



Mejora en la calidad del agua suministrada en los municipios de la provincia de Córdoba mediante el empleo de dióxido de cloro

Marta de la Cruz Vera contratada postdoctoral asociada a proyecto, del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Córdoba
Laura Soler Nieto técnico del Área de Depuración y Control de Calidad de Aguas de Córdoba (Emproacsa)
José Luis Criado González técnico del Área de Depuración y Control de Calidad de Aguas de Córdoba (Emproacsa)
Mari Paz Llaverro del Pozo técnico del Área de Depuración y Control de Calidad de Aguas de Córdoba (Emproacsa)
José Ignacio Vilchez Chamorro técnico del Área de Depuración y Control de Calidad de Aguas de Córdoba (Emproacsa)
Juan Manuel Palero Sanz jefe del Área de Abastecimiento en Alta de Aguas de Córdoba (Emproacsa)

Este artículo muestra la mejora en la calidad del agua suministrada a los municipios de la provincia de Córdoba al realizar el cambio en el sistema de desinfección, de cloro a dióxido de cloro, en las cuatro estaciones de tratamiento de agua potable (ETAP) gestionadas por Emproacsa. Esta modificación se realizó para asegurar el cumplimiento del RD 140/2003, que a partir de 2009 exigió que el valor paramétrico de trihalometanos se redujese de 150 a 100 $\mu\text{g/l}$. Gracias a la mejora realizada, se ha conseguido reducir los niveles en las ETAP hasta valores inferiores a 1 $\mu\text{g/l}$ y menores a 100 $\mu\text{g/l}$ en toda la red de la provincia.

Palabras clave

Estación de tratamiento de agua potable (ETAP), trihalometanos (THM), dióxido de cloro (ClO_2), cloro (Cl_2), agua de consumo humano, depósitos, red de distribución, materia orgánica, precursores.

Improvement in the quality provided in the municipalities of the province of Córdoba (Spain) using chlorine dioxide

This article shows the improvement in the quality of water supplied to the municipalities of the province of Córdoba (Spain) as a result of the change in the disinfection system, from chlorine to chlorine dioxide, in the four drinking water treatment plants (DWTP) managed by Emproacsa. This change was made to ensure compliance with the Spanish normative RD 140/2003, which demanded that since 2009 the parametric value for trihalomethanes were reduced from 150 to 100 $\mu\text{g/l}$. With the improvement made, the levels of trihalomethanes were reduced to values lower than 1 $\mu\text{g/l}$ and 100 $\mu\text{g/l}$ in the DWTP and in the entire network of the province respectively.

Keywords

Drinking water treatment plants (DWTP), trihalomethanes (THM), chlorine dioxide, chlorine, drinking water, tanks, distribution network, organic matter, precursors.



1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, uno de los problemas que han surgido a la hora de desinfectar el agua para consumo humano en las ETAP es sobrepasar los límites de formación de subproductos exigidos en una legislación cada vez más restrictiva. Esto hace que el elenco de desinfectantes alternativos al cloro haya cobrado protagonismo con objeto de cumplir la normativa.

El cloro, en forma gaseosa o como hipoclorito, ha sido uno de los desinfectantes más utilizados debido a su poder bactericida, su efecto residual y su fácil manejo, entre otros factores. Sin embargo, una de las restricciones de su uso ha sido la aplicación del RD 140/2003, que en enero de 2009 estableció una reducción de 150 a 100 µg/l en la concentración admitida de los trihalometanos. Esta disminución dio lugar a empleo de otros métodos de desinfección, sobre todo en abastecimientos con redes de largos trayectos, en los que el incremento paulatino de la concentración de THM a lo largo de la red podía llevar a la superación del valor paramétrico.

Como alternativa, se pueden usar otros desinfectantes, cada uno con unas características específicas en cuanto al potencial de desinfección, interacción con las sustancias presentes en el agua, su persistencia y la formación de subproductos de desinfección, etc. Entre los más importantes se encuentran las cloraminas, el ozono y el dióxido de cloro.

Aguas de Córdoba (Emproacsa) gestiona cuatro ETAP con aguas de distinta procedencia, concretamente de los embalses de Sierra Boyera, Puente Nuevo, Martín Gonzalo e Iznájar, de muy diferentes características físicas, químicas y biológicas, en las que el sistema de desinfección utilizado hasta el año 2008 fue cloro

gas. Debido a la reducción del valor paramétrico de los THM, y tras un estudio de las distintas posibilidades, se optó por cambiar el sistema de desinfección a dióxido de cloro en las cuatro estaciones de tratamiento.

El objetivo del presente trabajo es mostrar los resultados obtenidos y las implicaciones que todo esto conlleva a nivel de tratamiento y control. Como conclusión cabe destacar la reducción considerable de THM formados tanto a la salida de planta como a lo largo de la red de distribución.

