



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

Curso Académico:

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer al Dr. Sergio Navalón y a la Dra. Mercedes Alvaro por darme la oportunidad de realizar este proyecto junto a su equipo. Gracias a su ayuda, esfuerzo y dedicación he podido aprender y ampliar mis conocimientos para poder realizar este Trabajo Final de Grado. Ha sido un placer y un orgullo el poder trabajar con profesionales de vuestra talla.

También quisiera dar las gracias al futuro Doctor Paco por darme la oportunidad de poder conocer cómo funciona un laboratorio dentro del mundo laboral y por estar detrás de mi enseñándome las distintas técnicas aplicadas en mi Trabajo Final de Grado, resolviéndome dudas incluso a miles de kilómetros.

Dar las gracias a los compañeros que trabajan en el laboratorio: Juan Fran, Andrea y Juan Carlos por enseñarme y aguantarme durante el tiempo que he estado en el laboratorio.

A todos mis amigos, en especial a Andrés, Adrián, Pedro José y Ginés, que siendo amigos desde la infancia hayamos podido vivir esta experiencia aquí en Valencia es todo un privilegio. También a nuevos amigos conocidos en Valencia: Segarra, Marsden, Menacho, Tomás y muchos más, espero poder vivir nuevas aventuras a vuestro lado.

Y en especial, quisiera dar las gracias a mi familia, en concreto a mis padres, a mi novia y a mis hermanos por apoyarme desde el primer momento y no dejar de cuidarme incluso a cientos de kilómetros de distancia. Sé que sin vosotros no podría estar escribiendo estas palabras. De nuevo, muchas gracias.

A todos vosotros, Gracias

Álvaro Morales

RESUMEN

La introducción de cloro como agente desinfectante fue uno de los mayores logros conseguidos en salud pública en el siglo XX. Actualmente es conocido que el cloro añadido como agente desinfectante reacciona con la materia orgánica natural presente en el agua dando lugar a la formación de productos organohalogenados conocidos como subproductos de la desinfección (SPDs). Los trihalometanos y los AHAs son dos de los grupos más comunes de SPDs y se ha reconocido que son potencialmente cancerígenos. La concentración máxima de trihalometanos está reguada en España a través del RD140/2003, mientras que la concentración de AHAs han empezado a regularse en algunos países europeos y están regulados en Estados Unidos. Entre las estrategias para reducir la formación de estos SPDs, la pre-ozonización de las aguas de abastecimiento ha sido frecuentemente empleada. No obstante, debido a la complejidad de la composición de las aguas naturales es necesario realizar estudios específicos para cada abastecimiento puesto que en algunos casos particulares se ha observado un impacto negativo de la ozonización en la formación de los SPDs. En el presente Trabajo Fin de Grado se ha estudiado la influencia de la pre-ozonización, como parte del tratamiento de aguas destinadas al consumo humano, en la formación de trihalometanos y AHAs. El agua del río Turia, que abastece a Valencia y a su área metropolitana, y disoluciones preparadas con compuestos orgánicos modelo de la materia orgánica del agua han sido empleadas para realizar este estudio. Los resultados obtenidos muestran que la pre-ozonización del agua del río Turia es un tratamiento adecuado para reducir la concentración de trihalometanos y de AHAs. Los niveles de bromatos generados tras la ozonización están por debajo de los límites legales. En el caso de trabajar con disoluciones modelo se ha observado que la estructura química de los compuestos orgánicos y la dosis de ozono empleada determina el grado de éxito en el control de estos SPDs.

Palabras clave: potabilización de aguas; subproductos de la desinfección; cloración; ozonización; trihalometanos; ácidos haloacéticos.

RESUM

La introducció de clor com a agent desinfectant va ser un dels majors èxits aconseguits en salut pública al segle XX. Actualment és conegut que el clor afegit com a agent desinfectant reacciona amb la matèria orgànica natural present en l'aigua, donant lloc a la formació de productes organohalogenats coneguts com a subproductes de la desinfecció (SPDs) . Els trihalometans i els àcids haloacètics són dos dels grups més comuns de SPDs i s'ha reconegut que són potencialment cancerígens. La concentració màxima de trihalometans està reglada a Espanya a través del RD140/2003, mentre que la concentració d'àcids haloacètics han començat a regular-se en alguns països europeus i ja estan regulats als Estats Units. Entre les estratègies per a reduir la formació d'aquests SPDs, la pre-ozonització de les aigües d'abastiment ha sigut sovint empleada. No obstant això, a causa de la complexitat de la composició de les aigües naturals és necessari realitzar estudis específics per a cada abastiment ja que en alguns casos particulars s'ha observat un impacte negatiu de l'ozonització en la formació dels SPDs. En el present Treball Fi de Grau s'ha estudiat la influència de la preozonització, com a part del tractament d'aigües destinades al consum humà, en la formació de trihalometans i d'àcids haloacètics. L'aigua del riu Túria, que abastix a València i a la seua àrea metropolitana, i dissolucions preparades amb compostos orgànics model de la matèria orgànica de l'aigua, han sigut empleades per a realitzar aquest estudi. Els resultats obtinguts mostren que la preozonització de l'aigua del riu Túria és un tractament adequat per a reduir la concentració de trihalometans i d'àcids haloacètics. Els nivells de bromats generats després de l'ozonització estan per davall dels límits legals. En el cas de treballar amb dissolucions model s'ha observat que l'estructura química dels compostos orgànics i la dosi d'ozó empleada determina el grau d'èxit en el control d'aquests SPDs.

Paraules clau: potabilització d'aigües; subproductes de la desinfecció; cloració; ozonització; trihalometanos; àcids haloacètics.

ABSTRACT

The introduction of chlorine as a disinfectant was one of the greatest public health achievements of the twentieth century. Currently it is known that chlorine added as a disinfectant agent reacts with natural organic matter present in water resulting in the formation of organohalogen products known as disinfection by-products (DBPs). Trihalomethanes and haloacetic acids are two of the most common groups of DBPs and has been recognized that are potentially carcinogenic. The maximum concentration of trihalomethanes is regulated in Spain through the RD140/2003 while the concentration of haloacetic acids have begun to be regulated in some European countries and are regulated in the United States. Strategies to reduce the formation of these DBPs the pre-ozonation of the water supply has been frequently used. However due to the complexity of the composition of natural waters it is necessary for each supply specific studies because in some particular cases there has been a negative impact of ozonation in the formation of DBPs. In this Final Project it has been studied the influence of pre-ozonation as part of treatment of water intended for human consumption in the formation of trihalomethanes and haloacetic acids. Turia river water that supplies to Valencia and its metropolitan area and solutions prepared with organic compounds organic matter model of water have been used for this study. The results show that the pre-ozonation of Turia river water is a suitable treatment to reduce the concentration of trihalomethanes and haloacetic acids. Bromates levels generated after ozonation are below legal limits. In the case of working with solutions model it has been found that the chemical structure of organic compounds and ozone dose used determines the degree of success in controlling these DBPs.

Keywords: water purification; disinfection byproducts; chlorination; ozonation; trihalomethanes; haloacetic acids.

ÍNDICE GENERAL

1º DOCUMENTO: MEMORIA

2º DOCUMENTO: PRESUPUESTOS

DOCUMENTO I: MEMORIA

ÍNDICE DE LA MEMORIA

CAPÍTULO I: OBJETIVO E INTRODUCCIÓN	1
1. OBJETIVOS.....	2
2. INTRODUCCIÓN.....	2
2.1. Antecedentes	2
2.2. Subproductos de la desinfección. Trihalometanos y ácidos haloacéticos.	5
2.3. Materia Orgánica Natural del agua	9
2.4. Uso del cloro como desinfectante.....	15
2.5. Uso de ozono como desinfectante	20
2.6. Formación de subproductos en presencia de bromuro	21
3. Justificación.....	25
CAPÍTULO II: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	27
1. Calibrado del ozonizador.....	28
2. Cromatografía de gases	30
2.1. Descripción general de la cromatografía.....	30
2.2. Inyección en el cromatógrafo de gases.	32
2.3. Aplicaciones.....	32
3. Cromatografía iónica	32
4. Procedimiento de cloración	33
5. Procedimiento de ozonización.....	34
6. Procedimiento de extracción de THMs	34
7. Procedimiento de extracción y derivatización de AHAs	35
CAPÍTULO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	37
1. La planta potabilizadora La presa.	38
2. Caracterización físico-química y microbiológica del agua del río Turia.....	39
3. Materia orgánica natural del río Turia y compuestos modelo.	40
3. Curvas de calibrado de THMs y AHAs	41
4. Influencia de la pre-ozonización en la formación de THMs y AHAs empleando compuestos orgánicos modelo de la MON del agua en ausencia de bromuros.....	42
4.1. Amino ácidos y proteínas	42
4.2. Compuestos aromáticos	46
5. Influencia de la pre-ozonización en la formación de THMs y AHAs empleando compuestos orgánicos modelo de la MON del agua en presencia de bromuros.....	48
5.1. Albúmina sérica humana.....	48
5.2. Ácidos húmicos.....	49
6. Influencia de la pre-ozonización en la formación de THMs, AHAs y bromatos empleando el agua del río Turia.....	51
Influencia de la pre-ozonización y del pH en THMs.....	51
Influencia de la pre-ozonización y del pH en AHAs	54
Influencia de la pre-ozonización en la formación de bromatos	56
CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES.....	57
CAPÍTULO VI: BIBLIOGRAFÍA	59
1. BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA	60

CAPÍTULO I: OBJETIVO E INTRODUCCIÓN

1. OBJETIVOS

El objetivo general del presente Trabajo Fin de Grado es el estudio de la influencia de la pre-ozonización, como parte del tratamiento de aguas destinadas al consumo humano, en la formación de compuestos organohalogenados como son los trihalometanos y los ácidos haloacéticos.

Los objetivos particulares del trabajo son:

- Calibrar y poner a punto un ozonizador a escala de laboratorio.
- Calibrar un cromatógrafo de gases con detector de captura de electrones para la determinación y cuantificación de trihalometanos y ácidos haloacéticos.
- Estudiar el efecto de la pre-ozonización en la formación de THMs y AHAs generados tras la cloración de disoluciones modelo y a partir del agua del río Turia.
- Estudiar la formación de bromatos tras la pre-ozonización del agua del río Turia.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. Antecedentes

El agua es un elemento natural necesario para la existencia de cualquier tipo de vida y para el desarrollo de cualquier tipo de civilización. A pesar de que nuestro planeta está cubierto por un 75 % de agua, es un recurso limitado ya que en las últimas décadas el impacto humano que ha habido sobre este elemento ha crecido de forma exponencial. De ahí la creciente preocupación y aumento en investigación sobre los sistemas y tratamientos de potabilización.

A lo largo de la historia, los tratamientos de potabilización han evolucionado para mejorar la calidad del agua destinada al consumo humano. La civilización griega fue la primera en usar embalses de aireación para mejorar la calidad del agua. Pero no fue hasta principios del siglo XVIII cuando se comenzó a usar los primeros sistemas de filtración para la eliminación de partículas del agua. Debido a la proliferación de enfermedades como el cólera que se transmitía a partir del bombeo de agua contaminada no fue hasta mediados de 1800 cuando se diseñó el primer sistema de filtración lenta sobre arena que permitía eliminar a parte de la turbidez los

microorganismos causantes de enfermedades. En 1806 comenzó a funcionar en París la mayor planta de tratamiento de Europa y allí se extendió al resto del continente [6].

De modo complementario a los sistemas de filtración de agua se desarrolló el proceso conocido como coagulación-floculación que permitió aumentar los caudales de agua de abastecimiento a tratar. Durante el proceso de coagulación (Figura 1) se neutraliza la superficie de las partículas coloidales cargadas negativamente presente en el agua añadiendo un coagulante entre los que destacan el FeCl_3 o el AlCl_3 . De este modo se favorece la agregación de los coloides en partículas más grandes llamadas microfloculos. En una segunda etapa se añade el floculante lo que permite que los microfloculos formados se agrupen y se conviertan en macrofloculos capaces de decantar (Figura 2). Normalmente se utiliza un polímero como floculante que se denomina polielectrolito que se caracteriza por estar constituido de macromoléculas largas, solubles en agua [10].

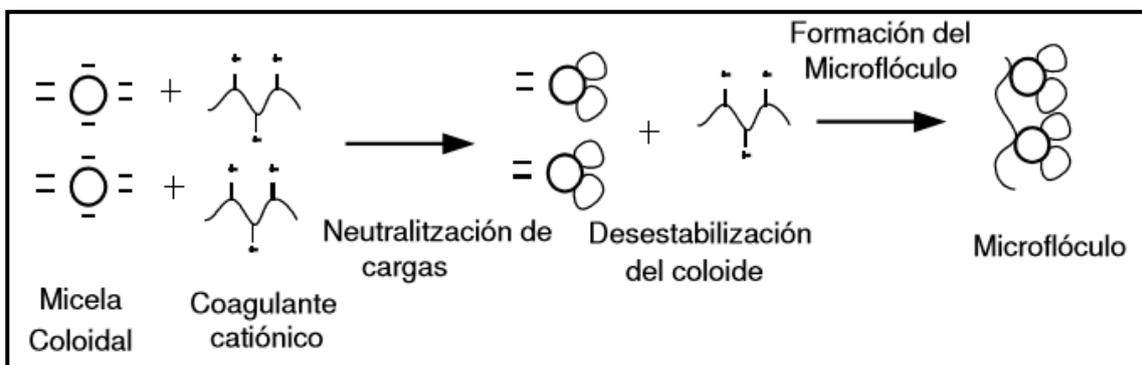


Figura 1. Neutralización de los coloides presentes en el agua a partir de un coagulante catiónico [6].

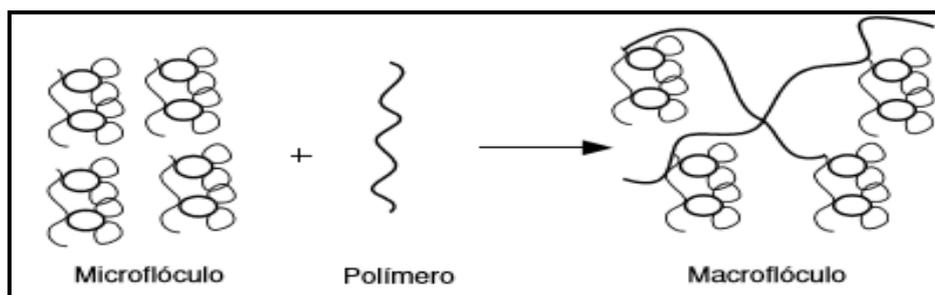


Figura 2. Formación de macrofloculos a partir del uso de floculante [6].

El gran avance en los sistemas de potabilización y en salud pública fue la aplicación de hipoclorito sódico como desinfectante primario del agua destinada a consumo humano junto con los sistemas de filtración. En 1908 se empleó por primera vez el cloro como agente desinfectante primario en la ciudad de New Jersey (EEUU) en los sistemas de potabilización de agua.

Los sistemas de potabilización de aguas han evolucionado hasta llegar al modelo actual, el cual garantiza los parámetros físico-químicos y microbiológicos regulados a través de la legislación española de modo que se obtiene un agua de buena calidad apta para el consumo humano (Figura 3). La legislación española a través del RD140/2003 establece que la desinfección secundaria debe realizarse exclusivamente con cloro. Además, el cloro libre en el agua tratada debe estar presente hasta la llegada al consumidor por lo que en algunas ciudades existen rechloradores a lo largo de la red de distribución de agua potable [6].

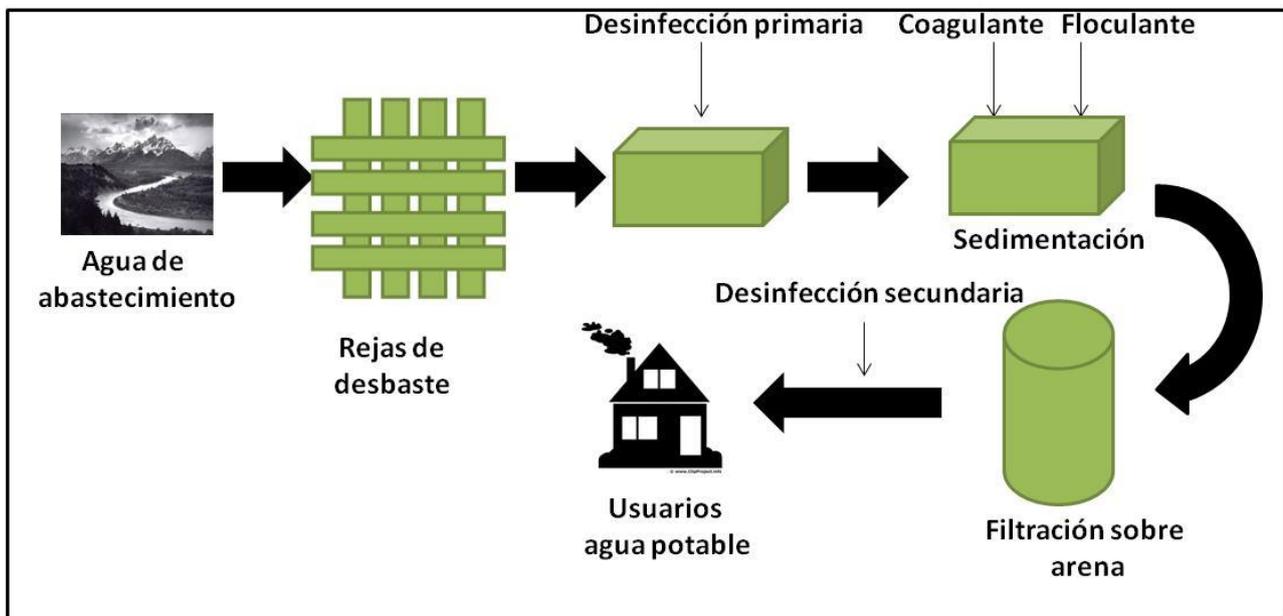


Figura 3. Sistema de potabilización del agua para consumo humano.

2.2. Subproductos de la desinfección. Trihalometanos y ácidos haloacéticos.

El RD140/2003 que afecta a todo el territorio español establece que la desinfección secundaria en el proceso de potabilización de aguas debe realizarse exclusivamente empleando cloro. Sin embargo, la desinfección primaria puede realizarse con cloro o con otros desinfectantes entre los que destacan el ozono, el dióxido de cloro y en menor medida las cloraminas. Las propiedades químicas y físicas de estos desinfectantes pueden afectar el comportamiento, toxicología y epidemiología del agua destinada para consumo humano produciendo subproductos de desinfección (SPDs). El objetivo de cualquier desinfectante es evitar las enfermedades derivadas de la presencia de microorganismos. No obstante, los desinfectantes también reaccionan con la materia orgánica natural (MON) o inorgánica (como los bromuros presentes en el agua) presente en el agua dando lugar a los conocidos subproductos de la desinfección. La mayoría de estos SPDs tienen efectos adversos para la salud ya que la mayoría son cancerígenos incluso a niveles de concentración muy bajos [7].

Los SPDs se pueden clasificar como orgánicos o inorgánicos, halogenados o no halogenados y volátil o no volátil. Tras su formación, los SPDs pueden ser estables o inestables. La cromatografía de gases o de líquidos son las técnicas que se emplean para su identificación y cuantificación. El precursor orgánico de los SPDs es la MON que normalmente se mide por el carbono orgánico total (COT) mientras que el ion bromuro (Br^-), principal precursor inorgánico de los SPDs, se determina por cromatografía iónica [2].

El cloro en la forma de ácido hipocloroso/ion hipoclorito (HOCl/OCl^-) reacciona con el ión bromuro oxidándolo a ácido hipobromoso/ ión hipobromito (HOBr/OBr^-). El ácido hipocloroso que es un potente oxidante y el ácido hipobromoso el cual es un agente de halogenación bastante eficaz reaccionan conjuntamente con la MON para formar los productos de desinfección del cloro, los cuales incluyen trihalometanos (THMs), ácidos haloacéticos (AHAs), haloacetoneitrilos (HANs), haloacetonas, hidrato de cloral y cloropicrina. Los dos grupos cuantitativamente más importantes, después de los grupos halogenados desconocidos, son los THMs seguidos por los AHAs como se puede observar en la Figura 4 [2].

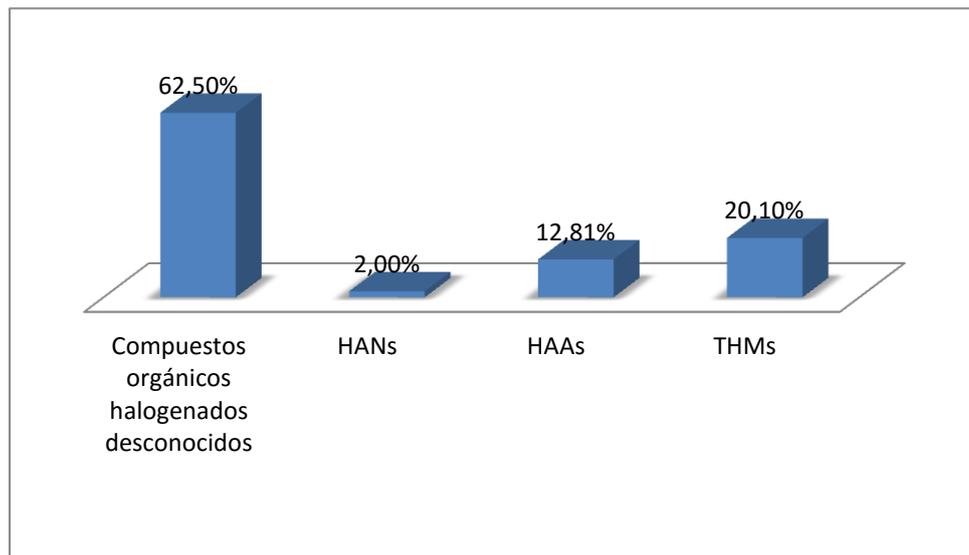


Figura 4. Porcentajes subproductos de desinfección halogenados en agua clorada [1].

