>. En referencia a la combinación O<sub>3</sub>-GAC, se muestra un estudio en el que se logra eliminar el DOC en un 65% y los THMFP en un 86% mediante un tren de tratamiento convencional más O<sub>3</sub>-GAC<sup>65</sup>.

Los cuatro casos estudiados donde aparece la combinación de O<sub>3</sub>-GAC/O<sub>3</sub>-BAC<sup>39,65,72,73</sup>, ocurren en plantas potabilizadoras que abastecen a parte de la población en Corea y China. Ambas combinaciones son buenas opciones para degradar la materia orgánica y los precursores de los THMs, aunque el BAC no necesita la sustitución del medio GAC y permite una remoción más eficiente de la materia biodegradable. Tanto el GAC como el BAC reducen su capacidad de adsorción a lo largo del tiempo.

Respecto a la combinación de ozono y filtración de membranas, se han considerado 3 estudios científicos, de los cuales uno utiliza la UF<sup>75</sup>, mientras que los otros dos emplean la nanofiltración<sup>38,74</sup>. En un proceso integrado formado por C-UF-O<sub>3</sub>-BAC, se comprueba la baja eficiencia que tiene la UF en la degradación de la NOM y la reducción de THMs. La unidad C-UF solo logró reducir la UV<sub>254</sub> entre 13,52% y 28,36 % y el cloroformo en un 0,76%. Fue

principalmente gracias a la coagulación, ya que la UF no es eficiente para fracciones de bajo y medio peso molecular<sup>75</sup>.

Se observa que la integración de la NF en las combinaciones O<sub>3</sub>-NF<sup>38</sup> y O<sub>3</sub>-BAC-NF<sup>74</sup> son capaces de alcanzar un 90% en la disminución de precursores de THMFP<sup>38,74</sup>. La incorporación de NF en el tren de tratamiento Pre-O<sub>3</sub>-C/S-SF-post-O<sub>3</sub>-BAC ha mejorado en un 71,4% y 61,6% las tasas de eliminación del DOC y la UVA<sub>254</sub>, logrando que estos indicadores lleguen a 99,0% y 99,1% respectivamente<sup>74</sup>.

Según los tres artículos científicos revisados sobre métodos basados en radiación UV<sup>77-79</sup>, se puede concluir que la radiación UV muestra un efecto limitado en los THMs. Dos de los artículos demostraron que la concentración de THMs aumentó como resultado de la radiación UV. Además, se observó que la radiación UV aumenta la susceptibilidad de los precursores de DBPs a reaccionar con el cloro. Con relación a las tres combinaciones de tecnologías basadas en UV estudiadas, [UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], [UV/TiO<sub>2</sub>] y [UV/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>], se encontró que la combinación [UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] logró la mayor reducción del factor de formación de THMFP en las fracciones HPO, con un porcentaje de reducción del 77% al 82%, y en las fracciones HPI, con un porcentaje de reducción del 81% al 83%<sup>78</sup>.

La combinación de técnicas de adsorción y coagulación utilizando alumbre y MNPs muestra ser altamente efectiva en la eliminación casi total de la DOC y la UVA<sub>254</sub>. Además, esta combinación muestra una reducción significativa de hasta un 91% en la formación de THMFP. Estos resultados pueden atribuirse a la interacción combinada entre el alumbre, cargado positivamente, y las MNPs, cargadas negativamente<sup>60</sup>. Al comparar los coagulantes CHC y de ZrOCl<sub>2</sub> con el alumbre en términos de reducción de los THM, se observa que el primero es más adecuado para reducir los N-DBPs<sup>59</sup>, mientras que el coagulante de ZrOCl<sub>2</sub> muestra una capacidad más alta para disminuir los THMs en comparación con el alumbre<sup>61</sup>. Ambos coagulantes muestran un gran potencial en la degradación de la NOM y reducción de THMs y los resultados sugieren la necesidad de estudios en los próximos años si se quiere implementar a escala real.