2. TRIHALOMETANOS Y DESINFECTANTES ALTERNATIVOS: DIÓXIDO DE CLORO

2.1. Trihalometanos: formación y toxicología

La formación de THM se produce por la reacción de la materia orgánica

presente de forma natural en el agua con el cloro e hipoclorito utilizados como desinfectantes. Concretamente, se originan a partir de la sustitución de tres átomos de hidrógeno del metano por átomos de uno o varios halógenos (cloro o bromo y, eventualmente, yodo):



Los más comunes son el cloroformo, el bromodichlorometano, el dibromodichlorometano y el bromoformo. Dentro de los factores que influyen en su formación destacan: la naturaleza de la materia orgánica, la temperatura, el pH, el tipo y la dosis de desinfectante empleado, el tiempo de contacto y la concentración del ión bromuro.

En la **Tabla 1** se muestran los valores fijados por la Organización Mundial de la Salud (OMS), el RD 140/2003 y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos

Tabla 1. Valores fijados para los THM por la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) y el RD 140/2003. Clasificaciones según su potencial cancerígeno por el Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (IARC) y la EPA.

Compuesto	OMS (µg/l)	EPA (µg/l)	RD 140/2003 (µg/l)	Categoría IARC	Categoría EPA
Cloroformo	300	80	100 a partir del 01/01/2009	Grupo 2B	L/N
Bromodichlorometano	60			Grupo 2B	L
Dibromodichlorometano	100			Grupo 3	S
Bromoformo	100			Grupo 3	L

Tabla 2. Eficacia biocida y la estabilidad según la siguiente gradación: de 1 (el mejor) a 4 (el peor).

Desinfectante	Eficacia biocida	Estabilidad	Efecto del pH en la eficacia (rango pH 6-9)
Ozono	1	4	Poca influencia
Dióxido de cloro	2	2	Un aumento de pH es beneficioso
Cloro libre	3	3	Un aumento de pH es perjudicial
Cloraminas	4	1	Poca influencia

(EPA), así como las clasificaciones según su potencial cancerígeno. Como puede apreciarse, los valores paramétricos establecidos se encuentran entre 100 y 80 µg/l para la suma total de los cuatro compuestos considerados en la EPA y el RD 140/2003. Solo en el caso de la OMS se fijan valores concretos para cada uno de ellos, especificándose además que el sumatorio de los cocientes de la concentración medida de cada trihalometano respecto de su valor paramétrico debe ser menor o igual a uno.

En lo referente a su toxicología, el Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (IARC) ha clasificado al cloroformo y al bromodichlorometano como posiblemente cancerígenos para el ser humano (Grupo 2B), y al bromoformo y al dibromodichlorometano en el Grupo 3 (no clasificable con respecto a su capacidad cancerígena para los seres humanos). Sin embargo, la EPA considera que hay evidencia indicativa del potencial carcinogénico (S) para el bromodichlorometano, mientras que los tres restantes los califica como probablemente cancerígenos (L y L/N).

2.2. Desinfectantes alternativos

El desinfectante ideal debería cumplir al menos los siguientes requisitos:

- Eliminar patógenos en un amplio rango de condiciones físicas y químicas.
- Mantener un residual con poder desinfectante.
- Ser estable en el tiempo.
- Determinación analítica sencilla.
- No generar subproductos inaceptables.
- Uso y dosificación no excesivamente complejas.

A su vez, la efectividad de la desinfección dependerá de la naturaleza,

la concentración y el tiempo de contacto del agente desinfectante, y de las características físicas, químicas y biológicas del agua a tratar, principalmente de los microorganismos presentes, la temperatura, la turbidez, el pH y de la presencia de otras sustancias que se encuentran de forma natural.

Desde el punto de vista práctico, no existe desinfectante que cumpla totalmente las anteriores premisas. Por tanto, debe llegarse a la mejor solución posible teniendo en cuenta la calidad del agua, el tipo de microorganismos, las características intrínsecas del sistema de abastecimiento, el tamaño de la población abastecida y, por supuesto, la reglamentación en vigor.

Como se ha comentado con anterioridad, entre los desinfectantes alternativos al cloro más empleados se encuentran las cloraminas, el dióxido de cloro y el ozono. En la **Tabla 2**, presente en multitud de referencias bibliográficas, se valora la eficacia biocida y la estabilidad de los cuatro desinfectantes según la siguiente gradación: de 1 (el mejor) a 4 (el peor). Tal y como puede apreciarse, en rasgos generales el dióxido de cloro tiene un buen equilibrio entre ambos parámetros.

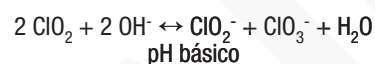
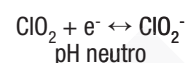
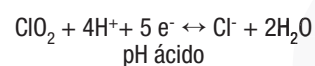
2.3. Dióxido de cloro. Sistemas de generación

El dióxido de cloro fue descubierto en 1811 por Sir Humphrey Davy, quien produjo este gas mediante la reacción del ácido sulfúrico y clorato de potasio. Es un gas amarillo verdoso, explosivo a concentraciones superiores al 10% en volumen en el aire, por lo que nunca se almacena en estado gaseoso. También puede hacerlo al entrar en contacto con la mayoría de disolventes orgánicos inflamables o con materiales oxidables y a altas temperaturas por exposi-

ción a la luz. Además, es sensible a la presión y se puede descomponer violentamente si se comprime para almacenarlo o transportarlo. Por todo lo anterior, se debe generar en el sitio en el que se va a utilizar. Asimismo, es estable y soluble en disoluciones acuosas hasta 20 g/l.