A continuación, se muestran las estructuras de cada grupo de subproductos de desinfección:

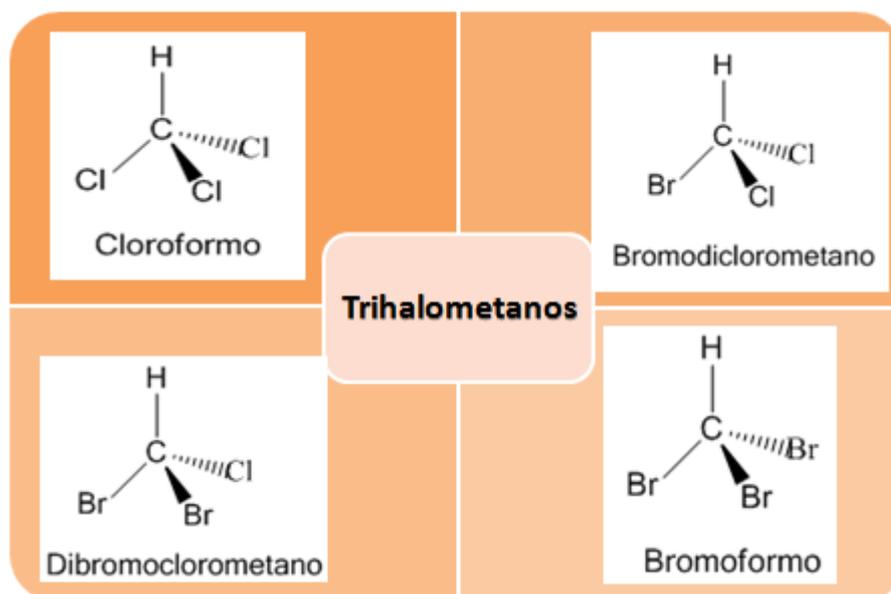


Figura 5. Estructura química THMs

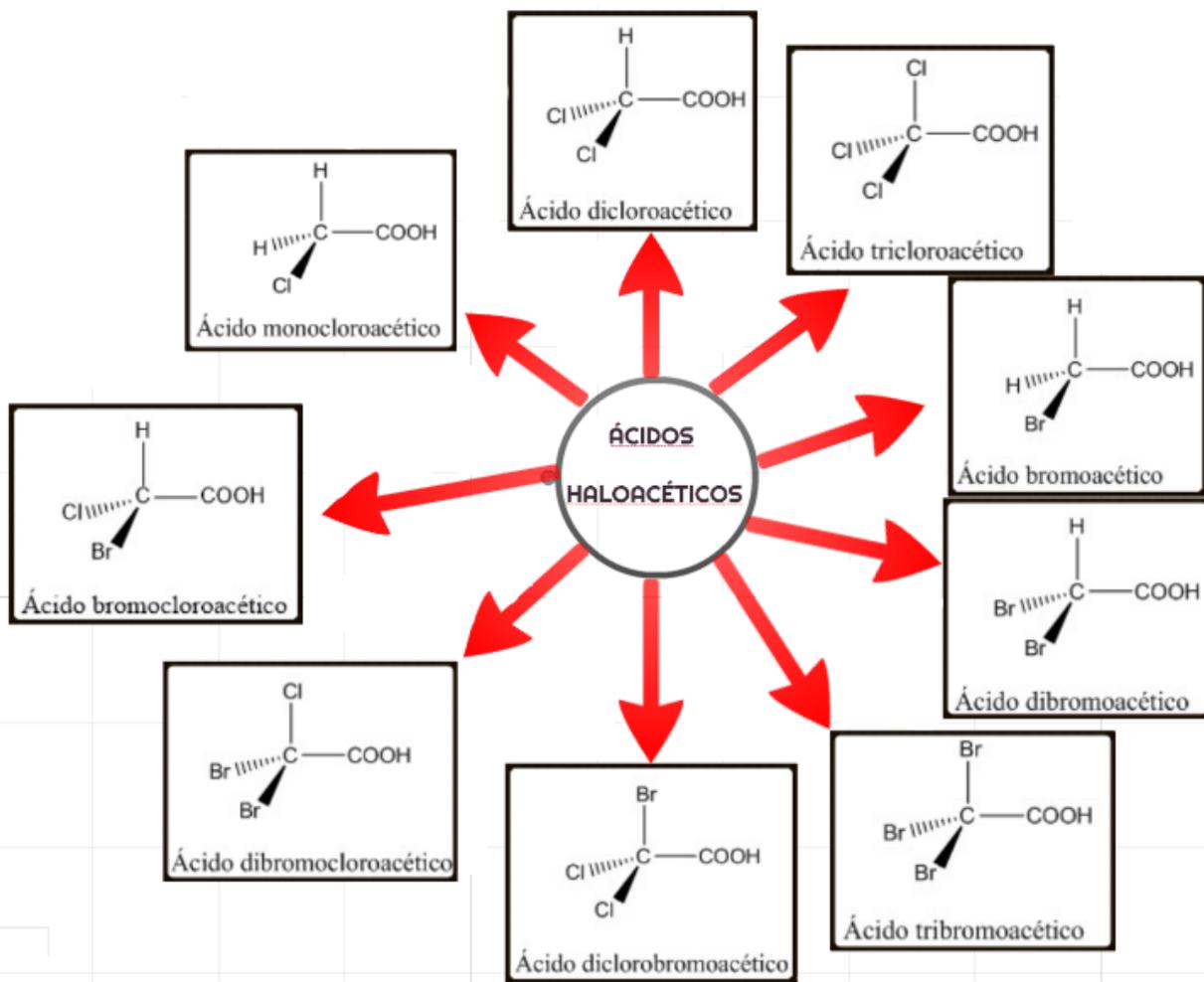


Figura 6. Estructura química de AHAs.

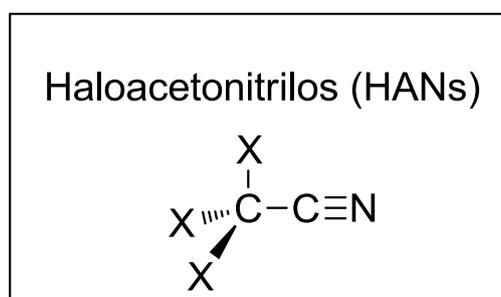


Figura 7. Estructura química de haloacetnitrilos.

La cloración de las aguas naturales también ha dado lugar en algunos casos a la generación de otros SPDs en concentraciones bajas. Estos compuestos son el hidrato de coral y el cloruro de cianógeno. El primero puede llegar a representar el 1% del total de SPDs y el cloruro de cianógeno el 1,5%. Estos porcentajes son muy bajos respecto a los THMs y HAAs aunque no se deben pasar por alto y actualmente se sigue investigando en reducir estos compuestos potencialmente tóxicos. En la siguiente figura se puede observar la estructura química de estos dos compuestos [6].

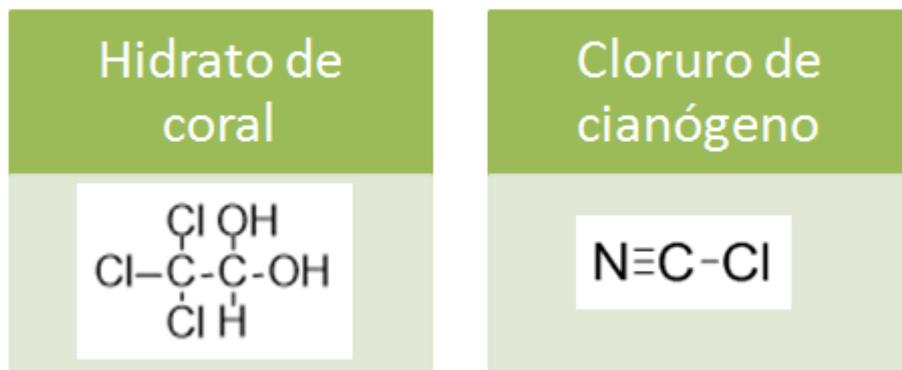


Figura 8. Estructura química del hidrato de coral y cloruro de cianógeno.

Respecto a la reglamentación de estos SPDs no fue hasta 1979 cuando EEUU fijó un nivel máximo de THMs de 100 µg/L. En Europa se comenzó a limitar la concentración de THMs a 100 µg/L a partir del año 1998. En España se rige esta ley a través del Real Decreto 140/2003 y se aplica desde enero de 2009. Respecto a los AHAs no existe reglamentación española en la actualidad aunque en países como EEUU han fijado límites máximos de 60 µg/L [6].

La Organización Mundial de la Salud (OMS) recoge unos valores modelo para fijar los límites máximos de THMs:

- 200 µg/L para CHCl_3
- 60 µg/L para CHBrCl_2
- 100 µg/L para CHClBr_2
- 100 µg/L para CHBr_3

Según establece la OMS, si se quiere considerar la toxicidad conjunta de los cuatro THMs se debe cumplir este requisito:

$$\frac{[\text{CHCl}_3]}{\text{VG}_{\text{CHCl}_3}} + \frac{[\text{CHCl}_2\text{Br}]}{\text{VG}_{\text{CHCl}_2\text{Br}}} + \frac{[\text{CHClBr}_2]}{\text{VG}_{\text{CHClBr}_2}} + \frac{[\text{CHBr}_3]}{\text{VG}_{\text{CHBr}_3}} < 1$$

(siendo VG el valor guía anteriormente definido)

Figura 9. Toxicidad THMs

Para los ácidos haloacéticos (AHAs) fija un valor guía de 50 µg/L para el ácido dicloroacético y un valor de 100 µg/L para el ácido tricloroacético.

2.3. Materia Orgánica Natural del agua

Generalidades

Para comprender cuáles son los precursores que dan lugar a la formación de SPDs es necesario determinar la composición de la materia orgánica natural presente en el agua de abastecimiento.

La parte orgánica del agua se define de forma general como materia orgánica natural (MON) que está compuesta por una extensa variedad de compuestos orgánicos originados por el ciclo hidrológico, la biosfera y la geosfera. El agua que se consume en todos los hogares, el agua potable, contiene MON aunque la cantidad, las propiedades y las características de ésta MON varían notablemente según la zona geográfica en la que se encuentre. Incluso, dentro de la misma región, la gama de componentes orgánicos de la MON puede variar estacionalmente, debido sobre todo a factores climatológicos, como la presencia de nieve derretida, lluvias, inundaciones o sequías. Las inundaciones y las sequías son las responsables de los recientes problemas de disponibilidad y calidad del agua, también se ha considerado que estos cambios pueden ser la causa del aumento de la cantidad total de la MON que se han observado en distintos países en las últimas dos décadas [7].

La MON se analiza a partir del COT, que normalmente se mide en mg/L. El COP representa un 10% del COD y representa entre un 2-3% de los sólidos suspendidos en agua natural.

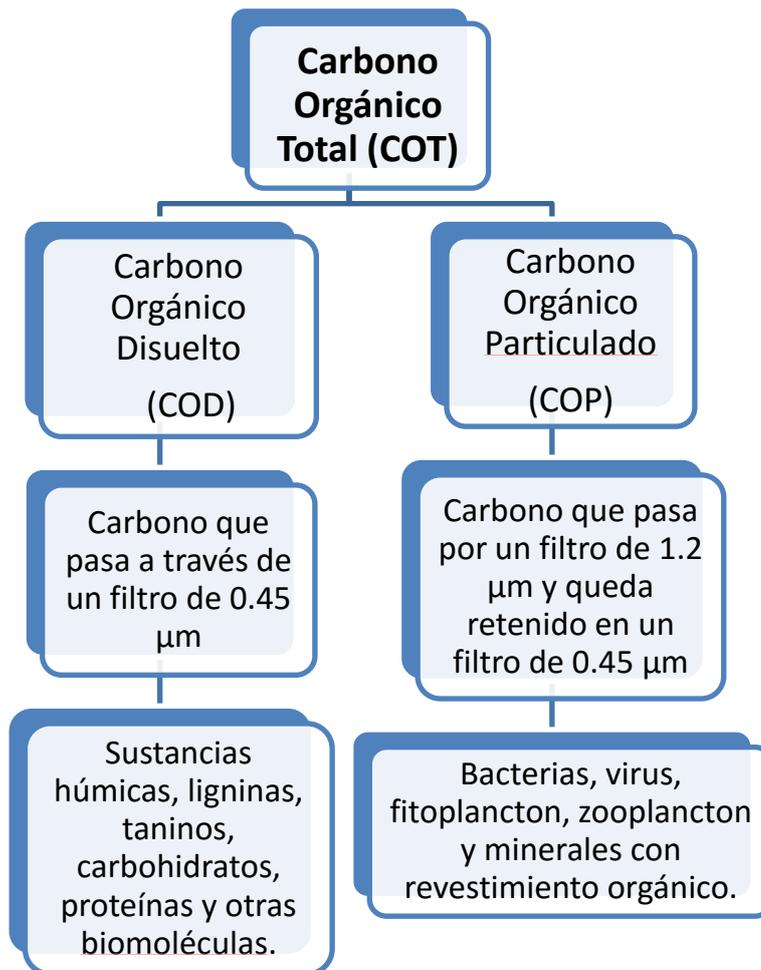


Figura 10. Composición del Carbono Orgánico Total (COT) [6].

Composición

Para clasificar la MON se diferencia entre compuestos orgánicos con una estructura totalmente definida (sustancias no-húmicas) y compuestos orgánicos con estructura química parcialmente desconocida (sustancias húmicas). Los principales grupos dentro de las sustancias no húmicas son los siguientes: ligninas y derivados, taninos, carbohidratos, péptidos y proteínas, amino ácidos, ácidos aromáticos y fenoles, ácidos carboxílicos y compuestos misceláneos.

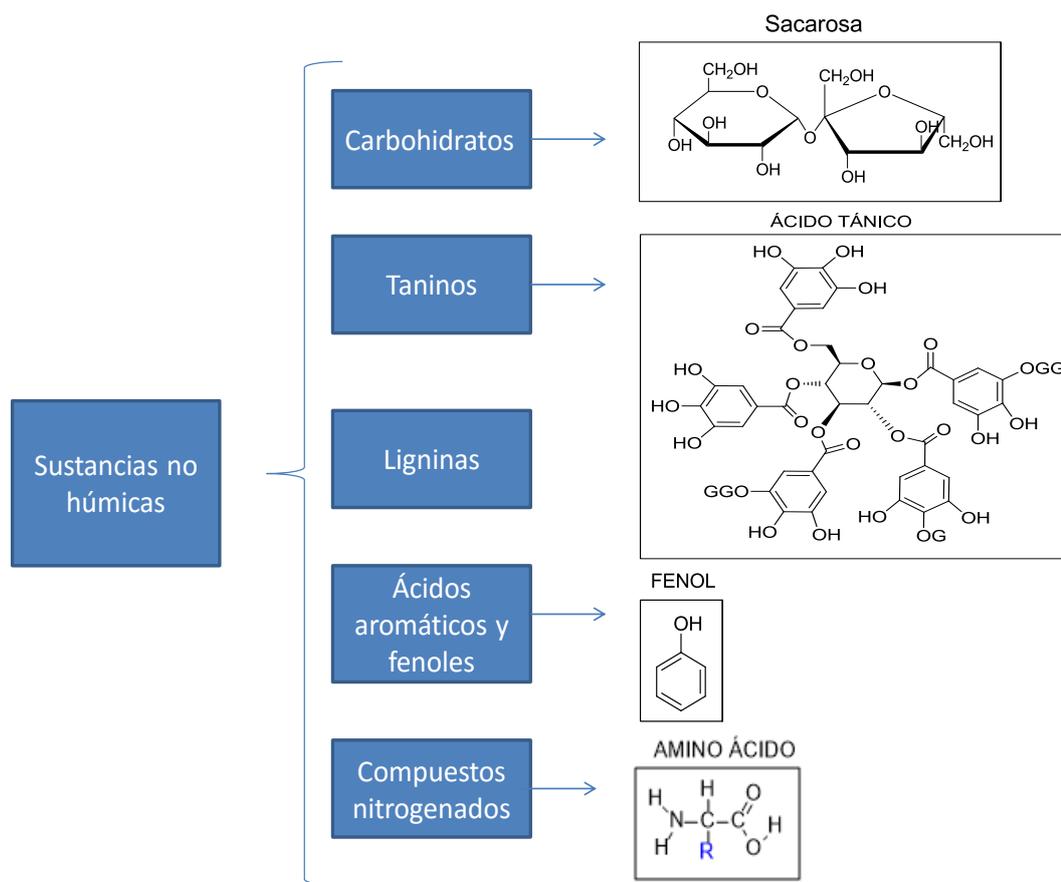
Sustancias no húmicas

Figura 11. Estructura química de distintas sustancias no húmicas [6].

Los carbohidratos representan un grupo cuantitativamente importante dentro de las sustancias no húmicas. La dificultad de los microorganismos acuáticos en poder asimilar los carbohidratos, provocan que la mayor parte de los carbohidratos presentes en agua se deba a la presencia de plantas y a la presencia de estos microorganismos. Estos carbohidratos representan la mayoría de la materia orgánica disuelta identificable en la MON. Normalmente los carbohidratos se presentan como celulosa, almidón y hemicelulosas [6].

Otro grupo de la MON son los taninos, que son compuestos químicos elaborados por las plantas. Son compuestos fenólicos no nitrogenados y se clasifican según su vía de biosíntesis y propiedades químicas en taninos condensados y taninos hidrolizables. Los taninos condensados son polímeros de un flavonoide llamado procianidina unidos a través de los carbonos C4-C8 y en algún caso también con los enlaces C4-C6. Este tipo de tanino está formado por una unidad de glucosa, sobre la que están esterificados unidades de ácido gálico, elágico o floroglucinol. Se estima que formen el 1% de la MON [6].

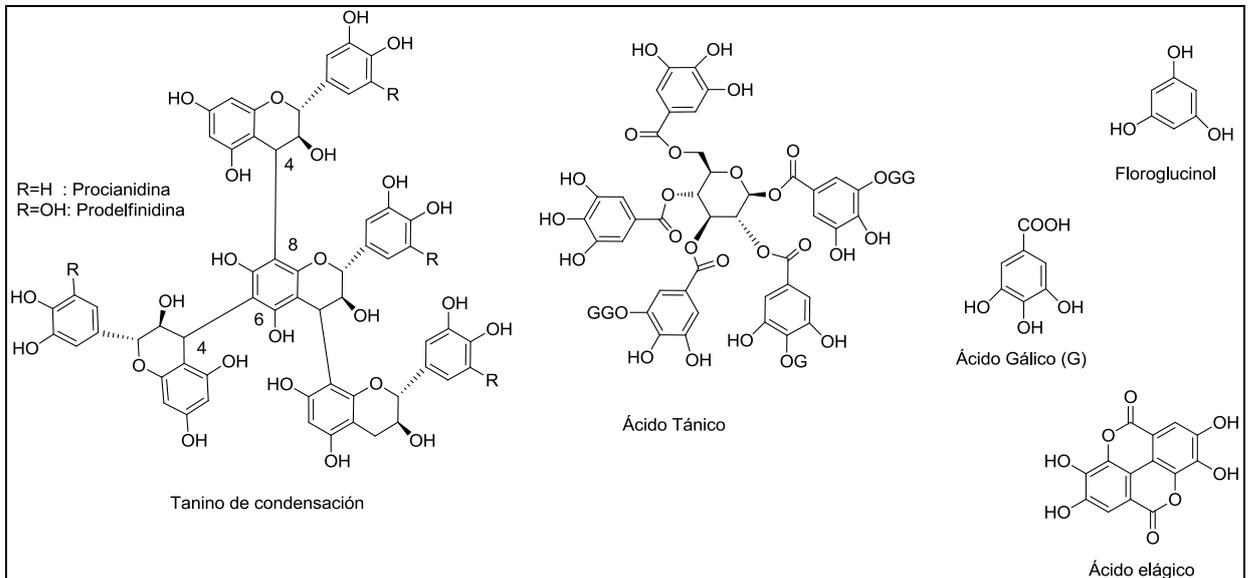


Figura 12. Estructura química de los taninos [6].

Además de a estos grupos, existen otro grupo de compuestos orgánicos como son las las ligninas. Las ligninas son biopolímeros aromáticos compuestos por unidades de fenil propanoide unidos con enlaces tipo carbono-carbono y éter. Los derivados fenilpropanoides principales son los alcoholes cumarílico, coniferílico y sinapílico. La degradación de la lignina es llevada a cabo por hongos y se realiza a través de una depolimerización, demetilación, oxidación de la cadena lateral y ruptura del anillo aromático [6].

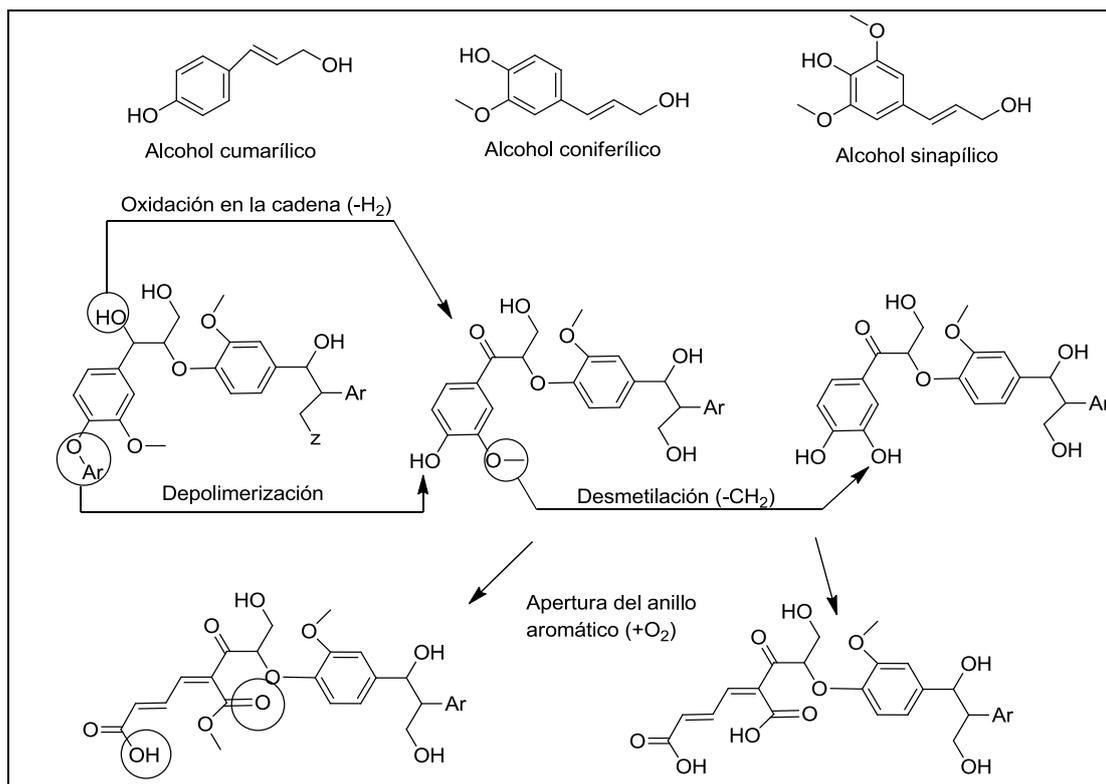


Figura 13. Estructura química de las ligninas [6].

Otro grupo pero con menos presencia en el agua son los ácidos aromáticos y fenoles que pueden representar un 0.5% del COD y se consideran productos de degradación de la lignina y los taninos. También se ha identificado de la existencia de compuestos nitrogenados en la MON, concretamente amino ácidos y proteínas. La presencia de nitrógeno en el agua implica un gran aumento en el consumo de cloro por lo que es de evitarse la presencia de amino ácidos y proteínas. El nitrógeno existente en el agua es debido a la presencia de amino ácidos condensados y puede llegar a representar el 1-3% del COD cuando hay presencia de algas marinas. En aguas superficiales la concentración de aminoácidos está en torno a 50 µg/L. Otros compuestos de interés pero con menos relevancia son los compuestos carbonílicos concretamente ácidos carboxílicos y ésteres. Se pueden dividir en función del peso molecular. Debido a la degradación microbiana de la MON se forman los ácidos de bajo peso molecular mientras que los ácidos de elevado peso molecular proceden de la hidrólisis de los lípidos de algas y plantas. El ácido cítrico ha sido frecuentemente empleado como compuesto modelo orgánico de los ácidos carboxílicos no aromáticos presentes en la MON. Algunos estudios han demostrado la influencia del ácido cítrico en la calidad del agua y su capacidad de actuar como precursor de SPDs, en especial de THMs y HAAs [6].

Sustancias húmicas

En los últimos años, se han llevado a cabo numerosos estudios e investigaciones sobre la estructura de las sustancias húmicas, se ha avanzado bastante pero aún no se conoce la estructura de estos componentes debido a su enorme complejidad, ya que están formadas por numerosas y diferentes estructuras. La presencia de sustancias húmicas en el agua se debe principalmente a las plantas y a la materia orgánica presente en la tierra de los cauces de los ríos. Estas sustancias pueden llegar a formar casi la mitad del COD presente en el agua [7].

La definición de materiales húmicos propuesta por Aiken quien definió estos ácidos de la siguiente manera: “Las sustancias húmicas son una categoría de sustancias orgánicas naturales y heterogéneas de elevado peso molecular que pueden ser aisladas del medio ambiente y definidas operacionalmente en términos de su solubilidad diferenciando: húminas, ácidos húmicos y fúlvicos. Las húminas es la fracción de las sustancias húmicas insoluble en agua en cualquier pH. Los ácidos húmicos consisten en la fracción de las sustancias húmicas que precipita en disolución acuosa cuando el pH disminuye por debajo de 2. Los ácidos fúlvicos consisten en la fracción de sustancias húmicas que es soluble a cualquier pH” [6].