Los adsorbentes no convencionales<sup>51,53,80</sup>, como la resina de intercambio iónico, el adsorbente de GO/FH y el SBA-16, han exhibido tasas de eliminación altamente efectivas para la NOM, la AOM y los THMs, alcanzando porcentajes de remoción superiores al 80% y 90%, respectivamente. Estos resultados prometedores respaldan la viabilidad de estos adsorbentes y sugieren que investigaciones futuras son necesarias para facilitar su implementación a gran escala.



## 6. CONCLUSIONES

Tras llevar a cabo una revisión exhaustiva de literatura científica, este trabajo ha alcanzado los diferentes objetivos específicos planteados.

En primer lugar se ha evaluado la eficiencia de diferentes combinaciones de tecnologías convencionales y de tecnologías avanzadas, basadas en la ozonización, en la adsorción, en la coagulación, en la filtración de membranas y en la radiación UV, para degradar la materia orgánica natural y reducir la formación de trihalometanos en el tratamiento de agua. Gracias a la realización de un análisis comparativo de las diferentes técnicas estudiadas en la degradación de la materia orgánica natural para la reducción de la formación de trihalometanos, se han obtenido las siguientes conclusiones más específicas:

- La utilización del  $O_3$  como agente oxidante no logra eliminar completamente todos los componentes del DOC ni degradar por completo la NOM. Sin embargo, se observa una reducción en la aromaticidad, hidrofobicidad y tamaño molecular de la materia orgánica. Para lograr una mayor degradación de la NOM, se requiere combinar la ozonización con otra tecnología adicional.
- Los procesos avanzados que combinan  $O_3$ -BAC y  $O_3$ -GAC se utilizan en las ETAPs para aumentar la eliminación de NOM y reducir la formación de THMs en el agua potable. Sin embargo, la capacidad de adsorción del GAC y BAC disminuye con el tiempo de uso y requiere procesos periódicos de regeneración para mantener la efectividad del proceso integrado.
- Algunas combinaciones de tecnologías avanzadas mencionadas en este trabajo, como la  $O_3$ -NF,  $O_3$ -GAC, la  $O_3$ -BAC, la  $O_3$ -BAC-NF, la MNP-Coagulación y la GO/FH-UF, exhiben una mejor degradación de la NOM y de los THMFP en comparación con las tecnologías convencionales.
- La NF se muestra mucho más eficiente en la degradación de la NOM que la UF, ya que los resultados sugieren que la UF solo es capaz de retener la hidrofobicidad de la NOM. Además la NF parece poseer una elevada capacidad de retención de los THMFP.
- Se han encontrado un coagulante innovador basado en  $ZrOCl_2$  y tres adsorbentes, la resina de intercambio aniónico, el GO/FH y el SBA-16 que muestran una mayor efectividad en la degradación de la NOM y la disminución de THMs que el alumbre y el sulfato férrico y los adsorbentes de carbono respectivamente.

- El impacto de las tecnologías basadas en la radiación UV en la eliminación de THMFP parece ser limitado. Aunque el proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue capaz de disminuir la hidrofobicidad y la aromaticidad de la NOM

En segundo lugar se ha demostrado que las características de la NOM, las condiciones operacionales/experimentales y el tipo de tecnología empleada influyen en gran medida la eficiencia de los procesos estudiados para degradar la materia orgánica natural y reducir la formación de THMs. En este trabajo también se ha estudiado el efecto de las diferentes tecnologías en la degradación de la materia orgánica natural.

En tercer lugar se ha llevado a cabo un análisis comparativo de las diferentes técnicas estudiadas en la degradación de la materia orgánica natural para la reducción de la formación de trihalometanos. Para alcanzar dicho objetivo, se han clasificado los diferentes estudios científicos según las técnicas empleadas y se han comparado las eficiencias de eliminación de THM y THMFP y de indicadores subrogados de la materia orgánica (%).