El cloro, además de actuar como oxidante, presenta reacciones de adición aromática electrofílica y de sustitución con la materia orgánica que de forma natural se encuentra en el agua originando trihalometanos. En cambio, el dióxido de cloro presenta principalmente reacciones de oxidación, por lo que no genera trihalometanos. Asimismo, elimina, debido a su carácter oxidante, los precursores disponibles para su formación.

El dióxido de cloro se descompone rápidamente en iones clorito (ClO_2^-), clorato (ClO_3^-) y cloruro (Cl^-) acorde con las siguientes reacciones:



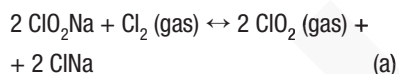
En aguas tratadas, el valor de pH se encuentra cercano a la neutralidad, constituyendo el clorito del 60 al 70% del total de subproductos formados.

Mientras que los cloruros quedan recogidos como parámetro indicador en el RD 140/2003, con un valor paramétrico de 250 mg/l, los cloritos y cloratos se encuentran regulados en la Orden del Ministerio de Sanidad, Servicios Sociales e Igualdad SSI/304/2013, del 19 de febrero en su anexo 1, fijándose un valor paramétrico menor de 700 µg/l en el punto de entrega al consumidor.

Para la generación del dióxido de cloro existen diversos sistemas, basa-



dos en la reacción del clorito sódico con cloro gas (vía cloro gas) (a) o con ácido clorhídrico (vía ácido clorhídrico) (b). A continuación se muestran las reacciones involucradas en el proceso:



En las ETAP de Iznájar, Martín Gonzalo y Sierra Boyera, los sistemas generadores de dióxido de cloro se basan en la primera reacción (a); mientras que en el caso de la ETAP de Puente Nuevo, se optó por la segunda vía (b).

Los componentes principales del generador de dióxido de cloro son: los sistemas de medida, de regulación y control de los reactivos, la torre de reacción y los dispositivos de seguridad.

En la **Figura 1** se muestra uno de los generadores instalados vía cloro gas. En este caso, las dosificaciones de cloro gas se ajustan en el rotámetro existente y las de hipoclorito sódico en la bomba dosificadora, acorde con la estequiometría de la reacción y de la cantidad de dióxido de cloro a generar. Además, también es necesario establecer el caudal de agua de dilución. En la **Tabla 3** se muestran, a modo de ejemplo, las dosificaciones para cada uno de los reactivos en función del caudal másico de dióxido de cloro deseado.

Para asegurar el correcto funcionamiento del generador, este posee un electrodo de pH, un interruptor de vacío, y un detector flujo de agua de dilución. Así, la ausencia, disminución o cualquier incidencia en la dosificación de alguno de los reactivos va a suponer un cambio inmediato en el pH, activando una alarma que detendrá el funcionamiento del equipo. De igual forma, el interrup-

tor de vacío asegura el control de las fugas en el sistema y el detector de flujo de agua garantiza obtener el dióxido en solución diluida.

En el sistema de generación vía ácido clorhídrico, el funcionamiento y control del proceso se efectúa de forma análoga.

3. CASO REAL EN LA PROVINCIA DE CÓRDOBA

Emproacsa abastece a la provincia en las fases de alta y baja, definidas como la captación, potabilización (ETAP) y transporte hasta los depó-

sitos generales y municipales (fase en alta) y el almacenamiento y distribución domiciliaria (fase en baja), tal y como se muestra en la **Figura 2**. Concretamente, suministra en la primera de ellas a un total de 68 municipios en cuatro zonas, estando el volumen total en torno a unos 30 hm³/año. En la segunda fase, distribuye 15 hm³/año de agua potable a 51 municipios. La **Tabla 4** muestra los datos de los embalses y principales infraestructuras. Como puede apreciarse, el sistema es bastante complejo, lo que ha de tenerse en

Figura 1. Generador de dióxido de cloro vía cloro gas.



Nota: 1 = rotámetro de cloro gas; 2 = bomba dosificadora de clorito sódico; 3 = rotámetro de agua; 4 = visor de dióxido de cloro.

cuenta en para la elección del sistema de desinfección, así como en el control de subproductos formados.

En líneas en generales, tras la captación del agua bruta, el tratamiento aplicado en las ETAP objeto de estudio para su potabilización consiste en las siguientes etapas: aeración, desinfección, oxidación, adsorción, coagulación-floculación, decantación y filtración.

El agua bruta captada en cada uno de los embalses posee las características físicas, químicas y biológicas recogidas en la **Tabla 5**. Los rangos corresponden a las fluctua-

ciones comprendidas en el periodo 2006-2012, en los que ha habido años secos y húmedos.

