



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Evolución de las propiedades de tuberías de PP-R en servicio

Josep M^a Ferrer

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

Evolución de las propiedades de tuberías de PP-R en servicio

Autor

Josep M^a Ferrer



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Departamento de Ciencia de Materiales y
Química Física

UNIVERSITAT DE BARCELONA

Una tesis presentada a la Universidad de Barcelona de acuerdo con los requisitos del
programa de Doctorado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas

Directoras

Dra. Ana Inés Fernández

Dra. Camila Barreneche

2023

Evolución de las propiedades de tuberías de PP-R en servicio

Josep M^a Ferrer



UNIVERSITAT DE
BARCELONA



Dra. Ana Inés Fernández

Dra. Camila Barreneche

Laura Sánchez

a mi madre

Motivación personal

En mi familia siempre ha habido la voluntad de que fuese yo la persona con estudios; la universidad era todo un sueño. Éramos pocos (por ley de vida ahora menos), los que formábamos el hogar, así que la atención y los ánimos se centraban en motivar a un chico con un afán, ya por entonces sin límites, de saber, experimentar, cuestionar... Los profesores a menudo destacaban -para bien y para mal- mi personalidad indagadora. No sabía contenerme ante respuestas que no satisficiesen todas mis inquietudes.

En la universidad me centré en lo que debía estudiar, sin por ello limitar el ver crecer a un científico lleno de preguntas que querían respuestas. El apoyo de mis amigos y de mi familia me ayudó a terminar de modelar un carácter curioso y contento de ser así. Paso a paso, y entre los últimos exámenes del grado de química, entré en una empresa de naturaleza comercial cuyo departamento técnico estaba liderado por una directora con una determinación aún más intensa que la mía en avanzar hacia lo desconocido. Sin apartar la vista del día a día en la oficina, vimos cómo enfocar mi trayectoria profesional. Así, creamos la sinergia académica más increíble que he vivido hasta hoy y que me permitiría saciar mi pasión investigadora ofreciendo, a la vez, una solución para la sociedad.

Agradecimientos

En este proyecto he podido ver, tanto a medida que he ido redactando estas líneas como cada día desde que lo empecé, cómo no podemos avanzar sin ayudarnos unos a otros. Nunca había interiorizado con tanta profundidad la necesidad de poder recibir más de lo que das. Sin vosotros no habría llegado hasta aquí...

A Dra. Ana Inés Fernández. Porque has sido un pilar fundamental para mi avance. No existen palabras, ni encontraría las adecuadas, para agradecerte tu confianza, tus ánimos y tu dedicación.

A Dra. Camila Barreneche. Muchas gracias por tus consejos, tu dedicación y todos los ánimos que me has dado, además de tu excelente tutorización.

Al Grupo DIOPMA. Nos hemos visto poco, pero he podido disfrutar de vuestra calidez cada vez que he ido a la facultad. Me habéis ayudado mucho con las determinaciones para tener los resultados a tiempo.

A Jaume Domínguez, por tu empeño y dedicación.

A Laura Sánchez, por ser como eres, por enseñarme tanto, por tu incesante fe en mí y también por tu infinita paciencia. Eres todo un ejemplo de liderazgo.

A Omar Pérez, Àlex Noguer y Carla Gámez, para aquellos que digan que en el trabajo no se va a hacer amigos; de hecho, sois de los mejores que tengo el placer de haber encontrado.

A todos y cada uno de mis compañeros de trabajo que han sabido apreciar las peculiaridades del químico de la empresa, pero en especial a José María Santolino, Héctor Pérez, Àlex Cáceres, Àlex Martín, Alexis Plata, Dima Nicuriuc y Pablo Blanco, así como a Valentina Vargas, José Fernández y Daniel Marcuello. Con vosotros, el trabajo no es tan trabajo.

A Miguel Ángel Garrido, Marga Balcells y Pere Miró. Al igual que mis compañeros, habéis depositado vuestra confianza en mí para encauzar el primer doctorado industrial de Italsan.

A mis antiguos compañeros de empresa Albert Gas, Elisenda Serrano y David Roca. Albert, fuiste esencial durante el diseño de la planta piloto; esos 15 minutos que terminaban siendo horas no tienen precio para el desarrollo del proyecto. Elisenda, David, una gran parte de lo que aprendí en la empresa fue con vosotros.

A mis amigos de la universidad. Solo con vosotros aguanto hasta las 06:00 h sin querer ir a dormir. En especial a Jordi Matas, Anna Perelló, Júlia Micaló, Saúl Carneros, Sergio Patrón y Didac Micola. Sois unos grandes amigos.

A mis amigos de siempre Carlos Blázquez, Íñigo Irusta, Sharay González, Marc Grau.

A mis mejores amigos Tono Lladó, Guillem Montané y Gerard Otálora.

A mis padres M^a Antonia Bruach y Josep Ferrer.

A mi amor, Montse-Muni.

A tu, avi.

Resumen

Esta tesis está enfocada en la búsqueda de hitos y nuevos conceptos que permitan la mejora de un producto que actualmente está dominando el mercado en su nicho de negocio español: las tuberías de PP-RCT. La empresa Italsan, actual líder del sector lleva más de 30 años ofreciendo las mejores soluciones a sus clientes.

Mediante el diseño y construcción de una planta piloto disruptiva desde el punto de vista de la versatilidad y del cumplimiento de los objetivos establecidos, se ha conseguido establecer un entorno prácticamente idéntico al de los circuitos de fontanería en los edificios. Se reproducen las mismas condiciones de presión, temperatura y fluido para evidenciar aspectos críticos en la vida útil de las tuberías de PP-R.

El objetivo es realizar un seguimiento de las primeras etapas de su envejecimiento prematuro, presentando evidencias, por ejemplo, sobre la necesidad de una actualización en la normativa o una mejora en la formulación de su materia prima. También se realiza un estudio factorial sobre las características de las tuberías de PP-R en el mercado, obteniendo resultados que evidencian claros aspectos mejorables en la predicción de la vida útil después de haber superado con éxito los ensayos certificados de envejecimiento acelerado.

Si bien la tesis se centra en un solo polímero, los datos obtenidos son extrapolables a todas aquellas formulaciones basadas en los mismos principios. Además, los resultados se trasladan al nuevo enfoque legislativo: entre 2022 y 2023 se actualiza la legislación relativa a la calidad del agua y a la desinfección para protegernos de la legionelosis, aumentando los requisitos fisicoquímicos de los materiales con los que se realizan los circuitos de fontanería.

Abstract

This thesis is focused on the search for benchmarks and new concepts to improve a product that is dominating the Spanish market: PP-RCT pipes. As the current leader in the sector, Italsan has been offering the best solutions to its customers for more than 30 years.

Designing and building a disruptive pilot plant from the point of view of versatility and compliance with the established objectives, it has been possible to establish an environment practically identical to real cases. The same pressure, temperature and fluid conditions are reproduced to highlight critical aspects in the lifetime of PP-R pipes.

The objective is to monitor the early stages of their premature aging, presenting evidence, for example, on the need for an update in the regulations or an improvement in the formulation of their raw material. A factorial study is also carried out on the features of different PP-R pipes in the market obtaining results that show clear aspects to improve when predicting its lifetime after testing according to current standards.

Despite focusing on a single polymer, the data obtained can be extrapolated to all those formulations based on the same principles. In addition, the results are transferred to the new legislative approach: between 2022 and 2023 the legislation on water quality and disinfection was updated, increasing the physicochemical requirements of the materials with which pipelines are made.

Contenido

Glosario	1
Lista de Figuras	2
Lista de Tablas.....	6
Lista de esquemas	7
Lista de ecuaciones.....	8
Capítulo 1	9
1.1 Alcance del proyecto	11
1.2 Motivación del proyecto de doctorado.....	13
Una excepción entre los casos de envejecimiento prematuro detectados.....	13
1.3 Objetivos.....	18
1.4 Estructura de la tesis.....	19
Capítulo 2	21
2.1 Tuberías para el trasiego de fluidos a presión	23
Tuberías poliméricas y de PP-R.....	24
Tuberías metálicas	27
2.2 Circuitos de consumo humano, desinfección y ahorro energético.....	28
Factores críticos en el tratamiento de circuitos de agua de consumo	29
Calidad del agua.....	29
Estado de los materiales-Rugosidad superficial-Impacto en materiales.....	30
Temperatura.....	30
Velocidad de circulación-equilibrado	31
Modalidad de consumo-Tipología de edificio	31
Integración de variables para una instalación segura.....	31
2.3 Incidencias en los circuitos hidráulicos de los edificios	33
Circuitos primarios	34
Agua Fría Sanitaria (AFS)	34
Agua caliente sanitaria (ACS).....	35

Climatización.....	36
Comparación general de materiales empleados en ACS	36
Capítulo 3	39
3.1 La legionela y el tratamiento del agua para consumo humano.....	41
Los tres primeros casos confirmados de legionelosis.....	41
Benidorm, 1973.....	41
Filadelfia, 1976	41
Benidorm, 1980.....	42
Detalles y características de la legionelosis.....	42
Legionella	43
Tratamientos de prevención de Legionella del agua potable.....	43
Tratamientos químicos	44
Tratamientos físicos y electroquímicos.....	48
3.2 La biocapa o biofilm	50
Estructura-arquitectura de un biofilm	51
Etapas de un biofilm.....	52
1. Interacción con superficie- Acondicionamiento.....	52
2. Adherencia.....	53
3. Crecimiento y maduración	53
4. Rotura de estructura, liberación de colonias de microorganismos.....	54
Corrosión inducida por biofilms (MIC)	55
Capítulo 4	57
4.1 Tuberías de PP-RCT: evolución.....	59
NIRON PREMIUM, lo último en tuberías de PP-RCT	60
4.2 Fallos en tuberías de PP-R.....	61
a) Fallo generalizado de tubería y accesorio	62

b)	Grietas en pared de tubería	63
c)	Grietas en pared de accesorios.....	64
4.3	Envejecimiento de polímeros	66
a)	Degradación térmica.....	67
b)	Degradación oxidativa	68
c)	Degradación termo-oxidativa	69
d)	Foto-degradación	69
	La degradación: un ciclo de reacciones químicas irreversibles	70
4.4	Aditivos en polímeros	72
	Aditivos antioxidantes.....	73
	Antioxidantes primarios	73
	Antioxidantes secundarios	74
4.5	Marco normativo. Requisitos en instalaciones	76
	Código Técnico de la Edificación (CTE)	76
	Instalación de fontanería. Generalidades.....	77
	Esquema general de la instalación.....	77
	Dimensionado de las redes de distribución según CTE, HS4	78
	RD 03/2023	79
	RD 487/2022.....	79
Capítulo 5	81
5.1	Planta piloto Fundamentos y requisitos	83
	Antecedentes e introducción.....	83
	Condiciones de trabajo y variables establecidas para los circuitos	84
5.2	Instalación de fontanería de circuitos	86
	Acumulación de agua a temperatura ambiente.....	88
	Producción e intercambio de calor	88

Distribución de tuberías	89
5.3 Muestras. Extracción y reacondicionamiento	89
Muestra de tubería de PP-RCT	91
Repuestos.....	94
Extracción de muestras y reacondicionamiento de circuitos.....	96
5.4 Monitorización	98
Empresas colaboradoras	100
Componentes de planta piloto, logros técnicos y presupuesto.....	101
5.5 Técnicas analíticas empleadas.....	104
Cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC).....	104
Obtención de muestra (extracción sólido-líquido-Soxhlet).....	104
Procedimiento de extracción Soxhlet.....	105
Procedimiento de HPLC.....	106
Tiempo de inducción a la oxidación (OIT)	107
Procedimiento de OIT	107
Termogravimetría (TGA).....	108
Uso de TGA para cualificar el estado relativo del material	109
Equipos y procedimiento.....	111
Capítulo 6	113
6.1 La planta piloto. Circuito 1 y Circuito 2.....	115
Condiciones de trabajo monitorizadas	115
Extracción de muestras.....	118
Monitorización de planta piloto	118
ULBIOS Platform	120
Impacto en materiales y predicción de vida útil	123
6.2 Resultados.....	129

HPLC.....	130
Detección de replicados anómalos	130
Cálculo de concentraciones y descarte de resultados anómalos.....	133
Comparación de resultados de ambos circuitos	135
Tiempo de inducción a la oxidación (OIT)	137
Detección de replicados anómalos	137
Comparación de resultados de ambos circuitos	138
Análisis termogravimétrico (TGA)	142
Determinación de Temperaturas Inicio y máximas, determinación de la pendiente.	142
Comparación de resultados de ambos circuitos	144
Resumen de resultados	145
Concentración de antioxidantes (Extracción Soxhlet, HPLC)	145
Resistencia a la oxidación (OIT).....	145
Resistencia térmica (TGA).....	145
6.3 Discusión de resultados.....	146
1. Variación de propiedades térmicas.....	147
2. Disminución de resistencia a la oxidación.....	150
Disminución del OIT asociada a consumo de antioxidantes.....	151
3. Disminución de aditivos en la matriz polimérica	153
Migración de antioxidantes.....	153
Consideraciones generales de difusión en tuberías poliméricas.....	156
Hipoclorito de sodio como desinfectante en agua.....	156
Uso de ClO ₂ como desinfectante	158
La difusión en las cadenas poliméricas.	159

Capítulo 7	161
7.1 Factores críticos para una tubería: estudio factorial	163
Comparación de marcas presentes en el mercado.....	164
Datos aportados por los fabricantes.....	164
Diseño factorial de variables limitantes.....	167
Contribución de factor críticos.....	169
Consideraciones en cuanto a tendencias actuales detectadas.....	170
7.2 Consideraciones del nuevo RD 487/2022 desde la perspectiva de las tuberías..	171
Planes de control frente a Legionella y actuaciones de la autoridad sanitaria.....	172
Plan de Prevención y Control de Legionella (PPCL)	172
Plan Sanitario frente a Legionella (PSL)	173
Programa de muestreo y análisis del agua	173
Actuaciones y tratamientos	174
Personal.....	174
Requisitos de instalaciones y de calidad del agua	174
Capítulo 8	177
8.1 Conclusiones.....	179
8.2 Recomendaciones y estudios futuros.....	180
8.3 Referencias.....	181

Glosario

Agua Caliente Sanitaria (ACS)

Agua Fría Sanitaria (AFS)

Análisis termogravimétrico (TGA)

Association of Water Technologies
(AWT)

Bacterias oxido-reductoras de hierro
(bacterias IB)

Bacterias sulfato-reductoras (bacterias
SRB) I

Bacterias sulfuro-oxidantes (bacterias
SOB)

Boletín Oficial del Estado (BOE)

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Center Disease Control (CDC)

Código Técnico de la Edificación (CTE)

Cromatografía de líquidos de alto
rendimiento (HPLC)

Dureza Vickers (HV)

Ecuación (Eq.)

Exopolisacáridos (EPS)

Índice de flujo fundido (MFI)

Microbiology influenced corrosion -
Corrosión inducida por microorganismos
(MIC)

Plan de Prevención y Control de
Legionella (PPCL)

Plan Sanitario frente a Legionella (PSL).

Poli(cloruro de vinilo) PVC

Poli(etileno de alta densidad) (HDPE)

Poli(etileno reticulado) (PE-X)

Polipropileno (PP)

Poli[(propileno)-ran-(etileno)] o
polipropileno copolímero random (PP-R)

Radiación Ultravioleta (UV)

Reglamento de Instalaciones Térmicas
en los Edificios (RITE)

Retorno de Agua Caliente Sanitaria
(rACS/RACS)

Standard Dimension Ratio (SDR)

Tiempo de inducción a la oxidación
(OIT)

Viable pero no Cultivable (VBNC)

Lista de Figuras

Figura 1.1 Modelo Revit de instalación de climatización de más de 400 m diseñado para adecuarse a la infraestructura del edificio (Italsan, 2022)	12
Figura 1.2: Muestra envejecida de forma prematura por degradación termo-oxidativa	¡Error! Marcador no definido.
Figura 1.3: Detalle de anomalías en primer caso documentado de no conformidad	¡Error! Marcador no definido.
Figura 1.4: Disgregación de materia prima recubierta de óxidos de hierro y ligeramente blanquecina.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 1.5: Localización de grieta acompañada de fisuras en superficie interior con materia prima disgregada.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 1.6: Cambios de color en superficie interior de tubería	¡Error! Marcador no definido.
Figura 1.7: Cambios de color en superficie interior de tubería y fisuración local.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 2.1: Presencia de tuberías de distintos materiales en función del circuito (Italsan, 2022; TTR Mechanical & Italsan, 2022)	24
Figura 2.2. Parámetros básicos de diseño de tuberías (UNE-EN ISO 15874-2, 2013); esquema extraído de (Monge Redondo, 2019)	25
Figura 2.3: Curvas de regresión para PP-R Tipo 4 – también denominado PP-RCT- según UNE-EN ISO 15874 (Manual Técnico Del Sistema NIRON, 2016)	26
Figura 2.4: Representación de perfil de tubería con presencia de bacterias en suspensión y de biofilm estabilizado (CDC, 2018)	28
Figura 2.5 Precipitados de cal y presencia de óxidos metálicos en tubería de acero galvanizado de una instalación antigua de ACS.....	30
Figura 2.6: Peso relativo de las variables más críticas para el control del riesgo sanitario de una instalación. (TTR Mechanical & Italsan, 2022)	32
Figura 2.7 Instalaciones hidráulicas evaluadas mediante <i>IService</i> y TTR Mechanical.....	33
Figura 2.8: Problemas en circuitos hidráulicos en edificios (TTR Mechanical & Italsan, 2022).....	34

Figura 2.9: Problemas en función del material de los circuitos de fontanería.....	37
Figura 3.1: Equilibrio de especies de cloro libre en función del pH a 25 °C. El agua de consumo humano suele tener un pH entre 7 y 8 en las instalaciones de fontanería (TTR Mechanical & Italsan, 2022)	45
Figura 3.2: Etapas en ciclo de vida de un biofilm.....	52
Figura 3.3: Representación de acción de microorganismos en MIC; las letras hacen referencia a distintos tipos de microorganismos. Basado en (Usher et al., 2014b)	55
Figura 4.1: Curvas de regresión para PP-R (líneas discontinuas) y PP-RCT (líneas continuas) (Manual Técnico Del Sistema NIRON, 2016).....	59
Figura 4.2 y 4.3: Representación de tubería de PP-R degradada por termo-oxidación y sección con focalización de tensiones por peso en tubería	63
Figura 4.4: Fuga en tubería por aumento de presión.....	64
Figura 4.5: Accesorio abierto por la mitad; obsérvese grieta en pared, motivo de fuga	65
Figura 4.6: Formación de radicales debido a fotones, correspondiente a fenómenos de iniciación de degradación, inspirado en los esquemas del estudio (Rjeb et al., 2000) .	67
Figura 4.7: Reacciones generales en degradación con presencia de oxígeno (Ferrer Bruach, 2016)	68
Figura 4.8: Antioxidantes primarios Irganox® 1076 (1), Irganox® 1330 (2) e Irganox® 1010 (3).....	74
Figura 4.9: Antioxidante secundario Irgafos® 168.....	75
Figura 4.10: Abastecimiento y red pública; recorte editado de infografía de AENOR (AENOR, 2019)	77
Figura 5.1: Extracto de curvas de resistencia esperada de tuberías de PP-R (UNE-EN ISO 15874-2, 2013)	83
Figura 5.2: Representación detallada en formato REVIT® de planta piloto.....	87
Figura 5.3: Representación en 3 dimensiones y cotas [mm] de cartucho de muestra .	91
Figura 5.4: Etiqueta de denominación de cartucho de <i>muestra 1</i> en <i>Circuito 1</i>	91
Figura 5.5: Detalle de sección de muestras	93
Figura 5.6: Etiqueta de denominación de cartucho de <i>repuesto 1</i> en <i>Circuito 1</i>	94
Figura 5.7: Detalle de sección de muestras	95
Figura 5.8: Sección de cartuchos.....	97

Figura 5.9: Sondeas de medición empleadas. 1: sonda de Temperatura; 2: sonda de bioactividad; 3: transmisor de presión y 4: sonda diferencial de pH y de ORP (<i>oxidation-reduction potential</i>).....	98
Figura 5.10: Localización de sondas en instalación	99
Figura 5.11: Montajes de extracción Soxhlet refrigerados en serie.....	105
Figura 5.12: Cromatograma de replicado 3 de Muestra 8 de Circuito 1 (M8C1)	106
Figura 5.13: TGA de muestra de tubería de PP-R nueva.....	110
Figuras 5.14: TGA de muestra de tubería de PP-R de cliente	110
Figura 6.1: Cartuchos de muestras (izquierda) y de repuestos (derecha) de ambos circuitos	115
Figura 6.2: Correspondencia de número de muestra con días de exposición en la planta piloto.....	116
Figura 6.3: Acumuladores de agua caliente	116
Figura 6.4: Acumuladores de agua caliente	117
Figura 6.5: Primera muestra extraída cuando la planta aún no disponía aún de etiquetado formal.....	118
Figura 6.6: Vista general de repuestos (izquierda) y muestras (derecha) una vez terminadas las extracciones de muestras	118
Figura 6.7: Dispositivos de presión y temperatura en Circuitos 1 y 2, respectivamente	119
Figura 6.8: Dispositivos de ORP y pH en Circuito 1, respectivamente.....	120
Figura 6.9: Visualización integrada de sensores de temperatura para circuito 1	121
Figura 6.10: Evolución de la presión en Circuito 2	121
Figura 6.11 Medición de ORP durante cloración en Circuito 1	122
Figura 6.12: Equilibrio de concentraciones de cloro libre en función del ORP en distintas curvas de pH (HANNA Instruments, 2022)	122
Figura 6.13: Representación de impacto en tuberías de PP-R en circuito 1 y circuito 2, respectivamente.....	124
Figura 6.14: Gráficos de las funciones de la vida útil frente al deterioro de cada material	125

Figura 6.15: Variable simulada de años de vida útil para las tuberías del Circuito 2 de la planta piloto.....	125
Figura 6.16: Concentración de antioxidantes específicos en función de los días de exposición.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 6.17: Concentraciones de antioxidantes de Circuitos 1 y 2 con las respectivas tendencias detectadas.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 6.18: Valores de OIT, en minutos, y su representación gráfica, para cada circuito de la planta piloto.....	138
Figura 6.19: TGA de muestras seleccionadas.....	142
Figura 6.20: Resultados de variables medidas en TGA de Circuitos 1 y 2.....	143
Figura 6.21: Reacciones de antioxidantes tipo Irganox® con radicales de cadenas.....	151
Figura 6.22: OIT de HDPE con Irganox® 1010 0,1 % (◇) y 0,2 % (□) expuesto al aire a 110 °C durante el tiempo (Richaud, 2013)	151
Figuras 6.23 y 6.24: Tendencia de OIT en simulación en HDPE (Richaud, 2013) y tendencia de resultados de los circuitos 1 y 2 de planta piloto	152
Figura 6.25: Concentraciones de TOC y ratios de migración, respectivamente, en agua de tubos de PVC, PP-R y PE (Zhang & Liu, 2014)	155
Figura 7.1. Tensión circunferencial en gamas de distintos fabricantes; el eje vertical izquierdo corresponde al esfuerzo hidráulico o tensión circunferencial, mientras que el derecho corresponde a la variación de dicho parámetro entre las temperaturas a las que se han calculado.....	165
Figura 7.2: Presiones máximas admisibles declaradas; el eje vertical izquierdo corresponde a la presión mientras que el derecho corresponde a la variación de dicho parámetro entre las temperaturas a las que se han calculado.....	166
Figura 7.3: Cálculo de influencia de distintos factores para una de las gamas de tubería y resultados generales.....	168
Figura 7.4: Factores Temperatura y SDR en gamas de tuberías de distintos fabricantes	169

Lista de Tablas

Tabla 4.1: Resistencia termomecánica de NIRON Monocapa RP SDR 9 (Manual Técnico Del Sistema NIRON, 2016)	61
Tabla 4.2: Propiedades físicas de HDPE y PP	66
Tabla 4.3: Aditivos empleados en la formulación de un polímero (Stevens, 1993)	72
Tabla 5.1: Parámetros de control circuitos diseñados.....	84
Tabla 5.2: Presupuesto de planta piloto	101
Tabla 5.3: Comparativa de ventajas y desventajas de método Soxhlet	104
Tabla 6.1: Condiciones de trabajo de la planta piloto para acondicionar las muestras	116
Tabla 6.2: Conversión de respuestas analógicas de los dispositivos.....	119
Tabla 6.3: Criterios de selección para pruebas estadísticas	130
Tabla 6.4: Análisis estadístico de concentraciones para muestras de Circuito 2	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 6.5: Análisis estadístico de concentraciones para muestras de Circuito 2	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 6.6: Análisis estadístico de concentraciones para muestras de Circuito 1	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 6.7: Análisis estadístico de concentraciones para muestras de Circuito 2	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 6.8: Prueba t para medias de dos muestras emparejadas	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 6.9: Muestras sujetas a OIT.	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 6.10: Muestras de OIT sujetas a test Q.....	137
Tabla 6.11: Valores de OIT	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 6.12: Prueba t para medias de dos muestras emparejadas	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 6.13: Cálculo D de Cohen	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 6.14: Resultados de OIT de muestras obtenidas a una profundidad de 2 mm en la pared interior de las tuberías.....	139
Tabla 6.15: Pruebas F para comparar variancias entre OIT de interior y de superficie	140

Tabla 6.16: Prueba t para dos muestras de varianzas iguales	140
Tabla 6.17: Estudio D de Cohen para OIT	141
Tabla 6.18: Resultados de TGA realizados; m en ΔT_m es la masa de la muestra.....	142
Tabla 6.19: Prueba t para medias de dos muestras emparejadas.....	144
Tabla 6.20: Resultados de pruebas t para resultados de TGA de circuitos 1 y 2.....	148
Tabla 6.21: Derivadas de TGA de muestras 0, 8 y 28 de Circuito 1 (Izquierda) y Circuito 2 (derecha)	149
Tabla 6.22: Datos de muestras de PP (Alin & Hakkarainen, 2010)	155
Tabla 7.1: Gammas comerciales escogidas	164
Tabla 7.2: Variables elegidas para realizar el análisis factorial.....	167

Lista de esquemas

Esquema 4.1: Mecanismo de auto-oxidación para un polímero (Ferrer Bruach, 2016)	70
Esquema 4.2: Acción de antioxidantes ante la auto-oxidación de un polímero.....	75
Esquema 4.3: Esquema de principio de ACS (Real Decreto 1027/2007, 2007).....	78
Esquema 5.1: Esquema simplificado de los Circuitos 1 y 2.....	86
Esquema 5.2: Esquema de implementación de productos de Italsan (Italsan, 2022) de acuerdo con las nuevas especificaciones (Real Decreto 487/2022, 2022)	86
Esquema 6.1: Mecanismo de auto-oxidación de HDPE (Mitroka et al., 2013).....	158

Lista de ecuaciones

Ecuaciones 2.1, 2.2 y 2.3: SDR, Serie y relación entre ambas, respectivamente.....	25
Ecuación 2.4: Ecuación de Lamé (Manual Técnico Del Sistema NIRON, 2016)	26
Ecuación 3.1: Equilibrio del ácido hipocloroso en agua.....	46
Ecuación 4.1: Estabilización de radicales de distintas terminaciones formando productos no reactivos (Capolupo & Chucta, 1988)	73
Ecuación 4.2: Estabilización de peróxidos a productos menos reactivos (Capolupo & Chucta, 1988)	75
Ecuación 6.1 Prueba Q de Dixon	130
Ecuación 6.2: Pruebas G de Grubbs.....	130
Ecuación 6.3	133
Ecuación 6.4: D de Cohen.....	139
Ecuación 6.5	156
Ecuación 6.6	156
Ecuación 6.7	157
Ecuación 6.8	157
Ecuación 6.9	157
Ecuación 6.10.....	157
Ecuación 6.11	157
Ecuación 6.12.....	159
Ecuación 6.13.....	159

Capítulo 1

1.1 Alcance del proyecto

El sujeto de estudio de esta tesis de doctorado son tuberías fabricadas con un polímero específico conocido en el sector como PP-R. ¿Por qué se le ha dedicado a este producto, comercializado por una empresa como Italsan con más de 30 años de experiencia en el sector, un proyecto de investigación orientado a un doctorado industrial?

Las tuberías son uno de los elementos constructivos más básicos de nuestra sociedad. Llevan con nosotros tanto tiempo que las hemos incluido en la infraestructura de los edificios como elementos estáticos, permanentes e inalterables debido a que nuestra interacción directa con ellas es mínima. En edificios del sector terciario, como los hoteles y la mayor parte de hospitales, se requiere que las instalaciones de fontanería y climatización funcionen las 24 horas del día para dar servicio a las particularidades de los usuarios.

Encontramos sistemas de tuberías en todos los sectores económicos de la sociedad: tanto si trasiegan el agua termal de un balneario como la cerveza de una cervecería industrial o incluso nitrógeno y aire en el horno de un equipo de calorimetría diferencial de barrido.

A lo largo del trazado de una red hidráulica se encuentran cambios de dirección, derivaciones y otros componentes hidráulicos, conocidos como accesorios o *fittings*, en inglés. Según el sistema de tuberías, se pueden observar distintas metodologías de unión tanto entre tramos de tubería como con accesorios; en cualquier caso, en todo momento debe garantizarse la estanquidad para impedir la pérdida del producto trasegado.

En la figura 1.1 se muestra el diseño de una instalación de climatización de frío en dos de las gamas del Sistema NIRON con más de 400 m de longitud de tubería; obsérvese la presencia de derivaciones que conectarán los distintos componentes y máquinas de toda la red hidráulica. Por esta razón, además de garantizar un abastecimiento de agua sanitariamente segura, los circuitos hidráulicos deben ser robustos y requerir la mínima inversión de recursos posible una vez finalizada su instalación. Información confidencial cedida por Italsan para esta tesis (Italsan, 2022).

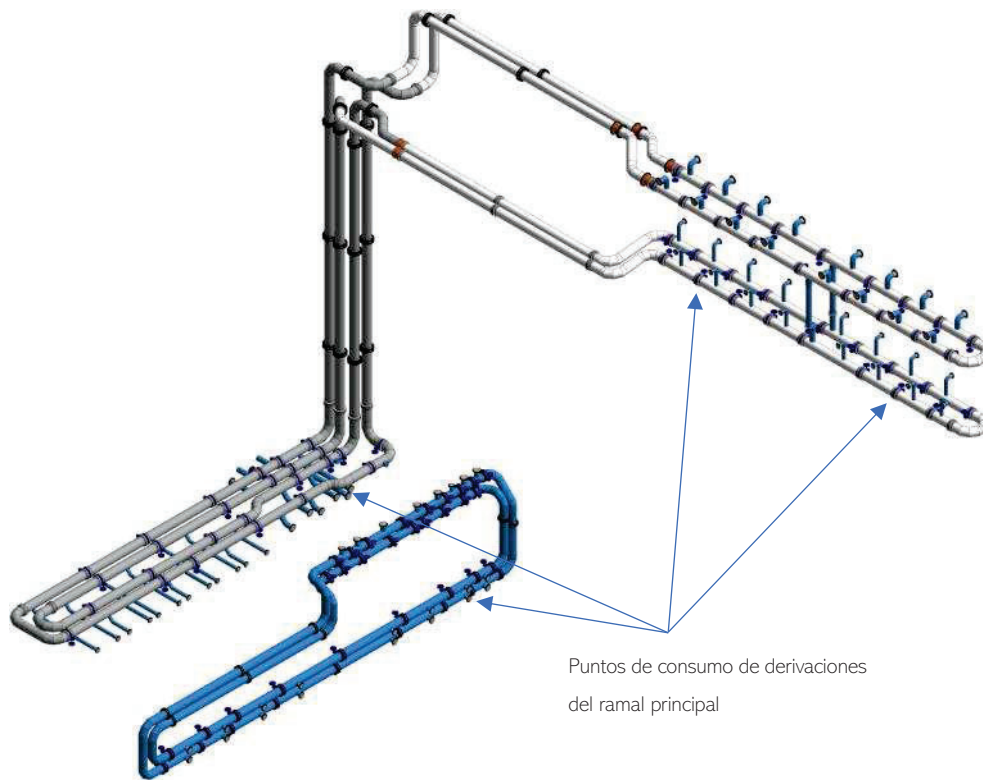


Figura 1.1 Modelo Revit de instalación de climatización de más de 400 m diseñado para adecuarse a la infraestructura del edificio (Italsan, 2022)

Sean del material que sean, la mayoría de los elementos considerados como tuberías que transportan tanto agua como otros fluidos son circulares (Monge Redondo, 2019). Gracias a esta forma se optimiza la conducción del agua, minimizando las pérdidas de presión (conocidas como pérdidas de carga) por rozamiento o aumentos de turbulencia; también, el esfuerzo hidráulico que soporta el material se reparte de forma homogénea en su sección. Existen tuberías con distintos diseños con el fin de adecuarse a los requisitos de cada aplicación. A nivel general, se pueden englobar los distintos tipos de tuberías según si conducen fluidos a presión o sin presión (descarga a presión atmosférica). Este estudio se centra en el seguimiento de circuitos que trabajan a presión.

1.2 Motivación del proyecto de doctorado

En 2015 me incorporé en Italsan como químico del grupo empresarial con el objetivo de investigar la degradación termo-oxidativa acelerada por cobre en el trabajo de fin de grado (Ferrer Bruach, 2016). Este proyecto fue el punto de partida para comenzar a profundizar en la química de los materiales desde el punto de vista de las tuberías.