En resumen, este estudio ha demostrado hay diferentes tecnologías avanzadas que ofrecen un mejor rendimiento en la eliminación de la NOM y de THM en comparación con los métodos convencionales. Sin embargo, se requiere un mayor entendimiento de las características del agua y de investigaciones adicionales para optimizar la eficiencia de estas tecnologías en diferentes escenarios y a gran escala.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- (1) World Health Organization. *Guidelines for Drinking-Water Quality: Fourth Edition Incorporating the First Addendum*; 2014.
- (2) UNICEF. *State of the World's Drinking Water*; 2022.
- (3) Field, C. B.; Barros, V. R.; Dokken, D. J.; Mach, K. J.; Mastrandrea, M. D.; Bilir, T. E.; Chatterjee, M.; Ebi, K. L.; Estrada, Y. O.; Genova, R. C.; Girma, B.; Kissel, E. S.; Levy, A. N.; MacCracken, S.; Mastrandrea, P. R.; White, L. L. *Climate Change 2014 Impacts, Adaptation and Vulnerability: Part A: Global and Sectoral Aspects: Working Group II Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; 2014. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415379>.
- (4) Dettori, M.; Arghittu, A.; Deiana, G.; Castiglia, P.; Azara, A. The Revised European Directive 2020/2184 on the Quality of Water Intended for Human Consumption. A Step Forward in Risk Assessment, Consumer Safety and Informative Communication. *Environ. Res.* 2022, 209 (112773). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112773>.
- (5) Haseena, M.; Malik, M. F.; Javed, A.; Arschad, S.; Asif, N.; Zulfiqar, S.; Hanif, J. Water Pollution and Human Health. *Environ. Risk Assess. Remediat.* 2017, 1 (3).
- (6) Kishen Kumar, J.; Pandit, A. B. *Drinking Water Disinfection Techniques*; 2012. <https://doi.org/10.1201/b13705>.
- (7) Chaves, R. S.; Guerreiro, C. S.; Cardoso, V. V.; Benoliel, M. J.; Santos, M. M. Hazard and Mode of Action of Disinfection By-Products (DBPs) in Water for Human Consumption: Evidences and Research Priorities. *Comparative Biochemistry and Physiology Part - C: Toxicology and Pharmacology.* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2019.05.015>.
- (8) Bukhary, S.; Batista, J.; Ahmad, S. Design Aspects, Energy Consumption Evaluation, and Offset for Drinkingwater Treatment Operation. *Water (Switzerland)* 2020. <https://doi.org/10.3390/w12061772>.
- (9) Pichel, N.; Vivar, M.; Fuentes, M. The Problem of Drinking Water Access: A Review of Disinfection Technologies with an Emphasis on Solar Treatment Methods. *Chemosphere.* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.205>.
- (10) Van Der Hoek, J. P.; Bertelkamp, C.; Verliefe Bertelkamp, A. R. D.; Singhal, N. Drinking Water Treatment Technologies in Europe: State of the Art - Challenges - Research Needs. *J. Water Supply Res. Technol. - AQUA* 2014.