En el año 2007 se comenzaron a efectuar estudios con distintos métodos y reactivos de desinfección pues los valores de THM en las aguas, que se venían tradicionalmente desinfectando con cloro gas, superaban ocasionalmente 100 µg/l (tal y como se muestran en las **Figuras 3, 4, 5 y 6**). Esta cifra sería el valor máximo admisible a partir del 1 de enero de 2009. A raíz de los resultados obtenidos, se optó por eliminar el cloro gas en las cuatro ETAP sustituyéndolo por

dióxido de cloro. En los depósitos de los municipios se mantuvo el hipoclorito sódico para asegurar niveles adecuados de desinfección en la red municipal (**Figura 2**).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se muestran los resultados obtenidos al realizar el cambio del sistema de desinfección en las ETAP de Sierra Boyera, Martín Gonzalo, Puente Nuevo e Iznájar. Debido a la gran extensión y número de los municipios gestionados, se ha optado por mostrar aquellos más representativos de cada zona.

Tabla 3. Eficacia biocida y la estabilidad según la siguiente gradación: de 1, el mejor, a 4, el peor.

ClO ₂ generado g/h	ClO ₂ Na al 25 % % bomba	ClO ₂ Na al 25 % caudal l/h	Cl ₂ g/h	H ₂ O dilución l/h	Concentración g/l
7.200	100	33,9	5.200	1.000	7,2
6.900	96	32,5	5.000	950	7,3
6.600	92	31,1	4.800	925	7,1
6.300	88	29,7	4.600	875	7,2
6.000	83	28,3	4.400	825	7,3
5.700	79	26,8	4.100	800	7,1
5.400	75	25,4	3.900	750	7,2
5.100	71	24,0	3.700	700	7,3
4.800	67	22,6	3.500	675	7,1
4.500	63	21,2	3.300	625	7,2
4.200	58	19,8	3.100	600	7,0
3.900	54	18,4	2.800	550	7,1
3.600	50	17,0	2.600	500	7,2
3.300	46	15,5	2.400	450	7,3
3.000	42	14,1	2.200	425	7,1
2.700	38	12,7	2.000	375	7,2
2.400	33	11,3	1.800	325	7,4
2.100	29	9,9	1.600	300	7,0
1.800	25	8,5	1.300	250	7,2
1.500	21	7,1	1.100	200	7,5
1.200	17	5,7	900	175	6,9
900	13	4,2	700	150	6,0



Figura 2. Representación esquemática de las fases en alta y baja.

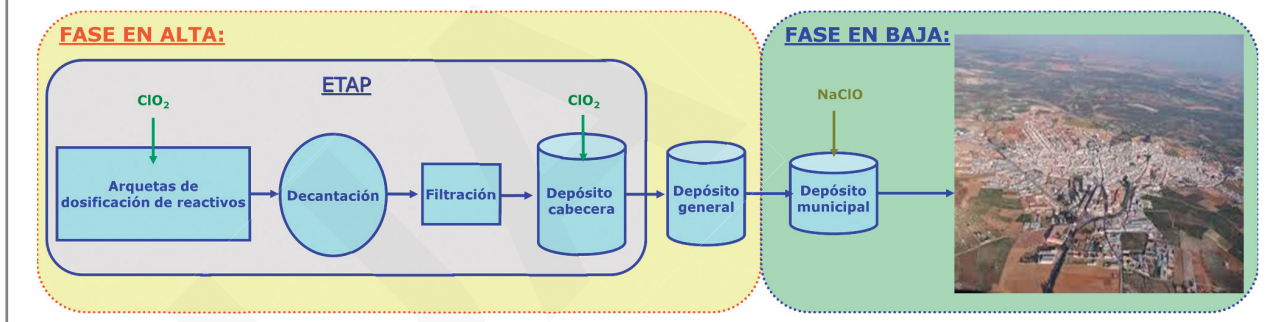


Figura 3. Evolución de los trihalometanos ($\mu\text{g/l}$) (azul) y la materia orgánica, expresada como oxidabilidad (mg/l) del agua bruta (naranja) y tratada (amarillo), en las ETAP de Sierra Boyera, Martín Gonzalo, Iznájar y Puente Nuevo durante el periodo 2006-2012. En la parte inferior se muestra el periodo de dosificación de cloro, de dióxido de cloro y la transición entre ambos.