Después de todos estos años, destaco la necesidad del sector de optimizar sus recursos materiales, energéticos, económicos y humanos. El uso de la información junto con la formación del personal y la disponibilidad de mejores materiales es la única forma para operar eficazmente. Desde otro punto de vista: a pesar de que Italsan y otras muchas empresas presenten mejores productos, la optimización no llegará a los consumidores sin una mejora general, como la que se plantea en los nuevos reglamentos (Real Decreto 3/2023, 2023; Real Decreto 487/2022, 2022).

Una parte importante del contexto actual es la insuficiente inversión en infraestructuras antiguas, muchas de ellas con materiales metálicos. En muchos casos, se decide no invertir recursos en una renovación total para evitar cortes de suministro durante un periodo de tiempo demasiado extenso en una instalación a la que se requiere un rendimiento constante. Es decir: se alarga lo inevitable y, a la práctica, se empeora la situación por cada día que pasa.

Una sección fundamental en el ciclo de vida de un producto es la búsqueda de mejoras que aumenten su rendimiento. Para ello, es necesario estudiar sus debilidades y mantener un seguimiento de cómo evolucionan a lo largo de su vida útil. En otras palabras: el envejecimiento de los materiales puede usarse como uno de los impulsos para fortalecer un producto.

Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial

*Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial*

1.3 Objetivos

Con el fin de contrastar la hipótesis planteada y valorar sus resultados, se presentan una serie de objetivos que, pese a que se desarrollan y se describen a lo largo de todo el documento de esta tesis, pueden agruparse según su naturaleza.

Como no podía ser de otra manera, el objetivo principal es obtener evidencias para contrastar cómo aguas de distinta naturaleza afectan de distinta forma en los procesos de degradación de las tuberías. Con el fin de dar respuesta a los requisitos técnicos del concepto planteado, se definen los siguientes objetivos específicos:

1. Definición de las condiciones a las que se produce el envejecimiento prematuro no asociado a degradación termo-oxidativa.
2. Obtención de muestras de material expuesto a las condiciones definidas en un entorno que permita controlar los principales factores de envejecimiento.

Se definen una serie de procedimientos y técnicas analíticas que permitirán evaluar las muestras tanto desde el punto de vista químico como de propiedades físicas. Con el fin de poder obtener la suficiente cantidad de muestras que cumplan, a su vez, los objetivos anteriores, se requiere diseñar y construir una planta piloto.

Considerando los resultados de esta tesis, se realizará una evaluación de su situación actual en el mercado y en referencia a los criterios de calidad. Para ello, se proponen los siguientes objetivos específicos:

3. Comparación de problemática en edificios en tuberías de distintos materiales.
4. *Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial*
5. Criterios normativos de calidad. Estudio de la adecuación de los ensayos normalizados de envejecimiento acelerado para la certificación de tuberías poliméricas.

Una vez obtenidos los distintos resultados, se realizará una discusión sobre la afectación y oportunidades sobre posibles mecanismos alternativos a los actualmente considerados en la degradación de las tuberías poliméricas.

1.4 Estructura de la tesis

A lo largo de este documento se encuentra la información que, según mi experiencia, conviene considerar cuando un usuario se introduce en el sector de las tuberías desde el punto de vista científico o técnico.

Con la finalidad de localizar los puntos de interés y trazar una dirección que ayude a comprender las tuberías poliméricas y su situación actual, a lo largo de los primeros capítulos se abordará tanto una introducción a la tipología de producto con el que se está trabajando, como un contexto amplio de su situación. Se resaltan implicaciones y se presentan los principales focos para plantear el envejecimiento de las tuberías en base tanto a la experiencia en Italsan como a las referencias existentes. El tercer capítulo, por ejemplo, está dedicado a la desinfección del agua de consumo en los edificios, puesto que históricamente ha sido el núcleo de la mayoría de los casos de envejecimiento prematuro.

A partir del capítulo 4, la tesis adquiere una contextualización sensiblemente más técnica para plantear la naturaleza de la tubería polimérica que se estudia y la formulación general de su materia prima. Además, se profundiza en los fallos de las tuberías poliméricas desde el punto de vista del material y también se presenta el marco normativo que aplica al producto para con el proyecto.

Los dos capítulos posteriores tratan sobre el núcleo del doctorado industrial: el diseño y la construcción de una planta piloto para el acondicionamiento, obtención y ensayo de muestras de una de las gamas de la empresa Italsan para evaluar su desarrollo durante las primeras etapas de su envejecimiento, detallando los procedimientos experimentales, equipos y técnicas analíticas empleadas. El capítulo 6 termina con el análisis y discusión de los resultados obtenidos, situándolos en el contexto general tanto de la tesis como de la capacidad general del producto dentro de su nicho.

Finalmente, tras un capítulo con consideraciones generales de dos aspectos de alto interés, se exponen las conclusiones obtenidas y una breve descripción de recomendaciones que pueden servir para mejorar el producto o incluso replantear la normativa actual.

Capítulo 2

2.1 Tuberías para el trasiego de fluidos a presión

La presurización de un circuito permite disponer del fluido trasegado a lo largo de los distintos puntos de consumo superando la altura: sin la presión suficiente no sería posible asegurar un caudal determinado ni garantizar que el fluido alcance las alturas necesarias. Las bombas, así como los comúnmente denominados grupos de bombeo, son los equipos que introducen el fluido en el circuito y aumentan la presión del sistema.

A medida que avanza, el fluido pierde parte de la energía mecánica aportada por el grupo de bombeo en un fenómeno conocido como pérdidas de carga, debidas la *altitud, elementos que modifiquen el trazado* como cambios de dirección o reducciones de diámetro y *fuerzas de rozamiento* tanto con las partes de la tubería como con las propias moléculas que lo componen.

El grupo de bombeo debe estar preparado para aportar una presión superior a las pérdidas que se generen hasta el punto más alejado.

A lo largo de los años se han empleado tuberías de distintos materiales entre los que destacan el cobre, acero y acero galvanizado, fundición, acero inoxidable, poli(cloruro de vinilo) (PVC), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno reticulado (PE-X) y, el polipropileno copolímero random (PP-R).

Dependiendo de las especificaciones de cada instalación será conveniente emplear un tipo u otro de tuberías. Por ejemplo: en las zonas costeras es preferible emplear tuberías poliméricas debido a que las metálicas se corroen por el ambiente marino; en usos industriales con presencia de disolventes, los metales suelen ser la opción más empleada.

Generalmente, en los edificios se distinguen dos grandes tipos de circuitos: fontanería, donde existe el agua fría sanitaria (AFS) y agua caliente sanitaria (ACS) y climatización donde ya se pueden diferenciar premisas de selección de materiales en los estudios técnicos confidenciales facilitados por Italsan y TTR Mechanical con su programa *IService* (Italsan, 2022; TTR Mechanical & Italsan, 2022). Tanto en los primeros circuitos como en los segundos destaca la presencia del PP-R, siendo el principal o uno de los materiales más encontrados (Figura 2.1).

Figura confidencial

Figura 2.1: Presencia de tuberías de distintos materiales en función del circuito (Italsan, 2022; TTR Mechanical & Italsan, 2022)

Tuberías poliméricas y de PP-R

Las generaciones más jóvenes han visto cómo polímeros como el PVC, el HDPE y el PP han sustituido a los metales debido al precio o a su inmunidad frente a la corrosión.

El poli[(propileno)-ran-(etileno)], conocido comercialmente como polipropileno copolímero random, es un termoplástico ampliamente usado en fontanería gracias a que sus propiedades termomecánicas permiten obtener tuberías en una relación calidad-precio que no pueden alcanzar los metales. El empleo de etileno en aproximadamente un 15 % del peso aporta un mejor acondicionamiento del producto final a pie de obra: si bien las tuberías de PP homopolímero tienen unas prestaciones de mayor resistencia térmica y frente a la presión, no son tan adecuadas debido a que pueden llegar a ser demasiado frágiles para ser usadas en las condiciones generales de trabajo en una obra.

Es de vital importancia conocer los rangos de temperatura y presión de la aplicación. A medida que ambos factores aumentan, la vida útil de las tuberías poliméricas disminuye. Por ello, es importante conocer sus condiciones máximas de trabajo de cara a la elección de las opciones comerciales adecuadas.

En este sentido, tradicionalmente ha destacado la importancia del grosor de la pared de las tuberías para sus propiedades termomecánicas (Figura 2.2): cuanto mayor es, más presión resisten.

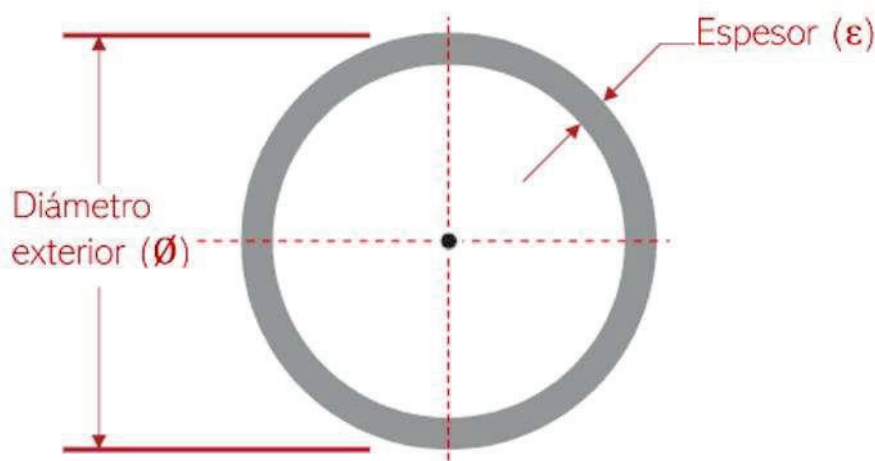


Figura 2.2. Parámetros básicos de diseño de tuberías (UNE-EN ISO 15874-2, 2013); esquema extraído de (Monge Redondo, 2019)

Por ello, los fabricantes definen una relación diámetro exterior (\varnothing)/espesor de pared (ϵ) constante en cada gama para mantener las mismas propiedades a lo largo del producto. Esta relación (Ecuaciones 2.1, 2.2 y 2.3) puede considerarse mediante el término del inglés *Standard Dimension Ratio* (SDR) o mediante el término normativo Serie (S) (UNE-EN ISO 15874-1, 2013); mayoritariamente se emplea el término SDR:

$$\text{SDR} = \frac{\varnothing_{\text{exterior de tubería [mm]}}}{\epsilon_{\text{pared de tubería [mm]}}} \quad \text{S} = \frac{\varnothing_{\text{exterior de tubería [mm]} - \epsilon_{\text{pared de tubería [mm]}}}{2 \cdot \epsilon_{\text{pared de tubería [mm]}}}$$

$$\text{S} = \frac{\text{SDR}-1}{2}$$

Ecuaciones 2.1, 2.2 y 2.3: SDR, Serie y relación entre ambas, respectivamente

En el mercado existen tuberías con distintos *SDR*. Empleando un mismo PP-R, una tubería SDR 6 podrá someterse a una mayor presión que una tubería SDR 11 ofreciendo una misma durabilidad.

Las presiones de servicio (P) como las que aparecen en la tabla 2.1 se obtienen mediante la fórmula de Lamé (Ecuación 2.4), que relaciona el término esfuerzo hidrostático (σ) o tensión circunferencial (UNE-EN ISO 15874-1, 2013) con el SDR.

$$P = \frac{\sigma \cdot 20}{C \cdot (SDR-1)}$$

P = Presión de servicio [bar]

σ = Tensión circunferencial [MPa]

C = Coeficiente de seguridad:

1,5 según UNE-EN ISO 15874, circuitos abiertos

1,25 según DIN 8077/78, circuitos cerrados

$$SDR = \frac{\varnothing_{\text{exterior de tubería [mm]}}}{e_{\text{pared de tubería [mm]}}$$

Ecuación 2.4: Ecuación de Lamé (Manual Técnico Del Sistema NIRON, 2016)

Los valores de esfuerzo hidrostático son datos experimentales obtenidos a partir de ensayos normalizados (UNE-EN ISO 1167-1:2006, 2006; ISO 9080:2012, 2012). De este modo, los valores de σ se muestran en curvas de referencia (UNE-EN ISO 15874-1, 2013) conocidas como *rectas de regresión* (Figura 2.3). Dichas curvas definen el valor de σ a una temperatura determinada en función del tiempo de exposición. Son características de cada material e independientes del diámetro o del espesor de tubería.

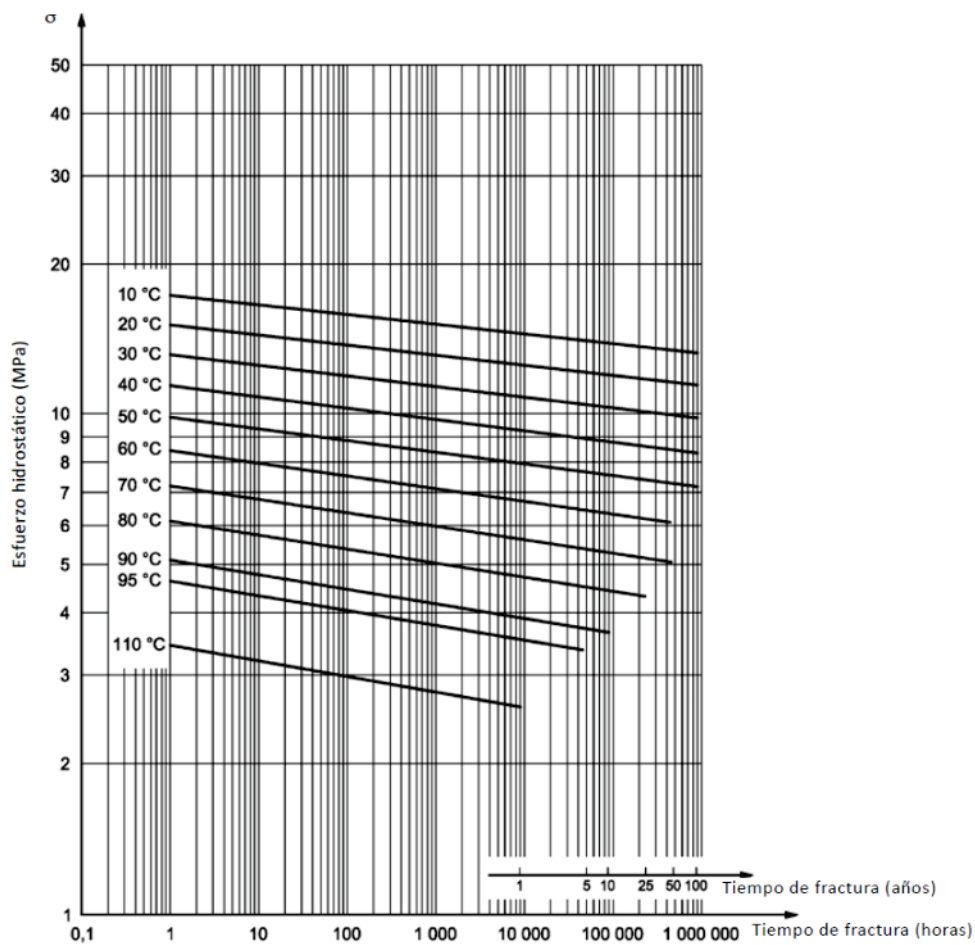


Figura 2.3: Curvas de regresión para PP-R Tipo 4 – también denominado PP-RCT- según UNE-EN ISO 15874 (Manual Técnico Del Sistema NIRON, 2016)

Tuberías metálicas

La fundición, el cobre y el acero fueron los primeros metales en usarse aprovechando sus capacidades mecánicas tanto durante su fabricación como durante su vida útil.

A medida que aparecen mejoras en la fabricación y producción de materias primas, se generaliza el uso de tuberías de acero galvanizado e inoxidable junto con las de cobre y plomo. En función de la tipología de circuito, distintos metales se iban empleando según su aplicación: acero galvanizado, inoxidable y cobre para agua sanitaria y fundición para la red de abastecimiento civil.

A diferencia de las tuberías poliméricas, pocas aplicaciones limitan a estos productos en cuanto a las condiciones de servicio (presión y temperatura). Sin embargo, la naturaleza de los metales expuestos tanto al agua como a la atmósfera origina corrosión (Fernández, 2020). Por ello, en muchos casos, estas tuberías acaban fugando antes de lo previsto debido a su corrosión.

Con el paso del tiempo, la evolución del mercado ha ido limitando el uso de ciertos metales, como, por ejemplo:

- Con la implementación del RD 865/2003 (ya derogado por el actual RD 487/2022), en el que se establece la necesidad de mantener temperaturas de trabajo por encima de 50 °C y de 60 °C en algunos tramos, el acero galvanizado empezó a dejar de usarse debido a la escasez de protección de su capa de óxido de zinc por la alteración de su potencial de reducción a estas temperaturas (Galdón & Calvo, 2003; TTR Mechanical & Italsan, 2022).
- En los últimos años, el precio del cobre ha aumentado considerablemente, por lo que su uso cada vez se ve más reducido (Italsan, 2022; TTR Mechanical & Italsan, 2022).

2.2 Circuitos de consumo humano, desinfección y ahorro energético

Los objetivos de la desinfección del agua de consumo humano (Real Decreto 487/2022, 2022; Real Decreto 865/2003, 2003) son mantener la mínima cantidad posible de microorganismos patógenos empleando las concentraciones de desinfectante lo más bajas posible para evitar su acumulación en las tuberías (Figura 2.4). Conociendo que el 99 % de la población de microorganismos se encuentra en biofilms (Dunne & Dunne, 2002; Garrett et al., 2008a), los circuitos hidráulicos deberán mantenerse con la necesidad de minimizar su desarrollo.

A lo largo de los años se han presentado estudios (Fuentes Romero et al., 2018; Gomes et al., 2021; Yan et al., 2022) en los que se muestra cómo distintos materiales evitan el crecimiento de ciertas colonias en su superficie desde distintas perspectivas. Su objetivo, en cada caso particular, suele ser dar a conocer los puntos fuertes de cada material de interés en función de los requisitos del proyecto.

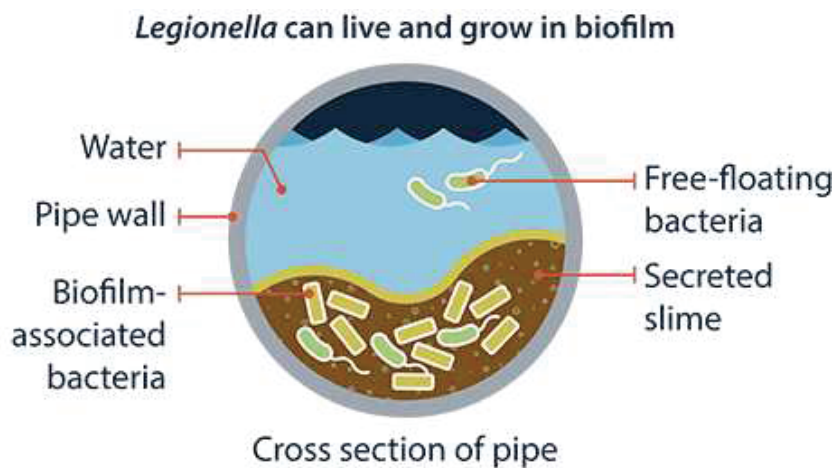


Figura 2.4: Representación de perfil de tubería con presencia de bacterias en suspensión y de biofilm estabilizado (CDC, 2018)

La realidad, sin embargo, es que muchos estudios abordan un crecimiento en laboratorio con unas condiciones de cultivo específicas y en un tiempo determinado. Estos ensayos mostrarían sólo una pequeña fracción de la vida y desarrollo de un biofilm en una instalación; en los edificios las tuberías tienen que durar décadas. El material que compone

las tuberías es solamente una variable indirecta en el desarrollo de biofilm: puede determinar la rapidez con la que se genere, pero es prácticamente imposible impedir que aparezca, por lo que no acaba siendo de interés tener en cuenta sobre qué material crecen los microorganismos en una instalación hidráulica (Thomas R. Neu, 2018; TTR Mechanical & Italsan, 2022). Otros factores, que a continuación se tratan, son mucho más determinantes.

Dependiendo de la tipología de los circuitos habrá que considerar distintos factores. Nos centraremos en los circuitos abiertos, profundizando en los de agua caliente.

Factores críticos en el tratamiento de circuitos de agua de consumo

El conocimiento tanto de la naturaleza de la instalación como de su diseño, la calidad del agua y la resistencia de los materiales que la componen es fundamental para minimizar el impacto que reciben del uso continuado en los casos de más intensidad, como en un hotel o en un hospital, que funcionan las 24 h al día durante todo el año de forma ininterrumpida. Por ello, es esencial conocer el impacto de los factores más influyentes para el tratamiento en el agua de consumo humano:

- calidad del agua
- relación estado de los materiales-rugosidad superficial-impacto en materiales
- temperatura
- velocidad de circulación-Equilibrado
- modalidad de consumo-Tipología de servicio

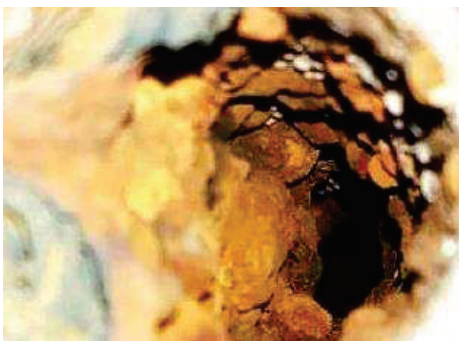
Calidad del agua

Determinados compuestos químicos pueden servir como nutriente para microorganismos. La cantidad de carbonatos y otras sales presentes en el agua participan de forma indirecta en el tratamiento de desinfección cuando precipitan y se acumulan a lo largo de una superficie, aumentando la rugosidad del medio y facilitando la proliferación de biofilms al crear una orografía que puede servir de protección física ante desinfecciones (S. Liu et al., 2016; Rogers et al., 1994).

Estado de los materiales-Rugosidad superficial-Impacto en materiales

La naturaleza de los materiales, de forma directa, tiene un impacto muy leve en el desarrollo de biofilm. Esto es debido a que sustancias tanto inorgánicas como orgánicas se va depositando en la superficie de las tuberías y el biofilm que acaba creciendo no interacciona con la superficie inicial.

Sin embargo, un componente indirecto sí tiene una afectación muy importante: el acabado superficial. En las instrucciones de diseño y selección de materiales que más adelante se desarrollan (Sección HS 4 Suministro de Agua, 2006), se requieren componentes resistentes a los tratamientos de desinfección no solamente para evitar fugas y garantizar instalaciones eficientes desde el punto de vista de mantenimiento, sino que modifiquen mínimamente las características de la superficie interior del circuito hidráulico. En metales, la corrosión genera rugosidades debidas tanto a disminuciones como aumentos del volumen del grosor de pared, además de liberar partículas de óxido al fluido que pueden depositarse en puntos de baja velocidad (Figura 2.5). En el caso de los polímeros, además de liberar microplásticos, la degradación disminuye la resistencia termomecánica



de los puntos más débiles, donde se crean microfisuras y grietas perfectas para la protección de biofilms.

Figura 2.5 Precipitados de cal y presencia de óxidos metálicos en tubería de acero galvanizado de una instalación antigua de ACS

Temperatura

Tal y como se desarrollará en el Capítulo 3, la temperatura es una variable imperativa que controlar para limitar el desarrollo de la *Legionella* y del medio en el que se encuentra protegida: el biofilm. Evitar temperaturas propicias para su crecimiento y evolución a lo largo de toda la instalación aumenta las garantías de lograr una desinfección eficaz.

Velocidad de circulación-equilibrado

El diámetro de las tuberías por las que circulará el agua, dependiendo del caudal, determinará la velocidad de su trasiego. Si bien velocidades elevadas disminuyen el rendimiento del bombeo debido a la fricción y a las turbulencias, limitan el crecimiento de biofilm, que tiende a mantener espesores mínimos con una densidad de matriz elevada (Thomas R. Neu, 2018).

Ante un caudal constante, la velocidad aumentará a medida que se disminuye el diámetro de paso. A medida que disminuye el diámetro y la velocidad aumenta, el agua encuentra más dificultades para circular, por lo que las pérdidas de carga aumentan. El tramo con menores pérdidas de carga relativas será, por principios hidráulicos, el de mayor circulación, pudiendo ocasionar variaciones respecto a los caudales esperados en otros puntos de la instalación. Por esta razón, las instalaciones deben estar equilibradas. Esto significa tener un reparto equitativo de caudales a lo largo de los tramos en función de sus pérdidas de carga.

Modalidad de consumo-Tipología de edificio

Al igual que el equilibrado optimiza la circulación del agua a lo largo del edificio, la apertura de los puntos de consumo (grifos) asegura de forma natural la renovación del agua a lo largo de todos los tramos usados. Por esta razón, una instalación que ve usados recurrentemente todos sus puntos de consumo tiende a tener menos problemas relativos a la proliferación de *Legionella*.

Integración de variables para una instalación segura

Como puede deducirse a partir de los puntos anteriores, hay una gran cantidad de aspectos que considerar durante el día a día en una instalación de ACS. Por esta razón han sido tan destacables las nuevas indicaciones aportadas por el RD 487/2022, que renueva el anterior RD 865/2003, aportando mejoras que acogen estos y otros aspectos destacables. A continuación, se muestra un análisis cualitativo de los principales factores agrupados en subfamilias, extraídos de la base de datos de más de 800 evaluaciones de

instalaciones reales (TTR Mechanical & Italsan, 2022). Mediante estos datos (Figura 2.6), es posible realizar predicciones de comportamiento fisicoquímico y de adecuación de otros parámetros en la naturaleza de una instalación de ACS de un edificio del sector terciario.

Figura Confidencial

Figura 2.6: Peso relativo de las variables más críticas para el control del riesgo sanitario de una instalación.
(TTR Mechanical & Italsan, 2022)

2.3 Incidencias en los circuitos hidráulicos de los edificios

El programa *IService* de Italsan permitió obtener un informe estratégico de la situación real de la infraestructura, desde el punto de vista de los circuitos hidráulicos, en más de 800 edificios (TTR Mechanical & Italsan, 2022). En la figura 2.7 aparecen los edificios evaluados:

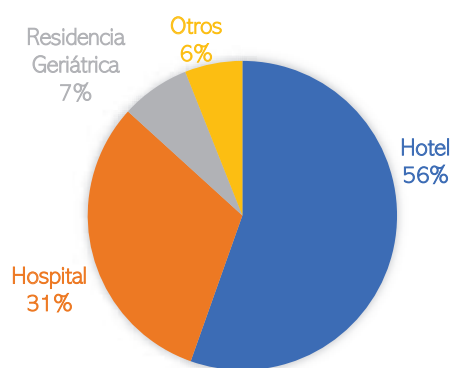


Figura 2.7 Instalaciones hidráulicas evaluadas mediante *IService* y TTR Mechanical

El informe arrojó luz en la tesis desde dos aspectos concretos:

1. Integrar el conocimiento adquirido a lo largo de los años por el Departamento Técnico de Italsan con la situación real de los edificios para dar apoyo técnico a los clientes o potenciales clientes.
2. Asegurar la implementación del producto propio y encontrar oportunidades de negocio; esto último se consigue estudiando los datos recopilados de las instalaciones.

Todos los edificios estudiados tienen dos aspectos comunes: están orientados a dar servicio a los usuarios que se les alojan y sus infraestructuras tienen que estar operativas 24 horas durante 365 días al año. Los circuitos de fontanería incluyen los servicios de agua de consumo fría y caliente (grifos, cocinas, duchas...). La mayoría se consideran instalaciones prioritarias (Real Decreto 3/2023, 2023).

El objetivo de los mantenedores es garantizar el funcionamiento del edificio. Uno de los puntos clave es mantener los circuitos hidráulicos en buen estado para que no se produzcan fugas. En la figura 2.8 se muestra la problemática observada en los siguientes circuitos: circuitos primarios, agua fría sanitaria (AFS), agua caliente sanitaria (ACS), climatización.

Figura Confidencial

Figura 2.8: Problemas en circuitos hidráulicos en edificios (TTR Mechanical & Italsan, 2022)

Circuitos primarios

Son aquellos que están directamente conectados a los generadores de calor o frío. Son circuitos cerrados; es decir: el agua se emplea como medio de transporte de calor o frío, por lo que, al no consumirse, se renueva en ocasiones muy limitadas.

*Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial*

Agua Fría Sanitaria (AFS)

Es el conjunto de tuberías que permite disponer de agua fría a lo largo de todo el edificio. Dependiendo de la zona, se emplean distintos materiales en tuberías. Debido a su bajo coste, las poliméricas se emplean en más del 75 % de las nuevas edificaciones (Italsan, 2022).

*Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial*

Agua caliente sanitaria (ACS)

Junto con los de agua fría, son los principales circuitos abiertos que encontramos en los edificios. Mediante un intercambio de calor con el circuito primario calefactado, distribuyen el agua caliente para duchas, grifos y otros servicios disponibles.

Desde 2003 deben mantenerse como mínimo 50 °C en todos los puntos de la línea, sea cual sea su localización, para intentar evitar la proliferación de *Legionella* (Real Decreto 865/2003, 2003). Este requerimiento, junto con la presión, la naturaleza del agua y el uso (en ocasiones inadecuado) de desinfectantes, conllevó el aumento de problemas en un circuito que ya de por sí es crítico por la renovación constante del agua, la precipitación de cal y la obturación de puntos terminales de consumo.

La mayor parte de instalaciones antiguas estaban constituidas en acero galvanizado. Más del 90 % de las que aún encontramos sufren graves problemas de corrosión. En los casos donde existen otros metales en contacto directo con el acero galvanizado, tales como accesorio de acero inoxidable y de cobre, la corrosión local por par galvánico es un perjuicio añadido que agrava la situación (J. Liu et al., 2019; Montes et al., 2014; Usher et al., 2014a).

También encontramos instalaciones mixtas de metales en las que aquellos de mayor nobleza generan corrosión por par galvánico a otros que estén cercanos.

Las situaciones más críticas se generan cuando se inyectan desinfectantes clorados en continuo y en desinfecciones puntuales sin disminuir la temperatura. Tanto metales como polímeros se ven afectados:

- El acero inoxidable pasiva antes de corroerse, formando una película de Cr_2O_3 , más resistente a la corrosión. Si se elimina esta película puede volver a formarse entrando el oxígeno en contacto con el cromo; los cloruros impiden que esto ocurra, generando corrosión por picadura (Fernández, 2020). Por ello, estos iones son el factor crítico en situaciones donde no se espera que el acero inoxidable presente corrosión.
- Los polímeros, debido al ambiente oxidante generado por los desinfectantes más comúnmente empleados, ven reducida su concentración de estabilizantes a la

par que oxidadas sus moléculas (Mandal et al., 2018). Este proceso, que en temperaturas elevadas se conoce como degradación termo-oxidativa, se agrava por la tensión mecánica constante ejercida por la presión hidráulica (Apostolov & Djoumalisky, 2014; Cuadri, 2017).

En instalaciones en mal estado, la seguridad sanitaria suele verse comprometida, por lo que el personal de mantenimiento debe realizar desinfecciones de choque sin disminuir temperatura. Pese a solucionar momentáneamente la situación, deterioran las tuberías, facilitando a su vez la posterior colonización de biofilms. Es decir, la instalación acaba entrando en una espiral de riesgo continuo. Pese a no ser una razón directa, esto impide asegurar la eliminación del riesgo de *Legionella*: es posible controlarla, pero no eliminarla.

Climatización

Al igual que los circuitos primarios, suelen requerir de condiciones de trabajo poco exigentes para los materiales. Son circuitos cerrados de longitudes mucho mayores que las de los circuitos primarios convencionales. Pueden trasegar agua fría o caliente en función de si se requiere enfriar o calentar el ambiente del edificio, respectivamente.

El material más empleado es el acero, seguido por el PP-R, y no suele estar protegido ante la corrosión, por lo que las tuberías acaban actuando como un ánodo en el que la oxidación generalizada avanza de forma lenta pero homogénea (Fernández, 2020).

Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial

Comparación general de materiales empleados en ACS

Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial

*Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial*

Figura confidencial

Figura 2.9: Problemas en función del material de los circuitos de fontanería

Capítulo 3

3.1 La legionela y el tratamiento del agua para consumo humano

La revista *Life* consideró la cloración y filtración de agua como el progreso de la salud pública del milenio (*Agua*, 2022). La razón principal por la que el agua de consumo humano es tratada con tanta determinación y detalle es para prevenir la legionelosis, una enfermedad causada por especies de *Legionella*, pertenecientes a la familia *Legionellaceae*, entre las que destacan las subespecies de *L. pneumophila*.

Esta enfermedad tiene su nombre debido a que en 1976 se identificó formalmente el primer brote en veteranos de la Legión americana de Pensilvania (Sánchez Guillén, 2016).

Los tres primeros casos confirmados de legionelosis

Benidorm, 1973

En julio de 1973, 189 turistas se hospedaron durante 10 días en el hotel Rio Park de Benidorm, España, de los cuales 3 murieron de neumonía pasados 7 días de su regreso. Más adelante se descubrió que 252 personas registradas en el mismo hotel habían desarrollado enfermedades respiratorias sin que se hubieran, por aquel entonces, identificado sus causas (MacFarlane & Worboys, 2012).

Filadelfia, 1976

En julio de 1976, se realiza en el Bellevue Stratford, Filadelfia la 58ª Convención Anual de la Legión americana de Pensilvania como parte de la celebración del bicentenario de la fundación de los Estados Unidos de América. Asistieron más de 4000 veteranos con sus familias, de los que 600 alojarían en el propio hotel. El resto de los participantes se distribuyeron en hoteles cercanos (RG Sharrar et al., 1977; Sánchez Guillén, 2016).

El 27 de julio murió la primera persona y el día 2 de agosto habían muerto 34 de las 221 personas enfermas registradas. En 1977, el Center Disease Control (CDC) publicó el aislamiento realizado por Joseph McDade de una bacteria Gram-negativa procedente del tejido pulmonar de uno de los veteranos fallecidos (RG Sharrar et al., 1977).