- <https://doi.org/10.2166/aqua.2013.007>.
- (11) Richardson, S. D. Disinfection By-Products: Formation and Occurrence in Drinking Water. In *Encyclopedia of Environmental Health*; 2011. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52272-6.00276-2>.
- (12) Papageorgiou, A.; Papadakis, N.; Voutsas, D. Fate of Natural Organic Matter at a Full-Scale Drinking Water Treatment Plant in Greece. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5433-3>.
- (13) Chaukura, N.; Marais, S. S.; Moyo, W.; Mbali, N.; Thakalekoala, L. C.; Ingwani, T.; Mamba, B. B.; Jarvis, P.; Nkambule, T. T. I. Contemporary Issues on the Occurrence and Removal of Disinfection Byproducts in Drinking Water - A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103659>.
- (14) Cortés, C.; Marcos, R. Genotoxicity of Disinfection Byproducts and Disinfected Waters: A Review of Recent Literature. *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis.* 2018. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2018.04.005>.
- (15) Hernández Sánchez, C.; Luis González, G.; Rubio Armendáriz, C.; Caballero Mesa, J.; Ben-Charki El-Mousati, N.; Hardisson de la Torre, A. Trihalometanos En Aguas de Consumo Humano. *Revista de Toxicología.* 2011.
- (16) IARC. IARC Monograph. Some Chemicals Present in Industrial and Consumer Products, Food and Drinking-Water. In *IARC Scientific Publications*; 2012.
- (17) Guha, S.; Harlin, P.; Beni, R. The Effect of Trihalomethanes in Contaminating the Major Watersheds of Middle Tennessee. *Nat. Sci.* 2019. <https://doi.org/10.4236/ns.2019.117023>.
- (18) Tawabini, B.; Al-Mutair, M.; Bukhari, A. Formation Potential of Trihalomethanes (THMs) in Blended Water Treated with Chlorine. *J. Water Reuse Desalin.* 2011. <https://doi.org/10.2166/wrd.2011.013>.
- (19) Fu, J.; Huang, C. H.; Dang, C.; Wang, Q. A Review on Treatment of Disinfection Byproduct Precursors by Biological Activated Carbon Process. *Chinese Chem. Lett.* 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.12.044>.
- (20) Feng, H.; Liang, Y. N.; Hu, X. Natural Organic Matter (NOM), an Underexplored Resource for Environmental Conservation and Remediation. *Materials Today Sustainability.* 2022. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100159>.

- (21) Potter, B. B. DETERMINATION OF TOTAL ORGANIC CARBON AND SPECIFIC UV ABSORBANCE AT 254 Nm IN SOURCE WATER AND DRINKING WATER. *Usepa* 2003.
- (22) Altmann, J.; Massa, L.; Sperlich, A.; Gnirss, R.; Jekel, M. UV254 Absorbance as Real-Time Monitoring and Control Parameter for Micropollutant Removal in Advanced Wastewater Treatment with Powdered Activated Carbon. *Water Res.* 2016. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.001>.
- (23) Dejaeger, K.; Criquet, J.; Vanoppen, M.; Vignal, C.; Billon, G.; Cornelissen, E. R. Identification of Disinfection By-Product Precursors by Natural Organic Matter Fractionation: A Review. *Environmental Chemistry Letters.* 2022. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01478-x>.
- (24) Priyadarshini, M.; Das, I.; Ghangrekar, M. M.; Blaney, L. Advanced Oxidation Processes: Performance, Advantages, and Scale-up of Emerging Technologies. *J. Environ. Manage.* 2022, 316 (115295). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115295>.
- (25) Beltrán, F. J.; Rey, A.; Gimeno, O. The Role of Catalytic Ozonation Processes on the Elimination of Dbps and Their Precursors in Drinking Water Treatment. *Catalysts.* 2021. <https://doi.org/10.3390/catal11040521>.
- (26) Malik, S. N.; Ghosh, P. C.; Vaidya, A. N.; Mudliar, S. N. Hybrid Ozonation Process for Industrial Wastewater Treatment: Principles and Applications: A Review. *Journal of Water Process Engineering.* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101193>.
- (27) Loganathan, P.; Kandasamy, J., J.; Amil, S.; Ratnaweera, H.; Vigneswaran, S. Ozonation/Adsorption Hybrid Treatment System for Improved Removal of Natural Organic Matter and Organic Micropollutants from Water – A Mini Review and Future Perspectives. *Chemosphere* 2022, 133961.
- (28) Ullberg, M.; Lavonen, E.; Köhler, S. J.; Golovko, O.; Wiberg, K. Pilot-Scale Removal of Organic Micropollutants and Natural Organic Matter from Drinking Water Using Ozonation Followed by Granular Activated Carbon. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 2021. <https://doi.org/10.1039/d0ew00933d>.
- (29) Sauter, D.; Dąbrowska, A.; Bloch, R.; Stapf, M.; Miehe, U.; Sperlich, A.; Gnirss, R.; Wintgens, T. Deep-Bed Filters as Post-Treatment for Ozonation in Tertiary Municipal Wastewater Treatment: Impact of Design and Operation on Treatment Goals. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 2021. <https://doi.org/10.1039/d0ew00684j>.