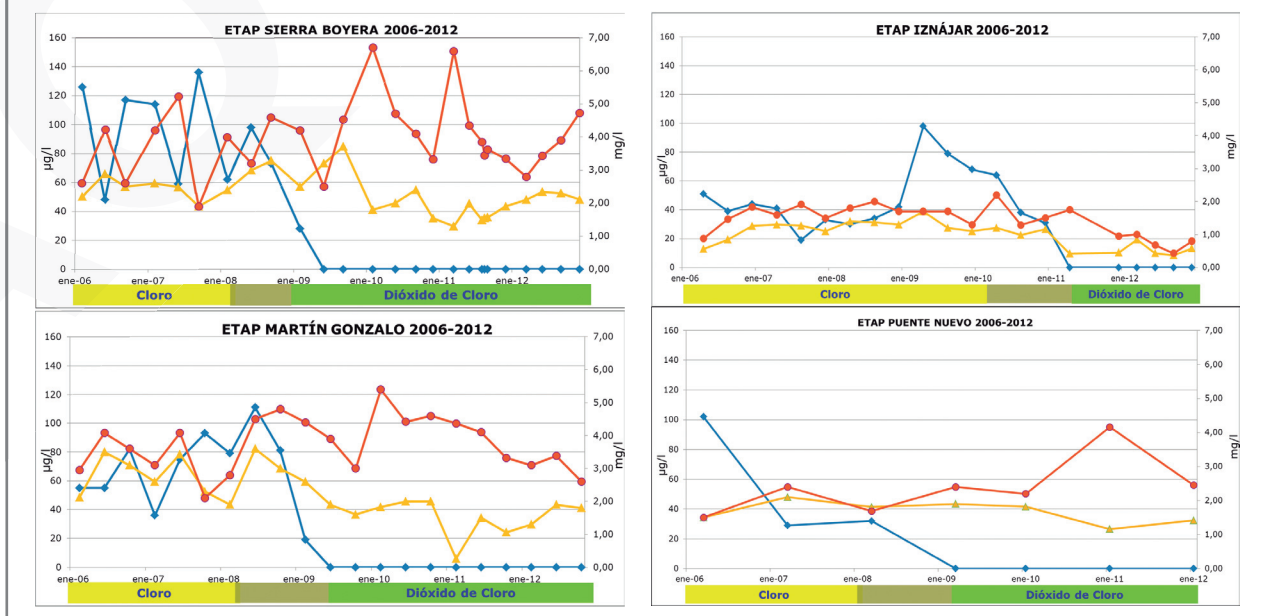


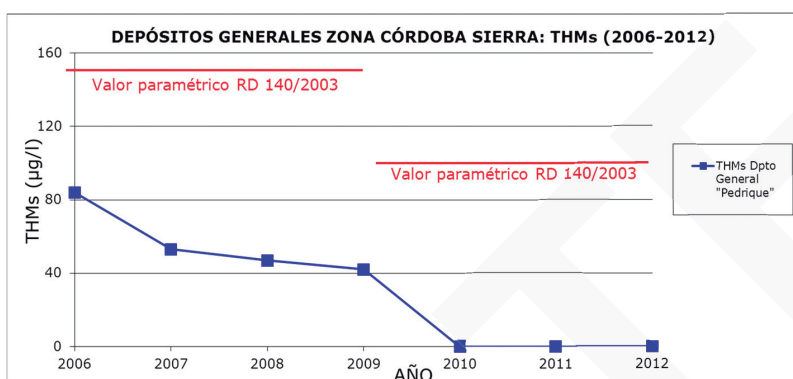
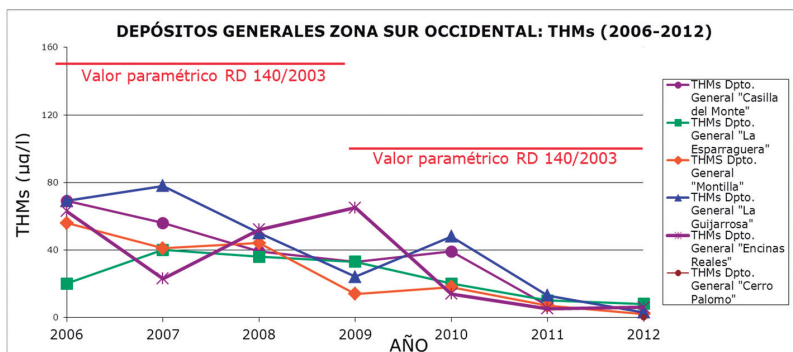
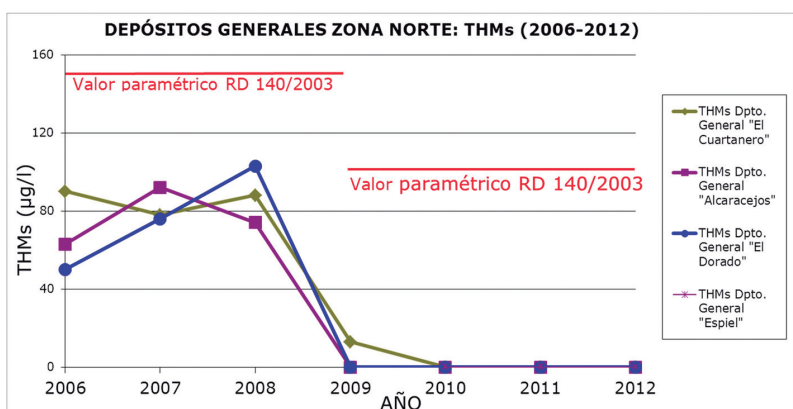
Tabla 4. Datos de los embalses y principales infraestructuras gestionadas por Emproacsa en el año 2012.

