

DETERMINACIÓN DE PRECURSORES ORGÁNICOS Y TRIHALOMETANOS EN
AGUA PARA CONSUMO HUMANO DE LA PLANTA CENTENARIO DE LA
CIUDAD DE PASTO

XIMENA ALEXANDRA CHAMORRO BOLAÑOS

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUIMICA
PROGRAMA DE QUIMICA
SAN JUAN DE PASTO
2009

DETERMINACIÓN DE PRECURSORES ORGÁNICOS Y TRIHALOMETANOS EN
AGUA PARA CONSUMO HUMANO DE LA PLANTA CENTENARIO DE LA
CIUDAD DE PASTO

XIMENA ALEXANDRA CHAMORRO BOLAÑOS

Trabajo de Grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Química

Directores:

M.Sc. MILTON ROSERO MOREANO
Lic. ALBA LUCY ENRÍQUEZ BRAND

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUIMICA
PROGRAMA DE QUIMICA
SAN JUAN DE PASTO
2009

Nota de Aceptación

Director

Director

Jurado

Jurado

San Juan de Pasto, Diciembre de 2009

“Las ideas y conclusiones aportados en la tesis de grado, son responsabilidad exclusiva de los autores”

Artículo 1 del Acuerdo No. 324 de Octubre 11 de 1966, emanado por el Honorable Consejo directivo de la Universidad de Nariño.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, porque solo con su consentimiento es posible la realización de toda obra.

Al profesor Juan José Lozada, por permitirme trabajar en el Grupo de investigación "Estudio de Sistemas Contaminantes" y por realizar las primeras gestiones del proyecto.

Al profesor Milton Rosero Moreano, por aportar la idea y a la vez dirigir ésta investigación, por darme la oportunidad de trabajar con él, por todas sus enseñanzas, por brindarme su amistad, su apoyo y consejo durante éstos 3 años.

A la empresa EMPOPASTO S.A. E.S.P. por la cofinanciación y apoyo logístico de la investigación en pro de la vigilancia y mejoramiento de la calidad de agua para consumo humano.

A la Universidad de Nariño por el aporte en equipos y personal requeridos para el desarrollo de la investigación.

A la Ingeniera Gloria Rodríguez Martínez, subgerente de producción de EMPOPASTO S.A. E.S.P. por su supervisión, interés y gestión continua dentro de la investigación.

Al Químico David Arturo Perdomo, por la orientación, el trabajo y aporte de sus conocimientos y gran parte de su tiempo al desarrollo de la investigación en el área de Cromatografía.

A los profesores Alba Lucy Enríquez y Freddy Pantoja, por su gestión y manejo administrativo del Convenio entre la Universidad de Nariño y EMPOPASTO S.A. E.S.P.

A la Universidad de Caldas por la capacitación en la técnica de Cromatografía a través del Grupo de Investigación en Cromatografía y Técnicas Afines.

A la Universidad del Quindío y su departamento de Química, por permitirnos trabajar en el Laboratorio de Análisis Instrumental la técnica para análisis de COT.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo de grado,

A Dios, quien es mi padre y mi guía en todo lo que hago.

A mi mamá, Esperanza, porque ha sido mi apoyo incondicional siempre y en todo momento.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	18
1 OBJETIVOS	19
1.1 OBJETIVO GENERAL	19
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
2 ANTECEDENTES	20
2.1 DESINFECCIÓN CON CLORO	20
2.1.1 Demanda de cloro	22
2.2 SUBPRODUCTOS DE LA DESINFECCIÓN CON CLORO	23
2.2.1 Trihalometanos	23
2.3 MATERIA ORGÁNICA EN EL AGUA Y PRECURSORES DE THMs	25
2.4 MECANISMOS DE FORMACIÓN DE THMs	26
2.5 EFECTOS DE LOS THMs SOBRE LA SALUD	29
2.6 REGULACIÓN PARA NIVELES DE THMs Y COT	30
2.7 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA ANÁLISIS DE THMs Y PRECURSORES ORGÁNICOS	31
2.7.1 Cromatografía de gases acoplada a detector de captura de electrones CG-DCE	31
2.7.2 Análisis de Carbono Orgánico Total	32
2.8 VALIDACIÓN DE TÉCNICAS INSTRUMENTALES DE ANÁLISIS	33
2.9 MARCO CONTEXTUAL	34
3 PARTE EXPERIMENTAL	36
3.1 MONTAJE Y VALIDACIÓN DE LA TÉCNICA ELL-CG-DCE PARA ANÁLISIS DE THMs	36
3.1.1 Descripción de reactivos	36
3.1.2 Descripción del método	36
3.1.3 Montaje de la técnica ELL-CG-DCE	37
3.1.4 Etapa de validación	37
3.1.5 Verificación de efectos de la matriz	38