- (30) Du, J.; Wang, C.; Zhao, Z.; Liu, J.; Deng, X.; Cui, F. Mineralization, Characteristics Variation, and Removal Mechanism of Algal Extracellular Organic Matter during Vacuum Ultraviolet/Ozone Process. *Sci. Total Environ.* 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153298>.
- (31) Agbaba, J.; Molnar, J.; Tubić, A.; Watson, M.; Maletić, S.; Dalmacija, B. Effects of Water Matrix and Ozonation on Natural Organic Matter Fractionation and Corresponding Disinfection By-Products Formation. *Water Sci. Technol. Water Supply* 2015. <https://doi.org/10.2166/ws.2014.086>.
- (32) Zietzschmann, F.; Mitchell, R. L.; Jekel, M. Impacts of Ozonation on the Competition between Organic Micro-Pollutants and Effluent Organic Matter in Powdered Activated Carbon Adsorption. *Water Res.* 2015. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.07.031>.
- (33) Sketchell, J.; Peterson, H. G.; Christofi, N. Dissolved Organic Carbon Removal from a Prairie Water Supply Using Ozonation and Biological Activated Carbon. *Water Qual. Res. J. Canada* 1999. <https://doi.org/10.2166/wqrj.1999.032>.
- (34) Filloux, E.; Gallard, H.; Croue, J. P. Identification of Effluent Organic Matter Fractions Responsible for Low-Pressure Membrane Fouling. *Water Res.* 2012. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.07.034>.
- (35) van Gijn, K.; Sohier, J.; Maasdam, R.; de Wilt, H. A.; Rijnaarts, H. H. M.; Langenhoff, A. A. M. Optimizing Micropollutant Removal by Ozonation; Interference of Effluent Organic Matter Fractions. *Ozone Sci. Eng.* 2021. <https://doi.org/10.1080/01919512.2021.1889355>.
- (36) Liu, H.; Zhang, X.; Fang, Y.; Fu, C.; Chen, Z. Trade-off Control of Organic Matter and Disinfection by-Products in the Drinking Water Treatment Chain: Role of Pre-Ozonation. *Sci. Total Environ.* 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144767>.
- (37) Yousif, H. A.; Al-Musawi, N. O. A. Impact of Ozone Used-Alone and Coagulation Aid Treatment on The Reduction of Trihalomethanes Components. In *E3S Web of Conferences*; 2021. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202131804008>.
- (38) Siddique, M. S.; Lu, H.; Xiong, X.; Fareed, H.; Graham, N.; Yu, W. Exploring Impacts of Water-Extractable Organic Matter on Pre-Ozonation Followed by Nanofiltration Process: Insights from PH Variations on DBPs Formation. *Sci. Total Environ.* 2023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162695>.
- (39) Lin, Q.; Dong, F.; Miao, Y.; Li, C.; Fei, W. Removal of Disinfection By-Products and Their Precursors during Drinking Water Treatment Processes. *Water Environ. Res.*