Zona	Capacidad máxima embalse (hm^3)	ETAP	Caudal nominal (l/s)	Depósitos generales		Kilómetros de red de alta	Depósitos municipales (n°)
				Nº	Volumen total (m^3)		
Sur (embalse de Iznájar)	980	Iznájar	900	11	155.000	600	13
Norte (embalse de Sierra Boyera)	41	Sierra Boyera	600	10	58.500	412	41
Sierra (embalse de Puente Nuevo)	287	Puente Nuevo	50	2	2.500	30	3
Oriental (embalse de Martín Gonzalo)	18	Martín Gonzalo	300	3	19.000	150	17

Tabla 5. Datos de los embalses y principales infraestructuras gestionadas por Emproacsa en el año 2012.

Embalse	Color (mg/l de Pt-Co)		Turbidez (UNF)		pH (unidades de pH)		Conductividad (µS/cm)		Oxidabilidad (mg O ₂ /l)	
	Rango	Media	Rango	Media	Rango	Media	Rango	Media	Rango	Media
Iznájar	2-18	7	0,41-4,51	1,60	7,64-8,27	7,95	724-1.373	1.040	0,43-2,20	1,43
Sierra Boyera	5-233	25	0,25-95	9,92	7,19-9,16	7,99	286-726	449	1,90-11,00	4,12
Puente Nuevo	2-129	26	0,08-65	11,09	7,67-8,32	8,01	239-396	345	1,50-4,16	2,40
Martín Gonzalo	7-29	14	0,35-7,90	1,75	6,88-7,90	7,27	74-168	121	2,10-5,40	3,74

Figura 4. Evolución de los THM en los depósitos generales más representativos de cada zona durante el periodo 2006-2012.



Los métodos analíticos empleados para la determinación de cloro residual libre, dióxido de cloro y THM han sido los establecidos en el Standard Methods, acorde con la legislación vigente. El número total de muestras analizadas a las que se han determinado los THM durante el periodo de 2006-2012 han sido 1883.

Como puede verse en la **Figura 3**, el cambio de cloro a dióxido de cloro se produjo durante el año 2008 en las ETAP de Martín Gonzalo, Sierra Boyera y Puente Nuevo. En la ETAP de Iznájar este cambio se efectuó en el año 2010. El empleo de cloro gas en las ETAP generaba THM en el agua tratada que oscilaban entre 30 y 140 µg/l. La sustitución de este reactivo por dióxido de cloro produjo la práctica desaparición de los trihalometanos (valores obtenidos < 1 µg/l). Esto se debe, tal y como se ha comentado, a que el dióxido de cloro no da reacciones de sustitución con los precursores de THM. Ello supuso lograr el objetivo en el agua tratada a la salida de las ETAP.

Asimismo, también se pone de manifiesto que el empleo de dióxido de cloro supone una mayor disminución de la materia orgánica (expresada como oxidabilidad) a la salida de las cuatro ETAP. Además, en las aguas captadas de los cuatro embalses se observa que el porcentaje de reducción es mayor cuanto más elevada es la concentración de materia orgánica presente en el agua.



En los depósitos generales se observa un descenso del valor de THM (**Figura 4**), como cabía esperar a raíz de los resultados obtenidos al cambiar el sistema de desinfección en las ETAP a dióxido de cloro. Si se tienen en cuenta únicamente los valores obtenidos para THM antes del 2009, se podría llegar a la conclusión de que no sería necesario el cambio de sistema de desinfección, ya que en la mayoría de los casos se obtienen valores inferiores a 100 µg/l. Sin embargo, se deben contemplar otras variables que afectan a la formación de estos compuestos, como es la posterior cloración en toda la fase en baja y que, como veremos en la siguiente figura, hacen que los THM se incrementen.

Posteriormente, las aguas son sometidas a una nueva desinfección en los depósitos de los municipios mediante dosificación de hipoclorito sódico (tal y como se muestra en la **Figura 2**). En este caso, la importante reducción de precursores en el tratamiento con dióxido de cloro ha dado lugar a la disminución de la materia orgánica disponible para reaccionar con el hipoclorito sódico, controlando así la producción de THM (**Figura 5**). Asimismo, en la red de distribución se observa el mismo efecto, tal y como queda reflejado en la **Figura 6**.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado la mejora obtenida en la calidad del agua suministrada en la provincia de Córdoba al realizar el cambio del sistema de desinfección en las ETAP de Sierra Boyera, Puente Nuevo, Martín Gonzalo e Iznájar, todas gestionadas por Emproacsa.