3.2	MONTAJE Y VALIDACIÓN DE LA TÉCNICA DE COMBUSTIÓN Y DETECCIÓN POR IRND PARA ANÁLISIS DE COT	38
3.2.1	Preparación de estándares	38
3.2.2	Descripción del método	39
3.2.3	Etapas de prevalidación	39
3.2.4	Etapas de validación	40
3.3	DISEÑO DE MUESTREOS PARA SEGUIMIENTO A THMS Y PRECURSORES ORGÁNICOS EN LA PLANTA CENTENARIO Y SU RED DE SERVICIO	41
3.3.1	Sitios y programación de muestreos	41
3.3.2	Procedimiento de muestreo	44
3.3.3	Procesamiento de las muestras	44
4	MONTAJE Y VALIDACIÓN DE LA TÉCNICA CG-DCE PARA ANÁLISIS DE THMs	45
4.1	CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS DE TRABAJO	45
4.2	ETAPA DE VALIDACIÓN	48
4.2.1	Linealidad	48
4.2.2	Rango dinámico lineal	49
4.2.3	Sensibilidad	51
4.2.4	Precisión y exactitud	52
4.2.5	Límites de detección y cuantificación	53
4.3	VERIFICACIÓN DE EFECTOS DE LA MATRÍZ	54
5	MONTAJE Y VALIDACIÓN DE LA TÉCNICA DE COMBUSTIÓN Y DETECCIÓN POR IRND PARA ANÁLISIS DE COT	56
5.1	ETAPA DE PREVALIDACIÓN	56
5.1.1	Linealidad	56
5.1.2	Optimización del proceso de eliminación de Cl para cuantificación de COT en el modo CONP	57
5.1.3	Rango dinámico lineal	59
5.1.4	Sensibilidad	60
5.1.5	Límites de detección y cuantificación	61
5.2	ETAPA DE VALIDACIÓN	61
5.2.1	Precisión	61

5.2.2	Recuperación y exactitud	62
6	DETERMINACIÓN DE COT PLANTA Y RED	64
6.1	MUESTREO No. 2	64
6.2	MUESTREOS No. 3, 4 Y 5	67
6.2.1	Presencia de precursores orgánicos en planta	67
6.2.2	Presencia de precursores orgánicos en la red de distribución	70
7	DETERMINACIÓN DE THMs EN PLANTA Y RED	72
7.1	MUESTREO No. 1	72
7.2	MUESTREOS No. 3, 4 Y 5	74
7.2.1	Muestreo No. 3	74
7.2.2	Muestreo No. 4	77
7.2.3	Muestreo No. 5	79
8	CORRELACIONES ENTRE CONCENTRACIONES DE THMs Y SUS FACTORES DE FORMACIÓN	81
8.1	PRECURSORES ORGÁNICOS	81
8.1.1	Concentración de COT	81
8.1.2	Color aparente	82
8.2	COLORO RESIDUAL Y DEMANDA DE CLORO	83
8.3	pH	84
8.4	TEMPERATURA	85
9	CONCLUSIONES	86
10	RECOMENDACIONES	90
12	BIBLIOGRAFÍA	92
12	ANEXOS	97

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1 Lista de los subproductos de desinfección	24
Tabla 2 Valores guía para THMs según distintos entes regulatorios	31
Tabla 3 Composición de la mezcla estándar de THMs	36
Tabla 4 Especificaciones de la técnica cromatográfica para análisis de THMs. Laboratorio de Cromatografía - Universidad de Nariño	37
Tabla 5 Condiciones de medida elaboración de la curva de calibración de COT	39
Tabla 6 Factores y niveles para optimizar la eliminación de Cl en el análisis de COT con el modo CONP	39
Tabla 7 Muestras para validación de la técnica de combustión y detección por IRND para análisis de COT	40
Tabla 8 Sitios de muestreo en las zonas de servicio de la planta Centenario	43
Tabla 9 Programación de muestreos para seguimiento a THMs y precursores orgánicos de la Planta Centenario	43
Tabla 10 Condiciones de CG-DCE para análisis de THMs	45
Tabla 11 Tiempos de retención de los THMs	47
Tabla 12 Parámetros de caracterización de los picos cromatográficos de THMs	47
Tabla 13 Precisión de áreas a diferentes concentraciones para análisis de THMs con la técnica CG-DCE	48
Tabla 14 Prueba de hipótesis de linealidad para las curvas de calibración de THMs	50
Tabla 15 Errores asociados a las rectas de regresión para cuantificación de THMs	51
Tabla 16 Precisión y exactitud de la técnica CG-DCE para análisis de THMs	52
Tabla 17 Límites de detección y cuantificación de THMs con la técnica ELL-CG-DCE	53
Tabla 18 Resumen de los niveles de THMs en dos puntos de muestreo del Sistema y red de distribución de la Planta Centenario. Periodo Abril - Mayo de 2008	54
Tabla 19 Niveles de COT en muestras compuestas de agua cruda y tratada de la planta EPA de la ciudad de Armenia	56
Tabla 20 Curva de calibración preliminar para cuantificación de COT en el modo CONP	57
Tabla 21 Resultados de optimización de la eliminación de Cl para medición de COT en el modo CONP	57
Tabla 22 Análisis de varianza multifactorial en la eliminación de Cl	58