Las estructuras propuestas de los ácidos fúlvicos obtenidos del río Suwannee, MON referente de sustancias húmicas, han evolucionado hasta obtener siete modelos distintos para el río. Los modelos se han ido actualizando desde el primer modelo que confirmaba que los ácidos fúlvicos tenían una media de cuatro grupos carboxílicos por molécula. Los siguientes modelos confirmaron el carácter ácido de los ácidos fúlvicos. En el quinto modelo se observaron estructuras alifáticas con una media de 5 grupos carboxilos por molécula, mientras que en el último modelo se confirmó que las fracciones derivaban principalmente de taninos y terpenoides y en menor medida de precursores de la lignina. Estos avances se han conseguido gracias al avance en las técnicas de caracterización de las sustancias húmicas [6].

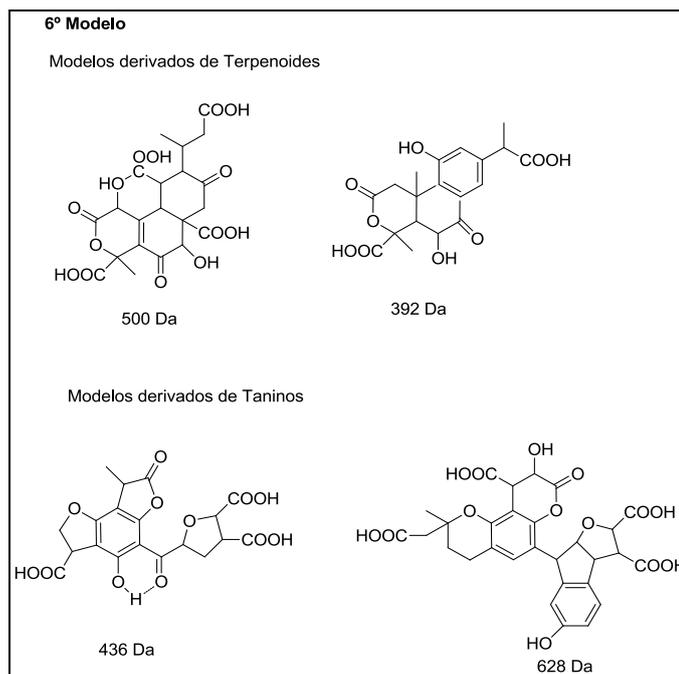


Figura 14. Estructura química del último modelo de los ácidos fúlvicos [6].

2.4. Uso del cloro como desinfectante

El cloro se caracteriza por su capacidad de oxidación y se utiliza en el tratamiento de potabilización de aguas como desinfectante primario y secundario. Sin embargo, debido a su capacidad de oxidación puede inducir a la formación de SPDs que son perjudiciales para la salud como hemos visto en los apartados anteriores.

El uso de cloro en la desinfección de aguas destinadas al consumo humano se debe principalmente a su efectividad en la eliminación de bacterias y microorganismos y a que es económicamente viable. Se emplea desinfectante primario y/o secundario para mantener una cierta concentración de cloro residual y mantener la población de microorganismos en los niveles deseados. Como oxidante químico, aunque su poder oxidante es menor que el del ozono, el cloro es capaz de transformar numerosos microcontaminantes inorgánicos y orgánicos que se encuentran en el agua, por ejemplo el Fe(III), As(III), nitritos, fenoles, pesticidas y productos farmacéuticos [11].

Al igual que en otros procesos de desinfección, la cloración presenta ciertas desventajas a pesar de su uso extendido y sus beneficios para la mejora de la calidad microbiana del agua: (i) Debido a su composición química acuosa dependiente del pH, varias especies de cloro (HOCl , ClO^- , Cl_2 , etc.) pueden estar presentes en disolución. Estas formas del cloro muestran diferencias significativas en su reactividad con los distintos microorganismos presentes. Por lo tanto, la variabilidad en la eficiencia de la oxidación o la desinfección del cloro se puede observar en función del pH del agua. (ii) El cloro reacciona con la MON formando los SPDs entre los que destacan los THMs y

los AHAs. En la actualidad, se han identificado más de 600 SPDs, entre ellos hay compuestos altamente tóxicos derivados como los halonitrometanos y la N-nitrosodimetilamina. Estos SPDs podrían representar un riesgo potencial para la salud humana. (iii) Puesto que los microcontaminantes orgánicos normalmente no son mineralizados, se pueden formar numerosos productos de transformación como resultado de la oxidación de compuestos orgánicos durante la cloración. Poco se conoce sobre la estabilidad y sobre los efectos biológicos de estos compuestos. Sin embargo, en algunos casos, ciertos productos de transformación son bastante estables frente a la transformación adicional y podrían persistir durante horas o días, incluso con la presencia del cloro residual. Por otra parte, en el caso de algunos disruptores endocrinos (por ejemplo, nonilfenol, bisfenol A y hormonas), algunos pesticidas, algunos productos farmacéuticos y algunos colorantes azoicos, potencialmente tóxicos fueron encontrados. (iv) En las aguas que contienen bromuro, cuando se clora el bromuro pasa a bromo. El bromo es por lo general más reactivo que el cloro, en especial con compuestos fenólicos. Bajo estas condiciones, la bromación puede llegar a ser bastante significativa y pueden llegar a dar productos bromados [11].

A continuación se va a exponer las distintas reacciones que sufre el cloro durante la potabilización de aguas.

En tratamiento de aguas, el cloro gas o el hipoclorito son los dos desinfectantes más usados en el proceso de cloración. El cloro gas (Cl_2) se hidroliza en el agua de acuerdo con la siguiente reacción:

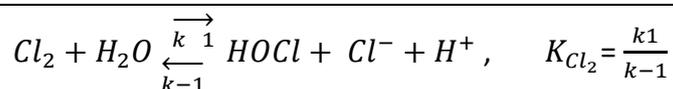


Figura 15. Reacción de hidrólisis del cloro en agua para formar ácido hipocloroso [11].

Donde los valores de k_1 y k^{-1} , fueron calculados a $\mu= 0$ M y a 25°C de Wang y Margerum, son $22,3 \text{ s}^{-1}$ y $4,3 \times 10^4 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ respectivamente. Para temperaturas comprendidas entre 0 y 25°C, la K_{Cl_2} varía de $1,3 \times 10^{-4}$ a $5,1 \times 10^{-4} \text{ M}^2$. El ácido hipocloroso resultante de la reacción se caracteriza por ser un ácido débil que se disocia en solución acuosa [11]:

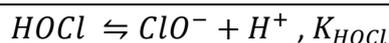


Figura 16. Disociación del ácido hipocloroso [11].

Con K_{HOCl} informó en la literatura entre $1,5 \times 10^{-8}$ ($pK_{HOCl,0^\circ C}=7,82$) y $2,9 \times 10^{-8}$ ($pK_{HOCl,25^\circ C} = 7,54$) para temperaturas de entre 0 y 25 ° C [11].

El rango típico de pH en condiciones típicas de tratamiento de agua oscila entre 6 y 9, el ácido hipocloroso y el hipoclorito son las principales especies de cloro. Dependiendo de la temperatura y del pH, se observan diferentes distribuciones de

especies de cloro. En la hidrólisis del cloro, cuando el cloro reacciona con el agua, desaparece a pH muy bajos por lo que se puede determinar que a pH mayores que cuatro la hidrólisis es casi completa por lo que se puede despreciar el cloro en condiciones típicas de tratamiento de aguas. El primer subproducto que se forma es el ácido hipocloroso, que se mantiene en un rango de pH desde 2 que comienza a aparecer hasta pH igual 5,5 que aun sigue siendo del 100 %. Cuando el pH es igual a 7,5, la cantidad de ácido hipocloroso es igual a la cantidad de hipoclorito. A partir de este momento, a pH mayores que 7,5 aumenta la cantidad de hipoclorito siendo del 100% a un pH aproximado de 10, momento en el que la cantidad de ácido hipocloroso es prácticamente cero [4].

Además de estas importantes especies de cloro, hay otros intermedios de cloro como el tricloruro (Cl_3^-) y el monóxido de dicloro (Cl_2O) que pueden ser formados. Las proporciones de estos compuestos dependen de la temperatura, del pH y de la concentración de cloruro. En condiciones típicas de tratamientos de agua, sus concentraciones son muy bajas [4].

Oxidación de compuestos inorgánicos y orgánicos de cloro

La reactividad del cloro depende del pH. Entre las diferentes especies de cloro, el ácido hipocloroso es la forma reactiva más importante durante el tratamiento del agua. Las otras especies están presentes en concentraciones muy bajas o presentan una reactividad insignificante. Para la mayoría de las reacciones de cloración, la reacción primaria puede ser formulada como [11]:

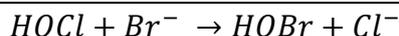


Figura 17. Reacción del ácido hipocloroso con bromuro para formar ácido hipobromoso [4].

Esta reacción es irreversible, y el producto de reacción, el ácido hipobromoso es un mejor agente de halogenación que el ácido hipocloroso. La presencia de bromuro en soluciones de hipoclorito puede conducir a la formación de bromato.

El ácido hipobromoso es un ácido débil ($\text{pK}_a=8.7$), como el hipoclorito, el hipobromito es metaestable. En solución alcalina, se descompone para dar bromato y bromuro:

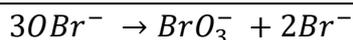


Figura 18. Reacción de descomposición del ácido hipobromoso para dar bromato y bromuro [4].

El ácido brómico es un ácido fuerte ($\text{pK}_a=0.7$). El ácido bromhídrico y el bromato se pueden obtener mediante oxidación electrolítica de soluciones de bromuro o agua con bromo usando cloro. El ácido brómico y el bromato son agentes potentes de oxidación, pero la velocidad de sus reacciones de oxidación es generalmente lenta.

Reacción del haloformo

La reacción del haloformo está considerada como una de las principales vías de formación de THMs tras la reacción del cloro añadido como agente desinfectante con la MON presente en el agua. La halogenación de compuestos aromáticos ha sido tradicionalmente estudiada empleando como los principales precursores de THMs y estando la reacción del haloformo en las etapas finales del mecanismo de reacción. Tradicionalmente los compuestos aromáticos simples como el fenol o estructuras mucho más complejas como las sustancias húmicas han sido consideradas como los principales precursores de formación de THMs. Esta reacción considera una metil cetona como centro activo que da lugar a los THMs tras varias etapas de reacción. En la primera etapa del proceso se produce la formación de un enol que limita la velocidad de la reacción. Posteriormente este enol sufre una halogenación a alta velocidad con entrada del halógeno en el grupo metilo. La halogenación continúa con etapas análogas hasta que el grupo metilo está trihalogenado. La trihalocetana resultante es atacada por un hidróxido para dar lugar a una molécula de THM y el anión del ácido carboxílico [6].

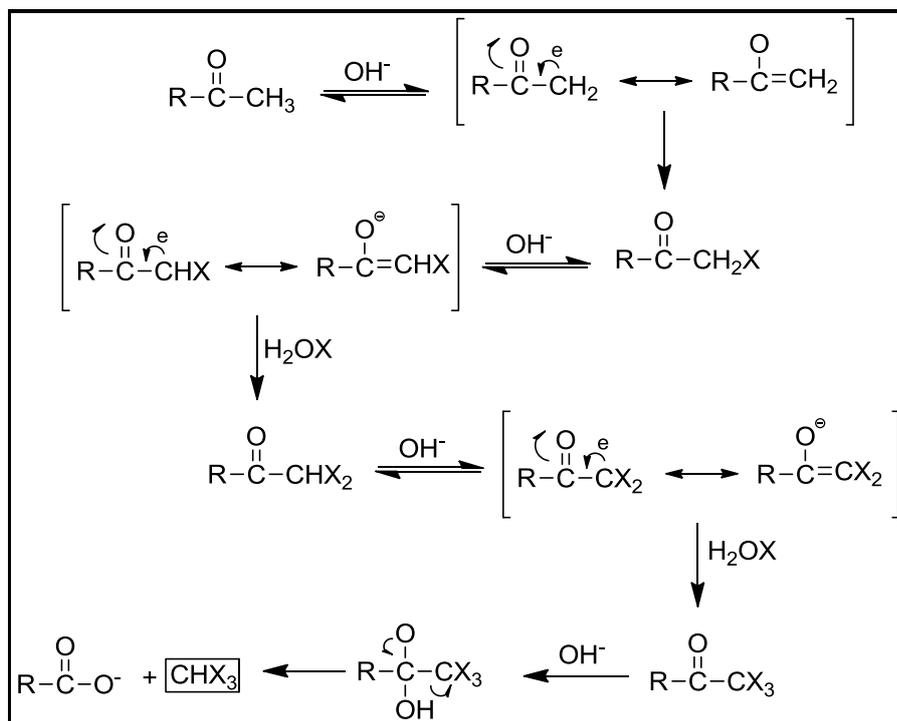


Figura 19. Mecanismo de reacción del haloformo con metil cetonas [6].

Reacción del cloro con compuestos nitrogenados.

Los compuestos nitrogenados derivados de amino ácidos, péptidos y proteínas se caracterizan por tener una elevada demanda de cloro como consecuencia de la presencia del grupo amino. Su presencia en las aguas naturales deriva de la presencia de las algas o de sus metabolitos. La concentración de estos compuestos nitrogenados tiene un importante en la formación de SPDs. La presencia de estos compuestos está ligada además con una elevada demanda de cloro debido a la formación de cloraminas orgánicas. En general la cloración de amino ácidos o derivados da lugar a una elevada concentración de AHAs y en menor medida de THMs. Una excepción de este comportamiento son los amino ácidos aromáticos como el triptófano y la tirosina que generan cantidades más elevadas de THM debido a la presencia del anillo aromático que participa en la formación de los mismos.

Entre todos los amino ácidos se ha identificado al ácido aspártico como uno de los principales precursores de formación de AHAs tras la cloración. La figura 20 muestra el mecanismo comúnmente aceptado de reacción del cloro con el ácido aspártico dando lugar a la formación de los ácidos dicloro- y tricloroacético.

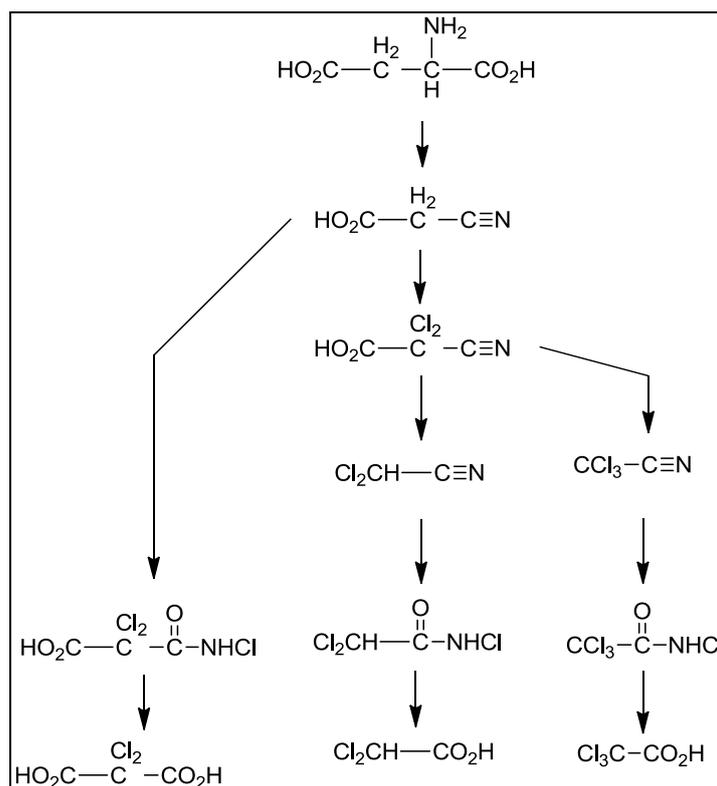


Figura 20. Vías para la formación de AHA propuesta durante la cloración de ácido aspártico (modificado de Trehy et al. 1986; Peters et al. 1990)

2.5. Uso de ozono como desinfectante

El ozono ha sido cada vez más usado para el tratamiento de agua potable con el fin de cumplir con las regulaciones del agua, las cuales son cada vez más estrictas ya que intentan satisfacer una demanda de una mayor calidad de agua. En EEUU el uso de ozono como desinfectante primario ha crecido desde un 2 % que se usaba en 1988 a un 9% del agua que utiliza hoy. En otros países como en China el proceso de ozonización combinado con carbón activo biológico representa la totalidad del agua potable, es decir una capacidad aproximada de 20 millones m³/día. El ozono es un fuerte oxidante y es muy efectivo para controlar el color, olor, saber y problemas con el hierro y el manganeso [1].

El ozono es un excelente desinfectante y es capaz de inactivar los microorganismos patógenos más resistentes como los protozoos, donde los desinfectantes convencionales (cloro, dióxido de cloro) no son capaces de actuar. Sin embargo, la exposición al ozono necesario para poder inactivar a estos microorganismos requiere de tiempos muy elevados y estos puede dar lugar a la formación de SPDs no deseados, en particular, el bromato, que es considerado como un producto altamente cancerígeno. Esto se debe a que el ozono es un oxidante tan fuerte que puede oxidar el bromuro a través de hipobromito (BrO^-) a bromato (BrO_3) [5].

Durante la cloración se pueden generar una cantidad importante de SPDs. Estos SPDs tienen efectos adversos para la salud incluso a niveles de concentración bajos e incluso están regulados por distintas normas de calidad. La concentración de SPDs puede variar en función de la cantidad de ozono aplicada en el tratamiento del agua. Se ha demostrado que aplicando ozono al tratamiento del agua, los niveles de algunos SPDs como los THMs y los AHAs disminuyen, pero también ha habido estudios que demuestran totalmente lo contrario, es decir, que aumentan la cantidad de THMs, esto se puede deber a que la cantidad de ozono aplicada no es la correcta. En la siguiente figura se muestran los productos resultantes tras la ozonización de fenol, compuesto modelo simple de la MON aromática. Los productos de reacción como la hidroquinona y el catecol son incluso más reactivos frente al cloro que el fenol de partida dando lugar a una mayor concentración de SPDs respecto a los obtenidos empleando fenol. Por el contrario, si la ozonización del fenol se realiza empleando elevadas concentraciones de ozono los productos resultantes han perdido su carácter aromático y por tanto los SPDs obtenidos tras el proceso de cloración son menores respecto a los obtenidos empleando fenol [1].

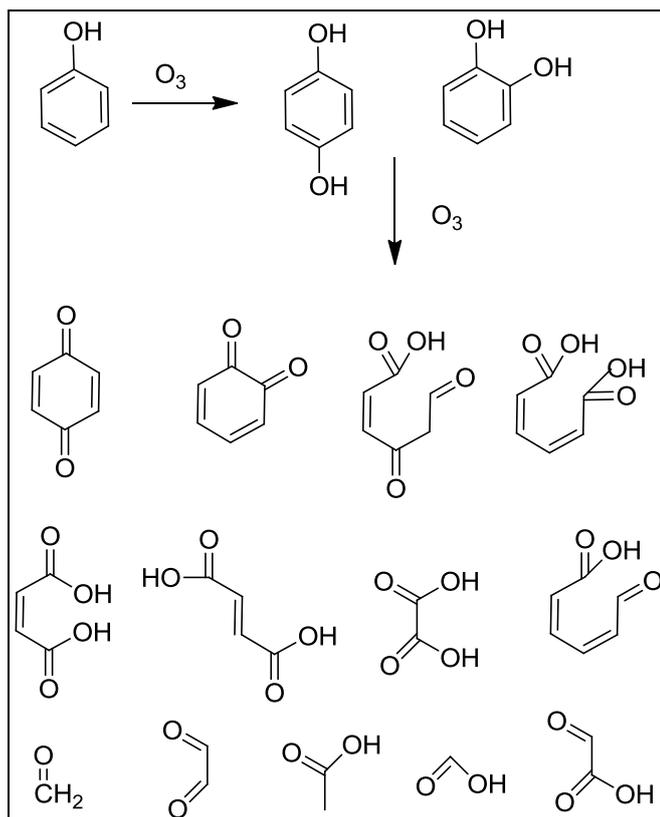


Figura 21. Estructuras químicas de algunos de los productos de reacción del fenol con ozono.

En definitiva, la ozonización podría reducir la formación de algunos SPDs aunque deben realizarse ensayos específicos para cada tipo de agua y determinar en qué condiciones tiene lugar una reducción efectiva.

2.6. Formación de subproductos en presencia de bromuro

La cloración de las aguas de abastecimiento en presencia de bromuro da lugar a la formación de ácido hipobromoso el cual participa en etapas posteriores en la oxidación y halogenación de la MON del agua. Los principales SPDs bromados resultantes de la cloración en presencia de bromuros son los THMs bromados como el bromoformo, el clorodibromometano y el bromodiclorometano y los correspondientes ácidos haloacéticos bromados entre otros [13].

En el caso que realizar un tratamiento de ozonización de aguas de abastecimiento, el principal subproducto de bromo que se genera es el bromato (BrO_3^-). El principal problema asociado a la presencia de bromato en el agua es su carácter cancerígeno. La OMS emitió un valor de referencia de $25 \mu\text{g/L}$ y tanto la Unión Europea como la USEPA establecieron un valor máximo de $10 \mu\text{g/L}$. Los niveles de bromuro en

aguas naturales son muy variables, se encuentran en un rango que oscila desde 10 $\mu\text{g/L}$ hasta 1000 $\mu\text{g/L}$. Los procesos naturales sumados a las actividades mineras pueden contribuir al aumento de las concentraciones de bromuros. El principal mecanismo de reacción de formación de bromatos en presencia de ozono es via radicales hidroxilo [3].

Especies	Fórmula Química	Estado de oxidación del Bromo	Control de especies oxidantes
Bromuro	Br^-	-I	$\text{O}^3, \cdot\text{OH}$
Radical Bromo	$\text{Br}\cdot$	0	O^3
Ácido hipobromoso	HOBr	+I	$\cdot\text{OH}$
Hipobromito	OBr^-	+I	$\text{O}^3, \cdot\text{OH}, \text{CO}_3\cdot$
Radical óxido de bromo	$\text{BrO}\cdot$	+II	-
Bromito	BrO^{2-}	+III	O^3
Bromato	BrO^{3-}	+V	-

Tabla 1. Fórmula química, estado de oxidación y control de especies oxidantes de las distintas especies del bromo [3].

El primer estudio realizado en investigar la oxidación de bromuro durante la ozonización lo llevaron a cabo Haag y Hoigne. Se centraron en las reacciones directas del ozono como se muestra en la Figura 22 [3].