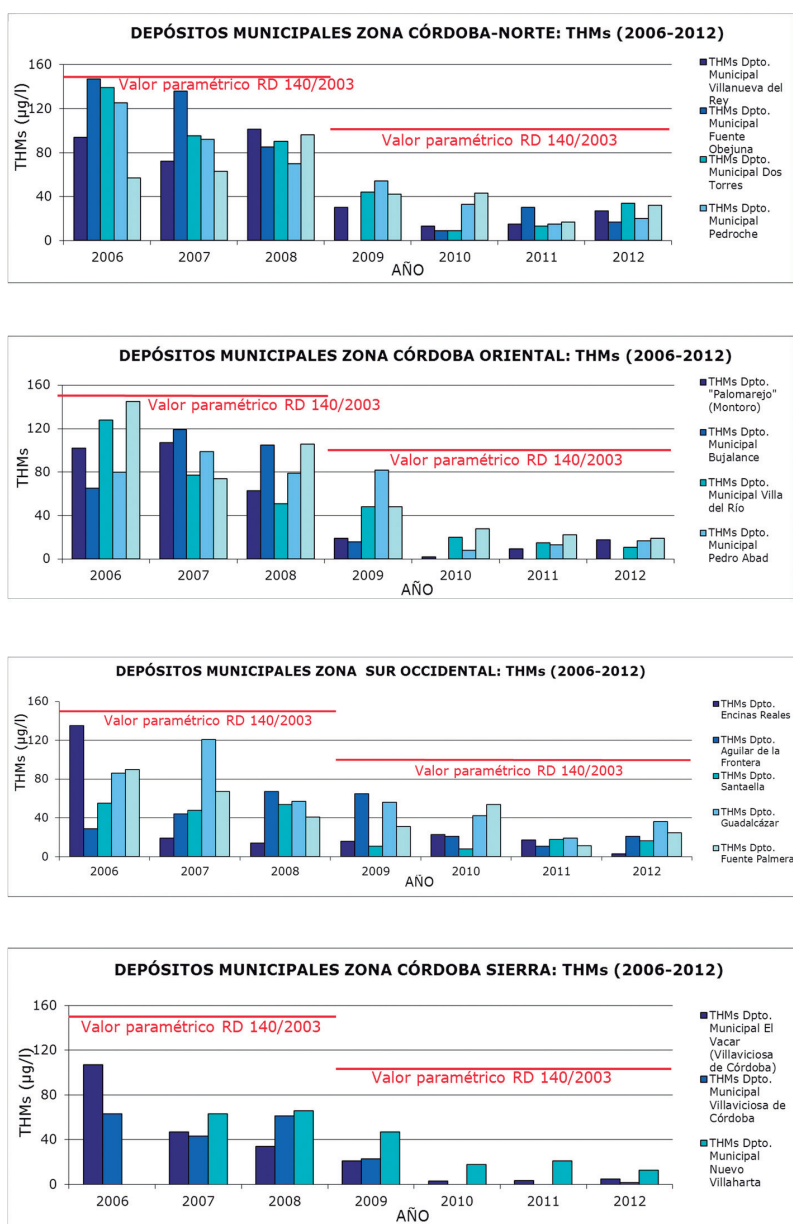
Para un total de 4 ETAP, 68 municipios y 100 depósitos, se han determinado los THM en 1.883 muestras durante el periodo 2006-2012. De-

bido al gran número de depósitos y poblaciones, se han tomado como ejemplo los datos más representativos de cada zona.

Se han obtenido buenos resultados independientemente de la procedencia del agua bruta y de sus características físicas, químicas y

biológicas. Asimismo, en las cuatro potabilizadoras se ha logrado una disminución en la formación de los trihalometanos, desde valores que oscilaban entre 30 y 140 µg/l en 2006 hasta valores inferiores a 1 µg/l a partir del cambio del sistema de desinfección.

Figura 5. Evolución de los THM en los depósitos municipales más representativos de cada zona durante el periodo 2006-2012.