Benidorm, 1980

El hotel Rio Park volvió a ser portada en el Reino Unido debido a la muerte de 11 turistas británicos. Entre agosto y septiembre de ese mismo año se alojaron alrededor de 5.000 personas en el hotel, de las que 58 contrajeron legionelosis. Pudo estudiarse que los sujetos que se ducharon durante las primeras horas de la mañana habían sido los que habían estado expuestos a un mayor riesgo ante la bacteria (MacFarlane & Worboys, 2012).

A partir de distintos casos, y a medida que se iban recopilando datos, pudo constatarse cómo aparecía la enfermedad, sus causas y cómo empezar a prevenirla. Analizando muestras conservadas, se vieron casos anteriores en Estados Unidos durante el 1947 y también durante 1965 (MacFarlane & Worboys, 2012).

Detalles y características de la legionelosis

Actualmente se pueden distinguir dos manifestaciones clínicas de la enfermedad: la fiebre de Pontiac y la propia legionelosis, ambas caracterizadas en sus comienzos por astenia, una elevada fiebre, mialgias y cefalea. La primera suele curarse espontáneamente entre 2 y 5 días y, a diferencia de la segunda, no se ve acompañada de neumonía y no pone en peligro la vida del paciente. La letalidad de los casos más severos de legionelosis se eleva en los enfermos hospitalizados. La enfermedad se desarrolla tras la exposición a aerosoles que contienen partículas de 1 a 5 μm con cepas del género *Legionella*.

Los factores de riesgo dependen de la intensidad y tipo de exposición, del estado de salud de la persona afectada y de la edad, entre otros (Sánchez Guillén, 2016). Habiéndose corroborado los síntomas, puede observarse un amplio cuadro clínico que recoge tanto una tos leve hasta un fallo multiorgánico, incluyendo también náuseas, vómitos, dolor abdominal y diarrea.

Legionella

Las especies conocidas como *Legionella* son bacilos Gram-negativos aerobios sin cápsula y no formadores de spora. Suelen tener flagelos para moverse. Su fuente primaria de nutrientes son los aminoácidos, de entre los que destaca la cisteína. Es una bacteria patógena para diversos protozoos en agua y en la tierra (Holden et al., 1984; Rowbotham, 1983).

Prefiere ambientes ligeramente ácidos y requiere trazas de metales como el hierro o el cobre (Brundrett, 1992). Para multiplicarse precisa temperaturas superiores a 25 °C; entre 35 y 37 °C adquiere su mayor tasa de crecimiento. Puede vivir temporalmente en temperaturas ligeramente superiores a 60 °C, aunque generalmente empieza a morir.

Como la mayoría de los microorganismos, aprovecha huéspedes para colonizar. La mejor simbiosis la realiza con amebas y los protozoos (*Legionella: Risk for Infants and Children.*, 1999). Las biocapas o biofilms le permiten sobrevivir durante largos periodos de tiempo incluso frente a ciertas concentraciones de desinfectantes (Sánchez Guillén, 2016).

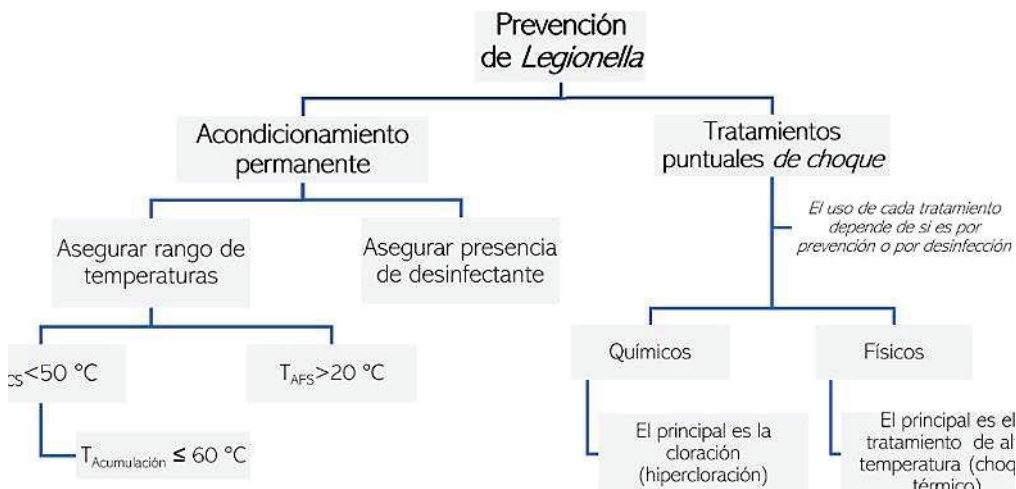
Legionellaceae, se ha detectado en más del 80 % de aguas dulces (Venezia et al., 1994). En 2003 la Association of Water Technologies (AWT) (Gilpin, 2003) estableció sus principales factores de crecimiento y desarrollo, entre los que destacan:

1. aguas estancadas
2. temperaturas entre 20 °C y 50 °C; riesgo máximo en 35 °C y 45 °C
3. pH entre 5,0 y 8,5
4. sedimentos, incrustaciones y biocapas o biofilms.

Tratamientos de prevención de Legionella del agua potable

Como tratamiento de prevención de *Legionella* se entiende cualquier proceso, acción o producto capaz de contener o eliminar las bacterias de *Legionella* de forma representativa. En el Esquema 3.1 se organizan las actuaciones de prevención de *Legionella* junto con las actuaciones de desinfección. Debido a su naturaleza, se pueden diferenciar de modo

generalista dos tipos de tratamientos para el control o eliminación de *la bacteria*:
tratamientos químicos y tratamientos físicos y electroquímicos.



Esquema 3.1: Diagrama de tratamientos de prevención de *Legionella* acorde con RD 487/2023

Tratamientos químicos

Para mantener la mínima cantidad posible de microorganismos (en especial la *Legionella*), es común encontrar alguno de los siguientes compuestos químicos actuando como desinfectantes en un agua apta para el consumo humano (Real Decreto 3/2023, 2023):

- cloro libre residual (hipoclorito de sodio)
- dióxido de cloro
- cloraminas
- peróxido de hidrógeno

A continuación, se detalla información de cada uno de estos productos desde la perspectiva de este doctorado:

Cloro libre residual

El uso de cloro como desinfectante es la forma más común a nivel internacional de desinfección del agua potable (Henaó Riveros et al., 2003).

Puede añadirse al agua mediante cloro (Cl_2) o mediante NaClO : la primera opción es una aplicación reservada exclusivamente a plantas que atienden poblaciones o de instalaciones industriales de gran tamaño (Sánchez Guillén, 2016) y la segunda es la más empleada a nivel internacional (Hena Riveros et al., 2003).

Se conoce con la denominación *cloro libre residual* a la cantidad de producto añadido que sigue disuelto en agua sin haber actuado (de ahí el concepto *residual*). Por otro lado, las especies de cloro que ya han reaccionado con materia orgánica (compuestos nitrogenados, en su mayoría (Deborde & von Gunten, 2008), se denominan comúnmente *cloro combinado*. A continuación, se muestran las especies de cloro en equilibrio en dependencia del pH (Figura 3.1):

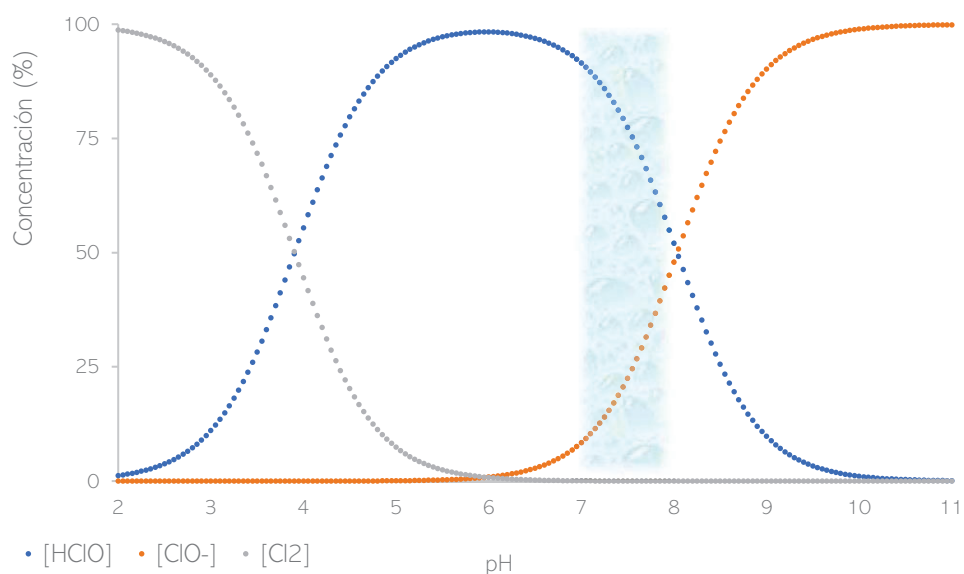
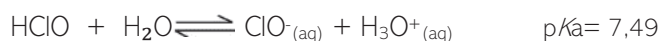


Figura 3.1: Equilibrio de especies de cloro libre en función del pH a 25 °C. El agua de consumo humano suele tener un pH entre 7 y 8 en las instalaciones de fontanería (TTR Mechanical & Italsan, 2022)

La cantidad de cloro residual disminuye a medida que transcurre el tiempo o a lo largo de una red de fontanería. Las especies cloradas, además de con el material orgánico, también pueden reaccionar con los materiales de la instalación (como las tuberías): a medida que uno se aleja del punto inicial, detecta un descenso de la cantidad de cloro libre; a su vez, el cloro combinado se verá incrementado.

En pH entre 7 y 8 (TTR Mechanical & Italsan, 2022) existen en equilibrio las especies de cloro libre (Deborde & von Gunten, 2008; T. X. Wang & Margerum, 1994) que se muestran en la ecuación 3.1:



Ecuación 3.1: Equilibrio del ácido hipocloroso en agua

HClO es más activo con compuestos orgánicos que $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ en un orden de magnitud (Deborde & von Gunten, 2008). Por ello, el pH debe ser controlado para conseguir la máxima eficiencia de desinfección (Real Decreto 3/2023, 2023).

Sin embargo, esta necesidad no siempre se ve reflejada (TTR Mechanical & Italsan, 2022). Debido a que se permiten pH superiores a 8 (Real Decreto 3/2023, 2023), en muchos edificios el personal de mantenimiento puede ignorar los beneficios de controlarlo y, por ello, se estarán dosificando cantidades de hipoclorito superiores a las realmente necesarias, aumentando costes y, sobre todo, dañando a la instalación (Italsan, 2022):

- La inversión para añadir un equipo de control y regulación de pH puede llegar a 1.000 €. Si se actualizan los equipos existentes para unificar, en un solo controlador, la dosificación de desinfectante y regulador de pH (que suele ser un ácido como el HCl), ésta puede llegar, junto con consumibles, a 5.000 €.
- El tamaño de un edificio que use de forma imperativa su instalación de fontanería (como en hoteles y hospitales) es directamente proporcional a la cantidad de agua almacenada y trasegada. Cuanta mayor cantidad de agua deba tratarse, mayor será su inercia y más tiempo se requerirá para que se vea reflejada cualquier modificación (TTR Mechanical & Italsan, 2022).

Por otro lado, el uso de cloro libre como desinfectante, debido a las múltiples subespecies minoritarias (Deborde & von Gunten, 2008) formadas durante la desinfección, conlleva la formación de una gran cantidad de trihalometanos, compuestos cancerígenos y peligrosos para el medio ambiente. (Sánchez Guillén, 2016; Xu et al., 2018).

Dióxido de cloro- ClO_2

Tiene una capacidad oxidante superior a la del NaClO , tiene una mayor estabilidad en un mayor rango de pH (entre 4 y 7) y es más eficaz frente a organismos cloro-resistentes. También requiere de menos tiempo para actuar frente a microorganismos y no reacciona con compuestos con amoníaco o nitrógeno; no se le atribuye la formación de trihalometanos y reacciona con especies con fenol (Sánchez Guillén, 2016).

Acaba suponiendo una mayor inversión respecto al NaClO debido a que se precisa un equipo completo para realizar las funciones de almacenaje de reactivos (suele generarse *in situ*) producción y dosificación del producto y control de la calidad del agua.

Debido a su poder oxidante y su mayor estabilidad a mayor temperatura, es la opción de algunas instalaciones españolas de ACS en las no se consiguen evitar positivos en las determinaciones periódicas de *Legionella* (TTR Mechanical & Italsan, 2022). Se requiere en los tratamientos de desinfección de algunos países como Portugal (Italsan, 2022). Sin embargo, sus características lo convierten en un desinfectante mucho más agresivo para los materiales de las instalaciones, por lo que no se presenta como una solución a largo plazo.

Cloraminas

El proceso de dosificación consiste en añadir las partes proporcionales de amoníaco y cloro libre mediante cloro molecular. Es una metodología empleada para grandes consumos (Sánchez Guillén, 2016), por lo que se entiende que edificios unitarios no la emplean (TTR Mechanical & Italsan, 2022). Pese a desarrollar reacciones de cinética de segundo orden (Deborde & von Gunten, 2008), la capacidad oxidante de los compuestos de cloro asociados con amonio sigue siendo suficiente para realizar una desinfección eficaz del agua. Además, debido a que su naturaleza es menos oxidante que la del cloro libre, permanece más tiempo a lo largo de un circuito; también genera una cantidad inferior de trihalometanos (Sánchez Guillén, 2016).

Sin embargo, y pese a limitar por completo el desarrollo en cultivo de *L. pneumophila*, se detectó que las bacterias no perdían su viabilidad, pudiendo encontrar células vivas en estado *Viable pero no Cultivable* (VBNC) (Sánchez Guillén, 2016).

Es el producto empleado por la agencia de distribución de aguas de Madrid (Canal de Isabel Segunda, 2022; Madrid Salud, 2022).

Peróxido de hidrógeno

Respecto a los anteriores, el H_2O_2 es un biocida con un impacto en la desinfección mucho menor. No se emplea como tratamiento independiente debido a que su uso no está aprobado sin que esté participando junto con otros procesos como la oxidación avanzada, donde actúa en conjunción con O_3 y/o radiación UV para producir radicales $OH\cdot$.

En la guía de la OMS se acepta su uso como biocida en la descomposición de ciertos oligoelementos cuando se usa junto con ozono (World Health Organization, 2017).

Tratamientos físicos y electroquímicos

Filtración

Pese a que muchos usuarios consideran que el filtrado es un requerimiento obvio en cualquier punto de aprovisionamiento del agua, también debe considerarse como un tratamiento del agua, puesto que permite disfrutar de un fluido libre de todas aquellas partículas de cierto tamaño que puedan liberarse por actividades propias de una red de abastecimiento, como obras o accidentes no reparados. Los filtros disminuyen la cantidad de partículas disponibles en la instalación, limitando la entrada a aquellas que sean más pequeñas que los espacios libres de sus componentes de filtrado. De este modo se disminuye la probabilidad de padecer lodos y sedimentos en la instalación donde *Legionella* y otros microorganismos puedan protegerse (Sánchez Guillén, 2016).

Tratamientos térmicos

Incluyen tanto las condiciones permanentes del agua como las realizadas de forma puntual. Se requieren aumentos drásticos de temperatura, comúnmente llamadas *choques térmicos*. En España no solamente es una opción, sino un requerimiento. La realización de un choque térmico en la instalación de ACS es obligatoria, tal y como se verá en más adelante, antes de que el agua retorne al acumulador desde la entrada en vigor del RD 487/2022 (de Sanidad, 2022). El sistema debe ser capaz de aportar al agua una temperatura de 70 °C, como mínimo. En función de la tipología de la instalación (caudales, consumos...) se requerirán equipos con unas potencias determinadas. Se entienden como parte de tratamiento las siguientes obligaciones (de Sanidad, 2022):

1. En cualquier punto del circuito de ACS la temperatura debe ser mayor que 50 °C.
2. Mantener temperaturas cercanas a 60 °C en la acumulación de ACS.
3. Elevar la temperatura del agua entrante al acumulador desde el circuito de retorno de ACS.

Por otro lado, el tratamiento térmico deberá para la elección de materiales en los productos destinados a este tipo de instalaciones.

Radiación Ultravioleta (UV)

El intervalo de λ entre 200 y 300 nm tiene efectos desinfectantes frente una gran cantidad de microorganismos presentes en el agua. Las longitudes de onda entre 245 nm y 285 nm dañan de forma irreversible la estructura celular siempre que la potencia y el tiempo de exposición sea el suficiente (EPA, 1999).

Se emplea tanto en edificios como en plantas de tratamiento debido a su efectividad. Sin embargo, su tecnología es compleja y el dimensionado de los equipos comerciales debe tratar un caudal de agua en continuo, (Sánchez Guillén, 2016). Aspectos de la química del agua como la dureza pueden disminuir el rendimiento de los equipos, por lo que los recursos destinados a este tratamiento se suman al ya elevado coste de mantenimiento.

3.2 La biocapa o biofilm

Los microorganismos existían mucho antes que la humanidad, acompañando todos los seres del planeta; constituyen más del 50 % de la biomasa terrestre (Garrett et al., 2008b). En 1934 Claude Zobell detectó cierta atracción entre éstos mediante un microscopio óptico, observando que se agregaban y creaban poblaciones. En 1964 R. Mitchell y K. Marshall distinguieron etapas de la formación de lo que se describiría más adelante como biofilm. La idea de que bacterias y otros microorganismos creaban sus propios ecosistemas se presentó como una disciplina que sustituía creencias de que estos vivían en suspensión, en forma de plancton (Costerton, 1999).

Entre las muchas propiedades y tipos de actividad de los microorganismos que la humanidad llegará a conocer se encuentra la que es para muchos el mayor motivo de estudio y preocupación: la capacidad de adaptación al medio. Para realizar esta función, los microorganismos suelen “cooperar” entre ellos creando matrices orgánicas en las que las células de diferentes tipos interactúan mediante *quorum sensing* (Garrett et al., 2008b; Hall-Stoodley & Stoodley, 2002a) para crear agregados y estructuras totalmente funcionales tanto a nivel metabólico como protector: la biocapa o el biofilm. [...] (Ferrer Bruach & Sánchez Ruiz, 2019).

La biocapa o biofilm es la agregación y/o agrupación de material biológico compuesto por células inmersas en una matriz orgánico-polimérica - generalmente acuosa - adherido a un sustrato. La propia naturaleza y desarrollo del biofilm, así como su estructura, proporciona protección a sus huéspedes ante agentes externos. Aproximadamente el 99 % de la población mundial de bacterias se encuentra en biofilms (Dunne, 2002; Garrett et al., 2008a). El biofilm debe entenderse como la forma más eficaz que tienen los microorganismos para sobrevivir en la mayoría de los ambientes, asociándose para desarrollarse mediante complicadas interacciones multicomunitarias y con casi infinitas sinergias entre sí.

Dependiendo de su naturaleza, puede crecer en ambientes con condiciones muy distintas: su capacidad de adaptación determinará sus características de forma dinámica.

Es prioritario evitar, en la medida de lo posible, la adherencia total del biofilm, que es a la práctica el principal enemigo dentro de las estructuras de una instalación sanitaria. Para

saber cómo se puede evitar la formación de un biofilm o cómo tratar una superficie que ya haya sido colonizada, es esencial conocer los principios básicos de su anatomía y fisiología (Hall-Stoodley & Stoodley, 2002a) y sus etapas de desarrollo (Figura 3.2) (Ferrer Bruach & Sánchez Ruiz, 2019).

Estructura-arquitectura de un biofilm

Las bacterias de un biofilm son distintas a las que encontraríamos libres en estado de plancton por, entre otros aspectos, su heterogeneidad fisiológica. Una explicación, sin ir más lejos, está en las diferentes sustancias de exopolisacáridos (EPS) producidas por las distintas colonias vecinas dentro de un mismo biofilm (Costerton, 1999; Dunne, 2002).

Los biofilms están formados por distintas microcolonias con matrices propias y topologías de células de una o más especies dispuestas en función de su contribución a la comunidad. La mayoría de microcolonias cumplen una función específica dentro del biofilm que define tanto su existencia como su desarrollo. Normalmente, no se encuentran más de un 25 % en células de la composición de estas microcolonias (Garrett et al., 2008a) ya que, como mínimo, un 75 % será atribuido a compuestos no celulares como canales de agua o la propia la matriz de EPS; este último porcentaje aumenta a medida que nos adentramos en el centro de la estructura del biofilm (Costerton, 1999).

Del mismo modo, se presentan propuestas muy interesantes en las que se evidencia una regulación genética de las colonias para cada etapa y parte de un biofilm (Hall-Stoodley & Stoodley, 2002a).

Los biofilms suelen tener una estructura generalmente piramidal (Garrett et al., 2008a) y similar, compuesta por el sustrato, canales de nutrientes, sustancias EPS, colonias celulares y membrana protectora.

Un laboratorio valenciano centrado en el seguimiento de biofilms mediante metagenómica (Codornes, 2018) identificó en distintas muestras la estratificación de micro colonias en un biofilm a partir de sus funciones. Halló que microorganismos típicamente anaeróbicos y con una densidad de población elevada se situaban en el sustrato con la finalidad de asegurar la adhesión. Del mismo modo, identificó colonias aeróbicas con membranas celulares de gran resistencia mecánica en la superficie exterior del biofilm. Además, pudo

diferenciar distintas especies de microorganismos de membrana en función del momento del día: por el día abundaban las colonias fotorreceptoras y, a medida que se hacía de noche, estas desaparecían para dejar paso a otras sin estos mecanismos.

Etapas de un biofilm

Se puede decir que cualquier superficie es habitable para que las bacterias formen colonias. En casi cualquier circunstancia una superficie tendrá recursos para que sean usados como nutrientes de distintos microorganismos (Figura 3.2). Aunque haya algunos materiales que dificulten su creación, el biofilm se aposentará y crecerá tarde o temprano sin que nada pueda impedirlo (Dunne, 2002).

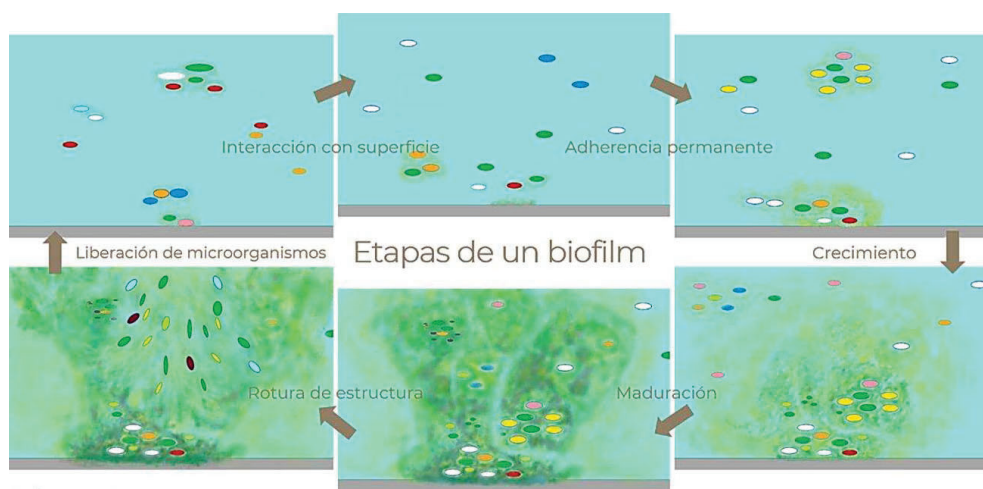


Figura 3.2: Etapas en ciclo de vida de un biofilm

1. Interacción con superficie- Acondicionamiento

Cada segundo, una cantidad que para nosotros podría ser infinita de bacterias en estado planctónico interactúan con superficies. Si a lo largo de los cientos y miles de km² interaccionados encuentran partículas orgánicas o inorgánicas que le puedan servir de nutriente, estos microorganismos podrán adherirse a ellas. Dependiendo del ambiente, podrán mantenerse unidas a estas partículas o, por el contrario, serán eliminadas. Tanto si pasa la primera opción como la segunda, un aspecto es innegable: habrá habido una alteración de la superficie que facilite un nuevo contacto, puesto que casi toda actividad microbiológica deja señales asimilables por algún otro

microorganismo. En el caso de otro encuentro fortuito en el que, por casualidad, el microorganismo resista, el microambiente que se genere se verá enriquecido de señales químicas con objetivos de interacción emitidas por el huésped en busca de vecinos. Así, se facilitará en la medida de lo posible la creación de un sustrato, que acabará modificando la superficie inicial.

2. Adherencia

En el caso de darse las condiciones químicas, físicas y de cantidad de nutrientes necesarias, una fracción de sustrato puede desarrollar cúmulos de microorganismos. La adherencia a una superficie biótica o abiótica puede describirse teniendo en cuenta una cantidad muy variable de factores (Hall-Stoodley & Stoodley, 2002a). A un nivel simplificado, pueden establecerse dos etapas:

- ✓ Adhesión primaria: un proceso inicial dominado por interacciones no específicas de acoplamiento que aumenta su complejidad hasta lograr un mecanismo estable con un sustrato totalmente acondicionado (Garrett et al., 2008a).
- ✓ Adhesión permanente: también es considerada como una fase de sellado. Sus mecanismos son de carácter irreversible debido a la ya cimentada conexión y adaptación del sustrato. Se adquiere un equilibrio entre las especies planctónicas y la estructura estática. Se producen sustancias de adherencia intercelular, siendo el promotor de la siguiente etapa: el crecimiento del biofilm, cuyas limitaciones estarán definidas en la disponibilidad de nutrientes desde su captación hasta su distribución, (Garrett et al., 2008a).

Se destinan recursos a la generación de vías de transporte de nutrientes y compuestos como oxígeno a las partes fundamentales (S. Liu et al., 2016).

3. Crecimiento y maduración

Se aumenta la densidad y complejidad del biofilm, sobre todo en las zonas limítrofes con el medio, que actuarán como capas protectoras. La segregación de exopolisacáridos (EPS) y la formación de estructuras internas y canales facilita la evolución de las comunidades. También se promueve la autorregulación de pH o el reparto de oxígeno (Dunne, 2002).

A medida que el biofilm va creciendo y su complejidad aumenta, empiezan a observarse limitaciones de espacio y de nutrientes, activándose mecanismos por medio de hormonas que promueven el colapso general de la estructura (Hall-Stoodley & Stoodley, 2002a, 2002b).

4. Rotura de estructura, liberación de colonias de microorganismos

Un biofilm tarde o temprano llegará a esta etapa, llamada desagregación, que liberará células al medio.

Siguiendo con el aumento de EPS así como de la cantidad de células en estado plancton dentro del agregado biológico, una serie de equilibrios bioquímicos permitirá el colapso general de la estructura, liberando al medio todas las comunidades que residían en él y que podrán generar, en superficies más o menos cercanas, nuevas y mejor adaptadas biocapas.

De este modo, a medida que se desarrolla el ciclo, permite que haya mejores sustratos y biocapas más adaptadas al medio y a sus condiciones.

Corrosión inducida por biofilms (MIC)

En el Anexo 1 pueden consultarse los documentos elaborados en Italsan relativos a la corrosión inducida por biofilms en tuberías metálicas, siendo los mismos las fuentes de los siguientes extractos:

[...] se ha empezado a sostener firmemente que, muchos de los casos en los que los procesos termodinámicos no explican el porqué de la aparición de corrosión, pueden ser debidos a biofilms en la llamada corrosión influenciada por microbiología, del inglés *microbiology influenced corrosion* (MIC). Hoy en día, es objeto de múltiples investigaciones, desde distintos frentes. [...]

[...] se conocen distintos métodos, dependiendo de la bacteria responsable y en la morfología final de la superficie, por los cuales se induce la corrosión en el metal y la propagación del material biológico. [...]

[...] Metales, como el cobre, que son considerados como biocidas, padecen de la generación de biofilm en su superficie si el ambiente es óptimo para la proliferación de microorganismos (aunque no lo sea, a lo largo del tiempo ellos mismos tienden a crear lechos de colonización).

[...] Por ejemplo, uno de los mayores ambientes de riesgo para los metales (como una tubería de abastecimiento) es el suelo, donde existe una casi infinita variabilidad de microorganismos (Figura 3.3).

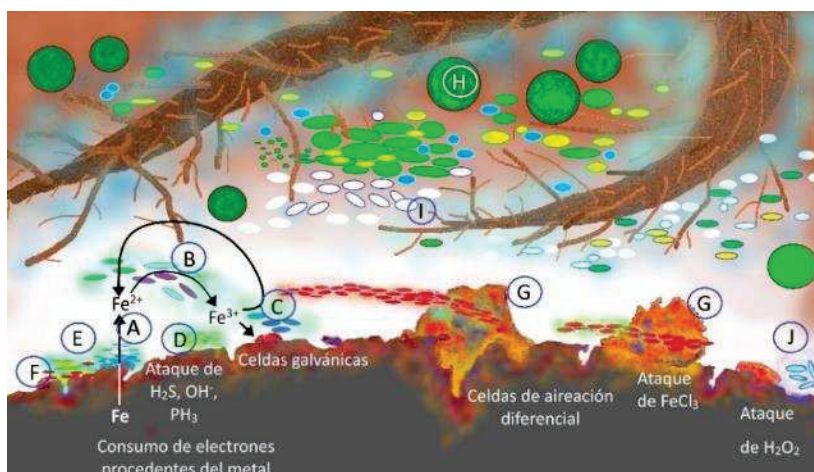


Figura 3.3: Representación de acción de microorganismos en MIC; las letras hacen referencia a distintos tipos de microorganismos. Basado en (Usher et al., 2014b)

Capítulo 4

4.1 Tuberías de PP-RCT: evolución

El polipropileno es un polímero termoplástico que puede cristalizar en 3 fases cristalinas; cada una de éstas, posee unas características que diferencian los materiales, teniendo una misma formulación, por sus propiedades físicas y químicas:

- α (monoclínica)
- β (trigonal)
- γ (ortorrómbica)

La creación de cristales β aporta una mejora en las condiciones de resistencia mecánica que permitirán obtener tuberías que puedan resistir más presión a una misma temperatura y un mismo tiempo de vida útil. Así, nació el PP-RCT (del inglés *Cristalline Tailored PP-R*). Hasta 2014, la mayor parte de sistemas de tuberías de PP disponibles en el mercado empleaban la fase α debido a que es la más estable tanto de mantener como de producir y, por ello, la más económica (Italsan, 2022). Italsan, junto con su fábrica NUPI, empleó este material como mejora, disminuyendo el espesor de pared. Con precios más reducidos (se emplea menos material en la fabricación) se consigue un equilibrio de prestaciones estratégico (Figura 4.1).

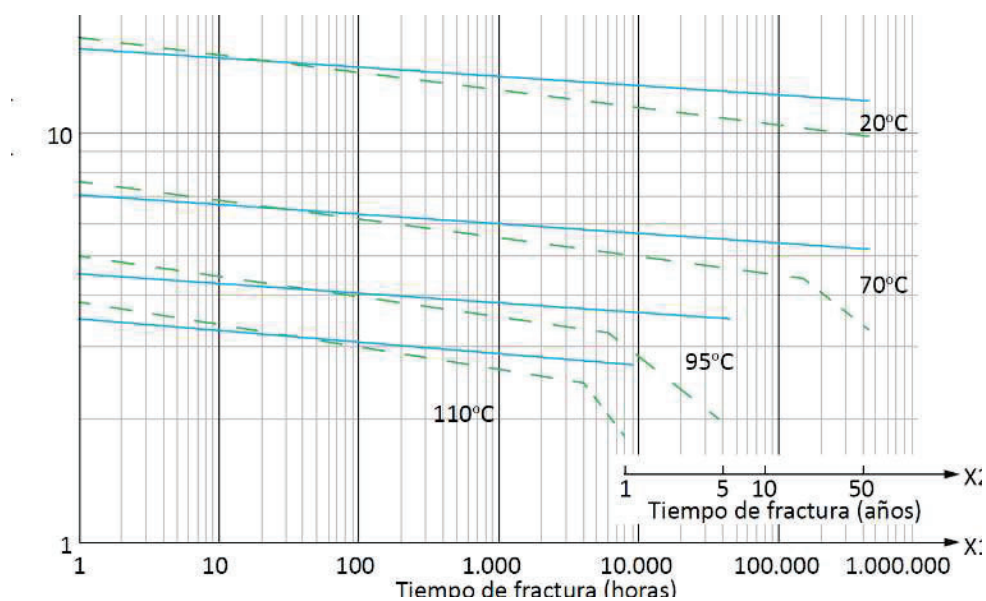


Figura 4.1: Curvas de regresión para PP-R (líneas discontinuas) y PP-RCT (líneas continuas) (Manual Técnico Del Sistema NIRON, 2016)

Sin embargo, estas mejoras siguen sin ser suficientes para satisfacer los requisitos de algunas instalaciones en el caso de realizar desinfecciones en condiciones de trabajo muy estrictas para evitar la *Legionella* (TTR Mechanical & Italsan, 2022).

NIRON PREMIUM, lo último en tuberías de PP-RCT

El fabricante Borealis sacó al mercado una formulación de PP-RCT que resultó ser mucho más resistente (Reinhold et al., 2010) que otras ante la degradación termo-oxidativa (ASTM F876, 2023).

Empelando esta materia prima y produciendo un sistema en un espesor de pared mayor (SDR 7,4, ecuación 2.1 en página 45), se introdujo al mercado español el Sistema NIRON PREMIUM: **ofrece un tiempo de vida útil mayor con compuestos desinfectantes oxidantes en agua caliente** (ASTM F2023, 2022). Se mejora la vida útil un 30 % respecto a los PP-RCT convencionales ante un mismo SDR (Italsan-NUPI, 2019).