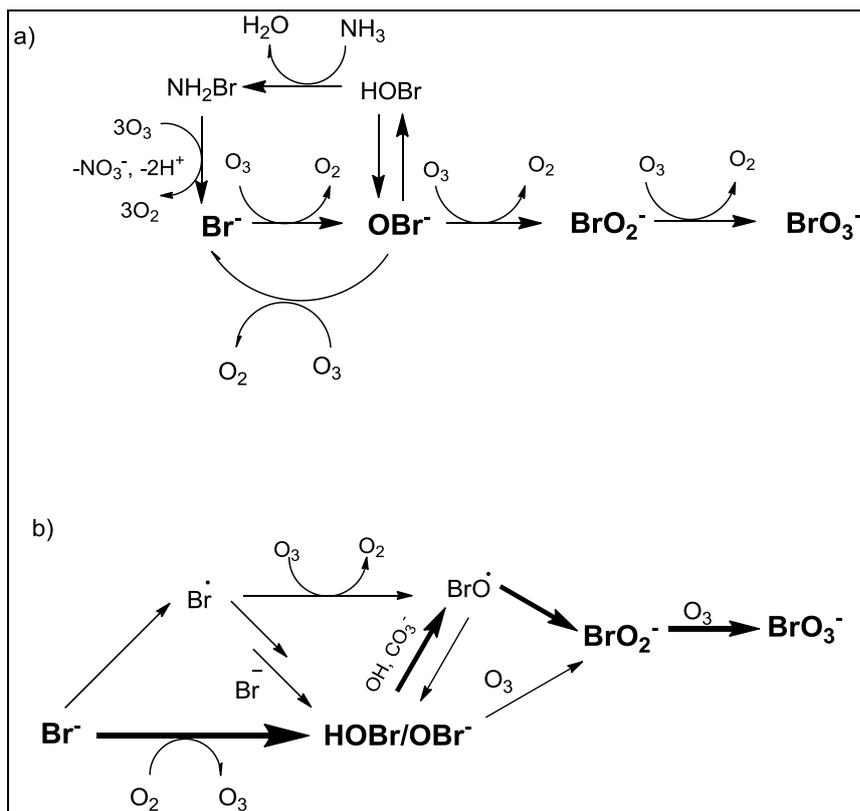


Figura 22. Reacciones directa de ozono con bromo [3].

El primer paso es una oxidación de bromuro (Br^-) en presencia de ozono, a través de una transferencia de un átomo de oxígeno para producir hipobromito (OBr^-). La cinética de esta reacción corresponde a una reacción de segundo orden con una constante $k=160\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ que fue calculada por estos investigadores. Sin embargo, se han calculado otros valores de la constante de reacción pero para la formación de bromato el valor de esta velocidad de reacción no es determinante, como se puede observar en la figura [3].

La reacción entre el bromuro y el ozono se caracteriza por ser un proceso reversible y se produce a partir del intermedio de reacción BrOOO^- , el cual puede reaccionar por dos mecanismos distintos [3]:

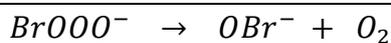


Figura 23. Mecanismos de descomposición del intermedio de reacción BrOOO^- [3].

La transferencia del átomo de oxígeno que se produce en la primera reacción es preferible a la transferencia de electrones que se produce en la segunda reacción.

Debido a la inestabilidad del ozono, se añade bromuro durante la ozonización para producir HOBr. En el exceso de bromuro, la oxidación adicional de HOBr/OBr⁻

puede ser eliminada y la oxidación a HOBr puede actuar como desinfectante a largo plazo. Para el OBr^- se producen dos reacciones: la primera es el ataque del ozono en el átomo de oxígeno y la segunda el ataque de ozono en el átomo de bromo, como se puede ver a continuación[13]:

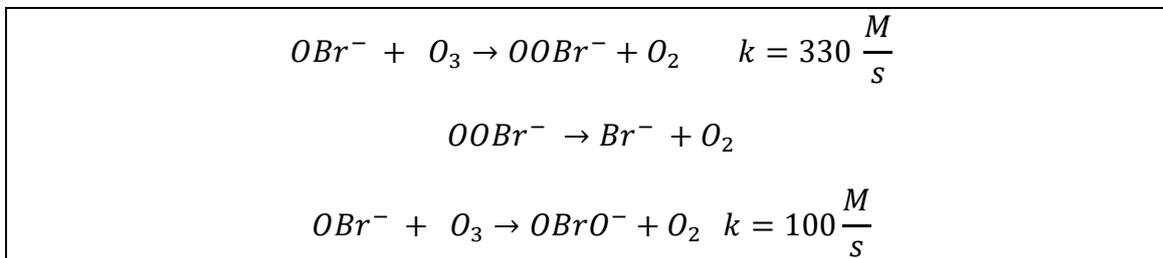


Figura 24. Reacciones posibles por el OBr^- [3].

El intermedio de reacción $OOBr^-$ da lugar a la formación de bromuro mientras que en la última reacción se produce O-Br-O⁻ (bromito). Analizando las constantes de velocidad se puede llegar a la conclusión de que sólo el 25% del OBr^- oxidado da lugar a BrO_2^- y por último a BrO_3^-

Los radicales OH también son muy importantes en la oxidación de bromuro y HOBr/ OBr^- . La oxidación de bromuro se produce a partir de la siguiente reacción:

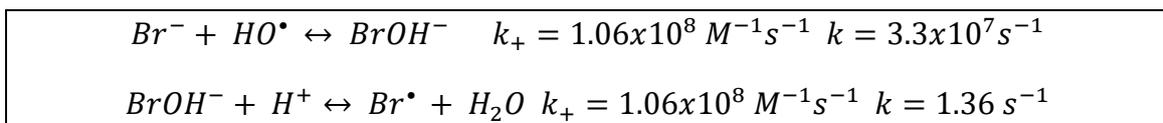


Figura 25. Reacción oxidación de bromuro [3].

Durante la ozonización, el radical de bromo puede oxidarse también por el ozono para dar el radical BrO^\bullet o reaccionar con el bromuro a Br_2^\bullet y dar HOBr.

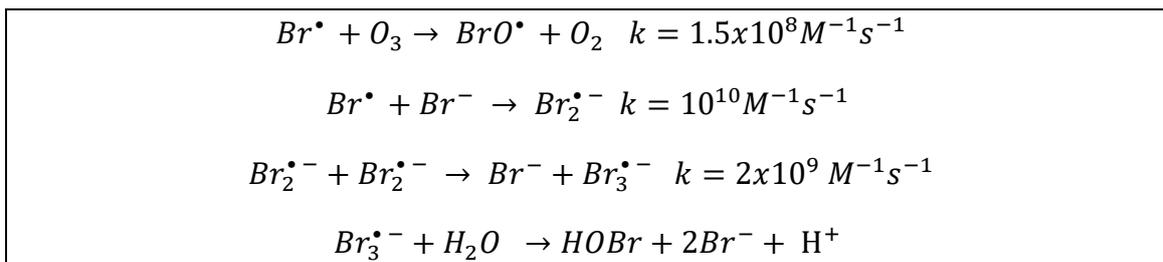


Figura 26. Reacción oxidación radical bromo por el ozono [3].

3. Justificación

En la actualidad es conocida la interacción de los desinfectantes comúnmente empleados en el proceso de potabilización de aguas con la MON presente en el agua y con algunos compuestos inorgánicos como los bromuros dando lugar a los conocidos SPDs. La toxicidad de los SPDs para la salud humana, incluso algunos han sido reconocidos como potencialmente cancerígenos, ha derivado en una creciente preocupación por la calidad del agua destinada a consumo humano. Esta preocupación ha provocado que países europeos y en particular en España, a través del RD140/2003, haya regulado la concentración máxima de los THMs ($100 \mu\text{g/L}$) en las aguas destinadas a consumo humano. Otros SPDs como los ácidos haloacéticos han sido regulados en países como EEUU aunque en España no existe legislación al respecto.

Entre las distintas estrategias para el control de estos SPDs destaca el empleo de ozono como desinfectante primario a la vez que realiza una pre-oxidación de la MON resultando en la mayoría de casos en una reducción de las concentraciones de SPDs como los THMs y los AHAs. Sin embargo, algunos estudios han demostrado el ozono también puede provocar la formación de niveles no deseables de SPDs.

En este contexto, en el presente Trabajo Fin de Grado se ha estudiado el impacto de la pre-ozonización en el agua del río Túrria, que abastece a Valencia y a su área metropolitana, en la formación de SPDs como son los THMs, los AHAs y los bromatos. Actualmente los niveles de THMs en la ciudad de Valencia y su área metropolitana están por debajo de los niveles que obliga la legislación ($< 100 \mu\text{g/L}$). En cualquier caso siempre es una buena práctica en potabilización de aguas mantener la concentración de compuestos potencialmente cancerígenos incluso por debajo de los límites legales. Además, sería posible que cambios en la composición físico-química de las aguas naturales aumentaran los niveles de THMs por encima de los legalmente permitidos. Actualmente, las concentraciones de AHAs generados tras el proceso de cloración el agua del río Turia no son conocidos. Por todo ello, es importante estudiar el impacto de una ozonización como estrategia para reducir la formación de SPDs como son los THMs y los AHAs. En este trabajo también se analizará la concentración de los bromatos que puedan generarse durante el proceso de ozonización. Este estudio se complementará empleando disoluciones de compuestos de modelo orgánicos para entender los mecanismos de reacción que pueden tener lugar. Cabe destacar que los resultados de los tratamientos de potabilización dependen de la naturaleza físico-química del agua de abastecimiento y por esto es necesario determinar para cada tipo de agua, y por tanto para el agua del río Turia, en qué condiciones un tratamiento como la pre-ozonización garantiza los niveles de calidad del agua potable que la hagan apta para el consumo humano.

CAPÍTULO II: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1. Calibrado del ozonizador

La generación de ozono se produce a partir de la disociación de las moléculas de oxígeno presentes en el aire atmosférico. Se necesita una determinada energía para poder generar la reacción entre una molécula de oxígeno y un átomo para poder obtener así la molécula de ozono deseada.

La reacción mediante la que se produce el ozono es la siguiente:

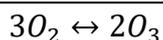


Figura 27. Reacción producción ozono.

Se trata de una reacción no espontánea por lo que se necesita energía para llevarla a cabo. El método que se usa normalmente para la producción de ozono es el de descargas eléctricas, que es el que emplea el ozonizador que se ha usado en el presente trabajo de laboratorio. Para poder llevar a cabo la generación de ozono por este método, se necesita una celda electroquímica provista de un cátodo y un ánodo separados entre sí a una distancia de 2 milímetros aproximadamente. Los electrodos se deben conectar a una fuente de corriente alterna para que de esta forma se forme un campo eléctrico que permita que los electrones rompan los enlaces de la molécula de oxígeno y así pueda reaccionar un átomo de oxígeno disociado con una molécula de oxígeno, creándose de esta forma el ozono.

El ozonizador es el instrumento que nos permite obtener ozono a partir del aire. En el laboratorio se ha usado el ozonizador que se muestra en Figura 28, el cual consta de las siguientes partes:



Figura 28. Montaje experimental del ozonizador.

1. **Lecho de partículas de sílica gel.** Este instrumento elimina tanto las posibles partículas presentes en el aire como la humedad para que el aire entre lo más seco posible, el cual entra por la parte superior y es trasladado por una tubería hasta la entrada de la bomba. Se encuentra a la derecha de la imagen.
2. **Bomba de impulsión.** La bomba envía el aire a la entrada del ozonizador a un caudal determinado. A la entrada de la bomba hay un filtro para evitar que entre algún tipo de partícula al interior de la bomba y se rompa.
3. **Ozonizador.** Transforma el aire de la entrada en ozono a través del método de descarga eléctrica. Tiene 3 posiciones dependiendo de la cantidad de ozono deseado.
4. **Salida ozonizador.** La salida del ozonizador se conecta a un reactor cerrado de vidrio y el ozono se transfiere a la muestra introducida por una boquilla situada en la parte superior. La transferencia entre el ozono y el agua se produce a través de un burbujeo que provoca que haya una agitación a la muestra favoreciendo el contacto entre el ozono y el agua.

Para calibrar el ozonizador lo primero que se debe preparar es en un matraz aforado de 1 litro poner 1 ml de ácido sulfúrico con 2 g de KI y enrasar con agua destilada. Se necesita que el KI esté en exceso y se añade el ácido sulfúrico porque necesitamos que la reacción tenga lugar en medio ácido. El ozono al reaccionar con el KI se reduce a O_2 y el I^- se oxida a I_2 . El ozono al ser un elemento nocivo, el ozonizador se debe de colocar en una campana extractora. Las reacciones que tienen lugar entre el ozono y el yoduro potásico son las siguientes:

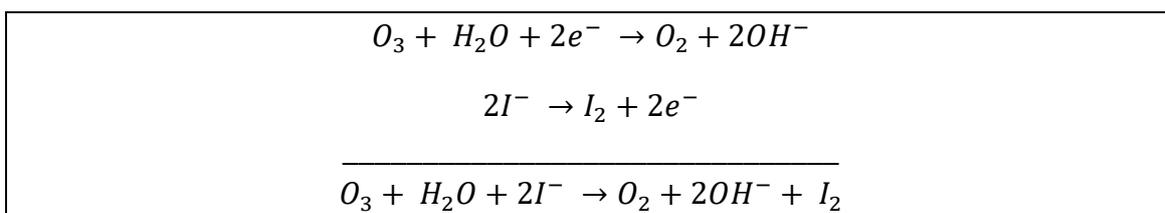


Figura 29. Reacciones entre yoduro potásico y el ozono.

Posteriormente con otro matraz aforado cogemos 250 ml de la disolución y la ponemos a ozonizar durante un minuto, al poner la disolución en contacto con el ozono el I^- se oxida a I_2 y la disolución pasa a un color amarillo y al mismo tiempo el ozono se reduce a oxígeno, por lo que la cantidad de I_2 generado corresponde por estequiometría a la misma cantidad de ozono generada. Pasado este tiempo cogemos una muestra de 100 ml y se valora con Na_2SO_3 de concentración 0.1 N. Valoramos hasta que la disolución se quede totalmente transparente. Con el volumen de

tiosulfato sódico se puede calcular la cantidad de ozono que contiene la disolución problema a partir de la siguiente fórmula:

$$mg O_3 = V_{Na_2S_2O_3} \cdot M_{Na_2S_2O_3} \cdot \frac{100 ml}{250 ml} \cdot 24$$

Figura 30. Reacción cálculo concentración ozono.

Con esta fórmula calculamos la cantidad de ozono presente en una muestra de 250ml para saber la cantidad de ozono que hay en un litro solamente hay que multiplicar por cuatro la cantidad de ozono en 250 ml.

2. Cromatografía de gases

2.1. Descripción general de la cromatografía

La cromatografía es una técnica de separación de especies químicas que se encuentran en una mezcla. En general, las técnicas cromatográficas se caracterizan por tener dos fases: una fase estacionaria y otra fase móvil que puede estar compuesta por un gas, líquido o fluido supercrítico. La cromatografía es capaz de separar las sustancias dentro de una mezcla dependiendo de las diferencias de afinidad de los componentes por cada una de ambas fases. Las diferencias de afinidad se deben a los siguientes fenómenos físico-químicos:

1. **Adsorción.** Es un fenómeno mediante el cual las moléculas de soluto se absorben en la superficie de las partículas sólidas de la fase estacionaria.
2. **Reparto.** Según la afinidad de los componentes de la mezcla inyectada se reparten entre la fase líquida estacionaria y la fase móvil según la solubilidad de cada componente hasta alcanzar el equilibrio.
3. **Intercambio iónico.** Según la carga eléctrica de los componentes de la muestra inyectada son retenidos en función de la fuerza por una resina de intercambio iónico.
4. **Exclusión molecular, filtración o permeación en gel.** La separación se produce en función del tamaño de partícula.

La fase móvil y la fase estacionaria se ponen en contacto a través de una columna por donde circula la fase móvil que en cromatografía de gases es un gas. El tiempo en el que un componente de la muestra inyectada resida en la fase móvil determinará la velocidad con la que la especie migra a través de la columna, lo que significa que una mayor afinidad por la fase móvil dará lugar a una mayor tiempo de residencia en la fase móvil lo que provoca que la velocidad de migración sea mayor. Las diferencias de afinidad de los distintos componentes darán lugar a distintos tiempos de retención a partir de los cuales se pueden construir los cromatogramas para identificar las distintas especies analizadas.

Por lo tanto, los parámetros y ecuaciones más importantes en cromatografía son los siguientes:

1. Tiempo de retención (t_R): tiempo que tarda cada componente de la muestra en llegar al detector desde que fue inyectado, es decir, tiempo que tarda la muestra en pasar por la columna.
2. Tiempo de retención corregido ($t'_R = t_R - t_0$): es la diferencia entre el tiempo de retención de un componente y el tiempo de retención de otro componente que no haya sido retenido, que en cromatografía de gases suele ser el aire.
3. Resolución (R): Indica el grado de separación de dos componentes eluidos consecutivamente.

Se utiliza un gas portador que permite transportar los componentes de la mezcla por la columna y se caracteriza por tener que ser químicamente inerte. Se suele utilizar como gas portador: helio, argón, nitrógeno, dióxido de carbono e hidrógeno.



Figura 31. Equipo de cromatografía con espacio en cabeza



Figura 32. Equipo de cromatografía de gases.

En la Figura 31 se puede observar el equipo de cromatografía en cabeza situado en la potabilizadora La Presa donde se medían la cantidad de THMs. Para este tipo de cromatografía denominada *headspace* se utilizan viales sellados que no permitan la salida de los componentes ya que se tratan de compuestos volátiles. En la Figura 32, se observa el equipo de cromatografía de gases donde se medían la concentración de AHAs. Este equipo se localiza en la UPV y se inyectan a través de una jeringa.

2.2. Inyección en el cromatógrafo de gases.

La inyección de la muestra de AHAs al cromatógrafo de gases, una vez extraídos y derivatizados, se ha realizado mediante una jeringa de vidrio. En primer lugar se limpia la jeringa con una disolución de diclorometano y a continuación se vuelve a limpiar tomando volumen de la muestra y desechándolo, eliminando así posibles restos de muestras anteriormente analizadas o de suciedad del interior de la jeringa. A continuación, se habilita la acción de “pinchar muestra” en el software y se abre la válvula de carga del inyector. Se introduce la aguja de la jeringa y se pincha un volumen de 1 μL de manera natural, presionando sobre el émbolo de la jeringa. Una vez se carga todo el volumen de la muestra en el inyector, se cierra la válvula, manteniendo la jeringa dentro unos segundos. Una vez el programa reconoce la muestra, aparece el cromatograma conforme la muestra va siendo analizada. El tiempo total para analizar una muestra es de 45 min.

En el caso de analizar THMs se ha empleado un sistema de inyección de espacio en cabeza o *headspace*. En el que la muestra de agua líquida que contiene los THMs se ha calentado previamente a 50 $^{\circ}\text{C}$ y posteriormente una jeringa ha tomado muestra de la fase gaseosa contenida en el vial cromatográfico.

2.3. Aplicaciones

En el presente trabajo el cromatógrafo de gases con detector de captura de electrones se ha empleado para la identificación y cuantificación de THMs y AHAs.

3. Cromatografía iónica

La cromatografía iónica al igual que la cromatografía de gases explicada anteriormente pretende separar los componentes de una muestra al ser separados en una fase estacionaria (líquido o sólido) y en una fase móvil (líquido o gas). La fase móvil disuelve y transporta el analito y la fase estacionaria retiene el analito. Este tipo de cromatografía se caracteriza porque los cationes y aniones forman enlaces iónicos con la fase estacionaria [15].

La fase estacionaria está formada por intercambiadores iónicos que son fases sólidas de matriz polimérica la cual permite que se unan grupos activos iónicos a través de enlaces covalentes. Mediante la condición de electroneutralidad hay siempre un contraión opuestamente cargado en la vecindad del punto activo cargado. Este

contraión recibe el nombre de ion eluyente y normalmente se origina en la fase móvil. Por lo tanto existe el intercambio catiónico donde los cationes son eluidos por los protones del eluyente y el intercambio iónico donde los aniones son eluidos por los carbonatos del eluyente. La separación se produce al conocer que las constantes de equilibrio de intercambio iónico proporcionan diferentes tiempos de retención de los respectivos cationes o aniones posibilitando la separación de especies de naturaleza química muy similar [15].

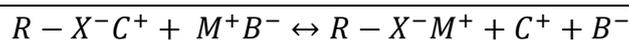


Figura 33. Principio de funcionamiento de la cromatografía de intercambio catiónico [15].

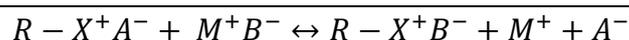


Figura 34. Principio de funcionamiento de la cromatografía de intercambio aniónico [15].

Donde $R-X^+$ es el analito de la columna, C^+ y A^- catión y anión respectivamente, M^+ la muestra y B^- el ion de la muestra.



Figura 35. Equipo de cromatografía iónica de la potabilizadora La Presa

En la Figura 35 se puede observar el equipo utilizado de cromatografía iónica. La finalidad con la que se ha usado ha sido para analizar la presencia de bromatos en las muestras tanto del agua del río Turia tras el proceso de ozonización.

4. Procedimiento de cloración

La cloración a escala de laboratorio se ha realizado empleando hipoclorito de sodio comercial. Lo primero que se realiza es una valoración para conocer la concentración exacta del hipoclorito sódico. Para ellos se realiza una iodometría que consta de los siguientes pasos:

1. Añadir en un vaso de precipitados 0,5 ml del NaClO con 50 ml de H₂O destilada. A esto se le añade dos gramos de KI para poder realizar la separación del yodo y por último se añade 2 ml de CH₃COOH para trabajar en medio ácido.

2. Valoración con Na₂S₂O₃ 0.1N. El volumen añadido de este fue de 16.9 ml. A partir de estos datos con una relación estequiométrica se obtiene que la concentración del NaClO es de 120 g/L de cloro.

Una vez obtenido este valor se calcula que cantidad de NaClO es necesaria tomar para obtener una concentración de 10 mg/L. Para ello lo primero que se realiza es una dilución al 10% es decir tomamos 5ml de NaClO y se diluyen en 50 ml de H₂O destilada obteniendo así una concentración de 12 g/L.

A partir de aquí como se han clorado muestra de 500 mL queriendo obtener la concentración de 10 mg/L, se realiza el siguiente cálculo estequiométrico:

$$C \cdot V = C' \cdot V'$$

$$12000 \cdot V = 10 \cdot 500$$

$$V = 0.42 \text{ ml de NaClO}$$

Figura 36. Cálculo estequiométrico para conocer el volumen de NaClO

Es decir debemos pipetear 0.42 ml de la disolución preparada al diluir al 10% el NaClO comercial para obtener la concentración deseada de 10 mg/L.

5. Procedimiento de ozonización

Para poder llevar a cabo la ozonización de las muestras se debe conocer la cantidad de ozono que genera el ozonizador en función del caudal de aire y la potencia de descarga eléctrica de trabajo. Esta etapa es la que se ha descrito anteriormente en el apartado de calibrado del ozonizador. Con estos dato es posible determinar el tiempo necesario de ozonización de un cierto volumen de agua para alcanzar la concentración deseada.

6. Procedimiento de extracción de THMs

La extracción de THMs se realiza por el método de espacio en cabeza o *Headspace*. Lo primero que se añade son unos 3 gramos aproximadamente de tiosulfato sódico para que detenga el efecto del cloro en la muestra y a después se añaden además otros 3 gramos de cloruro sódico para facilitar la extracción de los

THMs por calentamiento. Posteriormente se añaden 10 ml con una pipeta de la muestra a analizar a un vial para cromatografía y se encapsula. Después se pone la muestra en el inyector automático del cromatógrafo de gases provisto de un horno para extraer los THMs. icos correspondientes a los cuatro THMs. Finalmente, una jeringa de gases automática tomará muestra del espacio en cabeza del vial de cromatografía y la inyectará en el puerto de inyección [12].