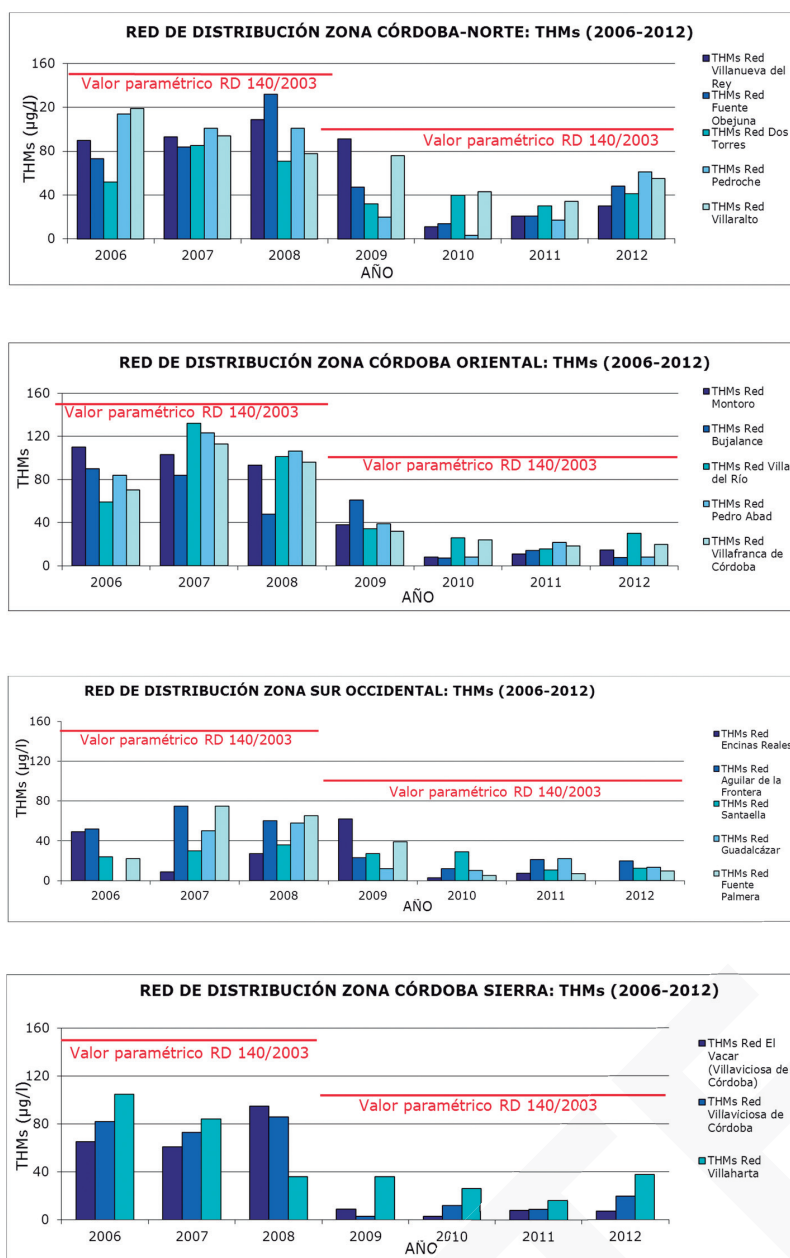
Nota: aquellos casos en los que no se aprecia valor de THM, estos corresponden a valores menores a 1 µg/l.

Otro hecho destacable es la gran capacidad de oxidación de la materia orgánica (oxidabilidad), obteniéndose una mayor reducción a la esperada inicialmente, lo que ha favorecido el control de la formación de THM en los depósitos municipa-

les y en toda de la red de distribución (fase en baja) donde se llevan a cabo cloraciones posteriores para mantener el nivel de desinfección. En este caso, los valores han pasado de estar cercanos a los 150 µg/l a ser inferiores a 100 µg/l.

En definitiva, a raíz de los resultados presentados, ha quedado patente la versatilidad del dióxido de cloro para llevar a cabo la desinfección del agua bruta procedente de cuatro embalses con características muy distintas, obteniéndose buenos resultados en las ETAP, donde se lleva a cabo la desinfección con dióxido de cloro, posteriormente, en los depósitos municipales, donde se añade hipoclorito sódico, y finalmente en toda la red de distribución.

Figura 6. Evolución de los THM en la red de distribución de los municipios más representativos de cada zona durante el periodo 2006-2012.



Nota: aquellos casos en los que no se aprecia valor de THM, estos corresponden a valores menores a 1 µg/l.

6. AGRADECIMIENTOS

A todo el personal de la Empresa Provincial de Aguas de Córdoba, especialmente a Francisco Sánchez, Juan Zorro y Gabriel Benítez, y a todo su equipo profesional, y a Juan Antonio Ranchal por su buen hacer diario. Al Convenio de Colaboración entre la Empresa Provincial de Aguas de Córdoba y el Grupo FQM215 (Departamento de Química Analítica) de la Universidad de Córdoba.

Bibliografía

- [1] Davy, H. (1811). 'On a combination of oxymuriatic gas and oxygene gas'. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, núm 101, págs. 155-162.
- [2] EPA (1999). 'Microbial and disinfection by-product rules - simultaneous compliance guidance manual'. United States Environmental Protection Agency, EPA 815-R-99-015, 1999a.
- [3] EPA (2012). Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories. Office of Water U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC.
- [4] Hoff, J.C.; Geldreich, E.E. (1981). 'Comparison of the biocidal efficiency of alternative disinfectants'. *Journal of American Water Works Association*, vol. 73, núm. 1, págs. 40-44.
- [5] IARC. Monographs database on carcinogenic risks to human. International Agency for Research on Cancer, vol. 1-102.
- [6] OMS (2011). 'Guidelines for drinking water quality'. World Health Organization, 4th. ed.
- [7] Orden SSI/304/2013, de 19 de febrero, sobre sustancias para el tratamiento del agua destinada a la producción de agua de consumo humano. BOE núm. 50, 15.867, 27 de febrero de 2013.
- [8] Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. BOE núm. 45, 7.228, 21 de febrero de 2003.
- [9] Standard Methods (2012). Methods for the examination of water and wastewater, 22 ed. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) and Water Environment Federation (WEF).