Un objetivo de esta tesis es evaluar cómo el material hace frente a las condiciones de servicio del Sistema NIRON PREMIUM desde sus inicios con el objetivo de encontrar aspectos de mejora estratégicos que mejoren su vida útil previniendo el factor más crítico: la degradación termo-oxidativa.

4.2 Fallos en tuberías de PP-R

La norma UNE-EN ISO 15874, en su parte 2, establece la vida útil esperada para tuberías de PP-R en 50 años dadas una temperatura de fluido y una presión hidráulica. Por ejemplo, una tubería de un determinado SDR que a 20 °C está sometida a 19,3 bar tendrá una vida útil esperada de 50 años, así como la misma estando sometida a 70 °C a 8,5 bar. Sin embargo, si a esta misma tubería, a 70 °C, la presión de trabajo se le establece en 8,9 bar, su vida útil se reduce a 10 años. Los datos expuestos (Tabla 4.1) tienen un coeficiente de seguridad de 1,5. Es decir, la presión puede aumentar 1,5 veces en cada caso sin disminuir temperatura o vida útil esperada.

PARA CIRCUITOS ABIERTOS		
Temperatura Fluido (°C)	Años ejercicio continuo	Presión servicio (bar)
10	1	24,0
	5	23,3
	10	22,9
	25	22,6
	50	22,3
20	1	20,8
	5	20,2
	10	19,9
	25	19,6
	50	19,3
30	1	18,1
	5	17,4
	10	17,2
	25	16,8
	50	16,6
40	1	15,5
	5	15,0
	10	14,8
	25	14,4
	50	14,3
50	1	13,3
	5	12,8
	10	12,6
	25	12,3
	50	12,1
60	1	11,3
	5	10,8
	10	10,6
	25	10,3
	50	10,2
70	1	9,4
	5	9,1
	10	8,9
	25	8,7
	50	8,5
80	1	7,9
	5	7,5
	10	7,4
	25	7,2
	95	1
5		5,6

Tabla 4.1: Resistencia termomecánica de NIRON Monocapa RP SDR 9 (Manual Técnico Del Sistema NIRON, 2016)

Coficiente seguridad 1,5 según norma UNE EN 15874

Este hecho, que se repite en otras gamas de tubería y en otros muchos fabricantes, pone de manifiesto que los datos obtenidos de modelos matemáticos destinados a proporcionar un margen de confianza pueden alejarse de la realidad dependiendo de la instalación y parámetros fuera del alcance de control como la calidad del agua o el diseño de la instalación. Se desarrolla esta afirmación en el capítulo 6. En muchos casos las tuberías dan lugar a fugas antes de alcanzar estos tiempos de vida esperados.

Ante una fuga de agua, la problemática puede extenderse a otros equipos que sean sensibles al agua y a localizaciones relativamente lejanas en función de cómo es el edificio, causando daños cuya gravedad depende de cada caso.

El PP-R es un polímero que permite un margen bastante amplio de error a la hora de realizar la instalación gracias a su flexibilidad y a su resistencia térmica y mecánica. Una vez instalada, la temperatura determinará la gravedad de las posibles imperfecciones cometidas:

- A temperaturas bajas, la tubería prácticamente no *sufre* ni se ve alterada. Las presiones máximas calculadas para tiempos de vida de 50 años y 20 °C suelen ser superiores a 15 bar.
- A temperaturas elevadas, los esfuerzos permanentes y continuos ante las tensiones mecánicas derivadas del propio peso o de una mala suportación se suman a los efectos de la termo-degradación oxidativa promovida por el fluido de trasiego.

A continuación, se detallan los tipos fallos más comunes encontrados en los sistemas de tuberías de PP-R en los que interviene la degradación termo-oxidativa:

- a) fallo generalizado de tubería y accesorio
- b) grietas en pared de tubería
- c) grietas en pared de accesorios

a) Fallo generalizado de tubería y accesorio

Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial

Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial

Figuras confidenciales

Figura 4.2 y 4.3: Representación de tubería de PP-R degradada por termo-oxidación y sección con focalización de tensiones por peso en tubería

Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial

b) Grietas en pared de tubería

Los plásticos son materiales especialmente caracterizados por los altos niveles de deformación antes de la rotura.

Por ejemplo, en situaciones de sobrepresión, la tubería se abomba, deformándose de forma permanente, creando una especie de *burbuja*, hasta ceder (Figura 4.4). Este hecho puede darse también por un aumento descontrolado de la temperatura.

En cualquier caso, es un fenómeno atípico y puntual por anomalía del circuito o por error humano.

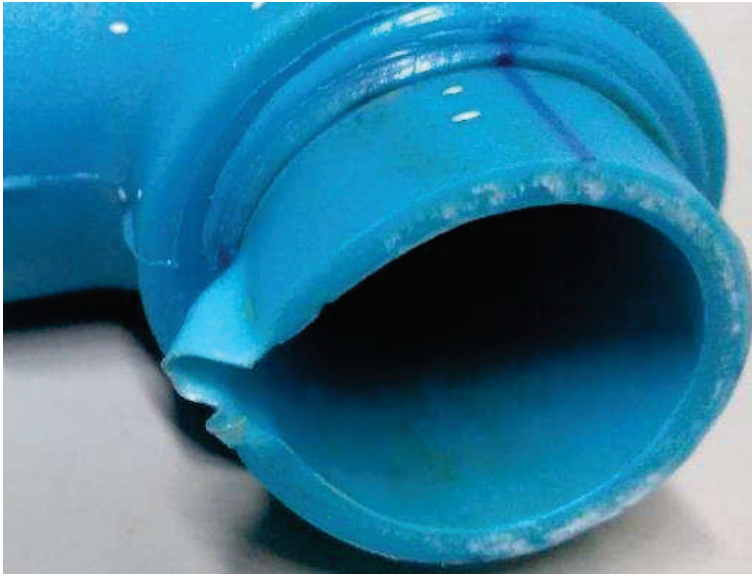


Figura 4.4: Fuga en tubería por aumento de presión

Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial

c) Grietas en pared de accesorios

Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial

Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial

Figura confidencial

Figura 4.5: Accesorio abierto por la mitad; obsérvese grieta en pared, motivo de fuga

4.3 Envejecimiento de polímeros

Se entiende como envejecimiento la disminución progresiva de una o más propiedades de un material que permiten que sea útil para su uso. En general, esta variación implica una disminución de lo que representa cada variable, sea física o química.

El polipropileno (PP) tiene unas características de resistencia mecánica que, en general, son mejores en comparación al polietileno (PE) (ver Tabla 4.2) gracias a que tiene un grupo *metilo* en su estructura monomérica que le aporta rigidez y fuerza al generar una mayor cantidad de enlaces intermoleculares.

Tabla 4.2: Propiedades físicas de HDPE y PP

Propiedad	Unidades	HDPE	PP	Referencia
Densidad	g/cm ³	0,952 - 0,965	0,89 - 0,91	[1]
Temperatura de fusión	°C	130 - 137	135 - 175	[1,2]
Capacidad calorífica específica	J/(kg·K)	(1,75 - 1,81) ·10 ³	(1,87 - 1,96) ·10 ³	[1]
Cristalinidad	%	70 - 80	50 - 60	[1]
Módulo elástico	GPa	1,07 - 1,09	0,90 - 1,55	[1]
C. Poisson		0,41 - 0,427	0,41 - 0,43	[1]
Resistencia mecánica a la compresión	MPa	18,6 - 24,8	25,1 - 55,2	[1]
Resistencia mecánica a la tracción	MPa	22,1 - 31	27,6 - 41,4	[1]
Tenacidad a la fractura (K _{Ic})	MPa·m ^{1/2}	1,52 - 1,82	3 - 4,5	[1]
Alargamiento a T _{amb}	%	10- 120	100 - 600	[1]
Dureza (Vickers) a T _{amb}	HV	7,9 - 9,9	6,2 - 11,2	[1]
Índice de flujo fundido (MFI)	g/10 min _{230 °C}	0,2 - 0,6	0,25	[2,3]
Resistencia a oxidación		Muy pobre	Inferior a PE	[1]

[1] (GIMDEPPM, n.d.)

[2] (Dpto. Técnico Italsan, 2022)

[3] (Dpto. Técnico, 2022)

Su resistencia química suele ser inferior (UNE 53389, 2001; ASTM F2023, 2022) debido a la posibilidad de formar radicales terciarios (Colin et al., 2009a, 2009b). En el carbono, estos radicales son los más estables, por lo que existen durante más tiempo; de este modo, tienen la posibilidad de poder reaccionar con más compuestos que los radicales secundarios y los primarios. Esta diferencia abre un abanico a una gran cantidad de reacciones. Muchas de ellas están asociadas a procesos de oxidación y degradación térmica en polímeros (Colin et al., 2009a, 2009b).

Por otro lado, en las reacciones que ocurren en los carbonos de las cadenas principales de PP, estando con otros dos carbonos más, los radicales formados tienen la misma naturaleza que en los de PE (Figura 4.6).

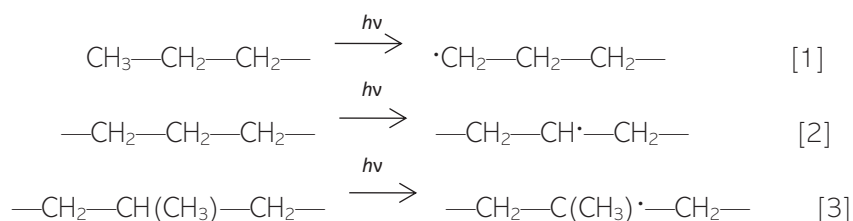


Figura 4.6: Formación de radicales debido a fotones, correspondiente a fenómenos de iniciación de degradación, inspirado en los esquemas del estudio (Rjeb et al., 2000)

Teniendo en cuenta la naturaleza y estabilidad de los radicales, se espera que la formación de estos sea directamente proporcional a su estabilidad: un polímero con cadenas del tipo [3], como el PP, tendrá una mayor facilidad de generar, como se verá más adelante, procesos de iniciación en la degradación que uno de los tipos [1]. A su vez, este último se da en una muy menor parte en comparación con [2], como el PE (Rjeb et al., 2000).

Se conocen distintos tipos de degradación que, según su origen, se catalogan de una u otra forma. Dependiendo del factor que inicia y/o acelera las reacciones de degradación del polímero, pudiendo diferenciar distintos tipos: degradación térmica, oxidativa y termo-oxidativa y fotodegradación.

a) *Degradación térmica*

Se produce con temperaturas entre 300 °C y 350 °C. Los polímeros que trabajen a temperaturas muy inferiores, como por ejemplo una tubería de PP, no deberían de padecer de este tipo de degradación (Apostolov & Djoumaliisky, 2014). A no ser que la ocasión lo requiera o se trate de un polímero especialmente formulado y diseñado, no se suelen utilizar plásticos en temperaturas muy altas, optando por los metales u otros materiales que ofrezcan una resistencia mayor. Su afectación puede incluir la alteración tanto de enlaces intermoleculares como intramoleculares (este último caso ocasiona la descomposición del polímero).

b) *Degradación oxidativa*

Ocurre en presencia de oxidantes, como el O_2 , y es uno de los principales causantes de la degradación en un gran número de productos poliméricos. Produce alteraciones irreversibles, cuyas consecuencias suelen ser una disminución drástica de las propiedades mecánicas, que agruparemos en el término normativizado de esfuerzo hidráulico (UNE-EN ISO 15874-5:2013/A1, 2018). Además del oxígeno, debe considerarse la acción de los peróxidos; en solución, estos compuestos suelen causar un envejecimiento más severo (Figura 4.7). Cuanto más oxidante es el agente, más acusada es la degradación oxidativa.

Como muchas reacciones químicas, puede ocurrir en un amplio abanico de temperaturas siendo las velocidades y ratios de degradación directamente proporcionales a las mismas. De este modo ocurre la degradación termo-oxidativa. En fontanería, hay distintos tratamientos de desinfección para satisfacer los requisitos aceptados en RD 487/2022, como son Cl_2 en agua, $NaClO$ (el compuesto más usado a nivel internacional), $NH_2Cl/NHCl_2$ (comúnmente conocidos como cloraminas), radiación UV, peróxidos en solución, O_3 , ClO_2 ... Solamente cuatro de los expuestos (Cl_2 en agua, $NaClO$, $NH_2Cl/ NHCl_2$ y radiación UV) son recomendados por Italsan y otros fabricantes de tuberías de plástico debido al envejecimiento prematuro causado por los otros desinfectantes.

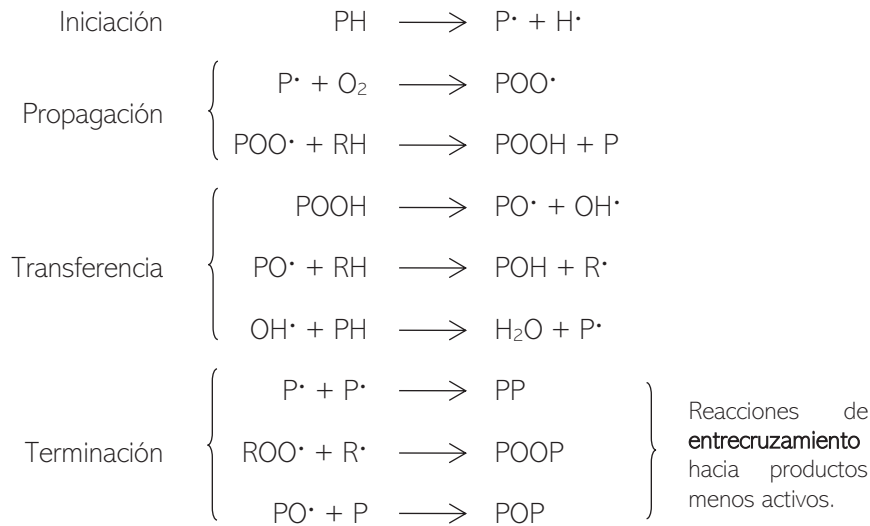


Figura 4.7: Reacciones generales en degradación con presencia de oxígeno (Ferrer Bruach, 2016)

Tal y como se recoge en Figura 4.7, la reacción de propagación requiere moléculas oxidantes. Este tipo de reacciones se dan también en polímeros expuestos a la intemperie. Se podría establecer una contribución cíclica en este proceso, puesto que se generan radicales a partir de otros y se pueden llegar a destruir partes de cadenas intactas; todo ello mediante compuestos a partir de los que se generan peróxidos, que son capaces crear nuevos radicales. A partir de aquí, los radicales libres son capaces de generar aún más radicales que permitan empezar de nuevo esta serie de ciclos.

c) *Degradación termo-oxidativa*

Este tipo de degradación es la más frecuente en los polímeros que, como en el caso de tuberías y accesorios en fontanería, disminuye drásticamente su vida útil (Apostolov & Djoumalisky, 2014). La formulación de cada uno hace que pueda ser más o menos resistente, en comparación con otros de una misma composición monomérica.

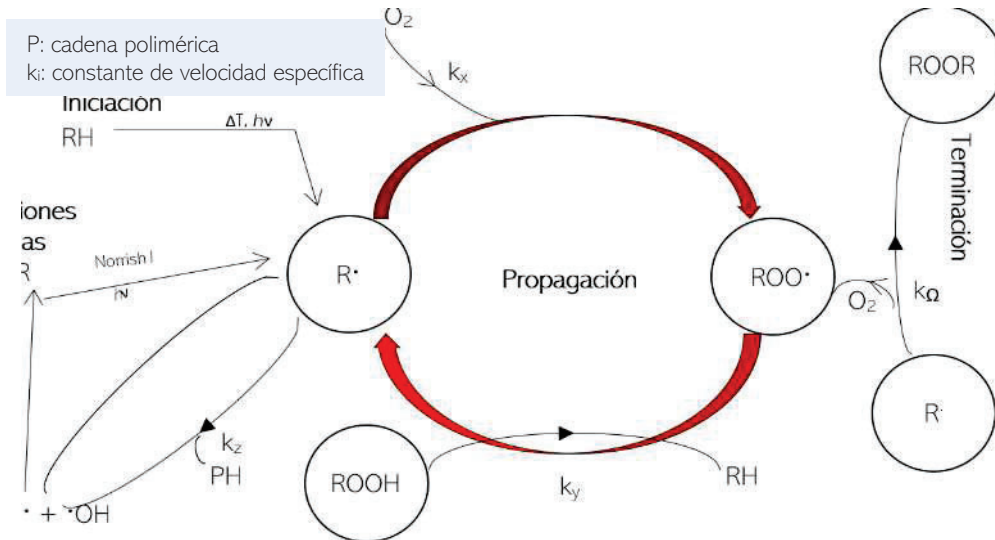
Un ejemplo real es el que ocurre en las desinfecciones de choque que se desarrollan en los hospitales. En ocasiones, para eliminar la presencia de biocapas, el personal de mantenimiento dosifica hipoclorito de sodio en el circuito de agua caliente sin disminuir las temperaturas de trabajo, que suelen situarse entre 50 °C y 60 °C. El objetivo principal es eliminar de forma representativa cualquier vestigio de *Legionella*. Esta operativa no está recomendada por ningún fabricante de tuberías puesto que la combinación de un compuesto oxidante y el aumento de temperatura envejece prematuramente tanto las tuberías como los demás componentes de la instalación.

d) *Foto-degradación*

Los fotones de la luz solar son unos excelentes contribuyentes a la degradación de los plásticos, pues aportan la energía necesaria para formar radicales a partir de la rotura de cadenas.

La degradación: un ciclo de reacciones químicas irreversibles

Pese a poder tener distintos orígenes o desarrollarse específicamente por una variable u otra, el desarrollo de las reacciones de degradación suele tener las mismas pautas, que pueden ejemplificarse, de forma general, según el esquema 4.1:



Esquema 4.1: Mecanismo de auto-oxidación para un polímero (Ferrer Bruach, 2016)

En un mismo producto pueden darse diversas causas que, por si solas, pueden denominarse motivos de degradación. Si nos situamos en el contexto de una silla de plástico que se ha roto de forma repentina con su ocupante y usada durante años en la terraza de un establecimiento turístico en la zona sur de España, podemos encontrar una sola causa del fallo observado (degradación), pero distintos factores que han influido en la misma: exposición al sol, temperatura y, de forma puntual, esfuerzos mecánicos. Sin embargo, presumiblemente se puede afirmar que la misma silla, en el interior del negocio y sin posibilidad de contacto directo con la luz solar, presentará ese mismo fallo muchos años más tarde.



Muestras de PP-R extraídas de cartuchos con tamaño homogeneizado para TGA o HPLC



4.4 Aditivos en polímeros

Debido a la temperatura, ya durante el propio procesado de los productos poliméricos se inician procesos de degradación térmica. Para evitarlo, así como para asegurar la vida útil esperada manteniendo ciertas propiedades, suele ser indispensable incluir en la formulación compuestos denominados aditivos. Pueden tener una gran diversidad de estructuras químicas específicas en función del polímero en el que se introducirán y de su función, pudiéndose clasificar según si son usados para mantener o proteger ciertas propiedades (se añaden para mantener el buen estado del polímero durante su transformación hacia el producto final, por ejemplo) y si se emplean para mantenerlas a lo largo de la vida útil del producto (proteger el polímero del ambiente donde el material se encuentra). Este segundo tipo de aditivos permiten extender el periodo por el cual el peso molecular y las cadenas del polímero se mantienen inalteradas o también modificar propiedades tanto internas como de superficie, sin necesidad de realizar cambios estructurales. También hay aditivos que se usan para promover alteraciones químicas, como las de entrecruzamiento (*crosslinking*) o modificar la propia estructura/arquitectura de las cadenas.

El consumo de aditivos va aumentando año tras año, a medida que aumenta el de los plásticos. Este trabajo sigue la evolución de los aditivos antioxidantes y estabilizantes. En la tabla 4.3 se especifican las familias de aditivos más empleadas.

Tabla 4.3: Aditivos empleados en la formulación de un polímero (Stevens, 1993)

Aditivo	Función
Cargas	Aumentan resistencia mecánica
Agentes nucleantes	Mejoran resistencia a impacto
Plastificantes	Reducen la viscosidad en estado fundido.
Fibras de refuerzo	Aumentan Resistencia mecánica y la rigidez
Agentes antiestáticos	Previenen la acumulación de cargas estáticas
Estabilizantes ante UV	Absorben radiación UV
Agentes colorantes	Aportan el color deseado al polímero
Agentes de entrecruzamiento	Promueven fenómenos de entrecruzamiento
Agentes antiespumantes	Eliminan el aire que pueda quedar atrapado
Estabilizantes térmicos	Previenen la degradación térmica
Inhibidores de metales	Previenen reacciones catalizadas por metales

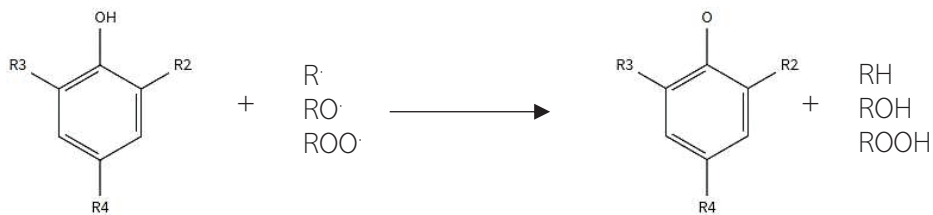
Aditivos antioxidantes

Dentro de la familia de polímeros termoplásticos, el PP es uno de los que presentan menos estabilidad ante la oxidación (Saldívar-Guerra & Vivaldo-Lima, 2013). Por esta razón, y teniendo en cuenta que sus propiedades mecánicas y reológicas lo hacen relativamente sencillo de manipular a temperaturas medias, los aditivos que más se suelen emplear y estudiar con el fin mejorarlo son los antioxidantes. Recordemos que la oxidación de un polímero ocurre cuando sus moléculas son modificadas por compuestos oxidantes y/o los admiten en sus estructuras.

Su acción podría definirse como la de interrumpir el ciclo de la auto-oxidación (esquema 4.1) mediante reacciones químicas en las que los intermediarios se captan (técnicamente, se estabilizan). Los antioxidantes denominados como **primarios** suelen ser captadores de radicales y los **secundarios** descomponedores de peróxidos. Su concentración en peso se encuentra entre el 0,05 % y el 1 %, o más, dependiendo del polímero y de su aplicación.

Antioxidantes primarios

Suelen estar formados por aminas aromáticas y fenoles impedidos estéricamente. Las primeras actúan como donadores de H y las segundas, a partir de radicales *fenoxi* y después de reacciones de desproporción, reaccionan con radicales de cadenas de polímero rotas para formar subproductos más estables. Se expone el mecanismo (Ecuación 4.1) para el cual cada uno de estos fenoles están pensados que actúen. No es necesaria la existencia de un tipo específico de radical, pudiendo ser tanto una porción de cadena libre, como un radical de una molécula de peróxido.



Ecuación 4.1: Estabilización de radicales de distintas terminaciones formando productos no reactivos
(Capolupo & Chucta, 1988)

A continuación, en la figura 4.8, se muestran los tres antioxidantes en los que se centra el estudio, usados en las tuberías de PP-RCT del Sistema NIRON PREMIUM. Obsérvese la existencia de fenoles impedidos estéricamente.

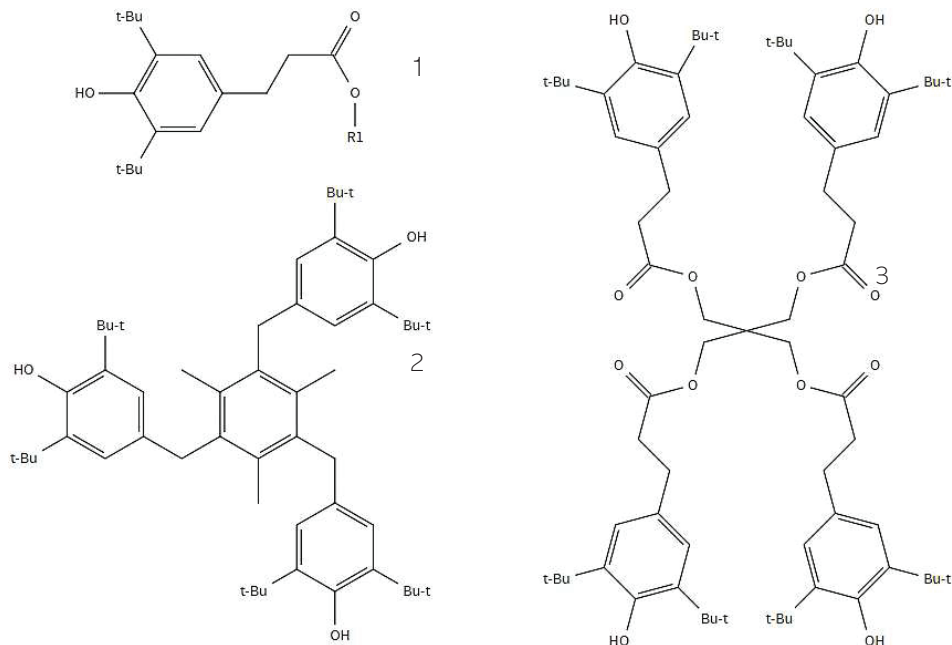


Figura 4.8: Antioxidantes primarios Irganox® 1076 (1), Irganox® 1330 (2) e Irganox® 1010 (3)

El Irganox® 1010 (Figura 4.21, compuesto 3) es uno de los antioxidantes primarios más usados a nivel mundial, tanto para la protección del PE como para la del PP. Debido a su impacto en la industria de los polímeros, hay algunos estudios que centran su interés en su naturaleza y en su comportamiento, con el fin de predecir tiempos de agotamiento en determinadas condiciones (Bredács et al., 2018; Farajzadeh, Goushjuui, et al., 2007; Richaud, 2013).

Antioxidantes secundarios

Suelen estar formados por fosfitos y sulfuros y se combinan con antioxidantes primarios, produciendo un efecto sinérgico en la protección del polímero. El objetivo de los fosfitos es oxidarse al reaccionar con peróxidos; el de los sulfuros es reaccionar con los peróxidos.

Los primeros son comúnmente usados para proteger el polímero durante el procesado y los segundos para mejorar la estabilidad térmica a largo plazo.

El aditivo Irgafos® 168 (Figura 4.) es el antioxidante secundario usado en el PP-RCT RA7050 de Borealis®. En la ecuación 4.2 se muestra el modelo de la reacción prevista para la captación de peróxidos.

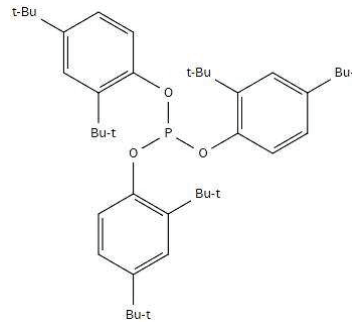
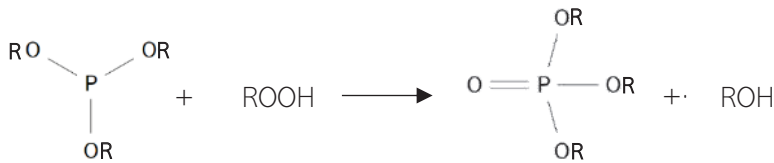
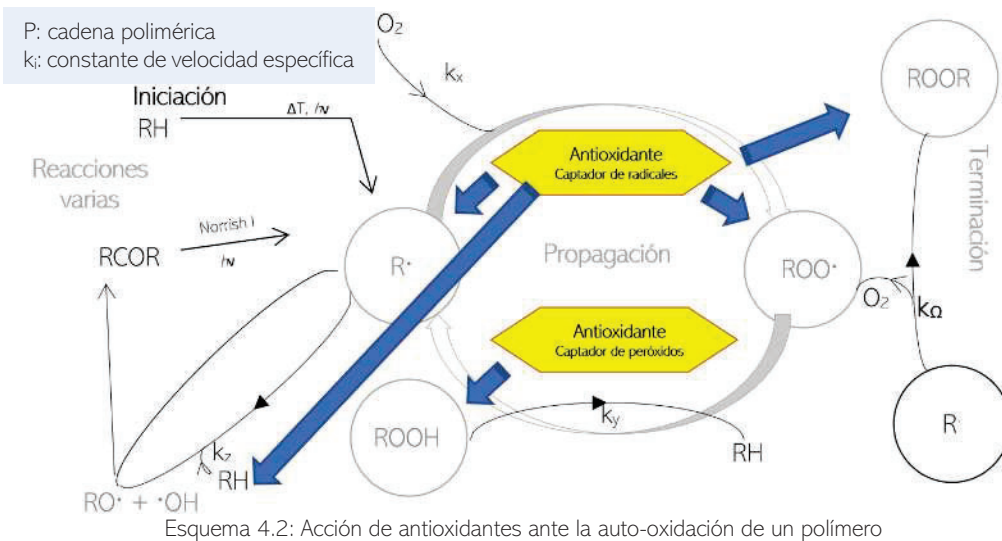


Figura 4.9: Antioxidante secundario Irgafos® 168



Ecuación 4.2: Estabilización de peróxidos a productos menos reactivos (Capolupo & Chucta, 1988)

Como se ha comentado, el uso de los antioxidantes primarios y secundarios producen un efecto sinérgico en la protección de los polímeros, bloqueando las principales vías de formación de intermedios muy reactivos, que crean un ciclo de auto-oxidación (esquema 4.2).



En las reacciones 4.1 y 4.2 puede observarse cómo los **aditivos se agotan a medida que ejercen su función**. De este modo, el polímero verá reducidas sus propiedades dependiendo del impacto ejercido por el ambiente de trabajo.

4.5 Marco normativo. Requisitos en instalaciones

Código Técnico de la Edificación (CTE)

Toda instalación de suministro de agua se rige por lo establecido en *Artículo 13. Exigencias básicas de salubridad (HS). "Higiene, salud y protección del medio ambiente", sección 13.4. Exigencia básica HS 4: Suministro de agua*, dentro del **Código Técnico de la Edificación (CTE)** (Sección HS 4 Suministro de Agua, 2006) español. Entre otros aspectos, debe tenerse en cuenta que:

- Los productos empleados no deben modificar las características organolépticas ni la salubridad del agua, cumpliendo la reglamentación de aguas de consumo humano (Real Decreto 3/2023, 2023).
- Los materiales deben ser resistentes a temperaturas de hasta 40 °C, sin deteriorarse o presentar efecto ante la temperatura exterior de su entorno.
- El envejecimiento de los materiales y su fatiga, entre todos factores, no disminuirán la vida útil prevista.
- Debe tener características adecuadas para evitar el desarrollo de gérmenes patógenos y no favorecer el desarrollo de la biocapa.
- Las operaciones de mantenimiento deben cumplir con lo detallado la reglamentación vigente (Real Decreto 487/2022, 2022). Se establecen los parámetros a cumplir en términos de limpieza y desinfección para la prevención y el control de la legionelosis, que para nuestro interés son:
 - el agua fría sanitaria (AFS) debe permanecer a temperaturas inferiores a 20 °C con concentraciones suficientes de desinfectante,
 - el agua caliente sanitaria (ACS) debe permanecer, en cualquiera de sus puntos, a una temperatura no inferior a 50 °C.

Instalación de fontanería. Generalidades

El objetivo de la instalación de fontanería es el suministro de agua a los equipos conectados a ella con el caudal y presión necesarios. Cumplen el mismo objetivo que la red de abastecimiento pública (Figura 4.10). Básicamente, es la razón de su existencia.

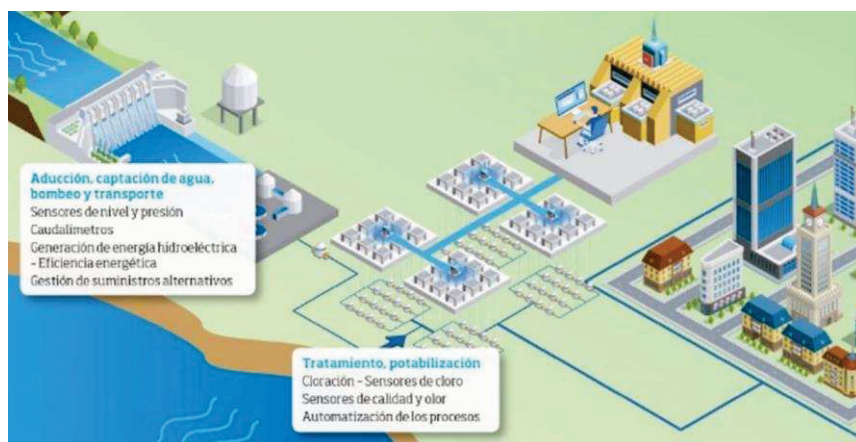


Figura 4.10: Abastecimiento y red pública; recorte editado de infografía de AENOR (AENOR, 2019)

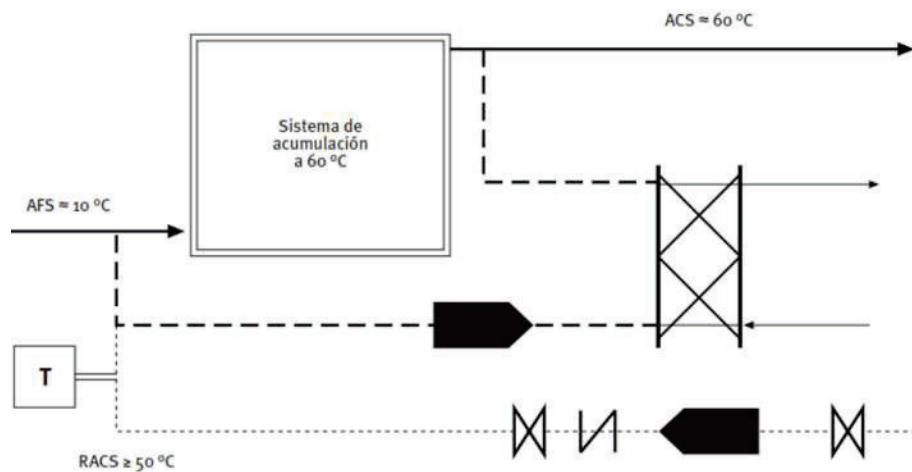
Esquema general de la instalación

La instalación de suministro de agua desarrollada en el proyecto del edificio debe estar compuesta de los siguientes elementos:

- acometida
- instalación general
- contabilización de consumo

Para el correcto funcionamiento de los distintos aparatos de consumo y de los equipos sanitarios (lavadoras, lavavajillas...), la instalación de fontanería debe establecer unas condiciones mínimas de servicio en base a un caudal y presión mínimos (Esquema 4.3).