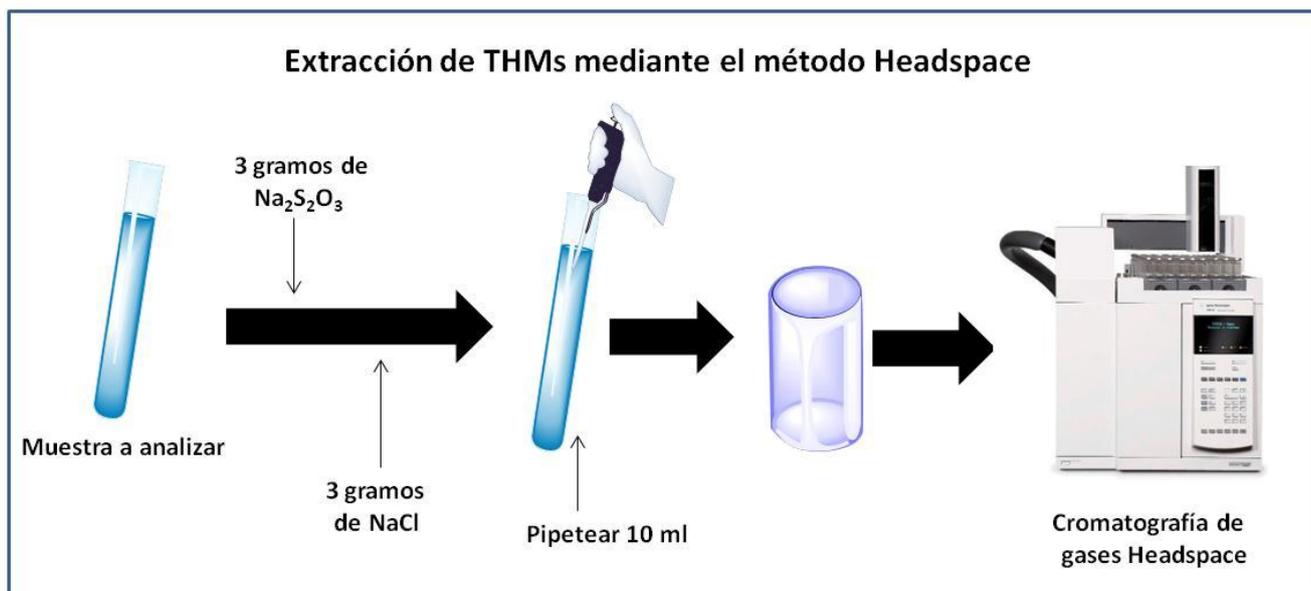


Figura 37. Procedimiento extracción de THMs.

7. Procedimiento de extracción y derivatización de AHAs

La figura 38 muestra el esquema de extracción y derivatización de los AHAs. Para ello, con una pipeta graduada se toman 40 ml de muestra y se añaden a un vial de vidrio. A este volumen se le añade 2 ml de ácido sulfúrico concentrado y 18 g de sulfato de sodio que deben ser añadidos justo después del ácido ya que el calor que genera ayuda a disolver. A continuación, se agita el vial hasta obtener una disolución homogénea. Una vez obtenida esta disolución se añade 4 ml de metil tert-butil éter (MTBE) con patrón interno (IS) y se vuelve a agitar durante 2 minutos y se comenzará a separar la fase orgánica de la inorgánica. Se deja la disolución 5 minutos para que la separación de fases sea completa y se pipetea la fase orgánica que corresponde al MTBE más el IS y se pasa a un vial de 20 ml. Se añade 3 ml de metanol con ácido sulfúrico al 10% y se calienta durante 2 horas en baño termostático a 50°C para que se produzca la derivatización de los AHAs. Esta derivatización se realiza para poder separar los AHAs en el cromatógrafo de gases ya que éstos compuestos son ácidos, polares y su volatilización no es sencilla de realizar, para ello se produce una metilación utilizando metanol en medio sulfúrico.

Transcurrida la derivatización y habiendo enfriado el vial se añaden 7ml de una disolución de 150 g/L de sulfato de sodio y se agita durante un minuto en un vortex. Posteriormente se elimina la fase inferior que corresponde al metanol con agua y se añade 1 ml de disolución saturada de bicarbonato sódico para neutralizar el sistema ácido. Tras la separación de fases, se pipetea la fase orgánica superior y se introduce en un vial que pasa posteriormente al cromatógrafo de gases.

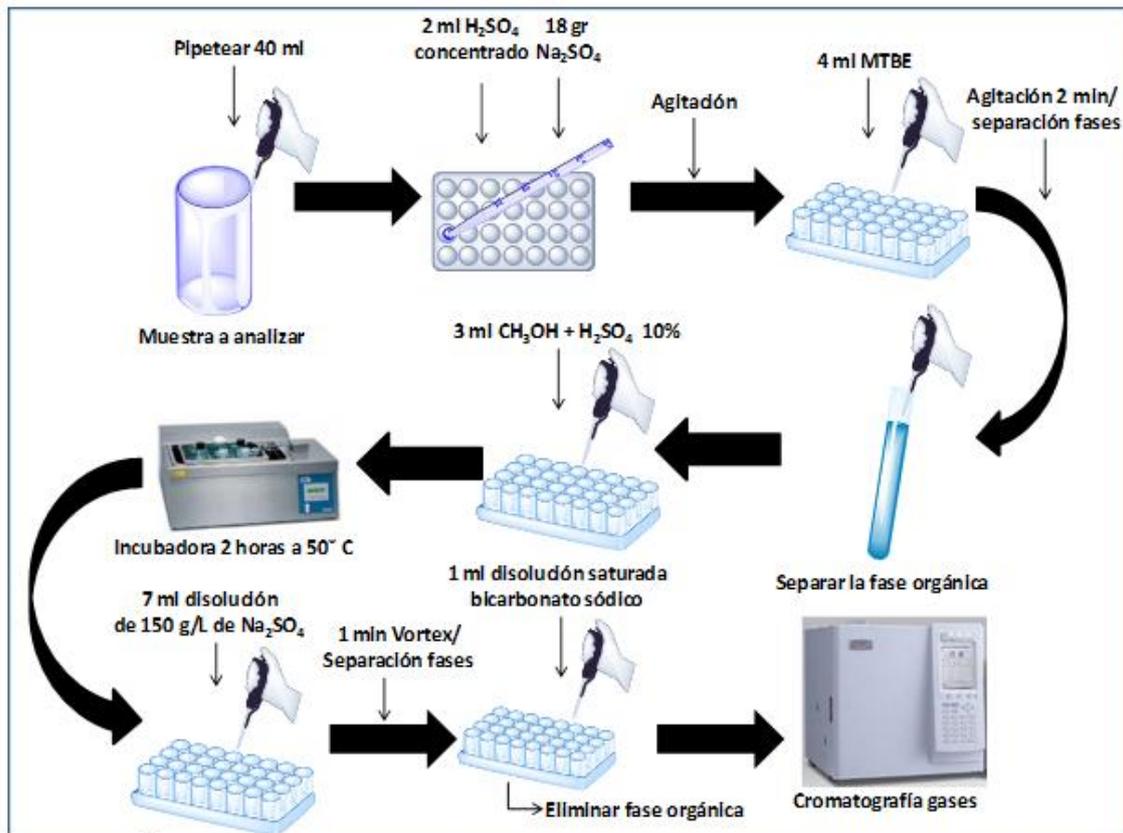


Figura 38. Procedimiento de extracción de AHAs

CAPÍTULO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES

1. La planta potabilizadora La presa.

Los orígenes de la potabilizadora datan del alrededor de 1846 debido a la preocupación por el gran número de epidemias de cólera. En el año 1850 se construye el azud de La Presa que es una balsa de decantación y un acueducto que llega hasta el Arquillo. Pero no fue hasta el año 1900 donde se construye un abastecimiento completamente nuevo donde se instala un sistema de filtros, una sala de bombas, la conducción en presión desde La Presa hasta Valencia y la renovación de gran parte de la red interior de la ciudad. Otra inversión tecnológica que cabe destacar se dio en 1978, donde el agua del Turia puede en ocasiones que no sea suficiente para abastecer a toda la población de Valencia por ello se construye el canal Júcar-Turia permitiendo que La Presa pueda captar los caudales sobrantes. En la actualidad La Presa es una de las instalaciones más modernas de España [16]. Sus datos lo confirman:

- La planta abastece a unos 700.000 habitantes.
- La planta tiene una capacidad de $3.4 \text{ m}^3/\text{s}$.
- Se consumen más de 20 millones de Kw.
- Se consumen más de 2.300.000kg de productos químicos para diferentes funciones en el proceso.



Figura 39. Caudal río Turia.



Figura 40. Pre-tratamiento La Presa.

2. Caracterización físico-química y microbiológica del agua del río Turia

La siguiente tabla muestra un análisis tipo físico-químico y microbiológico tipo del agua del río Turia. En el presente trabajo se ha determinado que la concentración de bromuros es de alrededor de 300 µg/L.

Parámetros	Resultados	Unidades	Incert.	V.P.	Método Ensayo
Temperatura	12.4	°C			IT-0807-05
Oxidabilidad	0.64	mg/l O ₂	29%	5.00	IT-0807-12
Sulfatos	282	mg/l SO ₄	20%	250	IT-0807-35
Cadmio disuelto	0	µg/l Cd			IT-0807-41
Cobre disuelto	0	µg/l Cu			IT-0807-41
Plomo disuelto	0	µg/l Pb			IT-0807-41
Cromo VI total	<5	µg CrVI	12%		IT-0807-43
pH	8.0	u. pH	±0.2	6.5 a 1.5	PE-EMILAB-001
Conductividad a 20°C	1240	µS/cm	12%	2500	PE-EMILAB-002
Color	<5	mg/l PtCo	13%		PE-EMILAB-003
Turbidez	2.6	UNF	32%	5	PE-EMILAB-004
Nitritos	<0.02	mg/l NO ₂	14%	0.1	PE-EMILAB-005
Amoniaco	<0.2	mg/l NH ₄	14%	0.5	PE-EMILAB-006
Nitratos	19	mg/l NO ₃	13%	50	PE-EMILAB-007
Cloruros	119	mg/l Cl	16%	250	PE-EMILAB-008
Tít. Alc. Comp. (TAC)	176	mg/l CaCO ₃	17%		PE-EMILAB-009
Dureza total (TH)	50.4	grado Fr	14%		PE-EMILAB-010
Calcio	149	mg/l Ca	14%		PE-EMILAB-011
Magnesio	32	mg/l Mg	14%		PE-EMILAB-012
Coliformes totales	5.5+e2	UFC/100ml		0	PE-EMILAB-013
Escherichia coli	360	UFC/100ml		0	PE-EMILAB-014
Colistridium perfringes (inc. Esporas)	88	UFC/ml		0	PE-EMILAB-200
Aerobios a 22°C	1.2+e3	UFC/ml		100	PE-EMILAB-200
Enterococos	69	UFC/100ml			PE-EMILAB-201

Tabla 2. Análisis completo del agua del río Turia [16].

3. Materia orgánica natural del río Turia y compuestos modelo.

Estudios previos a este trabajo sobre la MON del río Turia revelaron que el peso molecular de los compuestos orgánicos está entre 1000 y 900 g/mol. Respecto a la naturaleza de los compuestos orgánicos presentes los polisacáridos fueron el grupo más importante mientras que los compuestos aromáticos y nitrogenados representaban una pequeña fracción del COT. En la bibliografía, no obstante, se ha descrito que concentraciones pequeñas de compuestos aromáticos o nitrogenados pueden dar lugar a valores altos de SPDs y de ahí su importancia como precursores de SPDs. Por el contrario, el grupo de carbohidratos ha sido reconocido también como precursores casi exclusivos de THMs aunque dando lugar a concentraciones mucho más bajas que los correspondientes compuestos aromáticos y nitrogenados.

Con estos antecedentes, en el presente Trabajo Fin de Grado se ha estudiado la influencia de la pre-ozonización en la formación de THMs y AHAs tanto en el agua del río Turia como a partir de disoluciones acuosas de compuestos orgánicos modelo de la MON. El agua del río Turia se ha muestreado justo a la entrada a la planta potabilizadora de La Presa (Manises). En algunos ensayos se ha modificado el valor pH de esta agua natural para estudiar cómo afecta este parámetro al proceso de cloración con o sin pre-ozonización. Los compuestos modelo estudiados han incluido tanto a compuestos nitrogenados (amino ácidos y proteínas) como aromáticos (fenol y ácidos húmicos comerciales). En el estudio con compuestos modelo se ha estudiado también la influencia de la presencia de iones bromuros que son conocidos precursores de SPDs bromados y que en el agua del río Turia se encuentran en una concentración alrededor de 300 µg/L. Las disoluciones acuosas empleadas contienen 1 mg/L de carbono orgánico disuelto de cada uno de los compuestos modelos. Estas condiciones simulan un agua conteniendo exclusivamente cada uno de los compuestos ensayados y la influencia de la pre-ozonización en la formación de THMs y AHAs tras el proceso de cloración. Cabe destacar que en el caso de los compuestos nitrogenados y los compuestos fenólicos las disoluciones acuosas se han preparado con concentraciones de 1 mg/L de COD está muy lejos de la concentración real de este tipo de compuestos en el agua del río Turia (< 0.5 mg/L) si bien representa el contenido de COD. En cualquier caso, es importante volver a comentar que la composición de un agua natural es muy compleja y el empleo de compuestos modelos es una estrategia comúnmente empleada para estudiar la influencia de tratamientos de potabilización. En el caso de la pre-ozonización en el agua del río Turia también se ha estudiado la formación de bromatos puesto que son los principales SPDs inorgánicos derivados del tratamiento con ozono.

Cabe resaltar que las concentraciones de THMs y AHAs obtenidos en el presente trabajo provienen tras un proceso de hipercloración (10 mg/L). Así pues, los resultados obtenidos representan lo que se conoce en la bibliografía especializada como *Potencial de Formación de THMs y de AHAs*. Estos valores representan la cantidad máxima de

SPDs que pueden formarse si bien es cierto que debido a las condiciones de hipercloración están muy por encima de los datos normalmente obtenidos en red de distribución.

3. Curvas de calibrado de THMs y AHAs

Una de las etapas previas a la determinación de cualquier parámetro de calidad de aguas es el calibrado de los equipos a emplear. En el presente trabajo se ha realizado el calibrado de los dos cromatógrafos de gases dempleados con detector de captura de electrones para el caso de los THMs y los AHAs. Para ello se han preparado disoluciones de THMs y AHAs y posteriormente se ha aplicado el procedimiento experimental descrito anteriormente. La siguiente figura muestra las curvas de calibrado obtenidas para los THMs. Una vez obtenidas las rectas de calibrado ya se ha procedido a cuantificar la concentración de cada THM. Para ello se accede al cromatograma correspondiente y se consulta el área de cada uno de los cuatro trihalometanos. Obtenida el área, se calcula la concentración a partir de la recta de calibrado. Se puede observar que los valores del coeficiente de correlación (R^2) son bastantes cercanos a 1 lo que indica la calidad del modelo lineal para determinar la concentración de THMs en el rango estudiado. De modo análogo se determinaron las curvas de calibrado de los AHAs.

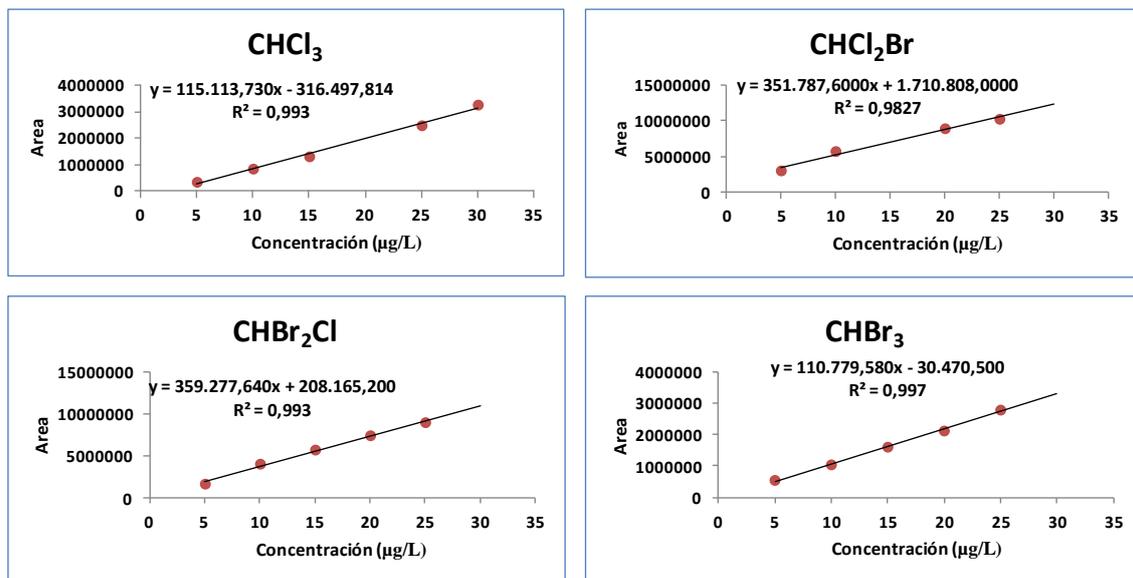


Figura 41. Gráfica del calibrado de THMs [16].

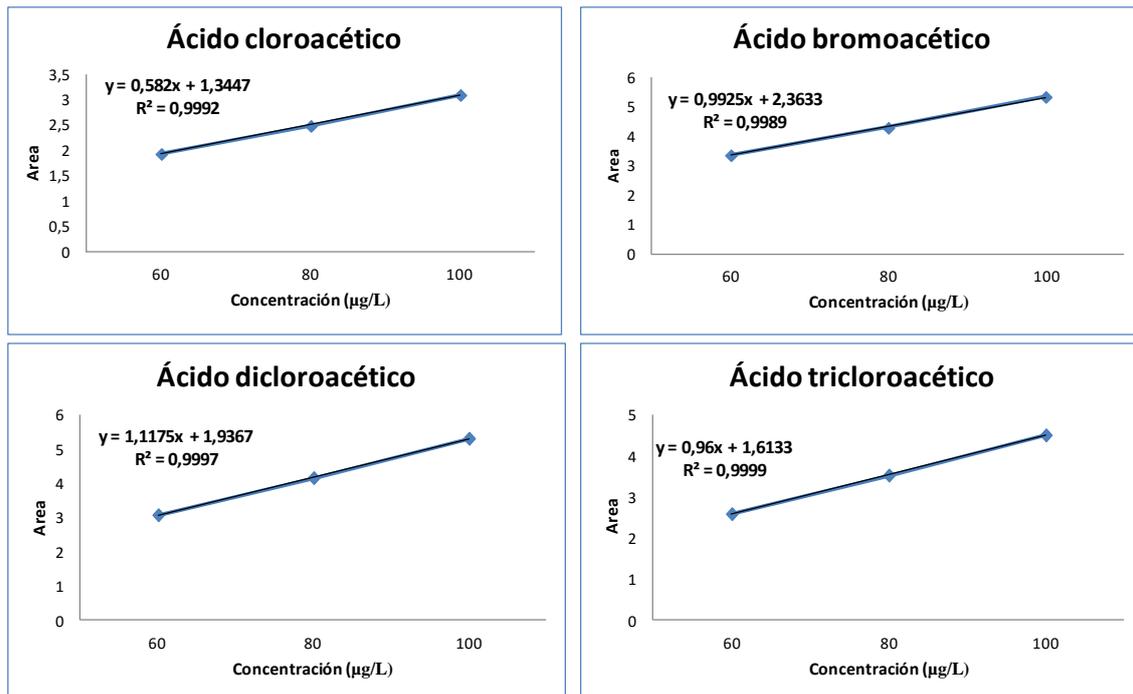


Figura 42. Gráfica del calibrado de AHAs [16].

4. Influencia de la pre-ozonización en la formación de THMs y AHAs empleando compuestos orgánicos modelo de la MON del agua en ausencia de bromuros

En los siguientes apartados se presentan los datos relativos a la influencia de la pre-ozonización en la formación de THMs y AHAs a partir de compuestos modelo de la MON del río Turia en ausencia de iones bromuro. La ausencia de iones bromuro en las disoluciones modelo hace que los SPDs que se han generado son exclusivamente clorados tanto para los THMs (triclorometano) como para los AHAs (ácido cloro-, dicloro- o tricloroacético).

4.1. Amino ácidos y proteínas

Los compuestos modelo nitrogenados han sido aminoácidos (ácido aspártico, triptófano, tirosina) y proteínas (albúmina sérica humana). Las disoluciones se han preparado en el laboratorio a una concentración de 1 mg/L de COD. Se va a analizar la influencia de la pre-ozonización tanto en THMs como en AHAs. Estudios realizados con agua del río Turia en 2010 determinaron que el ácido aspártico era el amino ácido mayoritario presente en el agua del río Turia. Además, tal y como se ha comentado en la introducción el ácido aspártico es el amino ácido que mayores niveles de AHAs produce tras el proceso de cloración. El triptófano y la tirosina debido a su naturaleza

son conocidos precursores de SPDs y por ello seleccionados para este estudio. La albúmina sérica humana ha sido seleccionada como modelo de MON del agua que puede representar las proteínas encontradas en un agua natural como la del río Turia.

Influencia de la pre-ozonización en THMs

La Figura 43 muestra la influencia de la pre-ozonización en la formación de amino ácidos y proteínas. Como se ha comentado anteriormente, la ausencia de ion bromuro en el agua sintética empleada hace que el único THM detectado sea el triclorometano. Los datos muestran que la concentración de CHCl_3 generada a partir de los amino ácidos aromáticos (triptófano y tirosina) son superiores a los obtenidos con el ácido aspártico que no presenta carácter aromático. Estos datos están de acuerdo con la mayor reactividad del cloro con los compuestos aromáticos para dar lugar a THMs. En el caso de la proteína la concentración de CHCl_3 generada es intermedia entre los amino ácidos aromáticos y no aromáticos.

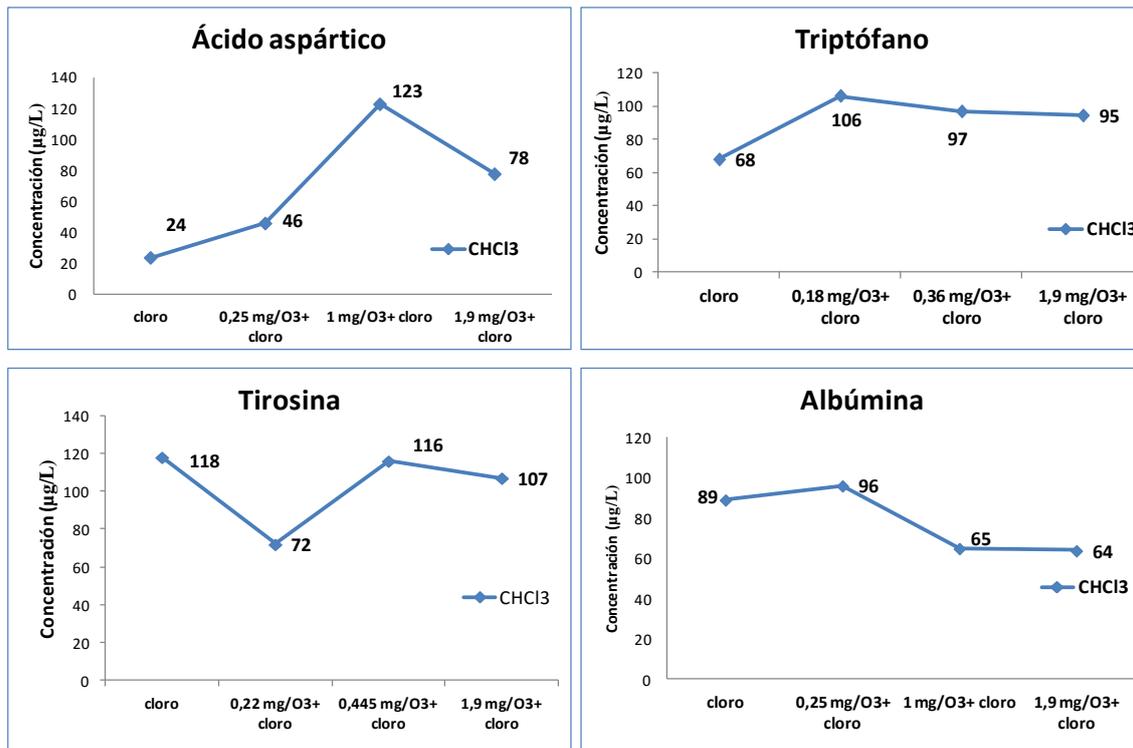


Figura 43. Influencia del ozono en THMs con amino ácidos y proteínas.