2020. <https://doi.org/10.1002/wer.1263>.
- (40) Abdw, A. A. G.; Doğan, Ş.; Pirgallıoğlu, S. Single and Combined Application of Ozonation and Coagulation/Flocculation for Humic Acid Removal. *Ozone Sci. Eng.* 2018. <https://doi.org/10.1080/01919512.2018.1435257>.
- (41) Ding, S.; Deng, Y.; Bond, T.; Fang, C.; Cao, Z.; Chu, W. Disinfection Byproduct Formation during Drinking Water Treatment and Distribution: A Review of Unintended Effects of Engineering Agents and Materials. *Water Research.* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.024>.
- (42) Golea, D. M.; Jarvis, P.; Jefferson, B.; Moore, G.; Sutherland, S.; Parsons, S. A.; Judd, S. J. Influence of Granular Activated Carbon Media Properties on Natural Organic Matter and Disinfection By-Product Precursor Removal from Drinking Water. *Water Res.* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115613>.
- (43) Wang, Y.; Li, L.; Dong, H.; Wang, Q.; Liu, S.; Wu, M.; Qiang, Z. Removal of Carbonaceous and Nitrogenous Disinfection by-Product Precursors in Biological Activated Carbon Process of Drinking Water: Is Service Life a Pivotal Factor? *Chem. Eng. J.* 2023, 465 (142875). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142875>.
- (44) Tak, S.; Vellanki, B. P. Comparison of O<sub>3</sub>-BAC, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-BAC, and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-BAC Treatments for Limiting the Formation of Disinfection Byproducts during Drinking Water Treatment in India. *J. Environ. Chem. Eng.* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104434>.
- (45) Hsu, S.; Singer, P. C. Removal of Bromide and Natural Organic Matter by Anion Exchange. *Water Res.* 2010. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.12.027>.
- (46) Lee, Y.; Lee, H.; Jung, D.; Chen, Z.; Lim, S. Chloride Ion Adsorption Capacity of Anion Exchange Resin in Cement Mortar. *Materials (Basel).* 2018. <https://doi.org/10.3390/ma11040560>.
- (47) Gan, X.; Karanfil, T.; Kaplan Bekaroglu, S. S.; Shan, J. The Control of N-DBP and C-DBP Precursors with MIEX®. *Water Res.* 2013. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.049>.
- (48) Rohm&Haas. Ion Exchange for Dummies - An Introduction. *Rohm&Haas* 2008.
- (49) Hiemstra, T. Surface Structure Controlling Nanoparticle Behavior: Magnetism of Ferrihydrite, Magnetite, and Maghemite. *Environ. Sci. Nano* 2018. <https://doi.org/10.1039/c7en01060e>.

- (50) Shanmugaraj, K.; Vinoth, V.; Pugazhenthiran, N.; Valdés, H.; Salvo, C.; Sepúlveda, E.; Mangalaraja, R. V. Ferrihydrite – Graphene Oxide Foams as an Efficient Adsorbent for Arsenic (III) Removal from an Aqueous Solution. *Inorg. Chem. Commun.* 2023, 153, 110892. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110892>.
- (51) Wu, Z.; Zhang, Y.; Jiang, J.; Pu, J.; Takizawa, S.; Hou, L. an; Yang, Y. Insights into Graphene Oxide/Ferrihydrite Adsorption as Pretreatment during Ultrafiltration: Membrane Fouling Mitigation and Disinfection by-Product Control. *J. Hazard. Mater.* 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129098>.
- (52) Palos-Barba, V.; Moreno-Martell, A.; Hernández-Morales, V.; Peza-Ledesma, C. L.; Rivera-Muñoz, E. M.; Nava, R.; Pawelec, B. SBA-16 Cage-like Porous Material Modified with APTES as an Adsorbent for Pb<sup>2+</sup> Ions Removal from Aqueous Solution. *Materials (Basel)*. 2020. <https://doi.org/10.3390/ma13040927>.
- (53) Leite, L. de S.; Hoffmann, M. T.; de Vicente, F. S.; dos Santos, D. V.; Mesquita, A.; Juliato, F. B.; Daniel, L. A. Screening of New Adsorbents to Remove Algal Organic Matter from Aqueous Solutions: Kinetic Analyses and Reduction of Disinfection by-Products Formation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2023. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22412-2>.
- (54) Zazouli, M. A.; Kalankesh, L. R. Removal of Precursors and Disinfection Byproducts (DBPs) by Membrane Filtration from Water; a Review. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2017. <https://doi.org/10.1186/s40201-017-0285-z>.
- (55) Selatile, M. K.; Ray, S. S.; Ojijo, V.; Sadiku, R. Recent Developments in Polymeric Electrospun Nanofibrous Membranes for Seawater Desalination. *RSC Advances*. 2018. <https://doi.org/10.1039/C8RA07489E>.
- (56) Wang, P.; Ding, S.; Xiao, R.; An, G.; Fang, C.; Chu, W. Enhanced Coagulation for Mitigation of Disinfection By-Product Precursors: A Review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102518>.
- (57) Lee, C. S.; Robinson, J.; Chong, M. F. A Review on Application of Flocculants in Wastewater Treatment. *Process Safety and Environmental Protection*. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.04.010>.
- (58) Sun, Y.; Zhou, S.; Chiang, P.-C.; Shah, K. J. Evaluation and Optimization of Enhanced Coagulation Process: Water and Energy Nexus. *Water-Energy Nexus* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.wen.2020.01.001>.