El punto de consumo más alejado del grupo de presión y con mayor altura geométrica será el más desfavorable en cuando a estas variables, por lo que será la referencia de cálculo.



Esquema 4.3: Esquema de principio de ACS (Real Decreto 1027/2007, 2007)

Agua caliente sanitaria (ACS):

Debe estar dotada de una red de retorno de ACS (RACS) cuando la longitud de la tubería de ida al punto de consumo más alejado sea igual o mayor que 15 m:

- Debe haber un caudal mínimo de 250 l/h para un poder establecer un adecuado equilibrado hidráulico.
- El aislamiento de las redes de tuberías debe ajustarse a lo dispuesto en el Reglamento de Instalaciones Térmicas en los Edificios (RITE) (Real Decreto 1027/2007, 2007): tanto tuberías, accesorios y equipos (excepto casos determinados) que deban trasegar fluidos con una temperatura menor a la ambiente o mayor que 40 °C dispondrán de aislamiento térmico.

Dimensionado de las redes de distribución según CTE, HS4

La estrategia para calcular el diámetro adecuado de las tuberías de la planta piloto cuenta con los siguientes pasos de los apartados *Dimensionado de los tramos* y *Dimensionado de las redes*:

1. El caudal máximo de cada tramo será igual a la suma de los caudales de los puntos de consumo.

2. Elección de una velocidad de cálculo comprendida dentro del intervalo siguiente: 0,50 y 3,50 m/s (tuberías termoplásticas y multicapa).
3. Obtención del diámetro correspondiente a cada tramo en función del caudal y de la velocidad.

RD 03/2023

El 10 de enero de 2023 se publicó en el BOE el RD 03/2023 (Real Decreto 3/2023, 2023), por el que se establecen los criterios técnico-sanitarios de la calidad del agua de consumo, su control y suministro.

El documento, aplica y sustituye el RD 140/2003 (Real Decreto 140/2003, 2003) del 07 de febrero de 2003. Su objetivo es garantizar una serie de requisitos desde la captación del agua hasta el consumidor, garantizando su salubridad, calidad y limpieza. Según el documento, se considera que un agua de consumo humano debe ser salubre y limpia y busca mejorar la aceptación de los consumidores del agua de red para aumentar su uso. Se describen medidas desde la captación de esta agua hasta el consumidor. Se especifican los valores límite de ciertos compuestos presentes en el agua.

RD 487/2022

El 21 de junio de 2022 se publicó en el BOE el RD 487/2022 (Real Decreto 487/2022, 2022), por el que se establecen los requisitos sanitarios para la prevención y el control de la legionelosis.

El documento, cuyo contenido incluye parámetros, directrices y órdenes de obligado cumplimiento para el sujeto al que concierne, aplica y sustituye el RD 865/2003 (Real Decreto 865/2003, 2003) el 1 de enero de 2022. Debido a la importancia de sus cambios, que pueden implicar severas reformas en la instalación tanto a nivel general como específico, se adopta un margen de actualización hasta 2025, entendiéndose que, para entonces, las propiedades habrán podido administrar de forma adecuada los recursos invertidos para ello para minimizar.

Capítulo 5

5.1 Planta piloto Fundamentos y requisitos

Antecedentes e introducción

Disponer de un diseño con el que poder analizar muestras extraídas sin tener que detener el funcionamiento de una instalación, en este caso de ACS, minimiza el impacto de las actuaciones de manipulación tanto sobre el agua como en el propio material. Es un avance que ejerce una especial inercia en la proyección de circuitos reales en los que los materiales y fluidos están en contacto continuamente. Muchos proyectos de laboratorio (Italsan-NUPI, 2019) no se han ejecutado industrialmente debido a los requerimientos de recursos que, principalmente, son limitaciones económicas y técnicas.

Un recurso crítico y difícil de modelar es **el tiempo**. El traspaso de operaciones industriales suele requerir limitar el número de variables, simplificando el sistema. También, su manipulación, pueden llegar a aportar datos empíricos alejados de la realidad.

Las tuberías de PP-R son ensayadas y evaluadas según los requisitos expuestos en su respectiva normativa (UNE-EN ISO 15874-2, 2013; UNE-EN ISO 15874-2:2013/A1, 2018) establecida para extrapolar los resultados a tiempos de vida de entre 20, 30 y 50 años en ejercicio continuo cuando la duración de las pruebas no supera el 20 % de este tiempo de vida esperado (Figura 5.1) (TTR Mechanical & Italsan, 2022).

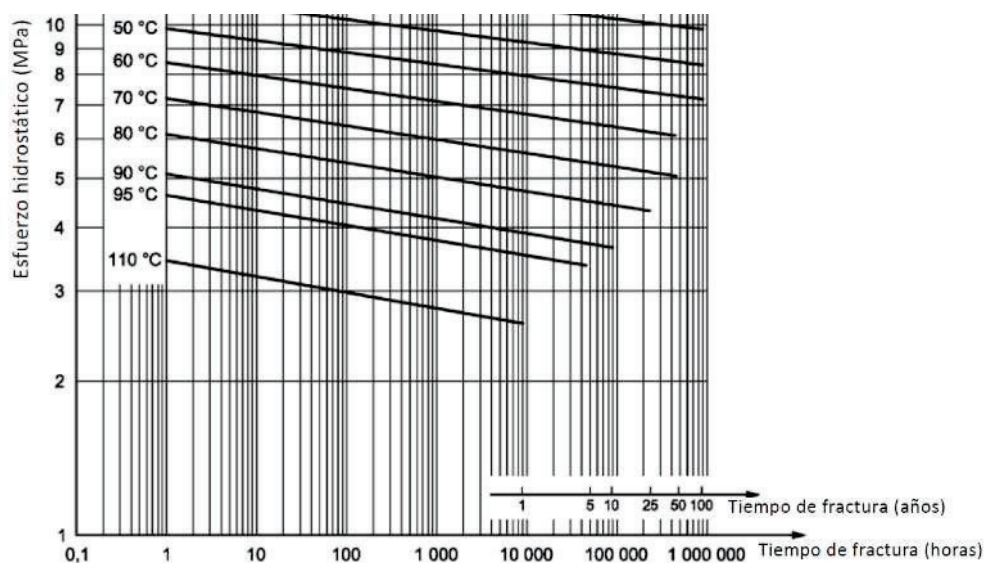


Figura 5.1: Extracto de curvas de resistencia esperada de tuberías de PP-R (UNE-EN ISO 15874-2, 2013)

Siendo uno de los objetivos de la tesis estudiar la variación de la concentración de aditivos a lo largo del tiempo, así como dependiendo del fluido de trasiego, **se requiere un sistema que permita mantener las muestras a las mismas condiciones de trabajo que una instalación de ACS real.** Esta es la motivación principal que nos llevó a diseñar la planta piloto.

A continuación, se exponen los requisitos básicos y generales que deben cumplir las instalaciones, sin entrar en detalle.

Condiciones de trabajo y variables establecidas para los circuitos

En la tabla 5.1 se muestran los valores que permiten asegurar que la planta piloto cumple con los requisitos de una instalación real (Real Decreto 3/2023, 2023; Real Decreto 865/2003, 2003; Sección HS 4 Suministro de Agua, 2006) previa a la actualización de requisitos en retorno y acumulación de ACS (Real Decreto 487/2022, 2022).

Tabla 5.1: Parámetros de control circuitos diseñados

Parámetro	Valor
Temperatura de acumulación e impulsión	60 °C
Presión	4 bar
pH	7,0 - 7,4
Caudal de recirculación	7 m ³ ·h ⁻¹
Velocidad media en circuito de recirculación	1,2 m·s ⁻¹
Concentración cloro libre (Circuito 1)	0,2 – 2,0 mg·l ⁻¹
Fluido*	Circuito 1 Circuito 2
	<i>Confidencial</i> <i>Confidencial</i>

Uno de los circuitos tiene como fluido de trasiego agua de consumo humano (Real Decreto 3/2023, 2023) y de tratamiento (Real Decreto 487/2022, 2022), mientras que el segundo circuito será llenado de agua desionizada. Para mantener las condiciones de salubridad del agua, al Circuito 1 se le dosifica como desinfectante oxidante hipoclorito de sodio (ecuación 3.1).

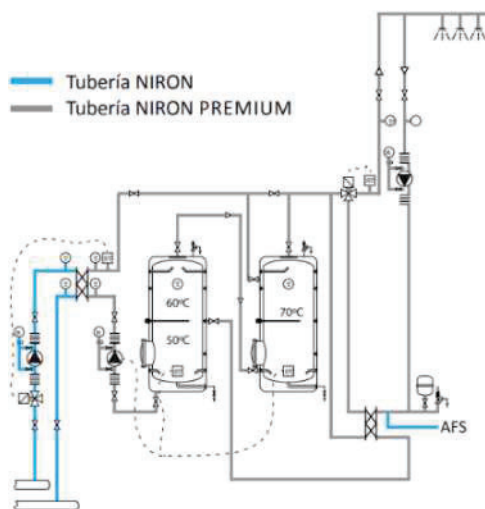
5.2 Instalación de fontanería de circuitos

Una vez establecidos los parámetros de acondicionamiento, se deben definir tanto materiales, maquinaria y dimensionado necesario para poder dar servicio. Por ello, se distinguen tres partes dentro de cada circuito (Esquema 5.1): **acumulación de agua** a temperatura ambiente, **producción e intercambio de calor** y **distribución de tuberías**.

Figura Confidencial

Esquema 5.1: Esquema simplificado de los Circuitos 1 y 2

El esquema 5.2 ejemplifica el principio que muestra Italsan en algunos de sus documentos públicos (Italsan, 2022):



Esquema 5.2: Esquema de implementación de productos de Italsan (Italsan, 2022) de acuerdo con las nuevas especificaciones (Real Decreto 487/2022, 2022)

Figura Confidencial

Acumulación de agua a temperatura ambiente

El depósito de agua de 1000 l proporcionará el volumen necesario para asegurar el abastecimiento de agua. Mediante una bomba que actuará como grupo de presión, el agua será introducida en el circuito y se aumentará la presión hasta llegar a la requerida.

Se intentará minimizar las pérdidas de agua por evaporación manteniendo los depósitos tapados en todo momento.

Confidencial

*Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial*

Confidencial

*Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial*

Producción e intercambio de calor

El agua acumulada en el aljibe e introducida en el circuito mediante el grupo de presión llena el circuito empezando por un acumulador de 130 l con un intercambio de calor interno, que forma parte de un circuito cerrado de agua calentada por una caldera eléctrica de 28 kW de potencia. A medida que transcurre el tiempo y el agua circula por la instalación y el depósito, ésta va acondicionándose.

Como se trata de un interacumulador de volumen bajo, la inercia térmica es pequeña, siendo posible un control más preciso de la temperatura que el que pueda tenerse en mayor volumen de acumulación.

Distribución de tuberías

De todas las divisiones de la instalación de fontanería de la planta piloto, esta es la que más debe parecerse entre ambos circuitos puesto que, por un lado, **representa la mayor superficie de contacto con el fluido** y, por otro, **contendrá tanto las muestras como los repuestos**.

La materia prima de las tuberías y accesorios es **PP-RCT RA7050** de Borealis, usada para la producción del **Sistema NIRON PREMIUM**. Para la unión de tubos con accesorios del mismo material se empleará la tecnología de termofusión. Paralelamente, se emplearán también uniones roscadas para accesorios como válvulas de metal y purgadores, así como uniones embreadas, para la conexión de las muestras.

5.3 Muestras. Extracción y reacondicionamiento

Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial C

- 1. Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial*
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial
- 2. Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial*
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
- 3. Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial*
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial

Muestra de tubería de PP-RCT

Se detallan las características de los *Cartuchos* de tubería, que es la denominación dada a los fragmentos que serán usados como contenedores de las muestras (Figura 5.3):

1. El diámetro de tubo seleccionado es 50 mm, y su longitud es 16,9 cm. De esta forma, se obtiene una superficie de contacto con el fluido de 192 cm².
2. La muestra está unida a dos accesorios porta-bridas para poder realizar uniones embridadas. Las uniones mecánicas más versátiles del Sistema NIRON.
3. Cada cartucho tiene una etiqueta (Figura 5.4) con el código alfanumérico de su denominación, donde se puede consultar el número muestra (m) y el de circuito (C).

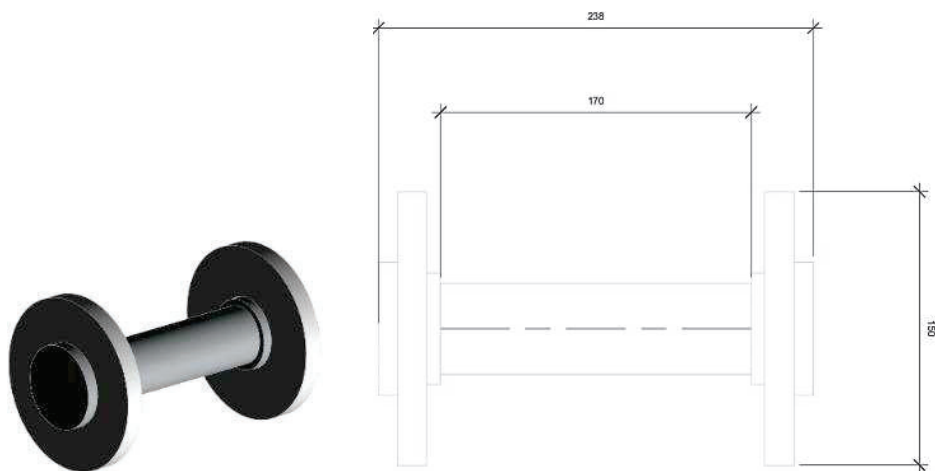


Figura 5.3: Representación en 3 dimensiones y cotas [mm] de cartucho de muestra

Figura Confidencial

Figura 5.4: Etiqueta de denominación de cartucho de *muestra 1* en *Circuito 1*

A continuación (Figura 5.5), se muestra un extracto del perfil de la sección de Muestras en la instalación.

Figura Confidencial

Figura 5.5: Detalle de sección de muestras

Repuestos

Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Como en los *cartuchos* muestra cada *cartucho repuesto* es enumerado y etiquetado (Figura 5.6) unívocamente mediante código alfanumérico:

Figura Confidencial

Figura 5.6: Etiqueta de denominación de cartucho de *repuesto 1* en *Circuito 1*

A continuación (Figura 5.7), se muestra un extracto del perfil de la sección de Repuestos en la instalación.

Figura Confidencial

Extracción de muestras y reacondicionamiento de circuitos

El proceso mostrado a continuación permite obtener las muestras y reacondicionar cada circuito una vez realizada la extracción con pérdidas mínimas de líquido sin realizar cortes en la línea de circulación. El tiempo medio para realizar el proceso es de, aproximadamente, 1 hora por muestra.

Para la obtención de los *cartuchos muestra*, las secciones que las contengan deben cortar el paso del agua y redirigirlo sin parar el funcionamiento de la instalación:

1. Se cierran las válvulas que regulan el paso hacia los cartuchos empezando por las últimas en sentido del flujo.
2. Se abren las válvulas *bypass* para redirigir el agua y permitir su circulación.
3. Se abren las válvulas de vaciado de las secciones de cartuchos. El fluido debe ser recogido, evitando a toda costa su pérdida y minimizando su contaminación.

A continuación, se desmonta la conexión embridada del cartucho que a extraer. Una vez obtenida la muestra se debe proceder a su reacondicionamiento:

1. Se cierran las válvulas que regulan el paso hacia los *cartuchos repuesto* y se abren las del *bypass* que permite redirigir el flujo del agua.
2. Se abren las válvulas de vaciado de las secciones de cartuchos. El fluido debe ser recogido, evitando a toda costa su pérdida y minimizando su contaminación.

A continuación, se desmonta la conexión embridada de los cartuchos a extraer. Uno de ellos se devuelve al sistema, montándolo en la posición de la muestra extraída; el segundo se conserva junto con la muestra como auxiliar.

Una vez se vuelven a realizar las conexiones embridadas, se procede a reacondicionar el circuito realizando el proceso inverso al anteriormente descrito.

Cabe destacar que en todo momento se debe actuar con delicadeza. En especial durante la manipulación de las válvulas para minimizar los golpes de ariete producidos por su apertura y cierre.

A continuación, se muestra un extracto de la parte de distribución correspondiente a las secciones de Muestras y los Repuestos de ambos circuitos en la instalación (Figura 5.8).

Figura Confidencial

Figura 5.8: Sección de cartuchos

5.4 Monitorización

Es fundamental asegurar que en todo momento se cumplen las condiciones de trabajo en la planta piloto. En este sentido, se deben asegurar las siguientes variables:

- temperatura (60 °C)
- presión (4 bar)
- presencia de microorganismos
- adecuación del fluido

Para ello, se dispone de sensores cuyas lecturas pueden ser asociadas a cada variable, junto con un protocolo de control, implementando el sistema de monitorización ULBIOS Water (cuando se instaló estaba en fase de pruebas), de la empresa ULBIOS Techsens. Además de consultar los datos en continuo, podrán correlacionarse entre sí en caso de requerirlo. La figura 5.9 muestra en imágenes los dispositivos instalados en los respectivos circuitos.



Figura 5.9: Sondas de medición empleadas. 1: sonda de Temperatura; 2: sonda de bioactividad; 3: transmisor de presión y 4: sonda diferencial de pH y de ORP (*oxidation-reduction potential*)

En la figura 5.10 se detalla la posición de cada sensor en la representación de la planta piloto.

Figura Confidencial

T= Sonda de temp
P= Sonda de presi
B= Sonda de biofil
Cl= Sonda de cloro
pH= Sonda de pH

(x)y= (N^o_{Circuito}), d

Figura 5.10: Localización de sondas en instalación

Empresas colaboradoras

Muchas empresas del sector de la construcción y, en especial, aquellas que participan en la infraestructura de un edificio, comparten muchos de los intereses de esta tesis de doctorado industrial. En especial, aquellas cuyos productos se instalan en los mismos circuitos hidráulicos que las tuberías del Sistema NIRON.

A continuación, se presentan las cuatro empresas que participaron en la realización de la planta piloto junto con Italsan. En los casos, una de las principales garantías que se valoraron es la objetividad que representa colaborar con un doctorado industrial:

Groupe Atlantic España



Vieron la oportunidad de poner a prueba la resistencia de los acumuladores de acero inoxidable para verificar su funcionamiento en las condiciones propuestas, teniendo en cuenta tanto la naturaleza química de las aguas.

Wilo



Son totalmente conocedores de la realidad a la que muchas instalaciones se enfrentan. Tanto en agua fría como en caliente, exponer el proyecto les permite obtener una valiosa información sobre su evolución.

Alvim



Dos limitaciones de sus sensores son la temperatura y la resistencia química. Además de verificar el funcionamiento en un entorno tan controlado como el de la planta piloto, se podrán correlacionar los datos de distintas variables entre sí para detectar patrones de comportamiento.

ULBIOS



Se vio en esta tesis la oportunidad de contrastar las propuestas técnicas que se adelantaron a los nuevos requisitos de calidad de agua y desinfección de finales de 2022 e inicios de 2023.

Componentes de planta piloto, logros técnicos y presupuesto

Aunque son independientes entre sí, ambos circuitos tienen los siguientes elementos:

- depósito de agua fría de 1000 l
- grupo de bombeo para presurizar el circuito
- acumulador de ACS de 250 l, con intercambio de calor interno
- se aprovecha la caldera existente para la producción de calor en ambos circuitos
- circuito de fontanería con muestras y segmentos de sustitución de muestras
- bomba de recirculación
- elementos de seguridad (purgadores, válvulas de seguridad, depósito de expansión...)
- aislamiento de las líneas de tubería

La tabla 5.2 muestra el detalle final de los conceptos asociados a costes económicos de la planta piloto.

Tabla 5.2: Presupuesto de planta piloto

Las empresas colaboradoras Groupe Atlantic España y Wilo, así como ULBIOS Techsens, que pertenece al Grupo Italsan, aportaron parte del material necesario, permitiendo disminuir la inversión neta de Italsan.

Concepto	Precio [€]
Confidencial	Confidencial
Confidencial	Confidencial
Confidencial	Confidencial
Confidencial	Confidencial
Confidencial	Confidencial
Confidencial	Confidencial
Confidencial	Confidencial
Confidencial	Confidencial
Confidencial	Confidencial
Confidencial	Confidencial
Confidencial	Confidencial
Confidencial	Confidencial
Confidencial	Confidencial
TOTAL	Confidencial €



*Elemento patrocinado por empresa colaboradora

5.5 Técnicas analíticas empleadas

Para la cuantificación de los antioxidantes Irganox® 1010, Irganox® 1330 e Irgafos® 168 en cada una de las muestras, se emplea la cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC). Los resultados se correlacionan con los tiempos de inducción a la oxidación (OIT) para evaluar su resistencia a la degradación termo-oxidativa. Finalmente, un análisis termogravimétrico (TGA) permitirá evaluar el estado de resistencia térmica del material.

Cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC)

Esta técnica ha sido contrastada (Beißmann et al., 2013; De Paepe et al., 2006; Farajzadeh, Bahram, et al., 2007; Moreta & Tena, 2015; Nielson, 1991) y empleada, si bien para una determinación semicuantitativa, en un estudio previo de trabajo final de máster del mismo grupo de investigación (Nguyen, 2018). Una vez extraídos de la matriz, pueden ser cuantificadas gracias a la resolución de los equipos. Se espera poder considerar los siguientes conceptos:

- Presencia y pérdida de antioxidantes.
- Relación de pérdida de antioxidantes entre sí.
- Efecto del medio sobre la cantidad de antioxidantes presente.

Obtención de muestra (extracción sólido-líquido-Soxhlet)

Para obtener los aditivos en un medio afín a los equipos de HPLC, se deben extraer del polímero. La técnica escogida es el proceso sólido-líquido (Soxhlet). Se ha contrastado (De Paepe et al., 2006; Y. Liu et al., 2017) teniendo en cuenta sus características (Tabla 5.3) y habiéndose optimizado para el presente proyecto (Ocaña, 2019).

Tabla 5.3: Comparativa de ventajas y desventajas de método Soxhlet

Ventajas aprovechadas	Desventajas detectadas
✓ la muestra está en contacto repetidamente con porciones puras y constantes de disolvente	✗ se requieren tiempos elevados ✗ alta cantidad de disolvente
✓ al usarse disolvente caliente, favorece la solubilidad de los analitos, logrando excelentes recuperaciones	✗ se requiere evaporar el disolvente para concentrar los analitos ✗ posible descomposición térmica de los analitos
✓ no se depende de la matriz	✗ no es fácil de automatizar

Procedimiento de extracción Soxhlet

Se extraen virutas de material cortadas con un decapador y trituradas mediante un dispositivo mecánico adecuado para obtener un granulado inferior a 1 mm de grosor. Se colocan 3 g en un cartucho de celulosa adecuado (33/38x80mm, PRAT DUMAS) que se introduce en el cuerpo extractor de 250 ml 29/32-45/40 (GLASSCO), acoplado a un condensador refrigerante Dimroth 45/40 (GLASSCO) y al matraz de fondo redondo de 250 ml 29/32 (GLASSCO). Este montaje (Figura 5.11) está integrado en un calentador con agitación magnética.



Figura 5.11: Montajes de extracción Soxhlet refrigerados en serie

La extracción se realiza con 250 ml de CHCl_3 a 100 °C durante 48 horas (Ocaña, 2019).

Una vez terminada la extracción, el solvente del matraz es recogido, filtrado y depositado en un segundo matraz en el que se evaporará el disolvente mediante evaporación rotatoria.

Los componentes no volátiles permanecen en el fondo del matraz, formando parte de una fina capa transparente sólida con una textura similar a la cera. Para disolverla, se trata con 5 ml de una solución 1:2:3,5 $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3:\text{H}_2\text{O}:\text{THF}$ (Ocaña, 2019). Dicho proceso se realiza por triplicado en cada muestra antes de filtrar los 15 ml obtenidos a través de un filtro PVDF de 0.45 μm . Se diluye en metanol a 1:50. en metanol.

La optimización del proceso (Ocaña, 2019) junto con la ejecución de éste por cuadruplicado en cada conjunto de muestras ha permitido reducir el tiempo total que requiere este paso, que resulta ser el limitante para la obtención de las concentraciones de antioxidante en las muestras.

Procedimiento de HPLC

La determinación de antioxidantes mediante la cromatografía de líquidos de alto rendimiento [High Performance Liquid Chromatography – Mass Spectrum (HPLC-MS)] se realiza mediante análisis de inyección de flujo con ionización química a presión atmosférica y espectrometría de masas de alta resolución *Flow Injection Analysis – Atmospheric Pressure Chemical Ionization – High Resolution Mass Spectrometry (FIA-APCI(+)-HRMS)*. El equipo empleado es un Ultimate 3000 (*Thermo Scientific™ Dionex™*) acoplado a un *linear quadrupole ion trap (LTQ) Orbitrap Velos (Thermo Scientific™)* equipado con fuente de ionización química a presión atmosférica (APCI) en modo de iones positivos y escaneo desde una relación masa/carga 100/1000 con resolución $R=30.000$. 5 μl de solución de la muestra se inyecta por triplicado con una corriente portadora de $\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}$ 0.025 M 95:5 a 0,6 ml/min y un tiempo de adquisición de 1 minuto, obteniendo curvas como la mostrada en la figura 5.12.

La recta de calibrado se elabora con las siguientes concentraciones de cada antioxidante (*Irganox® 1010*, CAS 6683-19-8, *Sigma-Aldrich®*; *Irganox® 1030*, CAS 1709-70-2, *Sigma-Aldrich®*; *Irgafos® 168*, CAS 31570-04-4, *Sigma-Aldrich®*): 0.5, 1, 2.5, 3, 10, 15, 25, 50, 75 y 100 mg/l (ppm). Las muestras se agrupan y analizan en dos grupos distintos debido a la disponibilidad de muestras y de equipos: el primero se determina en noviembre de 2022 y el segundo en abril de 2023.

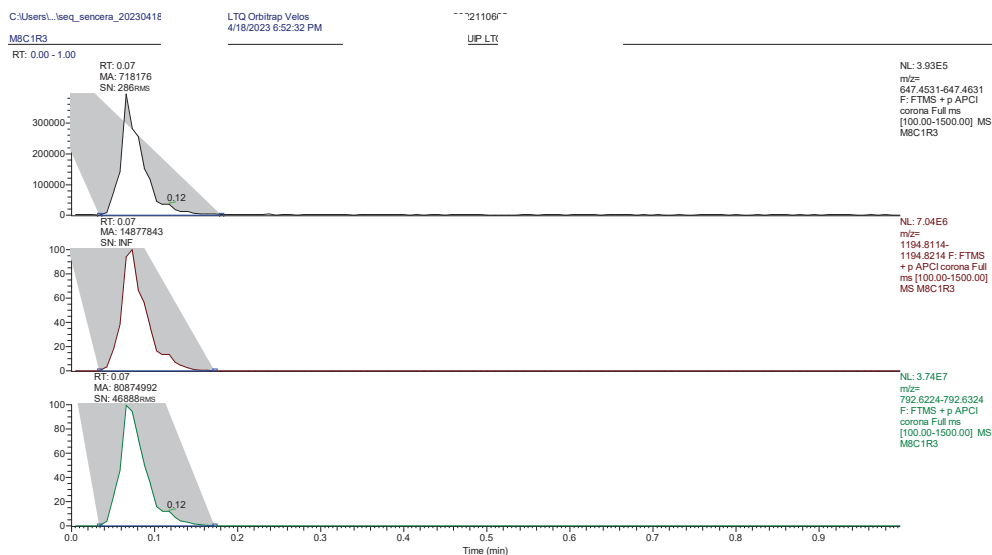


Figura 5.12: Cromatograma de replicado 3 de Muestra 8 de Circuito 1 (M8C1)

Tiempo de inducción a la oxidación (OIT)

El tiempo de inducción a la oxidación (OIT) es un parámetro comúnmente empleado en los controles de calidad de la materia prima anteriores y posteriores al procesado del producto (UNE-EN ISO 11357-6, 2018). También se ha empleado con el fin de definir el estado del polímero. Mediante el procedimiento de la norma UNE-EN ISO 11357-6 es posible considerar de forma normalizada la resistencia a la oxidación de las muestras de polímero.

Los valores de OIT van estrechamente ligados con la resistencia a la oxidación (AIMPLAS & Ferrer Bruach, 2016; Atiqullah et al., 2015; Schmid & Affolter, 2003; Q. Wang & Storm, 2005): ante mayores valores de OIT, mayor resistencia a la degradación termo-oxidativa y, por ende, mayor cantidad de antioxidantes en la matriz polimérica. No obstante, y debido a la dispersión de resultados que pueden obtenerse debido a la naturaleza de la heterogeneidad en los polímeros (AIMPLAS & Ferrer Bruach, 2016), nuestro objetivo es estudiar las tendencias que presentan las muestras en función del medio al que se han expuesto y contrastarlas con el resto de las técnicas empleadas. De hecho, como en el caso de las determinaciones de HPLC, es una de las técnicas empleadas por un estudio previo en el mismo grupo de investigación (Nguyen, 2018).

Procedimiento de OIT

Debido a la baja conductividad térmica del PP-R, las muestras deben tratarse con la finalidad de obtener fragmentos de tamaño reducido lo más homogéneo posible: diferencias significativas de tamaño entre las partículas de muestras pueden dar comportamientos aberrantes.

Mediante un decapado superficial se extraen porciones de superficie de muestra y se moliduran mediante el mismo dispositivo empleado para la preparación en las extracciones Soxhlet.

Para una segunda determinación de OIT, pero esta vez de material de espesores intermedios, se extraen con el mismo procedimiento porciones de polímero a una profundidad de 2 mm. A continuación, se realiza el mismo acondicionamiento expuesto anteriormente.

Para la obtención del OIT se emplea el equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) *DSC 3+ STAR SYSTEM (Mettler Toledo®)*.

Se emplean $2,05 \pm 0,05$ mg de polímero en cada determinación. Las condiciones para obtener el OIT mediante DSC (UNE-EN ISO 11357-6, 2018) son las siguientes:

1. isoterma 50 °C, atmósfera N₂ durante 5 minutos
2. ΔT de 20 °C/min atmósfera N₂ hasta 200 °C
3. isoterma 200 °C durante 3 minutos, atmósfera N₂
4. isoterma a 200 °C, hasta fin de oxidación, atmósfera O₂

Termogravimetría (TGA)

Permite obtener el comportamiento de los polímeros frente a la temperatura a partir del seguimiento de la masa de las muestras controlando la atmósfera a la que se exponen al aplicar un calentamiento de la muestra con una velocidad determinada (Allen et al., 1996; Corrales et al., 2002; Q. Wang & Storm, 2005).

Uno de los puntos de interés del proyecto es la comparación del comportamiento desde el punto de vista de resistencia mecánica (en nuestras muestras de tubería se deriva en el esfuerzo hidrostático o presión circunferencial) respecto a la pérdida de antioxidantes y/o disminución de resistencia a la degradación termo-oxidativa.

La naturaleza de las muestras impide crear probetas útiles para distintos ensayos disponibles a nivel de características mecánicas. Debe considerarse que, por el escaso tiempo de exposición, únicamente se detectarán las modificaciones en la capa superficial del material.

Por ello, se pretende emplear el análisis termogravimétrico (TGA) como aproximación relativa a la variación de la principal variable termomecánica que define la capacidad física de una tubería en su aplicación: el esfuerzo hidráulico o la tensión circunferencial. A continuación se describen las pautas que se han seguido en múltiples ocasiones para

seguir estas propiedades mediante el TGA después de haber detectado ciertas tendencias con el estado del material.

Uso de TGA para cualificar el estado relativo del material

En numerosas ocasiones he empleado esta técnica en Italsan con la colaboración del grupo de investigación DIOPMA (Centro de diseño y optimización de procesos y materiales) para analizar el estado de la materia prima de tuberías sujetas a evaluación de su rendimiento. Dependiendo del caso, el objetivo de estas evaluaciones podía ser era demostrar la calidad del material, compararlo con la competencia o, en casos más complejos, buscar evidencias de condiciones de trabajo desfavorables para la tubería. Fue en estos últimos casos donde detecté una estrecha relación entre puntos de TGA específicos de ciertas zonas de la muestra y la evolución de su resistencia termomecánica junto con las condiciones de exposición a lo largo de su vida útil.

De este modo, evidencí los puntos siguientes para relacionar la disminución de las propiedades térmicas con la resistencia mecánica de las muestras:

1. La disminución de la resistencia termomecánica de la tubería influye directamente en la disminución de la temperatura de inicio de descomposición de la materia prima.
2. El grado de degradación de la materia prima influye en la pendiente de disminución de peso durante la descomposición del material. Cuanto más degradado está el polímero, la pendiente es menor.
3. La presencia de cadenas poliméricas rotas y oxidadas altera de forma representativa el perfil de la pendiente de descomposición: a medida que la estructura es más heterogénea debido a la presencia de oxígeno, radicales y cadenas rotas, se aprecian variaciones de pendiente como ondulaciones. Mediante la derivada de la curva, es posible detectarlas con una mayor claridad.