En el caso del ácido aspártico se observa que la pre-ozonización en las condiciones estudiadas provoca un aumento en el potencial de formación de THMs. En el caso de los amino ácidos aromáticos la formación del THMs en las disoluciones pre-ozonizadas depende de la dosis aplicada. En el caso de la albúmina de nuevo se observa la dependencia de la dosis de ozono aplicada con la formación de THMs. La pre-ozonización de la proteína a partir de 1 mg/L de O_3 da lugar a una reducción del CHCl_3 generado.

Influencia de la pre-ozonización en AHAs

La siguiente tabla muestra la abreviatura para cada uno de los AHAs analizados. De modo similar a los THMs, en el caso de trabajar con disoluciones que no contienen iones bromuro los únicos ácidos haloacéticos observados son el ácido cloroacético, el ácido dicloroacético y el ácido tricloroacético.

Abreviatura	Nombre	Fórmula
AHA1	Ácido cloroacético	C ₂ H ₃ ClO ₂
AHA2	Ácido bromoacético	C ₂ H ₃ BrO ₂
AHA3	Ácido dicloroacético	C ₂ H ₂ Cl ₂ O ₂
AHA4	Ácido tricloroacético	C ₂ HCl ₃ O ₂
AHA5	Ácido bromocloroacético	C ₂ H ₂ BrClO ₂
AHA6	Ácido bromodicloroacético	C ₂ HBrCl ₂ O ₂
AHA7	Ácido dibromoacético	C ₂ H ₂ Br ₂ O ₂
AHA8	Ácido clorodibromoacético	C ₂ HBr ₂ ClO ₂
AHA9	Ácido tribromoacético	C ₂ HBr ₃ O ₂

Tabla 3. Nombre y fórmula de los AHAs.

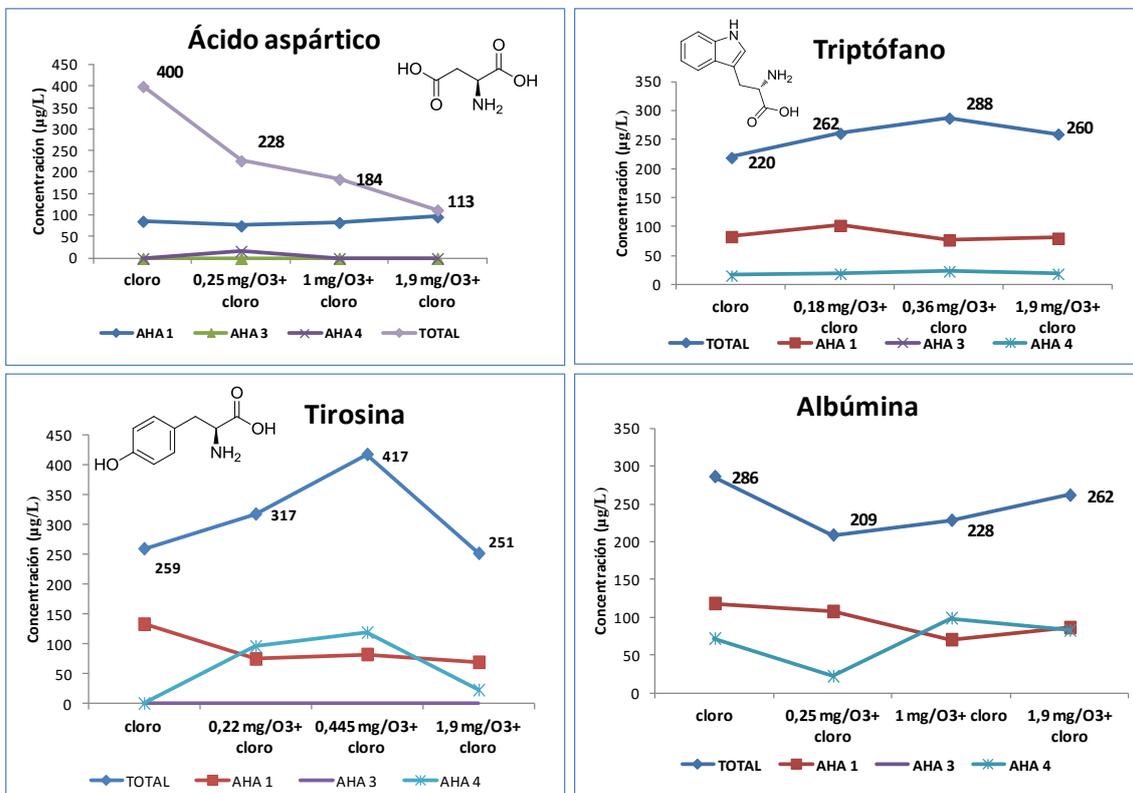


Figura 44. Influencia del ozono en AHAs con amino ácidos y proteínas.

En la Figura 44, se puede observar la influencia de la pre-ozonización en la formación de AHAs utilizando como modelo amino ácidos y proteínas. De acuerdo con la bibliografía el ácido aspártico es el precursor más importante de formación de AHAs tras el proceso de cloración. Considerando que el ácido aspártico es el mayor precursor de AHAs y el amino ácido que se encuentra en mayor concentración en el agua del río Turia es relevante un tratamiento de pre-ozonización para reducir su potencial de formación de AHAs a más de la mitad con una dosis de ozono de 1 mg/L. En general, en el caso de los amino ácidos aromáticos la pre-ozonización tiene un impacto negativo en la formación de AHAs. En el caso de la proteína la ozonización, independientemente de la dosis de ozono aplicada, disminuye el potencial de formación de AHAs.

Discusión de los resultados

En general, los procesos de oxidación avanzada, y en particular la ozonización, se emplean como un proceso para reducir la formación de THMs y AHAs. En el caso de emplear la proteína de albúmina sérica humana la pre-ozonización reduce tanto la formación de THMs como de AHAs. Este dato es relevante considerando que los compuestos nitrogenados presentes en las aguas naturales se encuentran frecuentemente en forma de proteínas y en menor medida como péptidos o amino ácidos libres. Por el contrario, en el caso de los amino ácidos aromáticos en general se ha observado que la pre-ozonización tiene un impacto negativo o escaso en la formación de THMs y AHAs. Estos datos pueden explicarse considerando que si la dosis de ozono con respecto al sustrato aromático los productos intermedios pueden ser incluso más reactivos frente al cloro que el sustrato de partida. Por ejemplo, la ozonización del anillo aromático da lugar a la formación de grupos hidroxilos (Figura 21) que activarían el anillo aromático frente a la cloración y a un aumento de los SPDs. A dosis de ozono más elevadas la degradación de los sustratos a los correspondientes ácidos carboxílicos, compuestos menos reactivos frente a la cloración, daría lugar una reducción de los SPDs. En el caso del ácido aspártico se observa que la pre-ozonización aumenta el potencial de formación de THMs y por el contrario disminuye el potencial de formación de AHAs. Estos datos están de acuerdo con otros trabajos publicados en la bibliografía relacionados con la influencia de la pre-ozonización en la formación de SPDs empleando amino ácidos no aromáticos como la leucina, la serina y el ácido glutámico. En concreto, este comportamiento se relacionó con la degradación oxidativa de los amino ácidos estudiados a través de un mecanismo de abstracción de hidrógenos enlazados a carbono con los radicales hidroxilo generados en el proceso de oxidación avanzada. De este modo, los productos de degradación eran más

susceptibles de generar SPDs tras el proceso de cloración con respecto al amino ácido de partida [14].

4.2. Compuestos aromáticos

En este apartado se ha estudiado la influencia de la pre-ozonización en la formación de THMs y AHAs a partir de disoluciones acuosas de fenol y para ácidos húmicos comerciales en ausencia de iones bromuro. Cabe recordar que el agua del río Turia contiene una fracción muy pequeña de compuestos aromáticos respecto del total de materia orgánica. No obstante, los compuestos aromáticos han sido tradicionalmente considerados como los principales precursores de SPDs. Los modelos se han preparado a diferente concentración, por un lado la disolución acuosa de fenol se ha preparado con una concentración de 1 mg/L de COD y por otro lado la concentración del model de ácidos húmicos se ha preparado a una concentración de 2 mg/L de COD.

Influencia de la pre-ozonización en THMs

En la Figura 45, se observa la influencia de la pre-ozonización en la formación de THMs a partir del fenol y ácidos húmicos comerciales. En ambos casos se observa que una ozonización a dosis bajas provoca un aumento en el potencial de formación de THMs mientras que dosis más elevadas da lugar a una reducción de THMs. Este comportamiento es el esperado considerando la estructura aromática de los sustratos y la reactividad de los mismos con el ozono y posterior cloración (ver abajo).

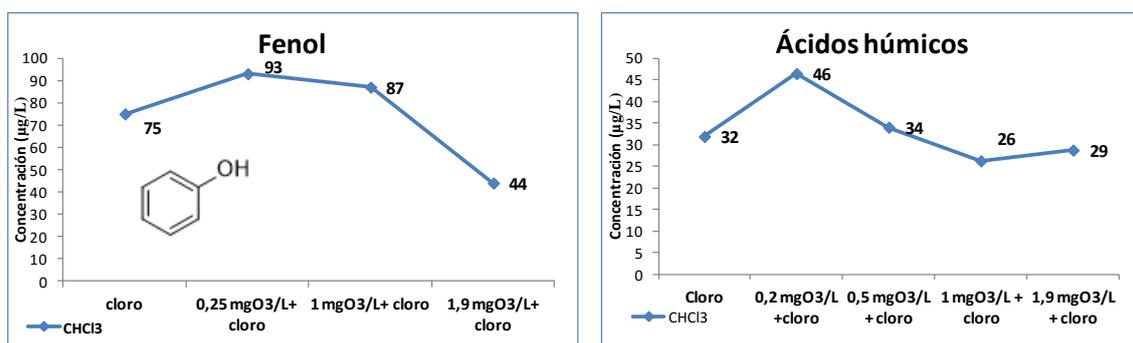


Figura 45. Influencia del ozono en THMs con compuestos aromáticos.

Influencia de la pre-ozonización en AHAs

En la Figura 46, se observa la influencia de la pre-ozonización en la formación de AHAs utilizando como modelo compuestos aromáticos. En el caso del fenol la pre-ozonización da lugar a una reducción en la concentración de AHAs del 65 %. Por el contrario, en el caso de la disolución de ácidos húmicos la concentración de AHAs aumenta con la dosificación de ozono.

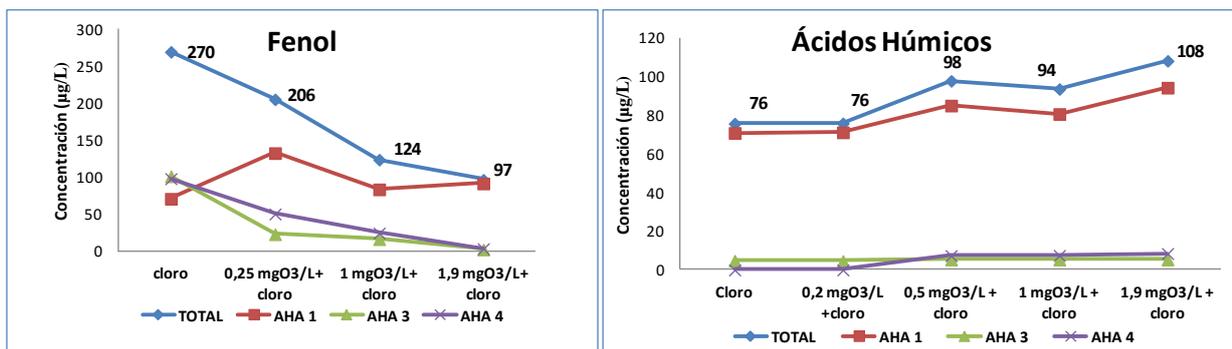


Figura 46. Influencia del ozono en AHAs con compuestos aromáticos.

Discusión

Estos resultados pueden ser explicados considerando la reactividad del ozono con los compuestos aromáticos. Dosis bajas de ozono respecto a los sustratos aromáticos puede dar lugar a la hidroxilación de los anillos de benceno que activan a su vez las posiciones *orto* y *para* frente a la cloración y, por tanto, para la generación de THMs y/o AHAs. No obstante, a medida que aumenta la dosis de ozono respecto al sustrato la oxidación puede dar lugar a la formación de sustratos más oxidados y menos activados frente a la cloración como puede ser el ácido acético u oxálico, entre otros (Figura 21).

5. Influencia de la pre-ozonización en la formación de THMs y AHAs empleando compuestos orgánicos modelo de la MON del agua en presencia de bromuros

En este apartado se va a volver a analizar la influencia de la pre-ozonización en la formación de THMs y AHAs para las mismas familias de compuestos estudiadas en el apartado anterior. En particular, se han seleccionado los compuestos orgánicos comerciales de albúmina sérica humana y los ácidos húmicos para estudiar la influencia de la pre-ozonización en la formación de THMs y AHAs en presencia de iones bromuro. La concentración de compuestos modelo ha sido 4 para la albúmina y para los ácidos húmicos. La concentración de cloro ha sido de 10 mg/L. La concentración de bromuros empleado ha sido similar a la que contiene el agua natural del río Turia y que está alrededor de los 300 µg/L.

5.1. Albúmina sérica humana

Influencia de la pre-ozonización en la formación de THMs y AHAs

En este apartado se va a analizar la influencia de la pre-ozonización en disoluciones acuosas de albúmina sérica humana que contienen iones bromuro en la formación de THMs y de AHAs. Tal y como se ha mostrado en apartados anteriores, los valores de los potenciales de formación de THMs y de AHAs tras el proceso de cloración de albúmina sérica humana en ausencia de bromuros era de 89 y 286 µg/L, respectivamente. En presencia de iones bromuro (300 µg/L) la concentración de THMs y AHAs aumenta a 108 y 572 µg/L, respectivamente. Este aumento de SPDs en presencia de iones bromuro está de acuerdo con lo descrito en la bibliografía y la mayor reactividad de las especies de bromo HBrO/BrO⁻ respecto a las de cloro HClO/ClO⁻. Además, como cabía esperar la presencia de iones bromuro en el agua promueve la formación de THMs y AHAs bromados.

Las Figuras 47 y 48 muestran que la pre-ozonización de disoluciones acuosas de albúmina sérica humana disminuye la formación de THMs y AHAs alrededor de un 50 y un 80 %, respectivamente. Este comportamiento es similar al observado anteriormente donde una pre-ozonización de la disolución de proteína y posterior cloración de la disolución en ausencia de bromuro da lugar a una reducción de los SPDS.

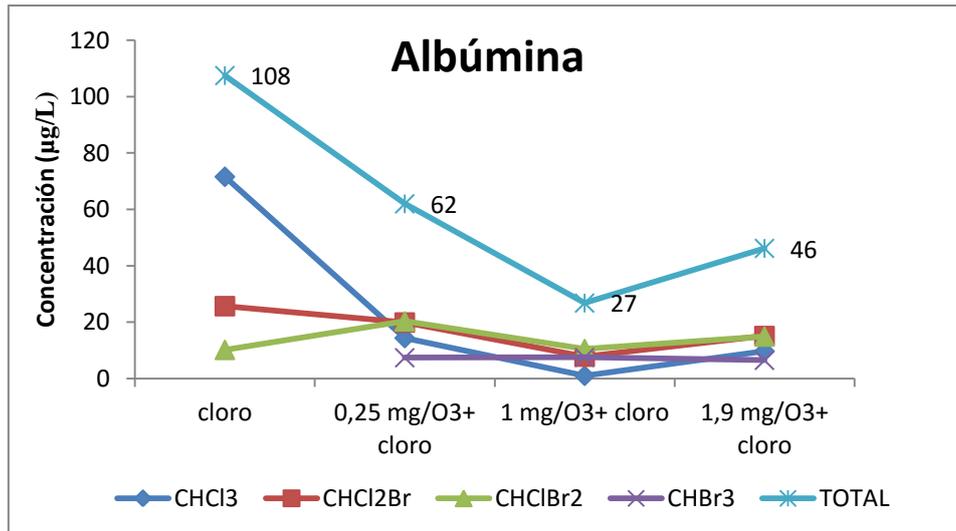


Figura 47. Influencia del ozono en THMs con albúmina e ión bromuro.

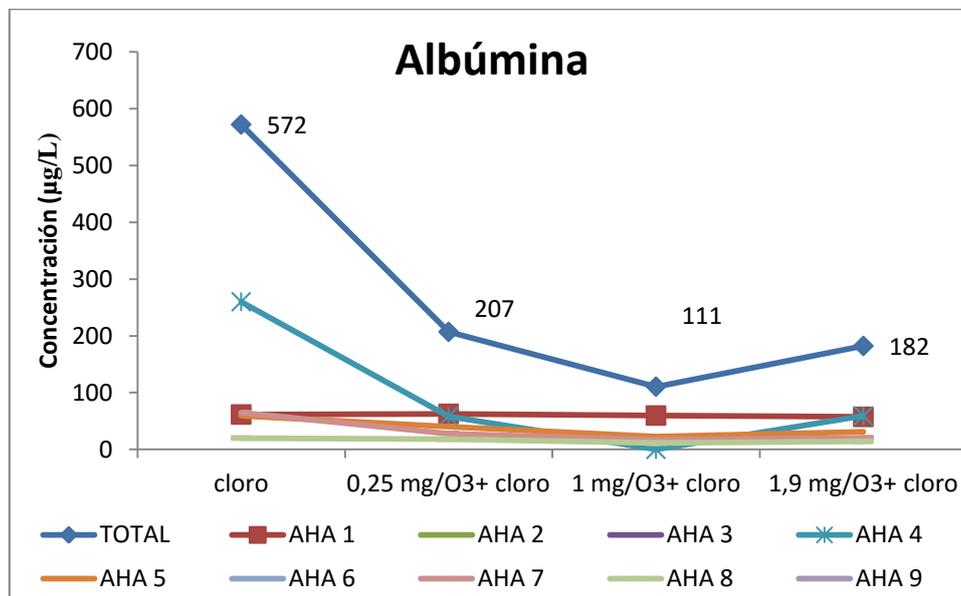


Figura 48. Influencia del ozono en AHAs con albúmina e ión bromuro.

5.2. Ácidos húmicos

Influencia de la pre-ozonización en la formación de THMs y AHAs

En este apartado se va a analizar la influencia de la pre-ozonización en disoluciones acuosas de ácidos húmicos comerciales que contienen iones bromuro en la formación de THMs y de AHAs. Tal y como se ha mostrado en apartados anteriores, los valores de los potenciales de formación de THMs y de AHAs tras el proceso de cloración de los ácidos húmicos en ausencia de bromuros era de 32 y 76 µg/L, respectivamente. En este caso la presencia de iones bromuro (300 µg/L) también

aumenta la concentración de THMs y AHAs a 150 y 138 $\mu\text{g/L}$, respectivamente. La pre-ozonización de las disoluciones de ácidos húmicos conteniendo bromuro da lugar a una reducción del potencial de formación de THMs alrededor del 50%. Sin embargo, el potencial de formación de AHAs depende de la dosis de ozono del pre-tratamiento. Este comportamiento se explica de nuevo con el mecanismo de reacción del ozono y los compuestos aromáticos y la dosis de ozono suministrada a la disolución pudiendo aumentar o disminuir los SPDs.

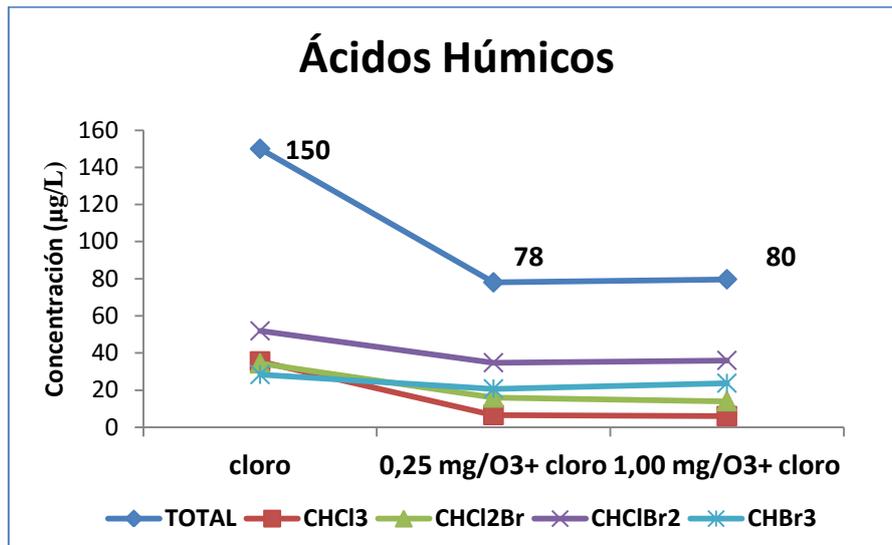


Figura 49. Influencia del ozono en THMs con ácidos húmicos e ión bromuro.

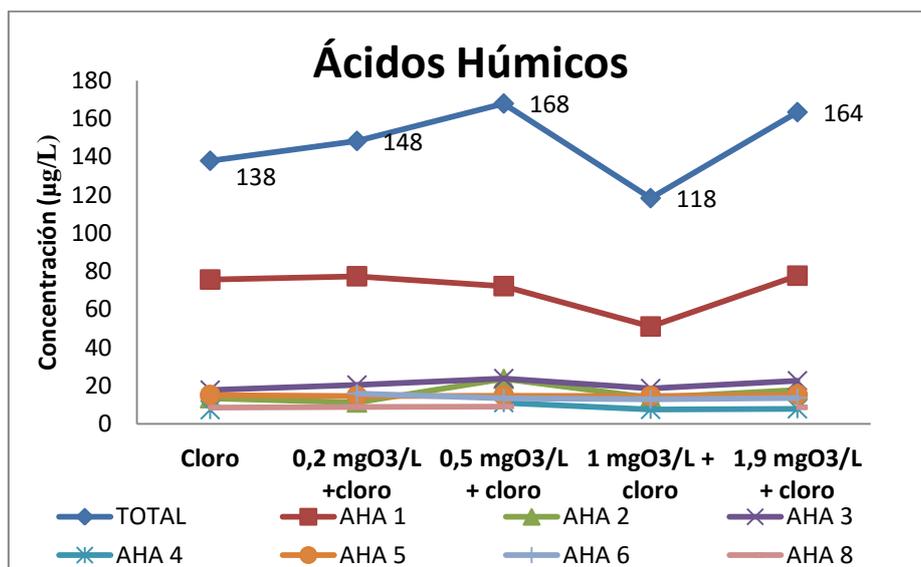


Figura 50. Influencia del ozono en AHAs con ácidos húmicos e ión bromuro.

6. Influencia de la pre-ozonización en la formación de THMs, AHAs y bromatos empleando el agua del río Turia

En este apartado se estudia la influencia de la pre-ozonización en el potencial de formación de THMs y AHAs en el agua del río Turia. Para ellos se han tomado muestras de agua del río Turia a la entrada de la planta potabilizadora de La Presa (Manises). En primer lugar se ha estudiado la influencia del pH sobre el potencial de formación de THMs y de AHAs. Cabe recordar que el agua del río Turia tiene un pH alrededor de 8.1. Seguidamente se ha estudiado la influencia de la pre-ozonización del agua del río Turia a distintos valores de pH y empleando distintas dosis de ozono.

Influencia de la pre-ozonización y del pH en THMs

En la Figura 51, se observa la tendencia de los THMs en función del pH. A medida que aumenta el valor de pH del agua aumenta el potencial de formación de THMs. Estos resultados están de acuerdo con el mecanismo de reacción del haloformo que está promovido en medio básico.