- (59) Wang, P.; Ding, S.; An, G.; Qu, R.; Liu, X.; Fang, C.; Chu, W. Removal of Disinfection By-Product Precursors by Al-Based Coagulants: A Comparative Study on Coagulation Performance. *J. Hazard. Mater.* 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126558>.
- (60) Kumari, M.; Gupta, S. K. A Novel Process of Adsorption Cum Enhanced Coagulation-Flocculation Spiked with Magnetic Nano-adsorbents for the Removal of Aromatic and Hydrophobic Fraction of Natural Organic Matter along with Turbidity from Drinking Water. *J. Clean. Prod.* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118899>.
- (61) Chhipi-Shrestha, G.; Beauchamp, N.; Sadiq, R.; Rodriguez, M. Investigating Unregulated Disinfection Byproduct Reduction Efficiencies in Drinking Waters Using Zirconium Oxochloride, a Novel Coagulant. *J. Water Process Eng.* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101496>.
- (62) Umar, M.; Aziz, H. A. Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water. In *Organic Pollutants: Monitoring, Risk and Treatment*; 2013; pp 196–197.
- (63) Lei, X.; Lei, Y.; Zhang, X.; Yang, X. Treating Disinfection Byproducts with UV or Solar Irradiation and in UV Advanced Oxidation Processes: A Review. *Journal of Hazardous Materials.* 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124435>.
- (64) Li, J.; Zhang, Z.; Xiang, Y.; Jiang, J.; Yin, R. Role of UV-Based Advanced Oxidation Processes on NOM Alteration and DBP Formation in Drinking Water Treatment: A State-of-the-Art Review. *Chemosphere.* 2023. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136870>.
- (65) Kim, S. H.; Kim, S.; Yoom, H.; Son, H. Evaluation of Organics Reduction Performance of the GAC Filtration with Regenerated Carbons Using the Long-Term Operational Data of Drinking Water Treatment Facilities. *Aqua Water Infrastructure, Ecosyst. Soc.* 2022. <https://doi.org/10.2166/aqua.2022.132>.
- (66) Gui, H. J.; Li, F. S.; Wei, Y. F.; Yamada, T. Adsorption Characteristics of Natural Organic Matter on Activated Carbons with Different Pore Size Distribution. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2018. <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1536-3>.
- (67) Son, H.; Choi, S.; An, B.; Lee, H.; Yoom, H.-S. Effect of Changes in Physical Properties of Granular Activated Carbon (GAC) on the Adsorption of Natural Organic Matter (NOM) with Increasing the Number of Thermal Regeneration: Pore Size and NOM Molecular Weight. *J. Korean Soc. Environ. Eng.* 2021. <https://doi.org/10.4491/ksee.2021.43.7.537>.
- (68) Bourgin, M.; Beck, B.; Boehler, M.; Borowska, E.; Fleiner, J.; Salhi, E.; Teichler, R.;