De este modo, y comparando las muestras con material nuevo, fue posible evidenciar casos de degradación termo-oxidativa o de exposición a unas condiciones de servicio demasiado elevadas. A continuación, se presenta un caso, a modo de ejemplo, en el que

el análisis de TGA permitió corroborar las hipótesis de Italsan ante un cliente que las negaba, ocultando las condiciones reales de trabajo:

Se realizan TGA para las superficies interior y exterior de dos muestras de tubería: una nueva, extraída del almacén de Italsan (Figura 5.13) y otra envejecida, aportada por el cliente (Figura 5.14).

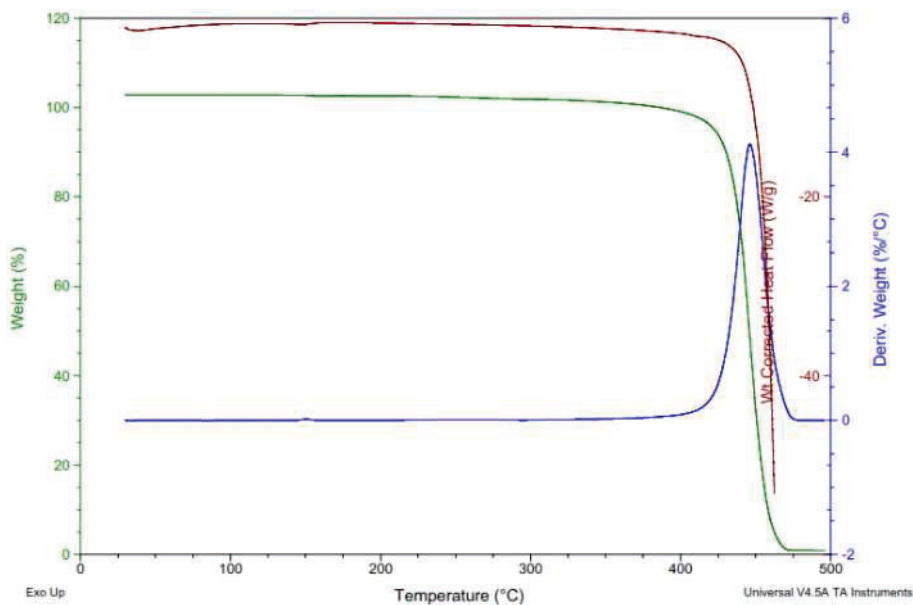
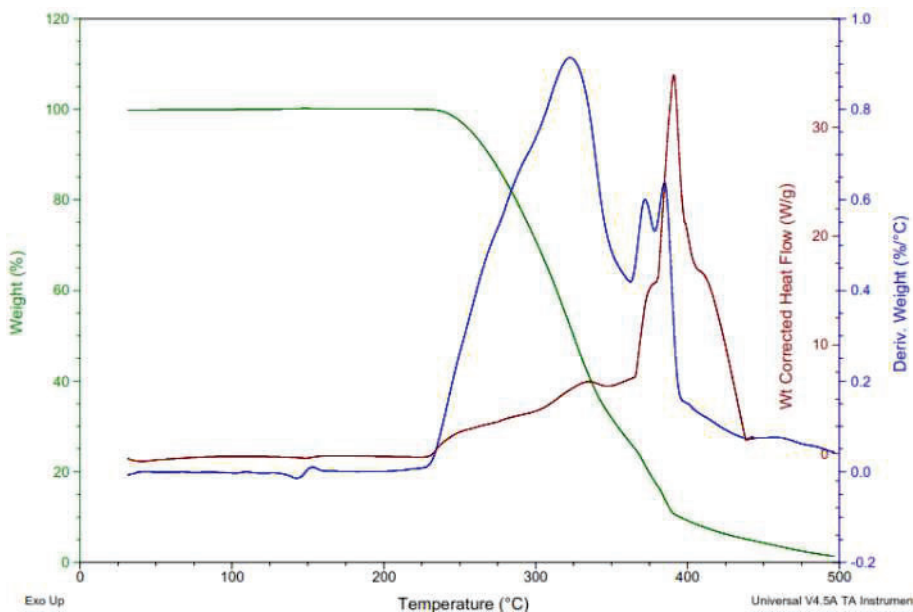


Figura 5.13: TGA de muestra de tubería de PP-R nueva



Figuras 5.14: TGA de muestra de tubería de PP-R de cliente

La curva de TGA obtenida de la materia prima nueva es la esperada según las características del material (Figura 5.13). Sin embargo, se detecta que las muestras envejecidas presentan una disminución importante tanto de la temperatura como de la pendiente de descomposición. Además, a lo largo de la pendiente se detectan, mediante la derivada de la curva, distintas irregularidades.

La superficie exterior de la muestra mostró exactamente el mismo comportamiento a excepción de la cantidad de irregularidades a lo largo de la pendiente de descomposición, viéndose en una cantidad casi despreciable (Figura 5.14).

Con esta información, se presentaron las siguientes hipótesis:

1. la muestra pertenecía a un circuito cerrado
2. la muestra había estado expuesta a condiciones de presión y/o temperatura superior a las debidas para la gama de tubería empleada

Durante la asistencia en la instalación se verificó que la tubería pertenecía a un circuito cerrado que trabajaba a una temperatura y a una presión superior a la adecuada.

Por un lado, se propuso la primera hipótesis (circuito cerrado) porque las distorsiones a lo largo de la curva de descomposición son menores a las detectadas en muestras degradadas por termo-oxidación. Por ello, se supuso que la presencia de oxígeno y de desinfectantes debía de ser mínima.

Por otro lado, la disminución de la pendiente junto con la disminución de la temperatura de inicio de descomposición reflejaba, de acuerdo con el resto de los casos resueltos, una disminución de prestaciones mecánicas asociada a la rotura de cadenas sin intervención representativa de agentes químicos.

Equipos y procedimiento

El equipo para realizar la TGA es *SDT Q-600 (TA Instruments)*. Debido a que es un procedimiento en el que las muestras se calientan, se preparan de la misma forma que en OIT.

Condiciones TGA (Ferrer Bruach, 2016): ΔT 10°C/min atmósfera N₂ hasta 520 °C.

6.1 La planta piloto. Circuito 1 y Circuito 2

Condiciones de trabajo monitorizadas

La situación de pandemia retrasó el diseño y construcción de la planta piloto. Una vez acabadas y después de haberse verificado la inexistencia de fugas con las respectivas pruebas de estanqueidad, el día 26 de octubre de 2021 la instalación de la planta piloto se pone en funcionamiento. Después de 3 horas presurizada, las muestras alcanzan las temperaturas de consigna de forma estable en ambos circuitos. La primera muestra de cada circuito (M1C1 y M1C2) se extraen el día 27 de ese mismo mes.

Mediante el diseño de las líneas de muestras y repuestos, así como la disposición estratégica de las válvulas de corte, se realizan las operaciones de extracción de cartuchos y su posterior reposición sin la necesidad de realizar paradas en la instalación, perdiéndose cantidades insignificantes de agua durante cada intervención (Figura 6.1).

Figuras confidenciales

Figura 6.1: Cartuchos de muestras (izquierda) y de repuestos (derecha) de ambos circuitos

A lo largo de las siguientes semanas, se procede a realizar la extracción de los cartuchos de muestra y su consiguiente reposición. En total se extraen 28 muestras, habiendo acumulado un total de 194 días o 4656 horas en cada circuito (Figura 6.2) perfectamente acondicionado y monitorizado (Tabla 6.1).

Figura Confidencial

Figura 6.2: Correspondencia de número de muestra con días de exposición en la planta piloto

Tabla 6.1: Condiciones de trabajo de la planta piloto para acondicionar las muestras

	Confidencial	Confidencial
Temperatura de muestras	59 °C ± 2 °C 95 % del tiempo	56 °C ± 5 °C 95 % del tiempo
Presión	2,5 °C ± 2,0 °C 97 % del tiempo	2,5 °C ± 2,0 °C
ORP	700 mV ± 80 mV 85 % del tiempo	No aplicable

Los acumuladores de ACS de la empresa *Groupe Atlantic* disponen de un recipiente interno resistente a la presión que contiene el agua del circuito primario de calderas (Figura 6.3).

De este modo, por conducción térmica, el calor aportado por las calderas se transmite al agua de los dos circuitos.

Al estar conectados en serie, la misma caldera puede calentar ambos acumuladores, que forman parte de circuitos hidráulicos completamente independientes.

Figura Confidencial

Figura 6.3: Acumuladores de agua caliente



Figura 6.4: Acumuladores de agua caliente

Por su lado, las bombas de *Wilo* permiten introducir el agua acumulada a presión atmosférica en los respectivos depósitos hasta alcanzar el valor de consigna (Figura 6.4). Debido a que parte del agua se descarga de forma permanente, las bombas deben introducir el agua cada vez que el regulador detecta una presión inferior a 1,0 bar. Paralelamente, las bombas de recirculación indican el sentido del flujo del agua.

Cabe destacar que, a pesar de haber escogido componentes diseñados y fabricados para ser utilizados en agua potable caliente, la bomba de impulsión del circuito 1 falló el día 196, dos días después de haber extraído el último cartucho de muestras.

Extracción de muestras

El procedimiento de extracción de muestras (Figura 6.5) se ha realizado según lo esperado, por lo que tanto el diseño de la zona destinada a las extracciones como los medios auxiliares previstos han sido adecuados (Figura 6.6).

En algunos casos se requirió invertir más tiempo o esfuerzos debido al espacio disponible entre cartuchos que encajaban con una menos facilidad. Sin embargo, estos y otros factores de menor interés no pueden considerarse como problemas ni anomalías gracias al diseño y a la disposición de los componentes de cada circuito.



Figura 6.5: Primera muestra extraída cuando la planta aún no disponía aún de etiquetado formal

Figura Confidencial

Figura 6.6: Vista general de repuestos (izquierda) y muestras (derecha) una vez terminadas las extracciones de muestras

Monitorización de planta piloto

Mediante el sistema de monitorización ULBIOS Water de ULBIOS Techsens, inicialmente comercializado por TTR Mechanical, se lleva un seguimiento de las variables de control temperatura, presión y cloro libre residual. También se monitoriza la señal de bioactividad para seguir la posible proliferación de biofilms en cada circuito, obteniendo datos cada 15 minutos. Mediante la respuesta original es posible realizar las consideraciones oportunas (Tabla 6.2).

Los dispositivos de ORP, pH (Figura 6.8), temperatura y presión (Figura 6.7) requieren una alimentación continua de 24 V y emiten su respuesta en intensidad de corriente (mA).

Intensidad	4 – 20 mA	f(x)
Temperatura [°C]	0 - 100	$y = 6,25x - 25$
Presión [bar]	0 - 16	$y = x - 4$
pH	0 - 14	$y = 0,875x - 3,5$
ORP [mV]	0 - 1000	$y = 62,5x - 250$

En el caso del biosensor, la señal que emite es potencial eléctrico (mV) y requiere una alimentación continua de 12 V.



Figura 6.7: Dispositivos de presión y temperatura en Circuitos 1 y 2, respectivamente



Figura 6.8: Dispositivos de ORP y pH en Circuito 1, respectivamente

ULBIOS Platform

Cada sensor, como se especifica anteriormente, emite una señal de intensidad de corriente (menos en el caso del biosensor, que es de potencial eléctrico). El valor específico se convierte en la variable mediante su correspondiente igualdad matemática (tabla 6.2).

Sin embargo, sin un recurso que permita registrar a la vez todas estas lecturas, la operativa perdería el valor debido a la inversión de tiempo y recursos necesaria para realizarla a mano. Gracias a la plataforma de recolección y envío de señales de ULBIOS Water, ULBIOS Platform almacena y permite gestionar todos y cada uno de los dispositivos asociados a la planta piloto. En la Figura 6.9 se expone a modo de ejemplo la lectura de los sensores de temperatura para el circuito 1. De este modo, es posible consultar a tiempo real y desde cualquier dispositivo que permita una conexión red las condiciones de cada circuito con una resolución de hasta 15 minutos, como es el caso del registro de la medida de presión (Figura 6.10).

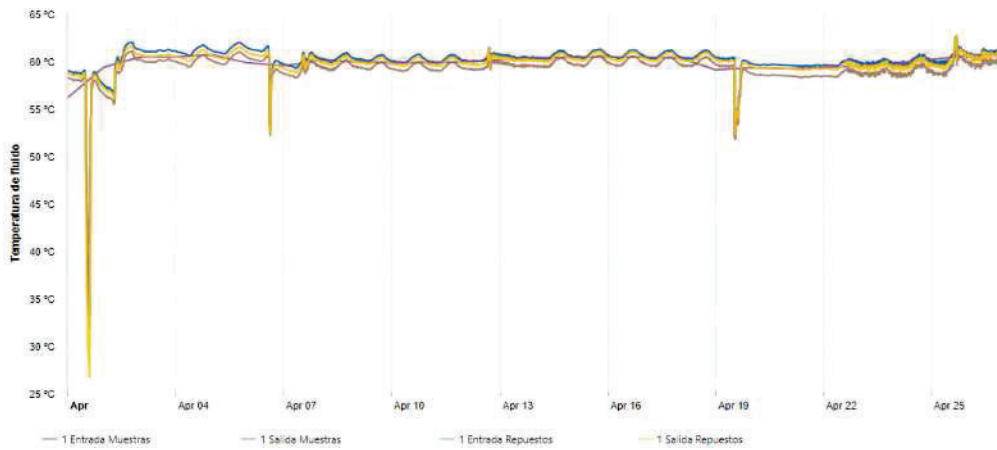


Figura 6.9: Visualización integrada de sensores de temperatura para circuito 1

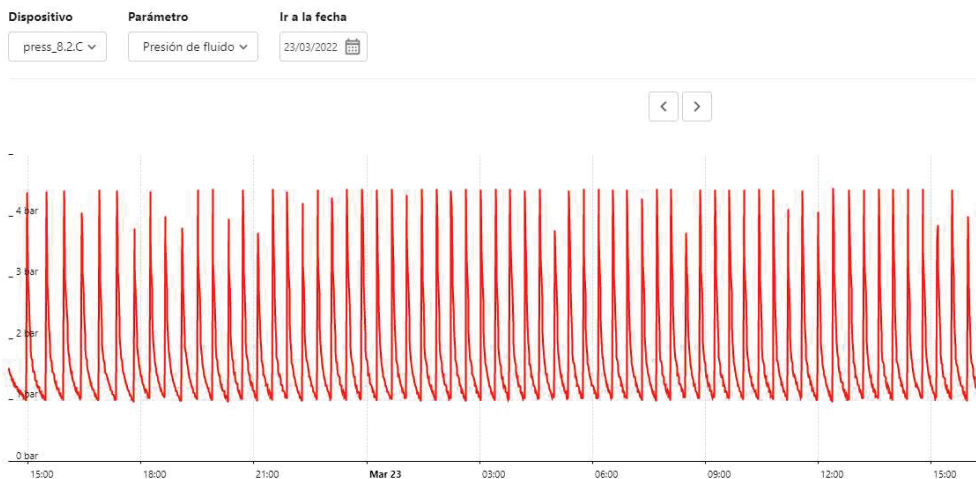


Figura 6.10: Evolución de la presión en Circuito 2

Durante el funcionamiento de la planta piloto y acondicionamiento de las muestras de tubería, se modificaron tanto las sondas de medición de cloro y pH como las propias pasarelas de comunicación (PLC) de envío de datos:

- Se evidenció una mejora en el comportamiento de dispositivos de medición de ORP (valor redox del agua) y pH con una tecnología mejor a la instalada, por lo que se decidió implementar un prototipo de cada sensor nuevo para estas variables con el fin de sustituir los que hasta entonces se empleaban para medir cloro libre y pH. En otras palabras: la planta sirvió para probar una nueva tecnología de medición diferencial. Mediante la lectura de ORP, pH y temperatura es posible obtener la cantidad de cloro libre presente en el agua, teniendo en cuenta que periódicamente se añade hipoclorito de sodio (Figuras 6.11 y 6.12).

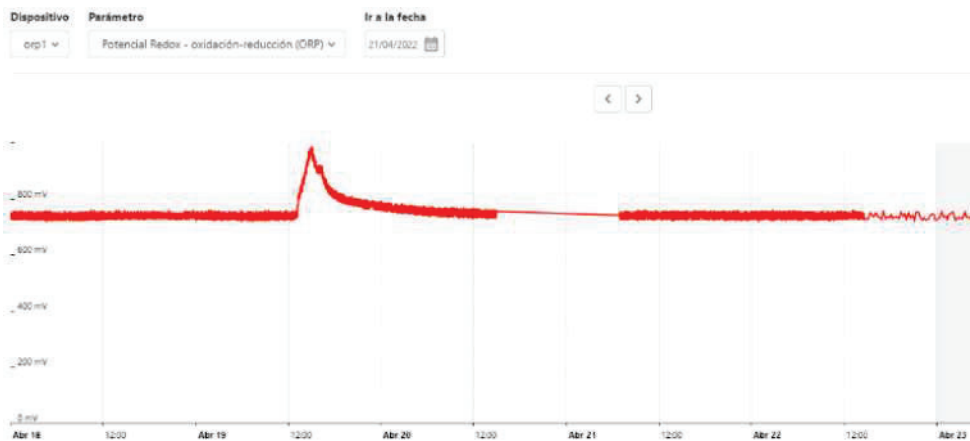


Figura 6.11 Medición de ORP durante cloración en Circuito 1

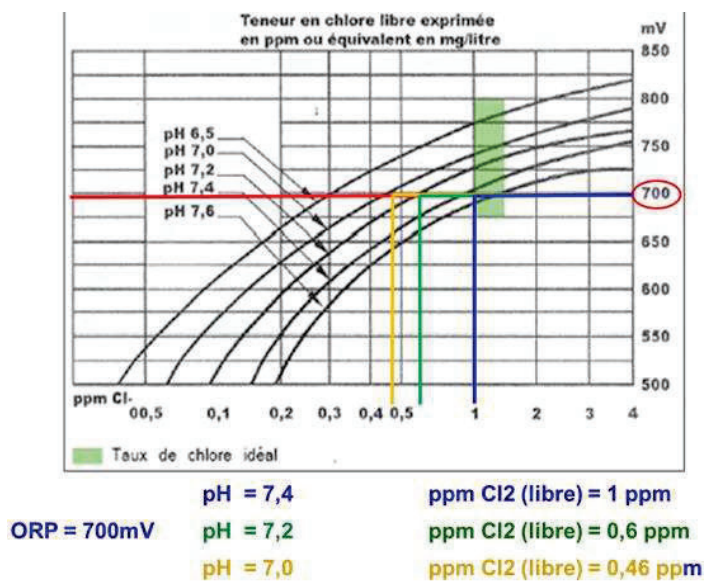


Figura 6.12: Equilibrio de concentraciones de cloro libre en función del ORP en distintas curvas de pH (HANNA Instruments, 2022)

- Los concentradores y pasarelas de comunicación iniciales se actualizaron a unos nuevos dispositivos que integran la recogida de datos analógicos con el envío directo a la plataforma web UBIOS Platform.

Si bien estas actualizaciones permitieron aumentar el rendimiento de los procesos de monitorización, lectura web y acceso de datos, requirieron paradas durante cierto tiempo en el envío y recolección de datos. En ningún caso, sin embargo, se requirió parar o cortar ninguno de los dos circuitos.

Por otro lado, el acceso en continuo a datos que se reciben de manera periódica y constante permite, además de correlacionar distintos dispositivos y ver dependencias, crear funciones que los tengan como variables de entrada. De este modo se crearon algoritmos para la gestión de mantenimiento como el cálculo del impacto, considerado como deterioro, de los tratamientos de desinfección, calidad del agua y uso de la instalación en los circuitos.

Impacto en materiales y predicción de vida útil

Un aspecto fundamental en la gestión de la infraestructura de los edificios es considerar las actividades que en ellas se llevan a cabo tanto desde el punto de vista de la finalidad, el rendimiento y disponibilidad, pero también desde el punto de vista de las consecuencias que en ella repercutan.

Considerando la naturaleza de las tuberías poliméricas, la tendencia de su comportamiento con el paso de los años, la operativa de mantenimiento, la calidad del agua, aspectos relativos a su instalación y mantenimiento de contorno, se desarrolló la variable *Deterioro de materiales*. Su algoritmo, que incluye variables tanto cuantitativas como cualitativas, aporta una visión realista aproximada en una población de un total de 500 edificios de los sectores hotelero y hospitalario (TTR Mechanical & Italsan, 2022).

Este parámetro cualitativo tiene como objetivo calificar en una escala del 1 al 10 (siendo 1 muy alto impacto y 10 muy bajo impacto como si de un examen se tratase) el deterioro que reciben las tuberías en función de variables que afecta más su vida útil como, por ejemplo, la temperatura en las tuberías de plástico o la conductividad eléctrica en las tuberías de metal. Las variables del algoritmo que cuantifica el deterioro de las tuberías de ambos circuitos de la planta piloto incluyen dispositivos de temperatura: obteniendo una puntuación de entre 6.7 (Figura 6.13) y 7,2 en los Circuitos 1 y 2, respectivamente.

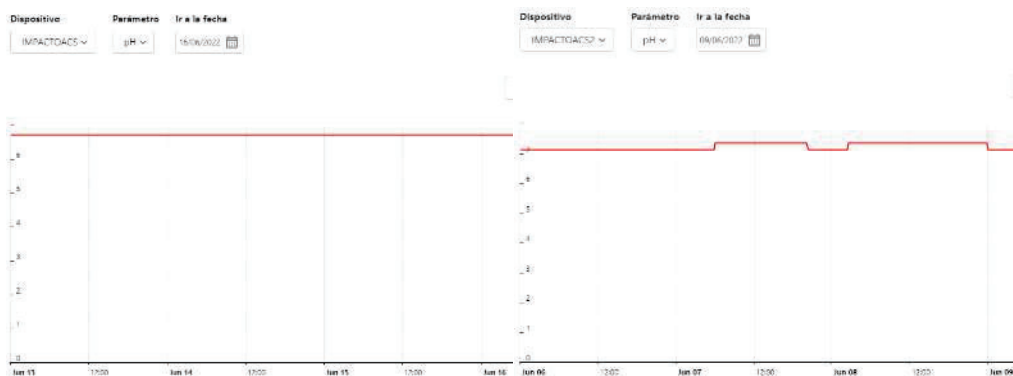


Figura 6.13: Representación de impacto en tuberías de PP-R en circuito 1 y circuito 2, respectivamente

Pese a que el impacto permite cuantificar en cierto modo cómo se está desarrollando la operativa de mantenimiento y cómo el material se ve expuesto a las condiciones de trabajo con el objetivo de mantener los valores lo más altos posible, se requiere de una variable que pueda trasladarse de forma directa a los usuarios y valorar de forma absoluta las consecuencias de, precisamente, mantener condiciones de alto o bajo impacto.

Con esta finalidad se desarrolló el parámetro *Vida útil*, con un algoritmo específico para cada tubería (acero inoxidable, cobre, acero, PP-R, PP-RCT del Sistema NIRON PREMIUM...) que incluye en sus variables la de *Deterioro en materiales* previamente presentado (Figura 6.14). De este modo, teniendo en cuenta el impacto, que a su vez depende del propio material, y de las condiciones de trabajo considerando esta vez más variables, como la cantidad de cloro presente o la presión, por ejemplo, se obtiene una predicción de vida útil de acuerdo tanto con las expectativas del material como las experiencias reales.

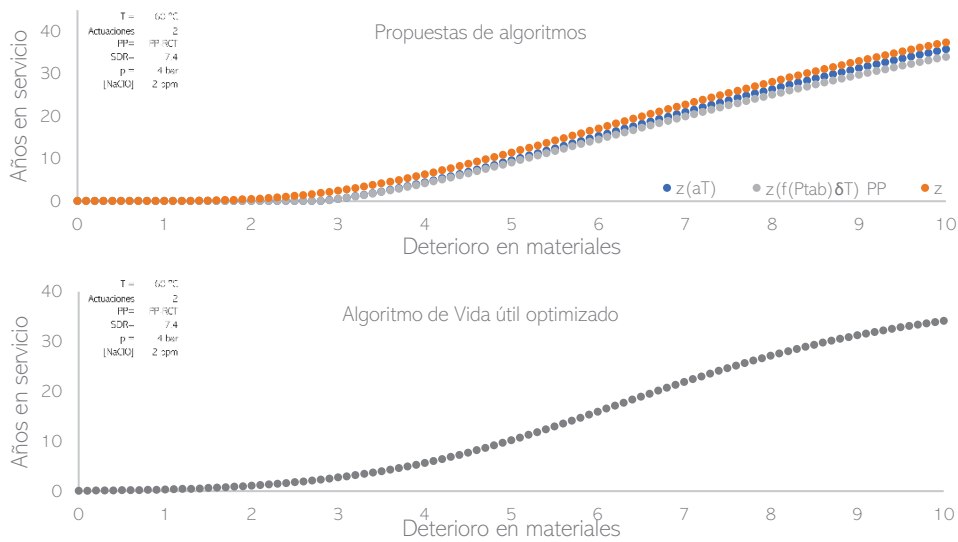


Figura 6.14: Gráficos de las funciones de la vida útil frente al deterioro de cada material

Para las tuberías del circuito 1, la respuesta de durabilidad es de 25 años (Figura 6.15). Recordemos que, según la clasificación CL3 (ASTM F876), en base al ensayo ASTM 2023, en estas condiciones debería aportar una vida útil notablemente superior a 30 años. Según la clasificación certificada, para una durabilidad máxima de 30 años, las condiciones de contorno deberían de ser: 60 °C, 5,5 bar y 4,3 ppm de NaClO.

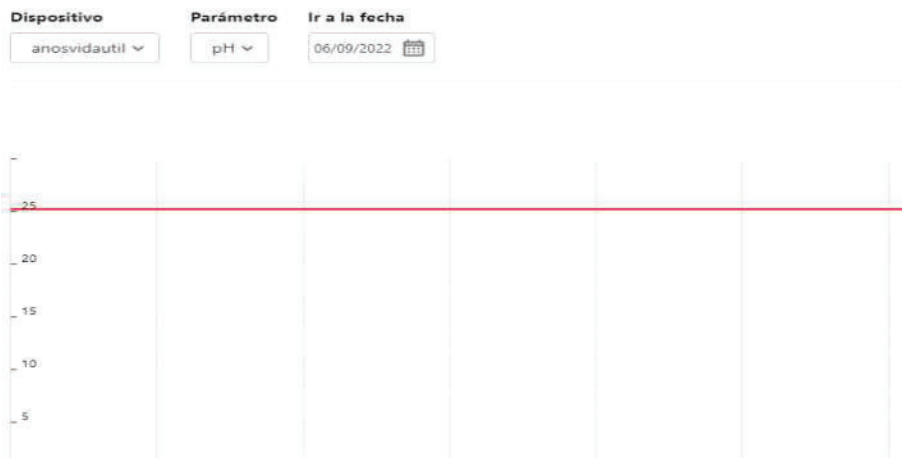


Figura 6.15: Variable simulada de años de vida útil para las tuberías del Circuito 2 de la planta piloto

El algoritmo incluye las siguientes variables, considerando las necesarias para obtener un parámetro para el deterioro:

- concentración de cloro libre en agua fría [mg/l]

- dureza del agua [mg/l]
- concentración máxima de cloro libre en desinfecciones de choque [mg/l]
- material:
 - polímeros (PP-R, PP-RCT, PE-X y HDPE)
 - metales (acero, acero galvanizado, acero inoxidable AISI 316, acero inoxidable AISI 304 y cobre)
- temperatura y presión [°C y bar], respectivamente
- en el caso de las tuberías poliméricas, se compara la presión con el valor de la regresión a partir de los valores tabulados de resistencia termomecánica de las marcas disponibles en el Sistema NIRON (Manual Técnico Del Sistema NIRON, 2016).

6.2 Resultados

En esta sección se muestran los resultados obtenidos al haber realizado los ensayos escogidos para realizar el seguimiento de la evolución del polímero en la planta piloto. Con el objetivo de garantizar la integridad y fiabilidad de los datos obtenidos, así como para asegurar la validez de los análisis realizados, se emplean distintas pruebas estadísticas.

Recordemos que el análisis estadístico es fundamental en la investigación. Sobretodo cuando se abordan campos sin una referencia específica con la que contrastar los resultados, como es el caso de la presente tesis. Permite objetivizar las interpretaciones y aportar evidencias rigurosas para valorar las hipótesis planteadas.

Los principales motivos por los que se han empleado estas técnicas son los siguientes:

1. eliminar resultados aberrantes, que pueden influir significativamente en las conclusiones obtenidas
2. comparar tendencias de forma cuantitativa

Las siguientes pruebas permiten identificar y excluir resultados que se desvían de manera significativa de la tendencia general:

- Prueba Q de Dixon
- Prueba G Grubbs

Las siguientes pruebas permiten evaluar de manera objetiva hipótesis basadas en la comparación de tendencias numéricas y valorar efectos entre variables:

- Prueba t de Student
- Prueba D de Cohen

HPLC

Detección de replicados anómalos

Se formularon dos hipótesis para el rechazo de resultados aberrantes:

- H_0 : Hipótesis nula: el resultado sospechoso no difiere significativamente del resto de resultados
- H_1 : Hipótesis alternativa: el resultado sospechoso difiere significativamente del resto de resultados.

Se realizaron 2 pruebas estadísticas para descartar replicados anómalos: la prueba Q de Dixon y el test de Grubbs (Tabla 6.3), con sus respectivos criterios (Miller, 2015; Rorabacher, 1991):

En las tablas 6.4 y 6.5 se encuentran los resultados para cada replicado de las muestra de los dos circuitos. Los resultados anómalos de las pruebas de marcan en rojo y la fila del replicado descartado se presenta en naranja.

Tabla 6.3: Criterios de selección para pruebas estadísticas

Ecuación 6.1 Prueba Q de Dixon

Ecuación 6.2: Pruebas G de Grubbs

$$Q = \frac{|x_n - x_{(n-1)}|}{x_n - x_1}$$

x = valor del replicado específico

$$G_{\text{calc, min.}} = \frac{\bar{X} - x_{\text{min.}}}{S} \quad G_{\text{calc, max.}} = \frac{\bar{X} - x_{\text{max.}}}{S}$$

x = valor del replicado específico
 \bar{x} = valor medio

Criterio de aceptación considerando una confianza del 95 %
 $Q > 0,970$ $G > 1,153$

Tabla Confidencial

Tabla Confidencial

Cálculo de concentraciones y descarte de resultados anómalos

Cada muestra tiene asociados unos determinados días de exposición al agua que circula por cada circuito de la planta piloto. A medida que aumenta el número de la muestra, los días de exposición también aumentan (Figura 6.2).

Una vez descartados los replicados anómalos, se calcula la concentración asociada a cada antioxidante de la media de los replicados para cada muestra a partir de las rectas de calibración. Con la finalidad de determinar qué resultados se alejan de la tendencia, se buscan las diferencias entre cada valor de concentración obtenido (y_i) y su correspondiente valor teórico (\hat{y}_i) mediante el procedimiento de z-score (Ecuación 6.3). El resultado debe ser menor a 2,5; de lo contrario, se excluirá del estudio.

$$z = \frac{|\hat{y}_i - y_i|}{S} \quad \text{Ecuación 6.3}$$

A continuación, en las tabla 6.6 y 6.7, se muestran los resultados obtenidos, marcando naranja aquellos que han sido excluidos. En la figura 6.16 se muestran los valores de concentración aceptados para considerar en la tesis.:

Tabla Confidencial

Tabla Confidencial

Tabla Confidencial

Comparación de resultados de ambos circuitos

Se comparan el conjunto de resultados de antioxidante por circuito mediante la realización de una prueba t de Student para datos emparejados y un test de probabilidad. Se formulan las siguientes hipótesis:

- H_0 : no hay diferencias significativas entre los dos circuitos: el valor *Estadístico t* (t_{calc}) debe ser inferior al tabulado ($t_{\text{crítica}}$); la probabilidad debe ser superior a 0,05, con una confianza del 95 %.
- H_1 : hay diferencias significativas entre los dos circuitos: el valor de t_{calc} debe ser superior al valor de $t_{\text{crítica}}$; la probabilidad debe ser inferior a 0,05, con una confianza del 95 %.

Se obtienen las siguientes conclusiones (Tabla 6.8):

- Contenido Confidencial

Tabla Confidencial

En la figura 6.17 se muestran las concentraciones de antioxidantes en los circuitos 1 y 2. Obsérvese una tendencia claramente destacable para ambos antioxidantes en los circuitos 1 y 2.

Contenido Confidencial

Tiempo de inducción a la oxidación (OIT)

Detección de replicados anómalos

Se seleccionan las siguientes muestras (tabla 6.9) debido al tiempo necesario en cada OIT y la disponibilidad del equipo:

Tabla Confidencial

Las muestras en gris son las seleccionadas para estudiar la posibilidad de reducir los replicados por muestras. Para ello, se presentan las siguientes hipótesis en una prueba Q de Dixon (Ecuación 6.1) (Rorabacher, 1991):

- H_0 : el resultado no difiere significativamente del resto, $Q_{\text{calc}} < Q_{\text{crit}}$.
- H_1 : el resultado difiere significativamente del resto, $Q_{\text{calc}} > Q_{\text{crit}}$.

Únicamente 1 (fondo naranfa) de 24 muestras no se considera aceptada. Considerando que este criterio es muy dependiente de la desviación, se evalúa las muestras con únicamente tres replicados de cada una (Tabla 6.10).