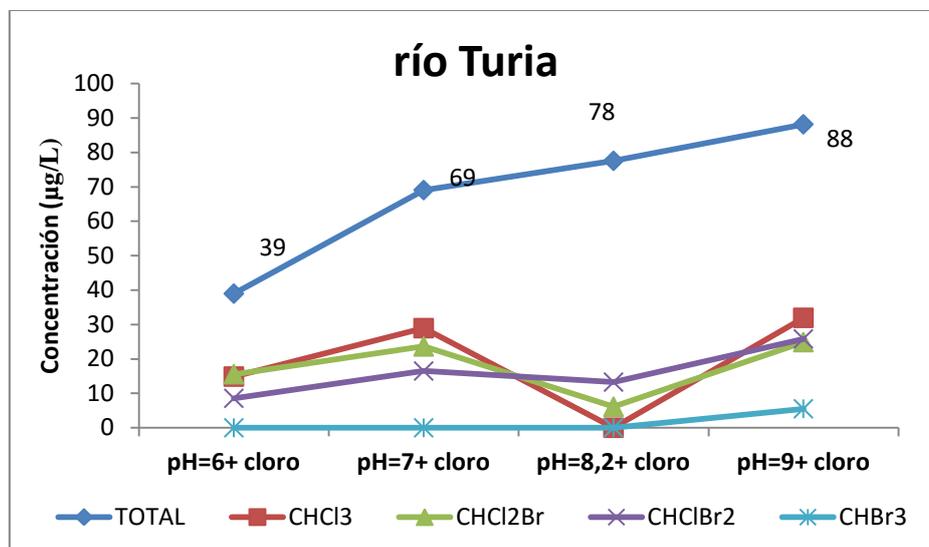


Figura 51. Influencia del pH en THMs con agua del río Turia.

En las Figuras 51-53, se observa que un tratamiento de pre-ozonización del agua del río Turia con dosis de 0,5 o 1 mg/L da lugar a una reducción del potencial de formación de THMs. De nuevo, la tendencia de formación de THMs con el agua pre-ozonizada depende del pH de la cloración. En general, a medida que aumenta el pH de la cloración aumenta el potencial de formación de THMs.

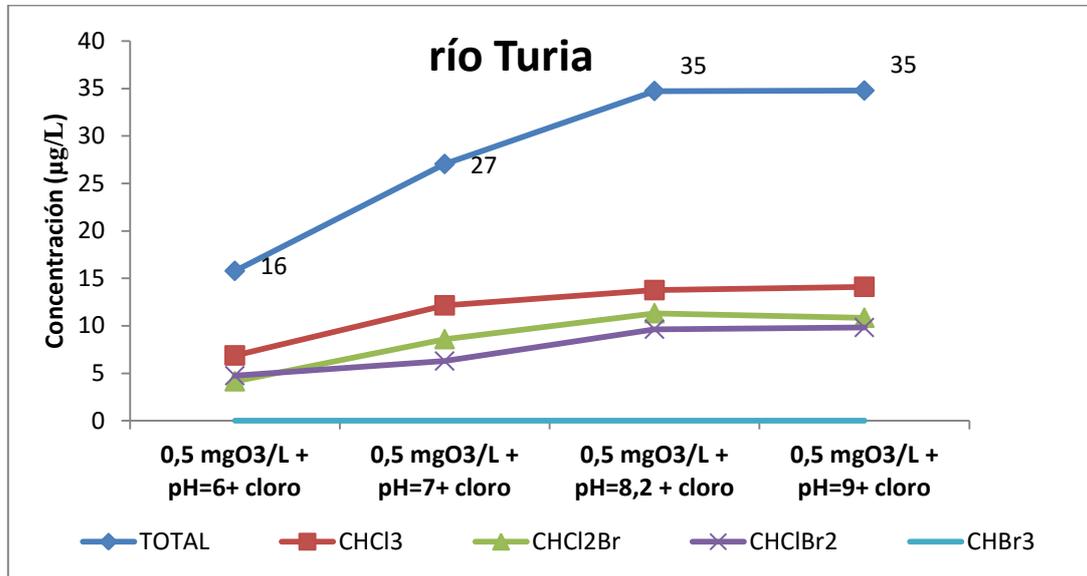


Figura 52. Influencia del ozono y del pH en THMs con agua del río Turia.

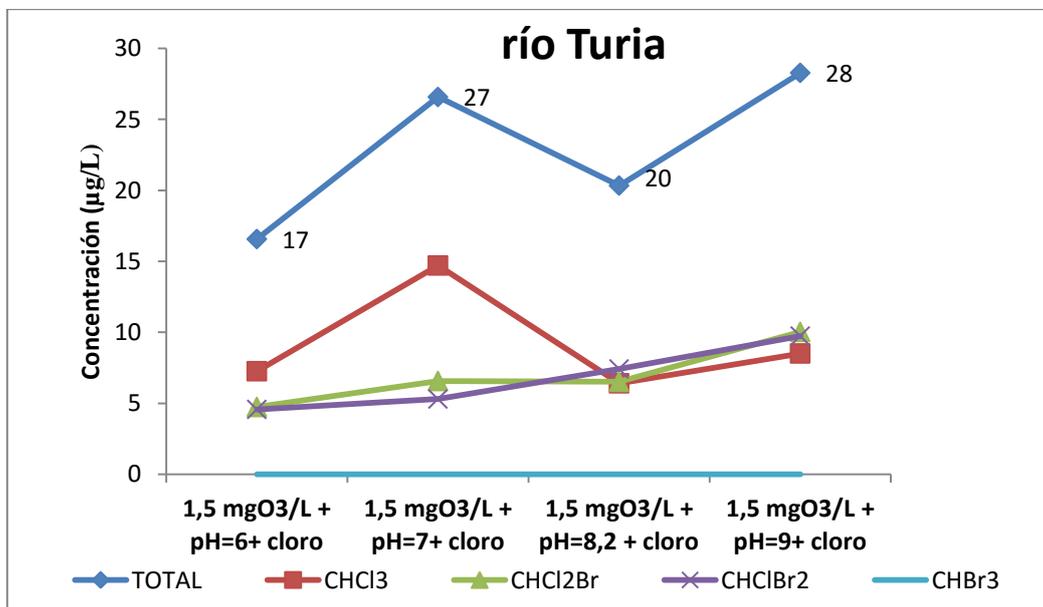


Figura 53. Influencia del ozono y del pH en THMs con agua del río Turia.

En la Figura 54 se puede observar la comparación entre los THMs totales a las diferentes concentraciones de ozono ensayadas. Se puede observar que cuando se aplica ozono la cantidad total de THMs disminuye por lo que sería factible la puesta en marcha de un sistema de ozonización para reducir la cantidad de estos SPDs.

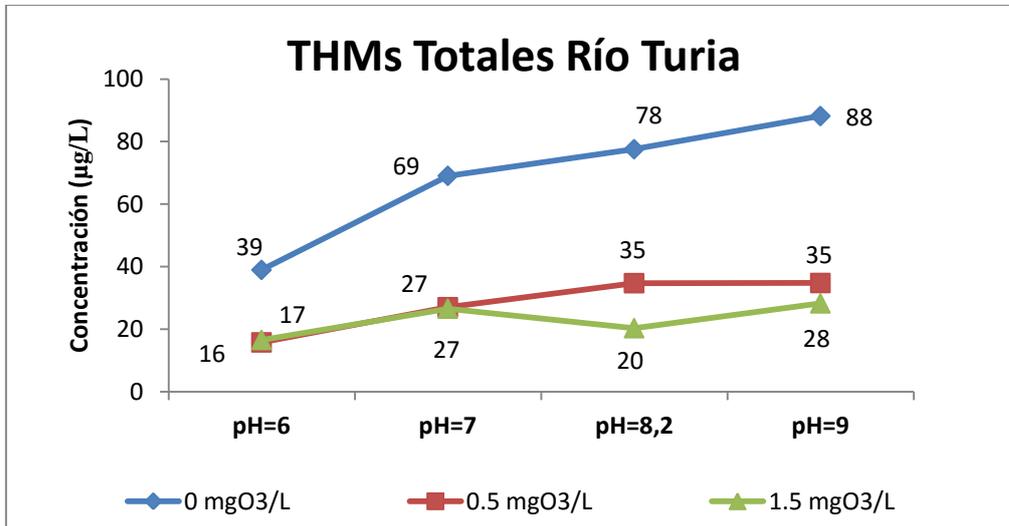


Figura 54. Influencia del ozono y del pH en THMs con agua del río Turia.

Influencia de la pre-ozonización y del pH en AHAs

La siguiente figura muestra el potencial de formación de AHAs en función del pH empleando agua del río Turia. Se observa que valores de pH básicos promueven la formación de AHAs de modo similar a como ocurría con los THMs. Cabe destacar la fuerte influencia del pH en la formación de AHAs podría estar relacionada con el mecanismo de reacción de la MON con el cloro y además por la especiación del cloro a estos valores de pH. A pH 7 la especie predominante de cloro es HClO frente a ClO⁻ a pH 8.

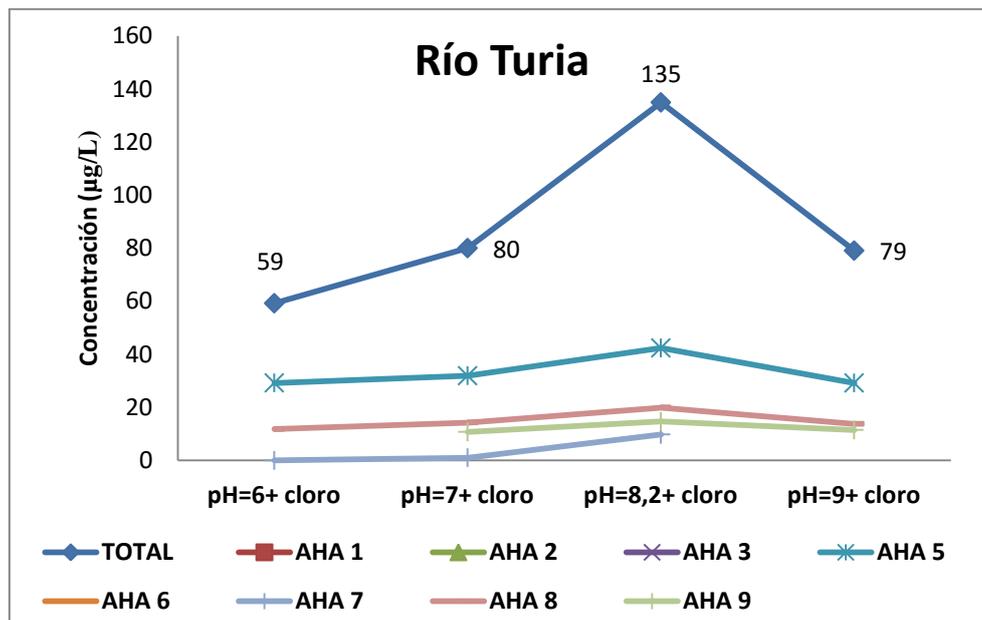


Figura 55. Influencia del pH en AHAs con agua del río Turia.

Las Figuras 55-59 muestran los beneficios de una pre-ozonización con dosis de ozono entre 0.5 y 1.6 para reducir el potencial de formación de AHAs. Cabe destacar que el control de los AHAs puede realizarse tanto aplicando un pre-tratamiento de ozono como disminuyendo el pH antes del proceso de cloración.

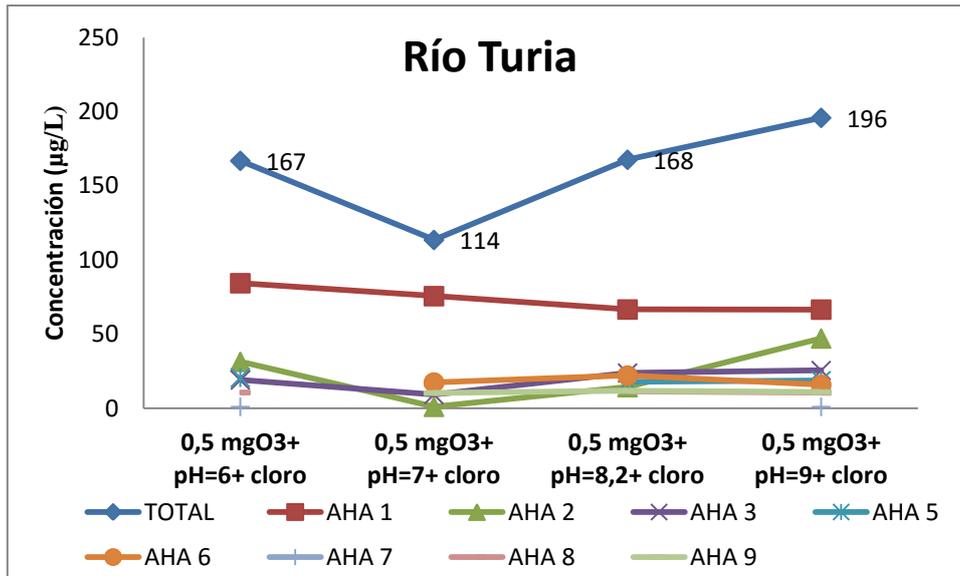


Figura 56. Influencia del pH y del ozono en AHAs con agua del río Turia.

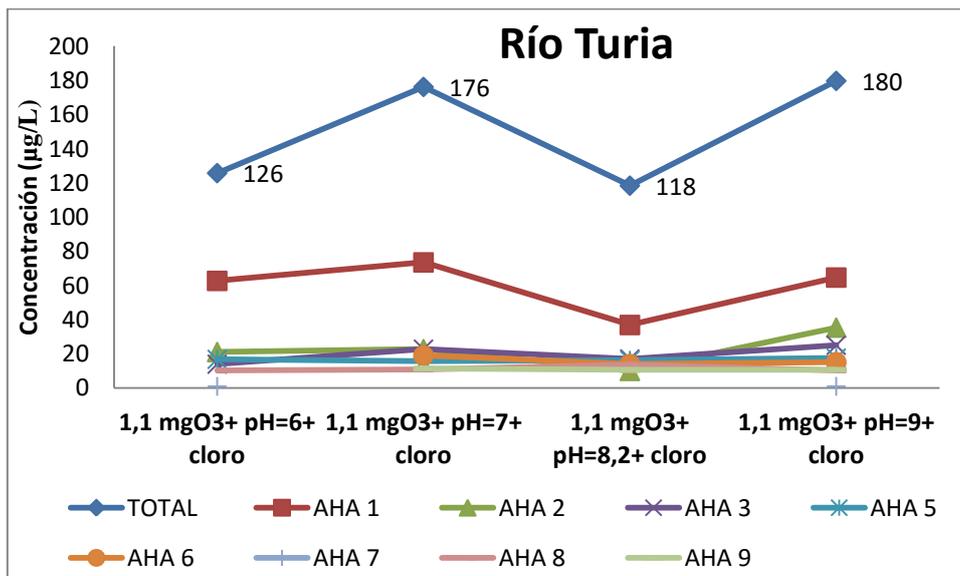


Figura 57. Influencia del pH y del ozono en AHAs con agua del río Turia.

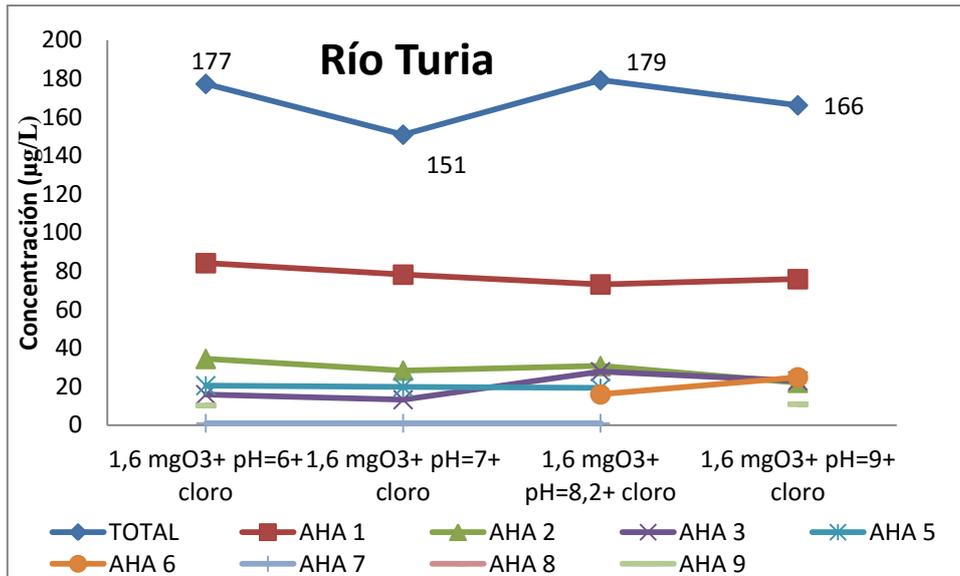


Figura 58. Influencia del pH en AHAs con agua del río Turia.

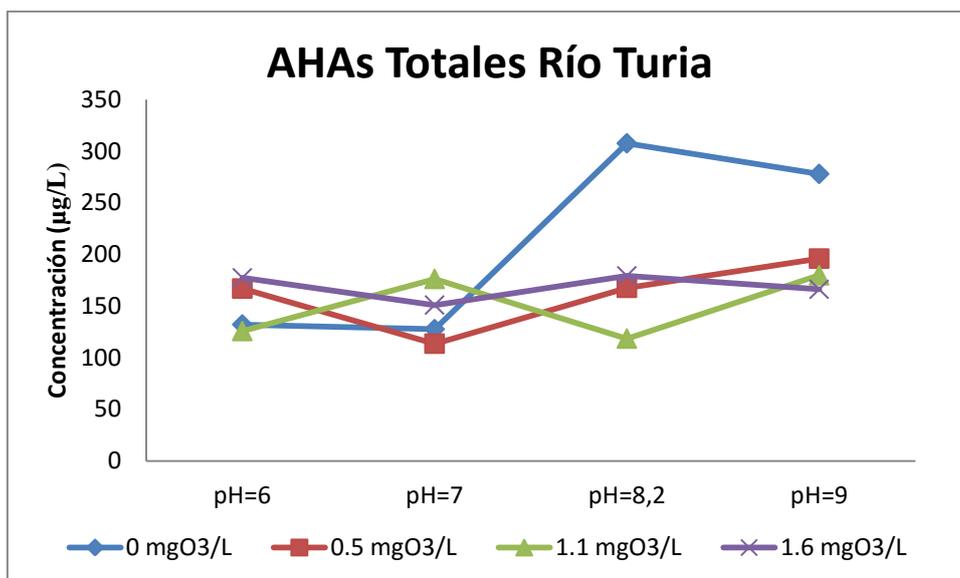


Figura 59. Influencia del pH y del ozono en AHAs con agua del río Turia.

Influencia de la pre-ozonización en la formación de bromatos

Uno de los principales inconvenientes de la ozonización es la posible formación de iones bromato a partir de la reacción del ozono con los iones bromuro presentes de modo natural en el agua. La reglamentación en materia de aguas potables limita la concentración máxima permitida de bromatos en aguas destinadas a consumo humano a 25 µg/L. (es 25 ó 10?). Por ello, en el presente trabajo se estudió la influencia de la ozonización con dosis entre 0,5 y 1,6 mg/L sobre la formación de bromatos. Los resultados obtenidos por cromatografía iónica indican que los niveles de bromatos están por debajo de los límites de cuantificación del equipo (~ 4 µg/L).

CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES

En el presente Trabajo fin de Grado se ha estudiado la influencia de la pre-ozonización, como parte del tratamiento de aguas destinadas al consumo humano, en la formación de compuestos halogenados como son los trihalometanos y los ácidos haloacéticos. Los resultados obtenidos empleando disoluciones acuosas de compuestos modelo de la materia orgánica natural del agua indican que la estructura química de los compuestos orgánicos ensayados y las dosis de ozono empleadas pueden determinar un aumento o disminución de las concentraciones de trihalometanos y ácidos haloacéticos. En cualquier caso es importante destacar que la pre-ozonización del agua del río Turia, que abastece a Valencia y a su área metropolitana, es capaz de reducir el potencial de formación de trihalometanos y ácidos haloacéticos. En particular, dosis de ozono entre 0.5 y 1.6 mg/l son suficientes para conseguir una reducción de estos subproductos de la desinfección alrededor de un 50 %. Las medidas analíticas de bromatos en las aguas ozonizadas indican que la concentración de los mismos están por debajo de las concentraciones máximas permitidas en la legislación española para aguas destinadas a consumo humano. En resumen, la pre-ozonización del agua natural del río Turia es capaz de controlar la formación de los compuestos organohalogenados como son los THMs y AHAs con unas concentraciones de bromatos por debajo de lo establecido en la normativa española.

CAPÍTULO VI: BIBLIOGRAFÍA

1. BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA

- [1] Yuqin Mao, Xiaomao Wang, Hongwei Yang, Haoyu Wang, Yuefeng F. Xie(2014), Chemosphere.,516-520 .
- [2] Stuart W. Krasner, Phil.Trans.R.Soc (2009), **367**, 4077-5095
- [3] Urs von Gunten, Water Research 37 (2003) 1469-1487.
- [4] Marie Deborde, Urs von Gunten, Water Research **42** (2008) 13-51.
- [5] Glen Andrew De Vera, Daniel Stalter, Wolfgang Gernjak, Howard S. Weinberg, Jurg Keller, Maria José Farré. Water Research **87** (2015) 49-58.
- [6] Sergio Navalón Oltra(2010), Tesis Doctoral, Parámetros de calidad del agua relacionados con la presencia de materia orgánica y microorganismos.
- [7] Environmental Health Criteria 216. International Programme on Chemical Safety.
- [8] <http://www.panreac.com>
- [9] <https://www.sigmaaldrich.com/>
- [10] Marién Blasco Tamarit (2014), Apuntes Tecnología del Medio Ambiente, 3º Grado Ingeniería Química, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial, Universidad politécnica de Valencia.`
- [11] Chemistry of disinfectants and disinfectant by-products.
- [12] Hernández Sánchez C*, Luis González G, Rubio Armendáriz C*, Caballero Mesa JM, Ben-Charki El-Mousati y Hardisson de la Torre A. Rev. Toxicol (2011) **28**: 109-114.
- [13] Douville C, Daw BC, Amy G. Survey of brominated ion in drinking waters. In: American Water Works Association Annual Conference, Water Quality, Denver, 2000.
- [14] Change in haloacetic acid formation potential during UV and UV/H₂O₂. treatment of model organic compounds Hiroshi Sakai a,†, Olivier Autin b, Simon Parsons . Chemosphere **92** (2013) 647–651; Effect of Ozone on Algae as Precursors for Trihalomethane and Haloacetic Acid Production J E A N I N E D . P L U M M E R * A N D J A M E S K . E D Z W A L D. Environ. Sci. Technol. 2001, 35, 3661-3668).
- [15] <https://www.ssyf.ua.es/>
- [16] <http://www.aguasdevalencia.es/>

DOCUMENTO II: PRESUPUESTOS

INDICE DE PRESUPUESTOS

1. INTRODUCCIÓN	64
2. CUADRO DE COSTES DESCOMPUESTOS	64
3. CUADRO COSTES TOTALES	78

1. INTRODUCCIÓN

El propósito de la realización del presupuesto es calcular el coste de los materiales e instrumentos utilizados y el trabajo mío y de los técnicos necesarios para la realización del Trabajo Final de Grado así como el coste de los distintos trabajos llevados a cabo para completar y ejecutar correctamente el proyecto.

El presupuesto se divide en dos partes, la primera correspondiente a los precios descompuestos y la segunda a los costes totales. Los costes descompuestos corresponden a los distintos trabajos llevados a cabo en el laboratorio. Se ha considerado un IVA general del 21% aplicado sobre el coste total del proyecto.