- von Gunten, U.; Siegrist, H.; McArdell, C. S. Evaluation of a Full-Scale Wastewater Treatment Plant Upgraded with Ozonation and Biological Post-Treatments: Abatement of Micropollutants, Formation of Transformation Products and Oxidation by-Products. *Water Res.* 2018. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.036>.
- (69) Wang, Q.; Zietzschmann, F.; Yu, J.; Hofman, R.; An, W.; Yang, M.; Rietveld, L. C. Projecting Competition between 2-Methylisoborneol and Natural Organic Matter in Adsorption onto Activated Carbon from Ozonated Source Waters. *Water Res.* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115574>.
- (70) Du, Z.; Jia, R.; Li, C.; Cui, P.; Song, W.; Liu, J. Pilot-Scale UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-BAC Process for Drinking Water Treatment – Analysis and Comparison of Different Activated Carbon Columns. *Chem. Eng. J.* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123044>.
- (71) Sun, Y.; Angelotti, B.; Brooks, M.; Dowbiggin, B.; Evans, P. J.; Devins, B.; Wang, Z. W. A Pilot-Scale Investigation of Disinfection by-Product Precursors and Trace Organic Removal Mechanisms in Ozone-Biologically Activated Carbon Treatment for Potable Reuse. *Chemosphere* 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.162>.
- (72) Yang, X.; Ding, S.; Xiao, R.; Wang, P.; Du, Z.; Zhang, R.; Chu, W. Identification of Key Precursors Contributing to the Formation of CX3R-Type Disinfection by-Products along the Typical Full-Scale Drinking Water Treatment Processes. *J. Environ. Sci. (China)* 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.07.005>.
- (73) Yuan, Z.; Ji, H.; Yu, R.; Zhu, G. Study of Ozone Dosage via Disinfection By-Product Formation Potential Controlling in Drinking Water Treatment. *Huagong Xuebao/CIESC J.* 2018. <https://doi.org/10.11949/j.issn.0438-1157.20171437>.
- (74) Xu, P.; He, H.; Li, T.; Chen, Y.; Dong, B. Combining Full-Scale Ozonation and Biological Activated Carbon Filtration (O<sub>3</sub>-BAC) with Pilot-Scale Nanofiltration (NF) to Control Disinfection By-Product Formation for Treatment of Taihu Lake Water. *Water (Switzerland)* 2023. <https://doi.org/10.3390/w15050843>.
- (75) Xu, P.; Chen, Y.; Gui, B.; Guo, X.; Zhang, J. Pilot Study on the Treatment of Lake Water with Algae by Ultrafiltration-Ozone- Biologically Activated Carbon. *Aqua Water Infrastructure, Ecosyst. Soc.* 2021. <https://doi.org/10.2166/aqua.2021.041>.
- (76) Ao, X.; Chen, Z.; Li, S.; Li, C.; Lu, Z.; Sun, W. The Impact of UV Treatment on Microbial Control and DBPs Formation in Full-Scale Drinking Water Systems in Northern China. *J. Environ. Sci. (China)* 2020.

- <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.08.003>.
- (77) Ding, S.; Wang, F.; Chu, W.; Fang, C.; Pan, Y.; Lu, S.; Gao, N. Using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Pre-Oxidation Combined with an Optimised Disinfection Scenario to Control CX3R-Type Disinfection by-Product Formation. *Water Res.* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115096>.
- (78) Yao, Z.; Wang, M.; Jia, R.; Zhao, Q.; Liu, L.; Sun, S. Comparison of UV-Based Advanced Oxidation Processes for the Removal of Different Fractions of NOM from Drinking Water. *J. Environ. Sci. (China)* 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.03.040>.
- (79) Petronijević, M.; Ražić, S.; Tubić, A.; Molnar Jazić, J.; Watson, M.; Dalmacija, B.; Agbaba, J. Influence of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Processes on C- and N-Disinfection by-Products Formation in Different Water Matrices. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2023. <https://doi.org/10.1007/s13762-023-04862-4>.
- (80) Yin, T.; Wu, Y.; Shi, P.; Li, A.; Xu, B.; Chu, W.; Pan, Y. Anion-Exchange Resin Adsorption Followed by Electrolysis: A New Disinfection Approach to Control Halogenated Disinfection Byproducts in Drinking Water. *Water Res.* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115144>.