Con ello, se obtienen los resultados de tiempo de inducción a la oxidación,

Tabla 6.10: Muestras de OIT sujetas a test Q

Contenido Confidencial

expresados junto a su tendencia en la figura 6.18.

Figura 6.18: Valores de OIT, en minutos, y su representación gráfica, para cada circuito de la planta piloto

Contenido Confidencial

Comparación de resultados de ambos circuitos

Se realiza una prueba estadística t de Student para medias de muestras emparejadas de los resultados, formulando las siguientes hipótesis:

- H_0 : No hay diferencias significativas entre circuitos, ello el valor de t_{calc} debe ser inferior al valor de $t_{\text{crítica}}$, la probabilidad debe ser superior a 0,05, con una confianza del 95 %.
- H_1 : Hay diferencias significativas entre circuitos, para ello el valor de t_{calc} debe ser superior al valor de $t_{\text{crítica}}$, la probabilidad debe ser inferior a 0,05, con una confianza del 95 %.

Tabla Confidencial

No se detectan diferencias significativas (Tabla 6.12). Con el objetivo de evaluar el tamaño del efecto de las diferencia, se realiza una prueba D de Cohen (Ecuación 6.4), con la que es posible medir el tamaño del efecto de las posibles diferencias, cuya fórmula y criterios son los siguientes:

$$D = \frac{(\bar{X}_1 - \bar{X}_2)}{\sqrt{\frac{(S_1^2 + S_2^2)}{2}}}$$

0,2: tamaño de efecto **pequeño**
 0,5: tamaño de efecto **medio**
 0,8: tamaño de efecto **grande**

Ecuación 6.4: D de Cohen

Tabla Confidencial

La magnitud de las diferencias entre ambos grupos es **pequeña**. Se puede observar que la $t_{calc} < t_{tab}$ y que la probabilidad es superior a 0,05 por lo tanto no se observan diferencias significativas en el tiempo de inducción a la oxidación entre ambos circuitos (Tabla 6.13).

Por último, se realizan OIT de muestras obtenidas a una profundidad superior a 2 mm (se añade "" a la denominación de cada muestra) de la primera capa. Nuevamente, se realizan dos replicados para cada una de ellas, obteniendo los resultados expuestos en la tabla 6.14.

Tabla 6.14: Resultados de OIT de muestras obtenidas a una profundidad de 2 mm en la pared interior de las tuberías

Contenido Confidencial

Se realizan dos estudios estadísticos para comprobar si existen diferencias significativas entre las dos capas de las muestras. El primero es sido la prueba F, con la que se comparan varianzas y el segundo, la prueba t, para comparar las medias de resultados.

Para la prueba F se definen las siguientes hipótesis:

- H_0 : No hay diferencias significativas entre varianza, el valor de F_{calc} debe ser inferior al valor de $F_{crítica}$.

- H_1 : Hay diferencias significativas entre la varianza, el valor de F_{calc} debe ser superior al valor de $F_{\text{crítica}}$.

Para la prueba t se definen las siguientes hipótesis:

- H_0 : No hay diferencias significativas entre las medias de los dos circuitos, para ello el valor de t_{calc} debe ser inferior al valor de $t_{\text{crítica}}$.
- H_1 : Hay diferencias significativas entre las medias de los dos circuitos, para ello el valor de t_{calc} debe ser superior al valor de $t_{\text{crítica}}$.

En ambos casos (Tablas 6.15) podemos observar una $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$ por lo tanto la varianza entre los resultados de las dos capas no difiere significativamente. Paralelamente, se detectan diferencias significativas entre las muestras de la capa superficial y las muestras internas (Tabla 6.16).

Tabla 6.15: Pruebas F para comparar variancias entre OIT de interior y de superficie

Contenido confidencial

Tabla 6.16: Prueba t para dos muestras de varianzas iguales

Contenido confidencial

Como en el caso anterior, se realiza nuevamente una prueba D de Cohen (Ecuación 6.4) para observar el tamaño de las diferencias. El criterio sigue siendo el mismo, obteniendo que el tamaño de las diferencias es grande $D > 0,8$ (Tabla 6.17).

Tabla 6.17: Estudio D de Cohen para OIT

Contenido Confidencial

Análisis termogravimétrico (TGA)

Determinación de Temperaturas Inicio y máximas, determinación de la pendiente.

Para determinar la temperatura de inicio de descomposición y la temperatura de la máxima descomposición con la metodología seguida en anteriores trabajos (Ferrer Bruach, 2016). Como en el caso del equipo de DSC, se requiere una cantidad considerable de tiempo para obtener cada TGA (Figura 6.19). Además, el equipo no tiene disponible la secuenciación de muestras, por lo que deben acondicionarse e introducirse por el usuario de forma individual. De este modo, se han seleccionado las siguientes muestras en ambos circuitos para obtener sus respectivos TGA: 0, 7, 8, 19 y 28.

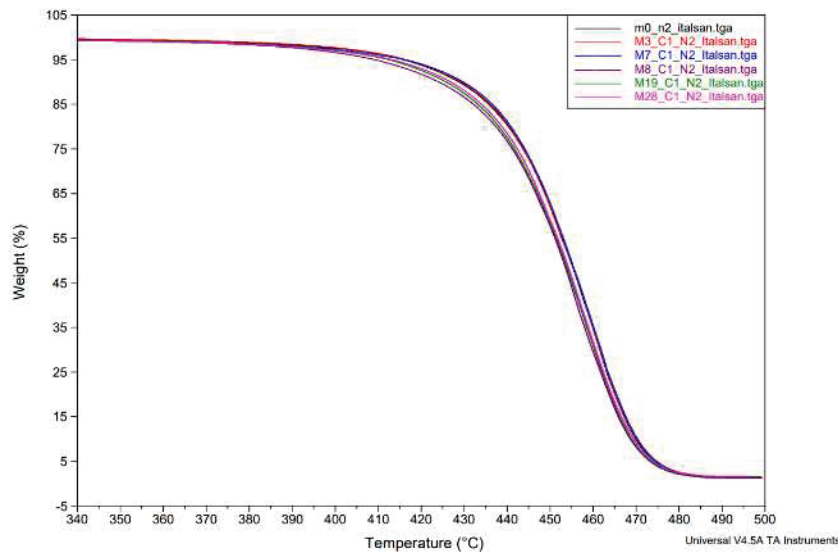


Figura 6.19: TGA de muestras seleccionadas

Se observa una tendencia constante de disminución en las temperaturas de inicio de descomposición y de descomposición máxima (Tabla 6.18 y Figura 6.20).

Tabla 6.18: Resultados de TGA realizados; m en $\Delta T/m$ es la masa de la muestra

Contenido Confidencial

Figura 6.20: Resultados de variables medidas en TGA de Circuitos 1 y 2

Figura Confidencial

Figura Confidencial

● Tinitial ● TMAX ▲ Pendiente

Comparación de resultados de ambos circuitos

Se ha empleado una prueba de *Estadístico t* para media de dos muestras emparejadas con la finalidad de detectar si hay diferencias significativas entre los dos circuitos en los parámetros seleccionados. Las hipótesis realizadas son las siguientes:

- H_0 : no hay diferencias significativas entre las medias, el valor de t_{calc} debe ser inferior al de $t_{\text{crítica}}$.
- H_1 : hay diferencias significativas entre las medias, el valor de t_{calc} debe ser superior al valor de $t_{\text{crítica}}$.

A partir de los resultados (Tabla 6.19), se puede observar que:

- T_{inicial} : Se observa que $t_{\text{calc}} < t_{\text{crítica}}$; no existen diferencias significativas en la temperatura de inicio de descomposición entre ambos circuitos.
- Se observa que $t_{\text{calc}} < t_{\text{crítica}}$; no existen diferencias significativas en la temperatura de descomposición máxima entre ambos circuitos.
- Se observa que $t_{\text{calc}} < t_{\text{crítica}}$ no existen diferencias significativas en la pendiente de la curva de TGA entre ambos circuitos.

También se calculó la D de Cohen y resultó en un valor de 0,9, siendo así el tamaño del efecto grande.

Tabla 6.19: Prueba t para medias de dos muestras emparejadas

Contenido Confidencial

Resumen de resultados

A continuación, se detallan los aspectos más relevantes de los resultados obtenidos:

Confidencial (Extracción Soxhlet, HPLC)

Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial
Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial

Resistencia a la oxidación (OIT)

Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial
Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial

Resistencia térmica (TGA)

Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial
Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial.

6.3 Discusión de resultados

Los datos obtenidos muestran un alto grado de dispersión, que puede ser debida a la propia heterogeneidad de las muestras, y a que todas las muestras estudiadas corresponden a tiempos iniciales de la vida en servicio de las tuberías. De todos modos, también existen focos de variabilidad originados tanto por errores aleatorios como sistemáticos, asociados a la metodología tanto en la planta piloto como en laboratorio. A continuación, se describe un listado de los factores que pueden haberse dado:

Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial
Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial

Extracción Soxhlet y HPLC

1. Contacto accidental de las partículas de polímero con la luz solar.
2. Debido a la duración de la extracción, los antioxidantes pueden consumirse al oxidarse debido al oxígeno atmosférico.
3. Posibles alteraciones en la temperatura durante la extracción Soxhlet debido a las fuentes de calor.
4. Pérdidas de disolvente y, con ello pérdidas de analito, durante el trasvaso desde extractor al balón.
5. Migración de antioxidantes de la punta de la micropipeta.
6. Errores aleatorios asociados a la actividad en laboratorio y de por medidas con la precisión de la instrumentación y material volumétrico disponible.

OIT-DSC y TGA

7. Heterogeneidad las partículas cortadas y molturadas. Debido a la baja conductividad térmica del polímero, puede provocar alteraciones de comportamiento ante el calor del medio.
8. Contacto accidental de las partículas de polímero con la luz solar.
9. Precisión de la instrumentación.

Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial
Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial

Considerando que con una mayor cantidad de muestras podría reducirse la dispersión, las tendencias observadas permiten obtener una serie de conclusiones previas en una misma dirección y con un mismo sentido:

Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial
Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial
ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial
ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial

1. Variación de propiedades térmicas

Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial

Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial

Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial
Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial

Finalmente, cabe esperar que un polímero vea disminuidas sus capacidades a medida que aumenta el tiempo. Es, de hecho, el fenómeno que cabe esperar, sobre todo, en la superficie en contacto con el fluido: considerando que, pasados 10 años de ejercicio continuo sin envejecimiento prematuro por degradación termo-oxidativa, una tubería de PP-R disminuye en 200 °C la temperatura de inicio de descomposición en TGA (Italsan, 2022), la disminución de entre 4 °C y 10 °C detectada en la planta piloto a 200 días de funcionamiento está en el mismo orden de magnitud.

Sin embargo, **esta tendencia no es lo suficientemente marcada como para haber generado resultados que puedan ser considerados distintos entre sí** tanto en Circuito 1 como en Circuito 2, según la siguiente hipótesis de estudio t:

- ✓ H0: No existen diferencias significativas entre la muestra de referencia y la de mayor tiempo de exposición; $t_{\text{calc}} < t_{\text{tab}}$
- ✓ H1: Existen diferencias significativas entre la muestra de referencia y la de mayor tiempo de exposición; $t_{\text{calc}} > t_{\text{tab}}$

Tabla 6.20: Resultados de pruebas t para resultados de TGA de circuitos 1 y 2

Contenido Confidencial

De este modo, y de acuerdo con las tendencias detectadas a lo largo de los casos en los que se ha usado TGA para realizar una evaluación de las muestras de material, puede establecerse que las muestras de esta tesis no han visto afectada su resistencia

termomecánica (esencialmente, el esfuerzo hidrostático) de forma representativa. Además, se puede considerar que **el material se encuentra en los estadios más iniciales de su degradación o envejecimiento.**

Tabla 6.21: Derivadas de TGA de muestras 0, 8 y 28 de Circuito 1 (Izquierda) y Circuito 2 (derecha)

Contenido Confidencial

Contenido Confidencial

Disminución del OIT asociada a consumo de antioxidantes

Los antioxidantes son compuestos que tienen como objetivo estratégico retrasar la degradación de los plásticos mediante la captación de radicales; tengan o no átomos de oxígeno en su formulación o moléculas con peróxidos.

Entre los estudios que tienen como objetivo el seguimiento de algunos antioxidantes a medida que transcurre el tiempo encontramos el realizado por E. Richaud, en 2013 (Richaud, 2013). En este estudio se establece la cinética de la oxidación del polietileno estabilizado con este antioxidante, simulando el proceso con un modelo cuya base son dos reacciones elementales y en la que los peróxidos y radicales *peróxido* juegan un papel fundamental (Figura 6.21).

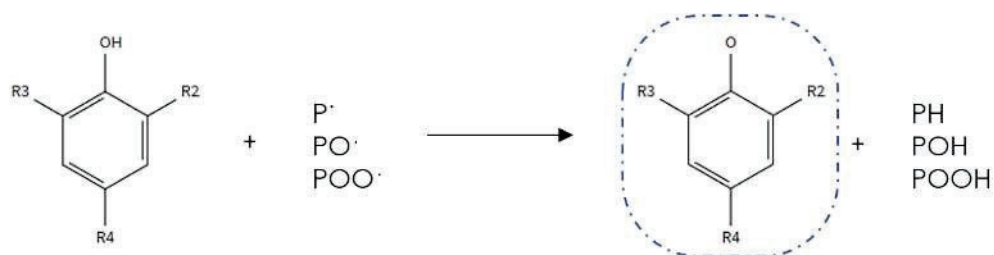


Figura 6.21: Reacciones de antioxidantes tipo Irganox® con radicales de cadenas

Las muestras de esta tesis acumulan un total de 4800 h en servicio, siendo equiparables a las empleadas en el estudio comentado (Figuras 6.22-6.24) y habiendo obtenido un perfil con una tendencia similar y a pesar de haber trabajado con temperaturas inferiores.

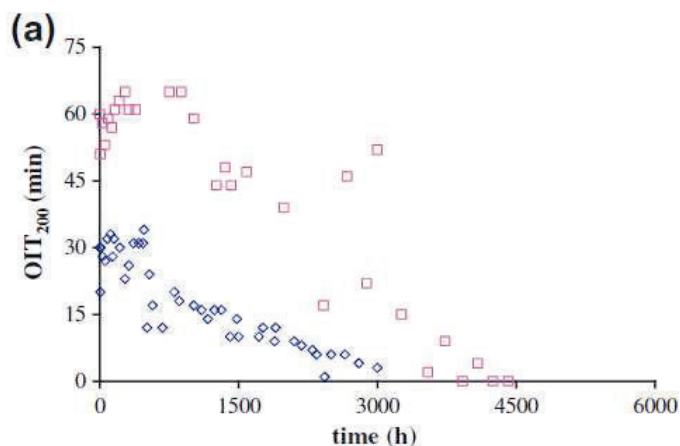
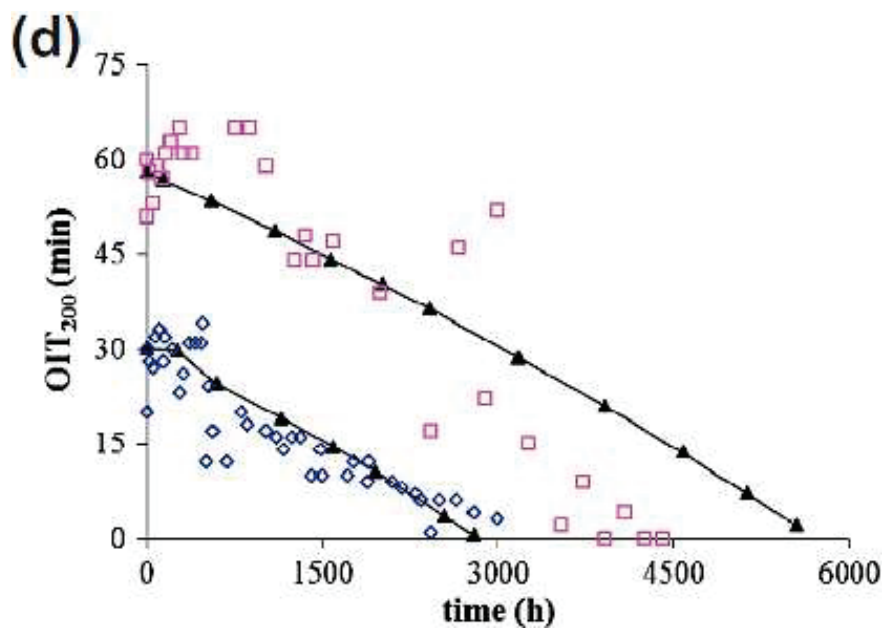


Figura 6.22: OIT de HDPE con Irganox® 1010 0,1 % (◇) y 0,2 % (□) expuesto al aire a 110 °C durante el tiempo (Richaud, 2013)



Contenido Confidencial

Figuras 6.23 y 6.24: Tendencia de OIT en simulación en HDPE (Richaud, 2013) y tendencia de resultados de los circuitos 1 y 2 de planta piloto

Irganox® 1010 no es el único de la familia Irganox® que se encuentra disponible. También existen otros compuestos con este nombre comercial usados para proteger PP o PE, como son el Irganox® 1076 (no encontrado en el polímero de la gama NIRON PREMIUM) y el Irganox® 1330.

3. Disminución de aditivos en la matriz polimérica

Tal y como se ha avanzado en la introducción, la gran mayoría de antioxidantes se consumen a medida que cumplen su función; en una tubería de polímero envejecido, su presencia es mínima o imperceptible en las superficies de contacto con el agua. Por su naturaleza, muchos de estos compuestos realizan más de una reacción de estabilización antes de quedar como producto inerte. También existen estabilizantes como el TiO_2 o el negro de humo, usados como estabilizantes ante la radiación UV, que resisten un gran número de ciclos de estabilización antes de inactivarse.

La presencia de compuestos oxidantes acelera el consumo de antioxidantes y, en consecuencia, la degradación de las tuberías (Bredács et al., 2018). La mayoría de los compuestos oxidantes usados para la desinfección del agua potable son compuestos clorados, siendo soluciones de NaClO las más usadas.

Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial
Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial
ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial

Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial
ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial

Migración de antioxidantes

El concepto de la migración normalmente es usado en muchos estudios que tienen como objetivo observar cómo un material se altera mediante el contacto directo un fluido. En la gran mayoría de casos, el fluido objetivo es agua. Partiendo de una composición específica, se van exponiendo una serie de compuestos que, de no ser por el material, no existirían en la solución final. La razón por la que muchos se realizan es dar constancia de las consecuencias que tiene el uso de materiales poliméricos en el trasiego de agua de consumo humano o a productos relacionados con la alimentación (Bodai et al., 2016; Brede et al., 2003; Paraskevopoulou et al., 2012; Real et al., 2015; Q. Wang & Storm, 2005).

En nuestro caso, ya sea a altas o bajas temperaturas, las tuberías de plástico conllevan cierto riesgo de contaminación del agua, puesto que en su formulación hay una cantidad considerable de componentes orgánicos (Dopico-García et al., 2007; Zhang & Liu, 2014). A pesar de sus capacidades de resistencia química y mecánica, pueden liberar monómeros, antioxidantes, catalizadores, colorantes, lubricantes y otros muchos compuestos usados como aditivos. Esta migración puede producirse directamente por difusión de los componentes químicos al agua desde la tubería polimérica o de forma indirecta, a través de subproductos de reacciones que hayan ocurrido a lo largo del tiempo.

A menudo se analiza el carbono orgánico del agua (TOC del inglés *Total Organic Carbon*) para medir la migración de componentes, cuyo valor aumenta con la temperatura (Mitroka et al., 2013). También se ha detectado que algunos compuestos liberados consumen desinfectantes oxidantes presentes.

El estudio realizado por Alin y Hakkarainen en 2010, centra los esfuerzos en encontrar las diferencias entre tres tipos de PP (PP-H, PP-C y PP-R) en cuanto a la liberación de los antioxidantes Irgafos® 168 e Irganox® 1010 a compuestos simulando alimentos cuando son calentados en hornos microondas. El PP-R reporta los valores de migración más elevados (Alin & Hakkarainen, 2010). También puede encontrarse una dependencia entre el grado de cristalinidad del polímero y su contenido de antioxidantes con la migración a los alimentos. Tal y como se muestra en la tabla 6.20, el PP-R es el que tiene menos grado de cristalinidad. De la misma forma, su contenido de antioxidantes es, en el caso de Irgafos® 168, el más alto con mucha diferencia. En el caso de Irganox® 1010 ocupa la segunda posición, con muy poca diferencia respecto al primero.

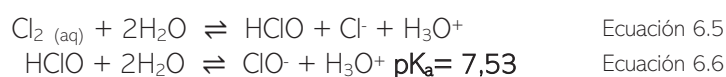
En el PP, la migración se ve favorecida cuanto menor es su grado de cristalinidad y cuanto más alta es la concentración de antioxidantes que posee. Este segundo punto está de acuerdo con los trabajos anteriormente tratados (Zhang & Liu, 2014).

Consideraciones generales de difusión en tuberías poliméricas

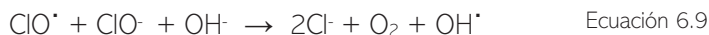
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
 Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
 ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial
 Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial
 Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial

Hipoclorito de sodio como desinfectante en agua

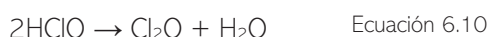
Gracias a su capacidad oxidante y su precio, NaClO es el compuesto más usado como desinfectante a nivel mundial. Está en equilibrio (Ecuaciones 6.5 y 6.6) con cloro molecular a pH más bajos y con el ácido hipocloroso, su forma más activa contra los microorganismos, a pH medios, según las siguientes ecuaciones (Gershenson et al., 2002; Mikdam et al., 2017):



Tanto HClO como ClO⁻ son especies inestables a temperaturas superiores a 40 °C, (Devilliers et al., 2011). De hecho, se han propuesto algunas reacciones (Ecuaciones 6.7-6.9) por las que tanto en su forma iónica o en ácido se forman radicales ClO[•] y HO[•] en solución en un rango de pH de entre 6 y 9 (Mikdam et al., 2017):



Estos radicales pueden llegar a interaccionar con las cadenas poliméricas, dando lugar al inicio de procesos de degradación (Figura 7.1). Sin saber a ciencia cierta cómo realmente se inicia el proceso de degradación, uno de los modelos desarrollados por el equipo de C. Devilliers (Devilliers et al., 2011) se basa en que las especies radicalarias son capaces de crear radicales en las cadenas del polímero, tanto en superficie como dentro de la estructura, por difusión. Suponiendo, sin embargo, que estos radicales no poseen un alto grado de difusión en el polímero, se concluye que puede haber la posibilidad de que ocurran las siguientes reacciones:



La relativamente baja reactividad del Cl₂OOH podría explicar la distribución homogénea de la oxidación inducida por cloro a lo largo de un espesor pequeño de pared. El modelo, desarrollado en base a láminas de PE, se sostiene en base a que las especies de cloro son las responsables de la formación de radicales alquilo, promoviendo la rotura de cadenas.

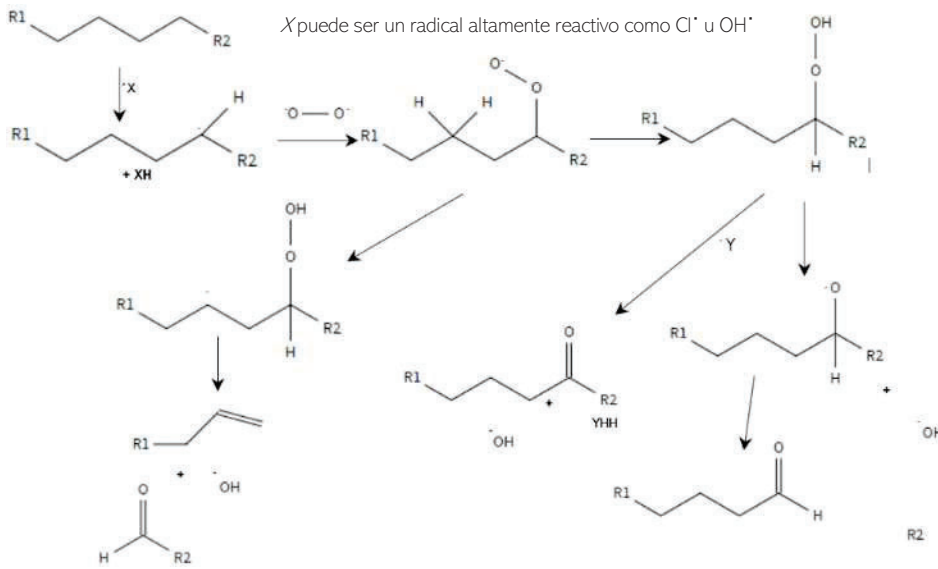
En el caso del envejecimiento en medio de HClO, se destaca la presencia de tres etapas:

1. El material está en general bien protegido, teniendo en cuenta que se tiene un alto porcentaje de moléculas de antioxidante activas. Se empiezan a generar grupos con carbonilos debido a la entrada de oxígeno y compuestos con oxígeno en el polímero.
2. Una vez los antioxidantes han realizado su función y ha ido disminuyendo el porcentaje de moléculas reactivas, empieza la generación de radicales, que son

los precursores de la degradación termo-oxidativa, rompiéndose las cadenas poliméricas. La generación de carbonilos es lineal.

3. Se empiezan a formar peróxidos en extremos de cadena o en posiciones donde había radicales debido a la presencia de oxígeno, agua o de los propios compuestos generados a partir de HClO, asegurando el avance de la degradación termo-oxidativa. En este punto, la tendencia de generación de carbonilos se vuelve exponencial.

El proceso comentado coincide con el mecanismo del esquema 6.1 (Mitroka et al., 2013).

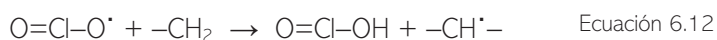


Uso de ClO₂ como desinfectante

El ClO₂ es un compuesto que se usa en determinadas ocasiones como desinfectante del agua potable para luchar contra microorganismos aparentemente resistentes al hipoclorito de sodio.

Su uso disminuye de forma de forma más atenuada la vida útil de las instalaciones de fontanería, en comparación al hipoclorito de sodio. Su mecanismo de acción es motivo, para algunos, de discusión (Bredács et al., 2018).

Autores como X. Colin tomaron como referencia la siguiente reacción para el estudio de antioxidantes en paredes de tuberías de PE (Mikdam et al., 2017):



A partir de la ecuación 6.13 se establece que antes de producirse una degradación notable en el polímero, la constante de velocidad (K) depende de la constante cinética (k) multiplicando la concentración del polímero. Para estudiar cómo influye a lo largo de todo el espesor, se basa en la siguiente expresión, donde D es el coeficiente de difusión de ClO_2 :

$$L_{\infty} \approx \left(\frac{D}{K}\right)^{1/2} \quad \text{Ecuación 6.13}$$

A diferencia del HClO , con el ClO_2 no se puedan diferenciar etapas a partir de las muestras obtenidas, indicando una aparente reacción simultánea con los antioxidantes como con las cadenas poliméricas. Aun con la hipótesis inicial de que ClO_2 no es capaz de reaccionar con cadenas poliméricas, se piensa que los productos radicalarios derivados de su reacción con los antioxidantes pueden ser los causantes de este hecho, y todo ello gracias a su capacidad de difusión.

De este modo, el polímero aumenta exponencialmente su fragilidad en tiempos mucho más cortos de lo esperado y aún con presencia de antioxidantes (Choi et al., 2005; Vogt et al., 2008).

La difusión en las cadenas poliméricas.

Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
 Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
 ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial
 Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial
 Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
 Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
 Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial

Capítulo 7

7.1 Factores críticos para una tubería: estudio factorial

Los fabricantes de tuberías determinan en su documentación técnica y comercial las prestaciones de resistencia termomecánica de sus sistemas de fontanería. Normalmente los datos aportados son los relativos a las tuberías. Expresan las presiones máximas admisibles en función de la temperatura del agua y los años de servicio esperados habiendo aplicado un factor de seguridad.

Para comparar gamas, usan las durabilidades a 50 años predichas según normativa aplicable (UNE-EN ISO 15874). Recordemos que, para obtener mayores presiones admisibles, se requieren una mejor calidad de materia prima, una menor temperatura y un menor SDR (la relación SDR es inversamente proporcional al espesor: cuanto mayor es su valor, menor grosor de pared tiene la tubería). Por esta razón, el usuario preferirá a nivel técnico la tubería cuyo SDR se adapte mejor a las condiciones de servicio de la instalación. Una vez definido este punto, la elección de marca dependerá en muchas ocasiones de las presiones máximas admisibles.

En paralelo, el SDR suele depender también de los requisitos hidráulicos del sistema para encontrar el equilibrio entre la velocidad de circulación del agua y las mínimas pérdidas de carga posibles.

En el mercado encontraremos empresas que presentan sus sistemas como innovadores, de alta calidad o excepcionales para alguna aplicación específica. Sin embargo, las tablas de resistencia termomecánica determinarán para muchos sectores las propuestas finales en los proyectos.

Como norma general, el principio básico de diferenciación en las instalaciones de trasiego de agua fría y caliente para instalaciones no industriales es la certificación según UNE-EN ISO 15874, que cuenta entre sus requisitos el cumplimiento en base a ISO 9080. Pese a que permite mantener unos requisitos de calidad mínimos y habiéndose actualizado cada cierto tiempo, la normativa actual está demostrando ser insuficiente para satisfacer la demanda del mercado actual (TTR Mechanical & Italsan, 2022).

Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial

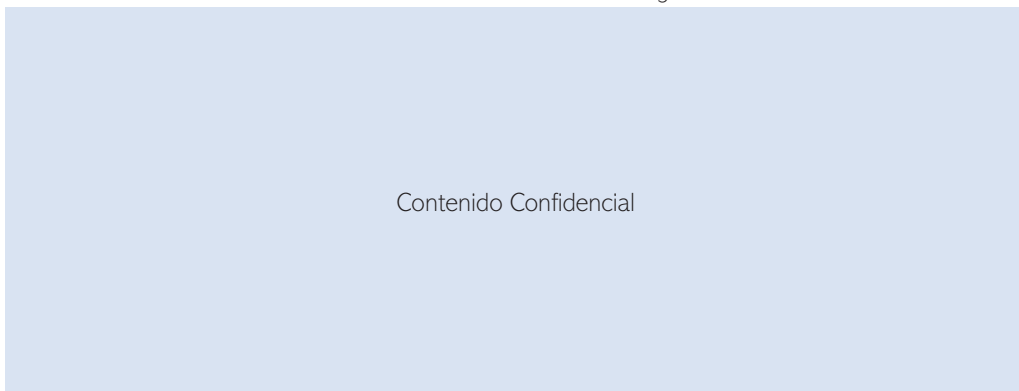
ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial
Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial

Comparación de marcas presentes en el mercado

Datos aportados por los fabricantes

Los siguientes fabricantes (Tabla 7.1), junto con sus respectivas marcas comerciales, han sido incluidas en el estudio comparativo:

Tabla 7.1: Gamas comerciales escogidas



Contenido Confidencial

Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial
Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial
ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial

Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial
Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial
ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial

Contenido Confidencial

Figura 7.1. Tensión circunferencial en gamas de distintos fabricantes; el eje vertical izquierdo corresponde al esfuerzo hidráulico o tensión circunferencial, mientras que el derecho corresponde a la variación de dicho parámetro entre las temperaturas a las que se han calculado

Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial
Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial
ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial
Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial
ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial

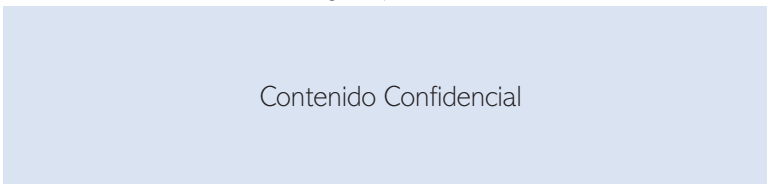
Figura Confidencial

Figura 7.2: Presiones máximas admisibles declaradas; el eje vertical izquierdo corresponde a la presión mientras que el derecho corresponde a la variación de dicho parámetro entre las temperaturas a las que se han calculado

Diseño factorial de variables limitantes

Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial
Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Temperatura, años de servicio y SDR son las variables contrastadas frente a la presión máxima admisible, que actuará como resultado (Tabla 7.2). Debido al distinto comportamiento mecánico del PP-RCT y del PP-R en función del rango de temperaturas se han elegido dos rangos para esta variable.

Tabla 7.2: Variables elegidas para realizar el análisis factorial



Contenido Confidencial

Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial
Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial
ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial

Contenido Confidencial

Figura 7.3: Cálculo de influencia de distintos factores para una de las gamas de tubería y resultados generales

Contribución de factor críticos

Todas las gamas presentan un comportamiento parecido en el que los factores temperatura y SDR son los principales (Figura 7.4). El resto de las contribuciones resulta prácticamente insignificante. Es destacable cómo la antigüedad no es una variable de alto impacto; las tablas de los fabricantes ya dan nociones de este hecho, ya que los valores de presión que dan vidas útiles a 1 y 50 años son muy parecidos, mostrando menos de un 10 % de diferencia en general.

Figura Confidencial

Figura 7.4: Factores Temperatura y SDR en gamas de tuberías de distintos fabricantes

Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial
Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial

Consideraciones en cuanto a tendencias actuales detectadas

Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial
Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial
Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial
ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial

7.2 Consideraciones del nuevo RD 487/2022 desde la perspectiva de las tuberías

El Real Decreto RD 847/2022, que sustituye el derogado RD 865/2003, tiene como uno de sus principales objetivos adaptar diseños, nuevas tecnologías, novedades del mercado y, sobre todo, no repetir las limitaciones que se habían visto en el antiguo reglamento. Por ejemplo, no existe un valor mínimo de un desinfectante específico: a diferencia de la anterior concentración de cloro libre residual ($0,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) para toda instalación de agua fría; ahora esta concentración dependerá del método y del compuesto químico empleado.