En el caso de los instrumentos no analíticos se ha considerado el coste de amortización con una vida útil de 10 años y por cada hora de uso.

El presupuesto se ha realizado en el programa Menfis: Mediciones y Presupuestos que se ha impartido en la asignatura de Proyectos de Ingeniería Química. El propósito ha sido aplicar los conocimientos obtenidos en esta asignatura para poder realizar un presupuesto que se ajuste al máximo en la realidad. Se ha dividido en tres bloques: ensayos de laboratorio, material auxiliar y mano de obra. En estos tres apartados se recoge todo lo necesario para la realización del presente TFG y poder analizar tanto como los costes descompuestos como obtener un precio final para la realización de todos los estudios realizados. A continuación se adjuntan los informes necesarios para un proyecto para la administración pública.

2. CUADRO DE COSTES DESCOMPUESTOS.

Menfis 8.1.12 - Versión evaluación

Pág.: 1

Justificación de precios. Simples

Código	Cantidad	Uds.	Descripción	Precio	Importe
Mano de Obra					
0011	300,000		Álvaro Morales López	30,00	9.000,00
008	20,000		Sergio Navalón Oltra	50,00	1.000,00
009	5,000		Mercedes Alvaro	50,00	250,00
Total Mano de Obra					10.250,00
Maquinaria					
000025	5,000	hr	pHmetro	0,15	0,75
000026	30,000	hr	Agitador magnético	0,10	3,00
000027	100,000	hr	Balanza analítica de lectura hasta 0,1 mg	0,02	2,00
00005	3,000	u	Ozonizador	1,50	4,50
000053	1,000	u	Bomba impulsión de aire	70,00	70,00
000084	240,000	u	Cromatografía de gases	15,00	3.600,00
000088	24,000	hr	Baño termostático	0,16	3,84
000090	240,000	hr	Vortex	0,01	2,40
Total Maquinaria					3.686,49
Material					
000011	4,000	u	Matraz aforado 50 mL	2,29	9,16
000012	2,000	u	Matraz aforado 1L	12,92	25,84
000013	2,000	u	Matraz aforado 250mL	10,50	21,00
000014	1,000	u	Pipeta de precisión de volumen variable entre 0,5-5 ml2	66,50	66,50
000015	1,000	u	Espátula de metal	2,97	2,97
000016	1,000	u	Imán agitador	3,62	3,62
000017	10,000	u	Tubos de ensayo grandes de vidrio	0,29	2,90
000018	1,000	u	Gradilla para tubos de ensayo	14,04	14,04
000019	1,000	u	Pinza sujeción	5,30	5,30
000020	1,000	u	Soporte	11,63	11,63
000021	20,000	u	Viales de vidrio de cristal de 20ml	0,37	7,40
000022	1,000	u	Bureta de vidrio de 50mL	28,65	28,65
000024	0,250	u	Frascos PET ámbar 120mL caja 200 uds	74,25	18,56
000028	1,000	u	Paquete Office	62,42	62,42
000029	2,000	u	Tapón rosca PP28 polietileno caja 25 uds	3,15	6,30
000047	12,000	ml	Hipoclorito sódico	0,74	8,88
000051	1,000	u	Reactor cerrado	150,00	150,00
000052	1,000	u	Lecho de partículas de sílica gel	20,62	20,62
000054	3,000	m	Tubo de silicona	0,50	1,50
000055	0,034	ml	Botella de ácido sulfúrico 98% volumen 1L	6,55	0,22

Menfis 8.1.12 - Versión evaluación

Justificación de precios. Simples

Código	Cantidad	Uds.	Descripción	Precio	Importe
000056	0,236	gr	Sulfato de sodio 1kg	38,20	9,02
000057	0,015	ml	Tiosulfato de Sodio 0,1N volumen 1L	6,32	0,09
000060	0,004	gr	Ácido aspártico puro 250 gr	29,92	0,12
000061	0,040	gr	Triptófano puro 25g	29,09	1,16
000062	0,010	gr	Tirosina pura 100gr	42,97	0,43
000063	0,020	gr	Albúmina pura 50gr	142,15	2,84
000064	0,004	gr	Fenol cristalizado 250gr	31,67	0,13
000065	0,010	gr	Ácidos Húmicos 100gr	38,22	0,38
000066	0,001	gr	Ácido cítrico 1kg	35,85	0,04
000067	0,001	gr	Glucosamina 1kg	282,27	0,28
000068	0,004	gr	Alginato 250gr	35,39	0,14
000069	0,002	gr	Potasio Bromuro 500gr	38,04	0,08
000070	0,200	gr	3,5-Dihidroxibencilalcohol 5gr	80,40	16,08
000081	780,000	u	Puntas para pipeta de volumen variable entre 0,5-5mL1	2,39	1.864,20
000082	0,072	gr	Tiosulfato de sodio 5-hidrato 500g	19,64	1,41
000083	0,036	gr	Cloruro de sodio 1kg	0,18	0,01
000085	0,048	ml	MTBE volumen 1L	159,50	7,66
000086	0,036	ml	Metanol volumen 1L	27,15	0,98
000089	0,084	ml	Disolución sulfato sodio 150g/L volumen 1L	7,50	0,63
Total Material					2.373,19

Subcontrata

Presupuesto Total por cantidades	16.309,68
Costes indirectos y redondeos:	-0,02

<small>MEMORIA DE VALORES Y CANTIDADES</small>		Pág.: 1
CUADRO DE PRECIOS Nº 1		Ref.: procdp1a
Ensayos de laboratorio		Fec.:

Código	Descripción de las unidades de obra	Precio
01	Ensayos de laboratorio	
001	Calibrado de ozonizador DOSCIENTOS SESENTA Y CUATRO EUROS CON CUARENTA Y SIETE CÉNTIMOS	264,47
002	Preparación disoluciones VEINTIUN EUROS CON SESENTA Y OCHO CÉNTIMOS	21,68
004	Cloración SETENTA Y CUATRO CÉNTIMOS	0,74
005	Extracción y análisis de trihalometanos CIENTO NOVENTA Y SIETE EUROS CON NOVENTA Y DOS CÉNTIMOS	197,92
006	Extracción y análisis de ácidos haloacéticos DOSCIENTOS CINCUENTA Y NUEVE EUROS CON CINCUENTA Y CUATRO CÉNTIMOS	259,54

Menfis 8.1.12 - Versión evaluación

		Pág.: 2
	CUADRO DE PRECIOS Nº 1	Ref.: procdp1a
	Materiales auxiliares	Fec.:

Código	Descripción de las unidades de obra	Precio
02	Materiales auxiliares	
0001	Vidrio de laboratorio DOSCIENTOS SEIS EUROS CON NOVENTA Y CUATRO CÉNTIMOS	206,94
0002	Equipo auxiliar CINCO EUROS CON SETENTA Y CINCO CÉNTIMOS	5,75
0003	Software SESENTA Y DOS EUROS CON CUARENTA Y DOS CÉNTIMOS	62,42
0004	Material cromatografía TRESCIENTOS TREINTA Y SEIS EUROS CON TREINTA Y CUATRO CÉNTIMOS	336,34

Menfis 8.1.12 - Versión evaluación

Menfis 8.1.12 - Versión evaluación

		Pág.: 3
	CUADRO DE PRECIOS Nº 1	Ref.: procdp1a
	Mano de obra	Fec.:

Código	Descripción de las unidades de obra	Precio
03	Mano de obra	
008	Sergio Navalón Oltra CINCuenta EUROS	50,00
009	Mercedes Alvaro CINCuenta EUROS	50,00
0011	Álvaro Morales López TREINTA EUROS	30,00

Menfis 8.1.12 - Versión evaluación

		Pág.: 1
CUADRO DE PRECIOS Nº 2		Ref.: procdp2a
		Fec.:

Nº Orden	Nº Actividad	Código	Descripción de las unidades de obra	Rendimiento	Precio	Importe		
1		0001	Vidrio de laboratorio					
		000029	u Tapón rosca PP28 polietileno caja 25 uds	2,000	3,15	6,30		
		000011	u Matraz aforado 50 mL	4,000	2,29	9,16		
		000012	u Matraz aforado 1L	2,000	12,92	25,84		
		000013	u Matraz aforado 250mL	2,000	10,50	21,00		
		000014	u Pipeta de precisión de volumen variable entre 0,5-5 ml2	1,000	66,50	66,50		
		000015	u Espátula de metal	1,000	2,97	2,97		
		000016	u Imán agitador	1,000	3,62	3,62		
		000017	u Tubos de ensayo grandes de vidrio	10,000	0,29	2,90		
		000018	u Gradilla para tubos de ensayo	1,000	14,04	14,04		
		000021	u Viales de vidrio de cristal de 20ml	20,000	0,37	7,40		
		000022	u Bureta de vidrio de 50mL	1,000	28,65	28,65		
		000024	u Frascos PET ámbar 120mL caja 200 uds	0,250	74,25	18,56		
					Clase: Material			206,94
					Coste Total			206,94
2		0002	Equipo auxiliar					
		000025	hr pHmetro	5,000	0,15	0,75		
		000026	hr Agitador magnético	30,000	0,10	3,00		
		000027	hr Balanza analítica de lectura hasta 0,1 mg	100,000	0,02	2,00		
					Clase: Maquinaria			5,75
			Coste Total			5,75		
3		0003	Software					
		000028	u Paquete Office	1,000	62,42	62,42		
					Clase: Material			62,42
			Coste Total			62,42		
4		0004	Material cromatografía					
		000040	u Encapsulador	1,000	245,87	245,87		
		000041	u Vial cromatografía, boca capsulable caja 100 uds	2,000	8,95	17,90		
		000042	u Cápsula aluminio 1mm con septum silicona caja 100 uds	2,000	7,30	14,60		
		000043	u Vial cromatografía transparente con zona escritura caja 100 uds	2,000	10,73	21,46		
		000044	u Septum silicona (PTFE) caja 100 uds	2,000	15,21	30,42		
		000023	u Caja plástico congelable para viales	1,000	6,09	6,09		
					Clase: Material			336,34
			Coste Total			336,34		

		Pág.: 2
CUADRO DE PRECIOS Nº 2		Ref.: procdp2a
		Fec.:

Nº Orden	Nº Actividad	Código	Descripción de las unidades de obra	Rendimiento	Precio	Importe
5		001	Calibrado de ozonizador			
		00005	u Ozonizador	3,000	1,50	4,50
		000051	u Reactor cerrado	1,000	150,00	150,00
		000052	u Lecho de partículas de sílica gel	1,000	20,62	20,62
		000053	u Bomba impulsión de aire	1,000	70,00	70,00
		000054	m Tubo de silicona	3,000	0,50	1,50
		000055	ml Botella de ácido sulfúrico 98% volumen 1L	0,010	6,55	0,07
		000056	gr Sulfato de sodio 1kg	0,020	38,20	0,76
		000057	ml Tiosulfato de Sodio 0,1N volumen 1L	0,015	6,32	0,09
		000019	u Pinza sujeción	1,000	5,30	5,30
		000020	u Soporte	1,000	11,63	11,63
			Clase: Maquinaria			74,50
			Clase: Material			189,97
			Coste Total			264,47
6		0011	Álvaro Morales López			
			Coste Total			30,00
7		002	Preparación disoluciones			
		000060	gr Ácido aspártico puro 250 gr	0,004	29,92	0,12
		000061	gr Triptófano puro 25g	0,040	29,09	1,16
		000062	gr Tirosina pura 100gr	0,010	42,97	0,43
		000063	gr Albúmina pura 50gr	0,020	142,15	2,84
		000064	gr Fenol cristalizado 250gr	0,004	31,67	0,13
		000065	gr Ácidos Húmicos 100gr	0,010	38,22	0,38
		000066	gr Ácido cítrico 1kg	0,001	35,85	0,04
		000067	gr Glucosamina 1kg	0,001	282,27	0,28
		000068	gr Alginato 250gr	0,004	35,39	0,14
		000069	gr Potasio Bromuro 500gr	0,002	38,04	0,08
		000070	gr 3,5-Dihidroxibencilalcohol 5gr	0,200	80,40	16,08
		000071	gr 3,5-Dihidroxibencilalcohol 5gr1			
			Clase: Material			21,68
			Coste Total			21,68
8		004	Cloración			
		000047	ml Hipoclorito sódico	1,000	0,74	0,74
			Clase: Material			0,74
			Coste Total			0,74

Menfis 8.1.12 - Versión evaluación

						Pág.: 3
						Ref.: procdp2a
						Fec.:
Nº Orden	Nº Actividad	Código	Descripción de las unidades de obra	Rendimiento	Precio	Importe
9		005	Extracción y análisis de trihalometanos			
		000081	u Puntas para pipeta de volumen variable entre 0,5-5mL1	20,000	2,39	47,80
		000082	gr Tiosulfato de sodio 5-hidrato 500g	0,006	19,64	0,12
		000083	gr Cloruro de sodio 1kg	0,003	0,18	
		000084	u Cromatografía de gases	10,000	15,00	150,00
			Clase: Maquinaria			150,00
			Clase: Material			47,92
		Coste Total			197,92	
10		006	Extracción y análisis de ácidos haloacéticos			
		000055	ml Botella de ácido sulfúrico 98% volumen 1L	0,002	6,55	0,01
		000056	gr Sulfato de sodio 1kg	0,018	38,20	0,69
		000085	ml MTBE volumen 1L	0,004	159,50	0,64
		000086	ml Metanol volumen 1L	0,003	27,15	0,08
		000081	u Puntas para pipeta de volumen variable entre 0,5-5mL1	45,000	2,39	107,55
		000088	hr Baño termoestático	2,000	0,16	0,32
		000089	ml Disolución sulfato sodio 150g/L volumen 1L	0,007	7,50	0,05
		000090	hr Vortex	20,000	0,01	0,20
		000084	u Cromatografía de gases	10,000	15,00	150,00
			Clase: Maquinaria			150,52
	Clase: Material			109,02		
		Coste Total			259,54	
11		008	Sergio Navalón Oltra			
			Coste Total			50,00
12		009	Mercedes Alvaro			
			Coste Total			50,00

Menfis 8.1.12 - Versión evaluación

		Pág.: 3
CUADRO DE PRECIOS Nº 2		Ref.: procdp2a
		Fec.:

Nº Orden	Nº Actividad	Código	Descripción de las unidades de obra	Rendimiento	Precio	Importe
9		005	Extracción y análisis de trihalometanos			
		000081	u Puntas para pipeta de volumen variable entre 0,5-5mL1	20,000	2,39	47,80
		000082	gr Tiosulfato de sodio 5-hidrato 500g	0,006	19,64	0,12
		000083	gr Cloruro de sodio 1kg	0,003	0,18	
		000084	u Cromatografía de gases	10,000	15,00	150,00
			Clase: Maquinaria			150,00
			Clase: Material			47,92
		Coste Total			197,92	
10		006	Extracción y análisis de ácidos haloacéticos			
		000055	ml Botella de ácido sulfúrico 98% volumen 1L	0,002	6,55	0,01
		000056	gr Sulfato de sodio 1kg	0,018	38,20	0,69
		000085	ml MTBE volumen 1L	0,004	159,50	0,64
		000086	ml Metanol volumen 1L	0,003	27,15	0,08
		000081	u Puntas para pipeta de volumen variable entre 0,5-5mL1	45,000	2,39	107,55
		000088	hr Baño termoestático	2,000	0,16	0,32
		000089	ml Disolución sulfato sodio 150g/L volumen 1L	0,007	7,50	0,05
		000090	hr Vortex	20,000	0,01	0,20
		000084	u Cromatografía de gases	10,000	15,00	150,00
			Clase: Maquinaria			150,52
			Clase: Material			109,02
		Coste Total			259,54	
11		008	Sergio Navalón Oltra			
			Coste Total			50,00
12		009	Mercedes Alvaro			
			Coste Total			50,00

								Pág.: 1	
MEDICIONES Y PRESUPUESTO								Ref.: promyp2	
Ensayos de laboratorio								Fec.:	

Nº Orden	Descripción de las unidades de obra	Uds.	Longitud	Latitud	Altura	Subtotal	Medición	Precio	Importe
01	Ensayos de laboratorio								
01.01	Calibrado de ozonizador								
001	00005 u Ozonizador						3,00	1,50	4,50
	000051 u Reactor cerrado						1,00	150,00	150,00
	000052 u Lecho de partículas de sílica gel						1,00	20,62	20,62
	000053 u Bomba impulsión de aire						1,00	70,00	70,00
	000054 m Tubo de silicona						3,00	0,50	1,50
	000055 ml Botella de ácido sulfúrico 98% volumen 1L						0,01	6,55	0,07
	000056 gr Sulfato de sodio 1kg						0,02	38,20	0,76
	000057 ml Tiosulfato de Sodio 0,1N volumen 1L						0,02	6,32	0,09
	000019 u Pinza sujeción						1,00	5,30	5,30
	000020 u Soporte						1,00	11,63	11,63
	Clase: Maquinaria								74,50
	Clase: Material								189,97
	Total partida 01.01						1,00	264,47	264,47
01.02	Preparación disoluciones								
002	000060 gr Ácido aspártico puro 250 gr						0,00	29,92	0,12
	000061 gr Triptófano puro 25g						0,04	29,09	1,16
	000062 gr Tirosina pura 100gr						0,01	42,97	0,43
	000063 gr Albúmina pura 50gr						0,02	142,15	2,84
	000064 gr Fenol cristalizado 250gr						0,00	31,67	0,13
	000065 gr Ácidos Húmicos 100gr						0,01	38,22	0,38
	000066 gr Ácido cítrico 1kg						0,00	35,85	0,04
	000067 gr Glucosamina 1kg						0,00	282,27	0,28
	000068 gr Alginato 250gr						0,00	35,39	0,14
	000069 gr Potasio Bromuro 500gr						0,00	38,04	0,08
	000070 gr 3,5-Dihidroxibencilalcohol 5gr						0,20	80,40	16,08
	000071 gr 3,5-Dihidroxibencilalcohol 5gr1								
	Clase: Material								21,68
	Total partida 01.02						1,00	21,68	21,68
01.03	Cloración								
004	000047 ml Hipoclorito sódico						12,00	0,74	8,88
	Clase: Material								8,88
	Total partida 01.03						12,00	0,74	8,88
01.04	Extracción y análisis de trihalometanos								
005	000081 u Puntas para pipeta de volumen variable entre 0,5-5mL1						240,00	2,39	573,60
	000082 gr Tiosulfato de sodio 5-hidrato 500g						0,07	19,64	1,44
	000083 gr Cloruro de sodio 1kg						0,04	0,18	
	000084 u Cromatografía de gases						120,00	15,00	1.800,00

		Pág.: 2
MEDICIONES Y PRESUPUESTO		Ref.: promyp2
Ensayos de laboratorio		Fec.:

Nº Orden	Descripción de las unidades de obra	Uds.	Longitud	Latitud	Altura	Subtotal	Medición	Precio	Importe
	Clase: Maquinaria								1.800,00
	Clase: Material								575,04
	Total partida 01.04						12,00	197,92	2.375,04
01.05	Extracción y análisis de ácidos haloacéticos								
006	000055 ml Botella de ácido sulfúrico 98% volumen 1L						0,02	6,55	0,12
	000056 gr Sulfato de sodio 1kg						0,22	38,20	8,28
	000085 ml MTBE volumen 1L						0,05	159,50	7,68
	000086 ml Metanol volumen 1L						0,04	27,15	0,96
	000081 u Puntas para pipeta de volumen variable entre 0,5-5mL1						540,00	2,39	1.290,60
	000088 hr Baño termoestático						24,00	0,16	3,84
	000089 ml Disolución sulfato sodio 150g/L volumen 1L						0,08	7,50	0,60
	000090 hr Vortex						240,00	0,01	2,40
	000084 u Cromatografía de gases						120,00	15,00	1.800,00
	Clase: Maquinaria								1.806,24
	Clase: Material								1.308,24
	Total partida 01.05						12,00	259,54	3.114,48
	Total capítulo 01								5.784,55

		Pág.: 3
	MEDICIONES Y PRESUPUESTO	Ref.: promyp2
	Materiales auxiliares	Fec.:

Nº Orden	Descripción de las unidades de obra	Uds.	Longitud	Latitud	Altura	Subtotal	Medición	Precio	Importe
02	Materiales auxiliares								
02.01	Vidrio de laboratorio								
0001									
	000029 u Tapón rosca PP28 polietileno caja 25 uds						2,00	3,15	6,30
	000011 u Matraz aforado 50 mL						4,00	2,29	9,16
	000012 u Matraz aforado 1L						2,00	12,92	25,84
	000013 u Matraz aforado 250mL						2,00	10,50	21,00
	000014 u Pipeta de precisión de volumen variable entre 0,5-5 ml2						1,00	66,50	66,50
	000015 u Espátula de metal						1,00	2,97	2,97
	000016 u Imán agitador						1,00	3,62	3,62
	000017 u Tubos de ensayo grandes de vidrio						10,00	0,29	2,90
	000018 u Gradilla para tubos de ensayo						1,00	14,04	14,04
	000021 u Viales de vidrio de cristal de 20ml						20,00	0,37	7,40
	000022 u Bureta de vidrio de 50mL						1,00	28,65	28,65
	000024 u Frascos PET ámbar 120mL caja 200 uds						0,25	74,25	18,56
	Clase: Material								206,94
	Total partida 02.01						1,00	206,94	206,94
02.02	Equipo auxiliar								
0002									
	000025 hr pHmetro						5,00	0,15	0,75
	000026 hr Agitador magnético						30,00	0,10	3,00
	000027 hr Balanza analítica de lectura hasta 0,1 mg						100,00	0,02	2,00
	Clase: Maquinaria								5,75
	Total partida 02.02						1,00	5,75	5,75
02.03	Software								
0003									
	000028 u Paquete Office						1,00	62,42	62,42
	Clase: Material								62,42
	Total partida 02.03						1,00	62,42	62,42
	Total capítulo 02								275,11

		Pág.: 4
	MEDICIONES Y PRESUPUESTO	Ref.: promyp2
	Mano de obra	Fec.:

Nº Orden	Descripción de las unidades de obra	Uds.	Longitud	Latitud	Altura	Subtotal	Medición	Precio	Importe
03	Mano de obra								
03.01 008	Sergio Navalón Oltra								
	Total partida 03.01						20,00	.. 50,00	. 1.000,00
03.02 009	Mercedes Alvaro								
	Total partida 03.02						5,00	.. 50,00 250,00
03.03 0011	Álvaro Morales López								
	Total partida 03.03						300,00	.. 30,00	. 9.000,00
	Total capítulo 03								10.250,00
	Total presupuesto								16.309,66

3. CUADRO COSTES TOTALES

Menfis 8.1.12 - Versión evaluación			
RESUMEN DE CAPÍTULOS			Pág.: 1
			Ref.: prores1
			Fec.:
Nº Orden	Descripción de los capítulos	Importe	%
01	Ensayos de laboratorio	5.784,55	35,47 %
02	Materiales auxiliares	275,11	1,69 %
03	Mano de obra	10.250,00	62,85 %
TOTAL EJECUCIÓN MATERIAL		16.309,66 €	
5 % Gastos Generales		815,48 €	
TOTAL EJECUCIÓN POR CONTRATA		17.125,14 €	
21 % I.V.A.		3.596,28 €	
TOTAL PRESUPUESTO C/IVA		20.721,42 €	
<p>Asciende el presupuesto proyectado, a la expresada cantidad de: VEINTE MIL SETECIENTOS VEINTIUN EUROS CON CUARENTA Y DOS CÉNTIMOS</p>			
5 de Junio de 2016			
LA PROPIEDAD	LA DIRECCIÓN TÉCNICA	LA CONSTRUCTORA	
Fdo.:	Fdo.:	Fdo.:	