De este modo, el cambio más profundo radica en la implementación obligatoria de un plan de prevención que requerirá del conocimiento profundo del régimen hidráulico aplicado a la realidad de la instalación. Como el filósofo Thomas Hobbes señaló, *el conocimiento es poder*. Muchos gestores y responsables de mantenimiento de edificios con problemas conocen su dinámica, pero realmente desconocen sus verdaderos orígenes. Esto puede deberse a la falta de conocimientos técnicos o a la ausencia información con la que integrar sus registros, por ejemplo. En Italsan he aprendido suficientes nociones de la naturaleza hidráulica de una instalación, la importancia de repartir de forma correcta el caudal para mantener temperaturas y velocidades adecuadas y cómo afrontar una evaluación técnica de la instalación de fontanería para poder integrar mis conocimientos de materiales, química y de *Legionella* para cubrir una posición actualmente crítica en el equipo. Además, este decreto especifica en mayor medida la recogida de muestras, así como la detección de *Legionella*, subdividiéndose ahora este punto en tres anexos frente a la antigua sección individual.

Para saber cómo entender el nuevo reglamento, presentaremos sus puntos novedosos que más relación pueden tener con las tuberías:

Planes de control frente a Legionella y actuaciones de la autoridad sanitaria

Se determina la necesidad del titular de la instalación a elaborar un Plan de Prevención y Control de Legionella (PPCL) o un Plan Sanitario frente a Legionella (PSL). Por su naturaleza, destacan las siguientes dos premisas:

- a. Eliminar o minimizar zonas de suciedad, estancamientos y asegurar el mantenimiento de las instalaciones.
- b. Evitar las condiciones que favorecen la supervivencia y multiplicación de *Legionella*. En este aspecto, será básico el control de la temperatura y de la calidad del agua.

Plan de Prevención y Control de Legionella (PPCL)

Su elaboración e implantación es responsabilidad, adaptándolo a la naturaleza de la instalación, de la persona titular de la instalación. Sus requerimientos mínimos son claros:

- Necesidad de diagnóstico inicial y una descripción detallada de la instalación, que incluya datos técnicos, de funcionamiento, diseño y ubicación junto a un plano o esquema donde aparezcan sus componentes, priorizando el funcionamiento del circuito hidráulico. Este esquema deberá ser actualizado cada vez que se realizan modificaciones-cabe destacar que esta premisa busca combatir el desconocimiento en el que muchas instalaciones (la mayoría antiguas) están sumergidas debido al paso de los años y a las distintas empresas que las han ido manipulando tanto por mantenimiento como por ampliaciones propiamente dichas.
- Descripción de los programas de mantenimiento y revisión de instalaciones y equipos, de tratamiento tanto del agua como de la limpieza y desinfección de la instalación, de muestreo y análisis de agua y, por último, de formación del personal.
- Documentación y registros que reflejen la realización de las actividades y controles programados, así como resultados, incidencias y medidas adoptadas según la causa. Se preferirá un soporte informático y una declaración de responsabilidad de la titularidad procedente.

El documento será revisado u actualizado en función del desarrollo de éste y de la instalación y la información contenida en él y en sus registros será accesible tanto a la propiedad y terceros contratados como por la autoridad sanitaria, preferiblemente en formato electrónico conservándose, al menos, durante cinco años desde su generación.

Plan Sanitario frente a Legionella (PSL)

Evaluar el riesgo está fundamentado en las recomendaciones de la OMS. Se precisa que, hasta que la propuesta no esté adecuadamente diseñada, planificada y, sobre todo, validada, se deberá mantener el PPCL antes de utilizarlo como medio de control y prevención. Se define también que es la preferencia, por delante del PPCL, para las instalaciones de edificios prioritarios definidos en el artículo 2.11, que directamente son los recogidos en el ANEXO I Relación no exhaustiva de instalaciones y equipos, entre los que los Sistemas de agua sanitaria son el primer punto. Su función principal es evaluar el riesgo, priorizándolo e identificando peligros, determinando puntos críticos y definiendo y evaluando la eficacia de las medidas correctoras. Además, también requiere de una autoevaluación continua.

Tanto el PPCL como el PSL y el propio devenir próximo de la instalación serán sujetos a evaluación por la autoridad sanitaria, que elaborará directrices y tendrá funciones de control oficial en cuanto a la aplicación de este real decreto para asegurar, en todo momento, su cumplimiento priorizando, por delante de todo, la seguridad sanitaria.

Programa de muestreo y análisis del agua

Tanto el propio programa de muestreo, su frecuencia mínima como los puntos de muestreo, definidos en el PPCL, cobran especial interés: son una parte fundamental para entender e integrar de forma adecuada los resultados en la instalación. Determinando las características del procedimiento, basándose en el rigor de un muestro analítico, se apuesta en el aumento de la calidad de las operaciones.

Del mismo modo, se determinan las responsabilidades y ejecución del muestreo realizado por un laboratorio acreditado para análisis de *Legionella* mediante cultivo en los puntos determinados en el propio PPCL o establecidos por la autoridad sanitaria.

Actuaciones y tratamientos

El uso de desinfectantes queda generalizado para poder elegir entre aquellos autorizados y registrados en el Reglamento (UE) nº 528/2012 del Parlamento Europeo y del Consejo del RD 3349/1983. A su vez, toda persona física o jurídica de servicios biocidas deberá estar inscrita en el Registro Oficial de Establecimientos y Servicios Biocidas.

Personal

Así como anteriormente no se exigía específicamente una formación para el personal especializado, ahora es necesario que las personas al cargo de distintas funciones tengan ciertas titulaciones, en función de su desempeño. Todo ello en función de las actividades vinculadas a los PPCL/PSL y tanto al personal propio como de terceros.

Requisitos de instalaciones y de calidad del agua

A pesar de no ser el más extenso, contiene importantes factores relativos al diseño que hará modificar una gran cantidad de instalaciones con el fin de mejorar su desarrollo en la lucha de la desinfección. Es de especial interés para los ingenieros encargados del diseño de las instalaciones, tanto nuevas como en el caso de operaciones de mantenimiento, ampliación o renovación.

Especifica la necesidad de emplear materiales que minimicen los problemas derivados en instalaciones de fontanería, como son las incrustaciones, la corrosión y la formación y crecimiento de biofilm. Además, deberán ser resistentes a los tratamientos de desinfección: químicos o térmicos. Es importante destacar que, pese a que sean efectivos a corto plazo por su impacto, no se describe un tratamiento que combine elevar temperatura junto con la dosificación de productos químicos, pues **se entiende que una forma eficaz, a largo plazo, de prevenir *Legionella* y mantener bajo control el crecimiento**

de biofilm es tener una instalación en buen estado (Italsan, 2022; TTR Mechanical & Italsan, 2022). A pesar de ser de alta eficacia desinfectante, el uso de desinfectantes químicos a alta temperatura reduce de forma crítica la vida útil de la instalación, promoviendo tanto la degradación en polímeros como la corrosión en metales y facilitando la aparición de fugas en la instalación, aumentando de forma general los costes de mantenimiento a medida que transcurre el tiempo.

En las especificaciones para sistemas de agua sanitaria, se mantienen las condiciones mínimas a excepción de la cantidad de desinfectante residual, que quedará determinada en el PPCL o PSL en función de su naturaleza. Se detalla una gran cantidad de pasos que, se daban por entendidos en el anterior RD 865/2003 y que, por ello, generaban conflictos de intereses y de gestión de responsabilidades en el personal de las instalaciones.

Entre las medidas que se presentan en los sistemas de ACS, destaco la que puede generar problemas a una porción notable de los edificios, sobre todo hoteles y hospitales, que existen hoy en día: **la gestión de la temperatura**. Además de asegurar una temperatura de acumulación superior a 60 °C (o 70 °C para interacumuladores de doble tanque) y de 50 °C en cualquier punto de la instalación, es necesario disponer de un sistema de desinfección térmica en el retorno para tratar el agua antes de volver a los acumuladores. Por ello, se especifica que este punto deberá poder alcanzar los 70 °C requeridos para que se considere desinfección térmica.

Esta medida puede suponer una gran inversión para muchas propiedades debido a que obliga a modificar el trazado de muchos de los circuitos existentes que, por otro lado, verán incrementará la demanda energética de la instalación. Finalmente, esta medida limitará los materiales que puedan ser usados, como mínimo en este tramo específico. Sobre todo, en los casos de tuberías poliméricas, cuyo grosor de pared es determinante para asegurar un comportamiento termomecánico adecuado.

8.2 Recomendaciones y estudios futuros

Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial
Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial

Por su parte, sería conveniente contextualizar la situación observada para, de alguna forma, proteger aquellos aditivos que previenen el envejecimiento de los plásticos. Tal y como se ha visto, el objetivo de estudiar la evolución del polímero desde su inicio se ha cumplido, puesto que se ha estudiado desde los estadios más iniciales de su envejecimiento, antes incluso de que suceda la comúnmente sufrida degradación termo-oxidativa.

Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial
Confidencial Confidencial Confidencial ConfidencialConfidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial

Una razón paralela a aumentar la vida útil de las tuberías para ofrecer un producto mejor y que se adecúe a las previsiones es evitar la contaminación del agua, tanto por la
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial
Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial Confidencial

En una segunda instancia, es recomendable realizar un estudio específico para desarrollar las tendencias entre las curvas de TGA y el estado de los materiales. En el caso de evidenciar de forma objetiva y más generalizada las dependencias que he usado en Italsan durante años y en la tesis, esta técnica analítica podría usarse con garantías de éxito en un amplio rango de casos dentro del seguimiento de ciertas propiedades de los polímeros.

8.3 Referencias

- abn. (2022). *Ficha técnica ABN INSTAL CT FASER RD*.
- UNE 53389, Pub. L. No. UNE 53389:2001 IN, UNE (2001).
- UNE-EN ISO 1167-1:2006, AENOR (2006).
- UNE-EN ISO 15874-1, Pub. L. No. UNE-EN ISO 15874, AENOR 1 (2013).
- UNE-EN ISO 15874-2, Pub. L. No. UNE-EN ISO 15874, AENOR (2013).
- UNE-EN ISO 11357-6, AENOR (2018).
- AENOR. (2019, December). Gestión inteligente de la red de agua. *AENOR Servicios y Suministros*. <https://revista.aenor.com/354/gestion-inteligente-de-la-red-de-agua.html>
- UNE-EN ISO 15874-2:2013/A1, Pub. L. No. UNE-EN ISO 15874, AENOR 1 (2018).
- UNE-EN ISO 15874-5:2013/A1, Pub. L. No. UNE-EN ISO 15874, AENOR 1 (2018).
- Agua*. (2022, November 30). Wikipedia.
- AIMPLAS, & Ferrer Bruach, J. M. (2016). *INFORME AT-0474/16*.
- Alin, J., & Hakkarainen, M. (2010). *Type of Polypropylene Material Significantly Influences the Migration of Antioxidants from Polymer Packaging to Food Simulants During Microwave Heating*. <https://doi.org/10.1002/app>
- Allen, N. S., Edge, M., Corrales, T., Shah, M., Holdsworth, D., Catalina, F., Peinado, C., & Collar, E. P. (1996). Thermal and photooxidation of polypropylene influence of long-term ambient oxidation: Spectroscopic, thermal and light scattering studies. *Polymer*, *37*(12). [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)85342-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)85342-0)
- Apostolov, A. A., & Djumaliisky, S. (2014). Some Practical Aspects of the Oxidative Stability of Polypropylene Pipes. *Materials Sciences and Applications*, *05*(08). <https://doi.org/10.4236/msa.2014.58060>
- Aquatherm Ibérica. (2015). *Catálogo Técnico* (aquatherm, Ed.; 01 ed.). aquatherm iberica s.l.

- Assessment, R., Beldi, G., Pastorelli, S., Franchini, F., & Simoneau, C. (2012). *Food Additives & Contaminants: Part A Time - and temperature - dependent migration studies of Irganox 1076 from plastics into foods and food simulants*. 0049. <https://doi.org/10.1080/19440049.2011.649304>
- ASTM F876, Pub. L. No. F876, Standards Products (2023).
- ASTM F2023, Pub. L. No. ASTM F2023, Standards Products (2022).
- Atiqullah, M., Cibulková, Z., Černá, A., Šimon, P., Hussain, I., Al-Harhi, M. A., & Anantawaraskul, S. (2015). Effects of supported metallocene catalyst active center multiplicity on antioxidant-stabilized ethylene homo- and copolymers: Evaluation of melt stability by nonisothermal DSC study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119(1), 581–595. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4167-7>
- Baenninger. (2022). *TECHNICAL MANUAL*. Baenninger. www.baenninger.de
- Beißmann, S., Stiftinger, M., Grabmayer, K., Wallner, G., Nitsche, D., & Buchberger, W. (2013). Monitoring the degradation of stabilization systems in polypropylene during accelerated aging tests by liquid chromatography combined with atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Polymer Degradation and Stability*, 98(9), 1655–1661. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.015>
- Beldi, G., Pastorelli, S., Franchini, F., & Simoneau, C. (2012). Time- and temperature-dependent migration studies of Irganox 1076 from plastics into foods and food simulants. In *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment* (Vol. 29, Issue 5, pp. 836–845). <https://doi.org/10.1080/19440049.2011.649304>
- Bodai, Z., Jakab, P. P., Novák, M., Nyiri, Z., Szabó, B. S., Rikker, T., & Eke, Z. (2016). Solubility determination as an alternative to migration measurements. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 33(3), 574–581. <https://doi.org/10.1080/19440049.2016.1142676>

- Bredács, M., Frank, A., Stolarz, A., & Pinter, G. (2018, September 24). *AGING MECHANISM OF POLYETHYLENE PIPE MATERIAL IN CHLORINE DIOXIDE AND HYPOCHLORITE SOLUTION*.
- Brede, C., Fjeldal, P., Skjevraak, I., & Herikstad, H. (2003). Increased migration levels of bisphenol A from polycarbonate baby bottles after dishwashing, boiling and brushing. *Food Additives and Contaminants*, *20*(7), 684–689. <https://doi.org/10.1080/0265203031000119061>
- Brundrett, G. W. (1992). *Legionella and Building Services*. Butterworth-Heinemann.
- Canal de Isabel Segunda. (2022, July). En Madrid, Agua del grifo. *Canal&tú*, 3–5.
- Capolupo, J. D., & Chucta, T. M. (1988). *MODERN PLASTICS ENCYCLOPEDIA* (McGraw Hill, Ed.).
- CDC. (2018, May 30). *What Owners and Managers of Buildings and Healthcare Facilities Need to Know about the Growth and Spread of Legionella*. Centers for Disease Control and Prevention. <https://www.cdc.gov/legionella/wmp/overview/growth-and-spread.html>
- Choi, B. H., Zhou, Z., Chudnovsky, A., Stivala, S. S., Sehanobish, K., & Bosnyak, C. P. (2005). Fracture initiation associated with chemical degradation: Observation and modeling. *International Journal of Solids and Structures*, *42*(2), 681–695. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2004.06.028>
- Codornes, F. C. (2018). *Biopolis, ADM*.
- Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., Rozental-Evesque, M., Rabaud, B., Martin, F., & Bourguine, F. (2009a). Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. I. Chemical aspects. *Polymer Engineering and Science*, *49*(7), 1429–1437. <https://doi.org/10.1002/pen.21258>
- Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., Rozental-Evesque, M., Rabaud, B., Martin, F., & Bourguine, F. (2009b). Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. Part II-lifetime prediction. *Polymer Engineering and Science*, *49*(8), 1642–1652. <https://doi.org/10.1002/pen.21387>

- Corrales, T., Catalina, F., Peinado, C., Allen, N. S., & Fontan, E. (2002). Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes: Interrelationship by chemiluminescence, thermal gravimetric analysis and FTIR data. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 147(3). [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00629-3](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00629-3)
- Costerton, J. W. (1999). *Introduction to biofilm*.
- Cuadri, A. A. (2017). The effect of thermal and thermo-oxidative degradation conditions on rheological, chemical and thermal properties of HDPE. *Polymer Degradation and Stability*, 141, 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.05.005>
- De Paepe, A., Erlandsson, B., Östelius, J., Gasslander, U., & Arbin, A. (2006). An alternative method for determination of additives in polypropylene using supercritical fluid extraction and enhanced solvent extraction. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, 29(11), 1541–1559. <https://doi.org/10.1080/10826070600675387>
- de Sanidad, M. (2022). *Disposición 10297 del BOE núm. 148 de 2022*. <https://www.boe.es>
- Deborde, M., & von Gunten, U. (2008). Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: A critical review. In *Water Research* (Vol. 42, Issues 1–2, pp. 13–51). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.025>
- Departamento Técnico Italsan. (2020). *NIRON MONOCAPA PP-R RP SDR 9 / Serie 2,5 Ficha técnica*.
- Departamento Técnico Italsan. (2021). *NIRON MONOCAPA SDR 6 / Serie 2,5 Ficha técnica*.
- Departamento Técnico Italsan. (2022a). *NIRON CLIMA PP-R SDR 11 / Serie 5 Ficha técnica*.
- Departamento Técnico Italsan. (2022b). *NIRON PEMIUM PP-RCT SDR 7,3 Ficha técnica*.
- Devilliers, C., Fayolle, B., Laiarinandrasana, L., Oberti, S., & Gaudichet-Maurin, E. (2011). Kinetics of chlorine-induced polyethylene degradation in water pipes. *Polymer*

Degradation and Stability, 96(7), 1361–1368.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.03.013>

Dopico-García, M. S., López-Vilariñó, J. M., & González-Rodríguez, M. V. (2007). Antioxidant content of and migration from commercial polyethylene, polypropylene, and polyvinyl chloride packages. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(8), 3225–3231. <https://doi.org/10.1021/jf070102+>

Dpto. Técnico. (2022). *Ficha técnica NADIR HDPE*.

Dpto. Técnico Italsan. (2022). *Ficha técnica NIRON PREMIUM*.

Dunne, W. M. (2002). Bacterial adhesion: Seen any good biofilms lately? In *Clinical Microbiology Reviews* (Vol. 15, Issue 2, pp. 155–166). <https://doi.org/10.1128/CMR.15.2.155-166.2002>

Dunne, W. M., & Dunne, W. M. (2002). Bacterial Adhesion: Seen Any Good Bio Lms Lately? *Society*, 15(2), 155–166. <https://doi.org/10.1128/CMR.15.2.155>

EPA. (1999). *Alternative Disinfectants and Oxidants: Vol. item 8.1* (EPA Guidance Manual, Ed.).

Farajzadeh, M. A., Bahram, M., & Jönsson, J. A. (2007). Dispersive liquid–liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography–diode array detection as an efficient and sensitive technique for determination of antioxidants. *Analytica Chimica Acta*, 591, 69–79. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.03.040>

Farajzadeh, M. A., Goushjuui, L., Ranji, A., & Feyz, E. (2007). Spectrophotometric determination of Irgafos 168 in polymers after different sample preparation procedures. *Microchimica Acta*, 159(3–4), 263–268. <https://doi.org/10.1007/s00604-006-0721-8>

Fayolle, B., Audouin, L., & Verdu, J. (2004). A critical molar mass separating the ductile and brittle regimes as revealed by thermal oxidation in polypropylene. *Polymer*, 45(12), 4323–4330. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.03.069>

Fernández, J. (2020, September). *Corrosión en metales. Aceros*. Universitat de Barcelona.

- Ferrer Bruach, J. M. (2016). *Copper effect on polymeric pipes degradation*. Universitat de Barcelona.
- Ferrer Bruach, J. M., & Sánchez Ruiz, L. (2019). Redes de água potável em edifícios hospitalares. Descontaminação e controle de corrosão. *TecnoHospital*, 94, 28–32.
- Fuentes Romero, M. T., Odín Rodríguez Nava, C., & Mendoza Hernández, F. (2018). *Propiedades antimicrobianas del cobre en placas y tuberías para agua potable*.
- Galdón, F., & Calvo, T. (2003). *Calefacción, Climatización y Agua Caliente Sanitaria* (10th ed.). ONAIF.
- Garrett, T. R., Bhakoo, M., & Zhang, Z. (2008a). Bacterial adhesion and biofilms on surfaces. In *Progress in Natural Science* (Vol. 18, Issue 9, pp. 1049–1056). Science Press. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.04.001>
- Garrett, T. R., Bhakoo, M., & Zhang, Z. (2008b). Bacterial adhesion and biofilms on surfaces. *Progress in Natural Science*, 18(9), 1049–1056. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.04.001>
- Gershenzon, M., Davidovits, P., Jayne, J. T., Kolb, C. E., & Worsnop, D. R. (2002). Rate constant for the reaction of Cl₂(aq) with OH⁻. *Journal of Physical Chemistry A*, 106(34), 7748–7754. <https://doi.org/10.1021/jp014146b>
- Gilpin, R. W. (2003). *Legionella 2003: An Update and Statement by the Association of Water Technologies Nontoxic Cleaning of Surfaces View project Research and Application of Antibiotic Alternatives in Bioethanol Production View project*. www.awt.org
- GIMDEPPM, U. (n.d.). *MATERIALS*. Universitat de Barcelona. Retrieved April 25, 2023, from <http://www.ub.edu/cmematerials/es/materials>
- Gomes, I. B., Pereira, M. A., Simões, L. C., & Simões, M. (2021). Influence of surface materials on biofilm formation. In *Viruses, Bacteria and Fungi in the Built Environment: Designing Healthy Indoor Environments*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85206-7.00013-7>
- Hakan Plastik. (2021). *GF Aquasystem PP-R and PP-RCT Piping Systems*. Georg Fischer Hakan Plastik.

- Hall-Stoodley, L., & Stoodley, P. (2002a). Developmental regulation of microbial biofilms. *Current Opinion in Biotechnology*, 13(3), 228–233. [https://doi.org/10.1016/S0958-1669\(02\)00318-X](https://doi.org/10.1016/S0958-1669(02)00318-X)
- Hall-Stoodley, L., & Stoodley, P. (2002b). Developmental regulation of microbial biofilms. In *Current Opinion in Biotechnology* (Vol. 13, Issue 3, pp. 228–233). Elsevier Ltd. [https://doi.org/10.1016/S0958-1669\(02\)00318-X](https://doi.org/10.1016/S0958-1669(02)00318-X)
- HANNA Instruments. (2022). *Analizadores potenciométricos de cloro*. BLOG. Analizadores potenciométricos de cloro
- HeliRoma. (2017). *Catálogo Técnico 17* (7th ed.). HELIROMA - Plásticos SA.
- Henao Riveros, S. C., Sierra Parada, C. R., & Gaitán Alvarez, J. A. (2003). Actividad bactericida del ácido hipocloroso. *Revista Facultad de Medicina Universidad Nacional de Colombia*, 51(3).
- Holden, E. P., Winkler, H. H., Wood, D. O., & Leinbach, E. D. (1984). Intracellular growth of *Legionella pneumophila* within *Acanthamoeba castellanii* Neff. *Infection and Immunity*, 45(1). <https://doi.org/10.1128/iai.45.1.18-24.1984>
- ISO 9080:2012, ISO Standards catalogue (2012).
- Manual técnico del Sistema NIRON, (2016).
- Italsan, G. I. (2022). *Información Comercial Confidencial*.
- Italsan-NUPI. (2019). Especificaciones de fabricante (NUPI). In *Recurso confidencial*.
- Legionella: Risk for Infants and children*. (1999).
- Liu, J., Tan, Y., Jiang, E., Gong, B., Zhao, Y., Wang, Y., & Lu, Y. (2019). Stress corrosion cracking behavior of 310S stainless steel in supercritical water at different temperature. *Materials and Corrosion*, 70(5), 868–876. <https://doi.org/10.1002/maco.201810565>
- Liu, S., Gunawan, C., Barraud, N., Rice, S. A., Harry, E. J., & Amal, R. (2016). Understanding, monitoring, and controlling biofilm growth in drinking water distribution systems. In *Environmental Science and Technology* (Vol. 50, Issue 17, pp. 8954–8976). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00835>

- Liu, Y., Phiri, M. J., Ndiripo, A., & Pasch, H. (2017). Chemical composition separation of a propylene–ethylene random copolymer by high temperature solvent gradient interaction chromatography. *Journal of Chromatography A*, *1522*, 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.09.042>
- MacFarlane, J. T., & Worboys, M. (2012). Showers, Sweating and Suing: Legionnaires' Disease and 'New' Infections in Britain, 1977–90. *Medical History*, *56*, 72–93.
- Madrid Salud. (2022). *El agua del grifo de Madrid*. Página de Salud Pública Del Ayuntamiento de Madrid.
- Mandal, D. K., Bhunia, H., Bajpai, P. K., Dubey, K. A., Madhu, G., Mandal, D. K., Bhunia, H., Bajpai, P. K., & Dubey, K. A. (2018). *Thermo-oxidative degradation kinetics of grafted polypropylene films*. *0150*(January). <https://doi.org/10.1080/10420150.2017.1417411>
- Mikdam, A., Colin, X., Minard, G., Billon, N., & Maurin, R. (2017). A kinetic model for predicting the oxidative degradation of additive free polyethylene in bleach disinfected water. *Polymer Degradation and Stability*, *146*, 78–94. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.09.020>
- Miller, J. N. (2015). Using the Grubbs and Cochran tests to identify outliers. *Analytical Methods*, *7*(19), 7948–7950. <https://doi.org/10.1039/c5ay90053k>
- Real Decreto 140/2003, Pub. L. No. RD 140/2003, Boletín Oficial del Estado 7228 (2003).
- Real Decreto 1027/2007, Pub. L. No. 207, Boletín Oficial del Estado 35931 (2007).
- Real Decreto 3/2023, Pub. L. No. RD 03/2023, Boletín Oficial del Estado 4253 (2023).
- Real Decreto 487/2022, Pub. L. No. 148, Boletín oficial del Estado 86158 (2022). <https://www.boe.es>
- Real Decreto 865/2003, Pub. L. No. 148, Boletín Oficial del Estado 28055 (2003).
- Mitroka, S. M., Smiley, T. D., Tanko, J. M., & Dietrich, A. M. (2013). Reaction mechanism for oxidation and degradation of high density polyethylene in chlorinated water. *Polymer Degradation and Stability*, *98*(7), 1369–1377. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.03.020>

- Monge Redondo, M. A. (2019, May 13). *Las tuberías y su caracterización (parte I)*. agua. <https://www.iagua.es/blogs/miguel-angel-monge-redondo/tuberias-y-caracterizacion-parte-i>
- Montes, J. C., Hamdani, F., Creus, J., Touzain, S., & Correc, O. (2014). Impact of chlorinated disinfection on copper corrosion in hot water systems. *Applied Surface Science*, *314*, 686–696. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.069>
- Moreta, C., & Tena, M. T. (2015). Determination of plastic additives in packaging by liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, *1414*, 77–87. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.08.030>
- Nguyen, M. (2018). *Effect of chemical changes on mechanical failure of drinking water polypropylene random copolymer pipe during its lifetime*. Universitat de Barcelona.
- Nielson, R. C. (1991). Extraction and quantitation of polyolefin additives. *Journal of Liquid Chromatography*, *14*(3), 503–519. <https://doi.org/10.1080/01483919108049266>
- Ocaña, I. (2019). *Study of the best conditions of temperature, solvent and time for the Soxhlet extraction of the antioxidants contained in a matrix of polypropylene random copolymer*. Universitat de Barcelona.
- Paraskevopoulou, D., Achillas, D. S., & Paraskevopoulou, A. (2012). Migration of styrene from plastic packaging based on polystyrene into food simulants. *Polymer International*, *61*(1), 141–148. <https://doi.org/10.1002/pi.3161>
- Real, M., Molina-Molina, J. M., Jiménez-Díaz, I., Arrebola, J. P., Sáenz, J. M., Fernández, M. F., & Olea, N. (2015). Screening of hormone-like activities in bottled waters available in Southern Spain using receptor-specific bioassays. *Environment International*, *74*. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.006>
- Reinhold, G., Stamm, C., & Schmidt, H. (2010). *PP-RCT: A NEW MATERIAL CLASS FOR PLUMBING AND HEATING APPLICATIONS*.
- RG Sharrar, M., E Streiff, R., & WE Parkin, D. (1977, January 18). Follow-up on Respiratory Illness -- Philadelphia. *CDC*, 9–11.

- Richaud, E. (2013). Kinetic modelling of phenols consumption during polyethylene thermal oxidation. *European Polymer Journal*, 49(8), 2223–2232. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.04.027>
- Rjeb, A., Tajounte, L., Chafik El Idrissi, M., Letarte, S., Adnot, A., Roy, D., Claire, Y., Périchaud, A., & Kaloustian, J. (2000). IR spectroscopy study of polypropylene natural aging. *Journal of Applied Polymer Science*, 77(8). [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20000822\)77:8<1742::AID-APP11>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20000822)77:8<1742::AID-APP11>3.0.CO;2-T)
- Rogers, J., Dennis, P. J., Lee, J. V., & Keevil, C. W. (1994). selection on biofilm formation and growth of *Legionella pneumophila* in a model potable water system containing complex microbial Influence of Temperature and Plumbing Material Selection on Biofilm Formation and Growth of *Legionella pneumophila* in a Model . *Applied and Environmental Microbiology*, 60(5), 1585–1592.
- Rorabacher, D. B. (1991). Statistical treatment for rejection of deviant values: critical values of Dixon's "Q" parameter and related subrange ratios at the 95 % confidence level. *Anal. Chem*, 63(1), 139–146.
- Rowbotham, T. J. (1983). Isolation of *Legionella pneumophila* from clinical specimens via amoebae, and the interaction of those and other isolates with amoebae. *Journal of Clinical Pathology*, 36(9). <https://doi.org/10.1136/jcp.36.9.978>
- Saldívar-Guerra, E., & Vivaldo-Lima, E. (2013). Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing. In *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. <https://doi.org/10.1002/9781118480793>
- Sánchez Guillén, L. A. (2016). *Compendio de Legionella y legionelosis. Control de brotes ambientales e Instalaciones sensibles* (2016th ed.). San Francisco, Artes Gráficas.
- Schmid, M., & Affolter, S. (2003). Interlaboratory tests on polymers by differential scanning calorimetry (DSC): Determination and comparison of oxidation induction time (OIT) and oxidation induction temperature (OIT). *Polymer Testing*, 22(4), 419–428. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(02\)00122-8](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(02)00122-8)
- Sección HS 4 Suministro de agua, Pub. L. No. RD 314/2006, Código Técnico de la Edificación HS4/1 (2006).

- Stevens, M. P. (1993). Polymer additives: Part I. Mechanical property modifiers. *Journal of Chemical Education*, 70(6). <https://doi.org/10.1021/ed070p444>
- Svedberg, M. (2005). *STANDARD EXTRAPOLATION METHOD (SEM) SEM-evaluation according to ISO 9080:2003 of the PP-R pipe grade Beta-PPR (TM) RA7050 from Borealis.*
- Svedberg, M., Hassinen, J., & Jansson, J. (2013). *DETERMINATION OF THE LONG-TERM HYDROSTATIC STRENGTH ISO 9080:2003-evaluation of the PP-RCT pipe grade Hostalen PP XN1 12-I from Basell Poliolefine Italia, a LyondellBasell company.*
- Thomas R. Neu. (2018). *Advanced Biofilm Course* (Helmholtz Centre for Environmental Research - UFZ, Ed.).
- TTR Mechanical, & Italsan. (2022). Evaluación-checking IService. In *Información Confidencial.*
- Usher, K. M., Kaksonen, A. H., Cole, I., & Marney, D. (2014a). Critical review: Microbially influenced corrosion of buried carbon steel pipes. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 93, 84–106. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.05.007>
- Usher, K. M., Kaksonen, A. H., Cole, I., & Marney, D. (2014b). Critical review: Microbially influenced corrosion of buried carbon steel pipes. In *International Biodeterioration and Biodegradation* (Vol. 93, pp. 84–106). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.05.007>
- Venezia, R. A., Agresta, M. D., Hanley, E. M., Urquhart, K., & Schoonmaker, D. (1994). Nosocomial Legionellosis Associated with Aspiration of Nasogastric Feedings Diluted in Tap Water. *Infection Control and Hospital Epidemiology*, 15(8). <https://doi.org/10.2307/30148403>
- Vogt, H., Enderle, H.-F., Schulte, U., & Hessel, J. (2008). *Thermal ageing of PE 100 pipes for accelerated lifetime prediction under service conditions.*
- Wang, Q., & Storm, B. K. (2005). Migration of additives from poly(vinyl chloride) (PVC) tubes into aqueous media. *Macromolecular Symposia*, 225, 191–203. <https://doi.org/10.1002/masy.200550715>

- Wang, T. X., & Margerum, D. W. (1994). Kinetics of Reversible Chlorine Hydrolysis: Temperature Dependence and General-Acid/ Base-Assisted Mechanisms. In *Inorg. Chem* (Vol. 33).
- World Health Organization. (2017). *Guidelines for drinking-water quality*. WHO Library Cataloguing-in-Publication Data.
- Xu, J., Huang, C., Shi, X., Dong, S., Yuan, B., & Nguyen, T. H. (2018). Role of drinking water biofilms on residual chlorine decay and trihalomethane formation: An experimental and modeling study. *Science of the Total Environment*, *642*, 516–525. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.363>
- Yan, X., Lin, T., Wang, X., Zhang, S., & Zhou, K. (2022). Effects of pipe materials on the characteristic recognition, disinfection byproduct formation, and toxicity risk of pipe wall biofilms during chlorination in water supply pipelines. *Water Research*, *210*. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117980>
- Zhang, L., & Liu, S. (2014). Investigation of organic compounds migration from polymeric pipes into drinking water under long retention times. *Procedia Engineering*, *70*, 1753–1761. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.02.193>