Tabla 23	Valores de área para diferentes concentraciones de COT y sus correspondientes parámetros de precisión para 5 mediciones	59
Tabla 24	Límites de detección y de cuantificación para la determinación de COT	61
Tabla 25	Requerimientos de la US EPA respecto a la remoción de COT	65
Tabla 26	Niveles de COT en el sistema de tratamiento y red de distribución de la Planta Centenario	67
Tabla 27	Eficiencia del proceso de coagulación-floculación en la remoción de carga orgánica	68
Tabla 28	Niveles de COT en el efluente y red de distribución de la Planta Centenario	70
Tabla 29	Niveles de THMs en el sistema de tratamiento y red de distribución de la planta Centenario – Muestreo No. 1	73
Tabla 30	Niveles de THMs en el sistema de tratamiento y red de distribución de la planta centenario – Muestreo No. 3	75
Tabla 31	Niveles de THMs en el sistema de tratamiento y red de distribución de la Planta Centenario – Muestreo No. 4	77
Tabla 32	Niveles de THMs en el sistema de tratamiento y red de distribución de la Planta Centenario – Muestreo No. 5	79

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 Distribución de las especies del cloro según el pH	21
Figura 2 Curva ideal de demanda de cloro	22
Figura 3 Modelo estructural de los ácidos húmicos y fúlvicos	26
Figura 4 Diagrama de flujo del sistema de potabilización de la Planta Centenario y puntos de muestreo para seguimiento a THMs y sus precursores orgánicos	42
Figura 5 Curva de Van Deemter para optimización del flujo del gas de transportador para análisis de THMs con la técnica CG-DCE	46
Figura 6 Cromatograma de la mezcla estándar de THMs	46
Figura 7 Gráfica de tendencias de las curvas de calibración para THMs	49
Figura 8 Rectas de regresión normalizadas para cuantificación de THMs	50
Figura 9 Gráfico de residuos respecto a las concentraciones teóricas de THMs	51
Figura 10 Cromatograma de muestra tomada en el Tanque de almacenamiento de la Planta Centenario - Mayo de 2008	55
Figura 11 Promedios e intervalos de la mínima diferencia estadística al 95% para diferentes niveles del factor Tiempo de burbujeo	58
Figura 12 Promedios e intervalos de la mínima diferencia estadística al 95% para diferentes niveles del factor Relación de ácido	59
Figura 13 Curva de calibración COT vs. Perfiles de combustión	60
Figura 14 Gráfica de residuos frente a concentración de COT	60
Figura 15 Niveles de materia orgánica en el sistema de tratamiento de la Planta Centenario – Muestreo No. 2	64
Figura 16 Niveles de THMs en el sistema de tratamiento y red de distribución de la planta Centenario - Muestreo No. 3	76
Figura 17 Niveles de THMs en el sistema de tratamiento y red de distribución de la planta Centenario - Muestreo No. 4	78
Figura 18 Niveles de THMs en el sistema de tratamiento y red de distribución de la planta Centenario - Muestreo No. 5	80
Figura 19 Efecto de los precursores orgánicos (COT) en la formación de THMs	81
Figura 20 Efecto del color aparente en la formación de THMs	82
Figura 21 Efecto del cloro residual en la formación de THMs	83
Figura 22 Efecto del pH en la formación de THMs	84
Figura 23 Efecto de la temperatura en la formación de THMs	85

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A Zonas de servicio de la Planta Centenario en la Ciudad de Pasto y ubicación de los sitios de muestreo para seguimiento a trihalometanos y precursores orgánicos	97
Anexo B Ajuste por el método de los mínimos cuadrados de curvas de calibración para cuantificación de THMs	98
Anexo C Ajuste por el método de los mínimos cuadrados de la curva de calibración para cuantificación de COT	100
Anexo D Procesamiento de datos con el aplicativo del Water Research Center para validación de la técnica de combustión y detección por IRND para análisis de COT	101
Anexo E Ajuste por el método de los mínimos cuadrados de las curvas de calibración de THMs para cuantificación de muestras del período Abril-Mayo de 2009	106

ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

% E	Error Relativo
AMS	Sociedad Americana para la Microbiología
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
CE	Comunidad Europea
CG	Cromatografía de gases
CI	Carbono inorgánico
COD	Carbono orgánico disuelto
CONP	Carbón orgánico no purgable
COP	Carbono orgánico purgable
COT	Carbón orgánico total
CT	Carbono total
CV	Coefficiente de variación
DCE	Detector de captura de electrones
DESV EST	Desviación Estándar
EA	Error Absoluto
ELL	Extracción Líquido - Líquido
EPA	Empresas Públicas de Armenia
IARC	Internacional para Investigación sobre el Cáncer
IC	Intervalo de confianza
IRND	Detector infrarrojo no dispersivo
LC	Límite de confianza
LD	Límite de detección
LQ	Límite de cuantificación
mL	mililitros
MMC	Método de los mínimos cuadrados
MON	Materia orgánica natural del agua
OMS	Organización Mundial de la Salud
PAC	Policloruro de aluminio
RDL	Rango Dinámico Lineal
SPDs	Subproductos de desinfección
THMs	Trihalometanos
UPC	Unidades Platino Cobalto
US EPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos

RESUMEN

El propósito principal de ésta investigación fue la identificación y cuantificación de los subproductos de desinfección (SPDs) llamados trihalometanos (THMs) y de la materia orgánica precursora de éstos compuestos caracterizada como carbono orgánico total (COT) en el agua del sistema de tratamiento y red de distribución de la Planta de potabilización Centenario de la ciudad de Pasto. Se utilizó la técnica Cromatografía de gases con detector de captura de electrones (CG-DCE) para el análisis de THMs, mientras que para el análisis de COT se empleó la técnica de Combustión y detección por infrarrojo no dispersivo (IRND).

Los THMs identificados en el agua para consumo humano fueron cloroformo (CHCl_3), bromodiclorometano (CHCl_2Br), dibromoclorometano (CHClBr_2) y bromoformo (CHBr_3), siendo el cloroformo y el dibromoclorometano los compuestos que se presentaron en mayores cantidades.

Se encontró que en el agua potable, el aumento de COT, cloro residual, demanda de cloro, pH y temperatura, originan mayor cantidad de THMs, por lo cual se determinó que éstas son las variables a controlar en el proceso de potabilización de agua proveniente del río Pasto para reducir la producción de SPDs.

ABSTRACT

The main purpose of this investigation was the identification and quantification of the disinfection by-products (DBPs) called trihalometanes (THMs) and of the matter organic precursor of these compounds characterized as total organic carbon (TOC) in the water of the treatment system and net of distribution of the Plant Centenario of the Pasto city. The technique Chromatography of gases with detecting of capture of electrons (GC-ECD) was used for the analysis of THMs, while for the analysis of COT it was used the technique of Combustion and detection by infrared non dispersive (NDIR).

The THMs identified in the water for human consumption were chloroform (CHCl_3), bromodichlorometane (CHCl_2Br), dibromochlorometane (CHClBr_2) and bromoform (CHBr_3), being the chloroform and the dibromochlorometane the compounds that were presented in more quantity in the drinking water.

It was found that in the drinking water, the increase of COT, residual chlorine, demand of chlorine, pH and temperature, they originates bigger quantity of THMs, reason why it was determined that these are the variable to control in the treatment of water coming from the river Pasto in order to reduces the production of SPDs.

INTRODUCCIÓN

Los THMs son un grupo de 4 compuestos, a saber: cloroformo (CHCl_3), bromodiclorometano (CHCl_2Br), dibromoclorometano (CHClBr_2) y bromoformo (CHBr_3), los cuales se forman en las plantas de potabilización durante la cloración de aguas que contienen precursores orgánicos, que generalmente son sustancias húmicas.

En Colombia, la resolución 2115 de 2007 del Ministerio de Medio Ambiente, en donde se encuentran consignadas las normas de calidad de agua para consumo humano, se refiere a los THMs como “sustancias que al sobrepasar los valores máximos aceptables tienen reconocido efecto adverso sobre la salud humana”¹, lo cual conlleva a que haya un interés permanente en el seguimiento a la formación de estos compuestos durante la producción de agua potable.

Anteriormente no se contaba con investigaciones sobre la presencia de SPDs en el agua potable de la ciudad de Pasto y dado que la responsabilidad de controlar la formación de éstos subproductos recae sobre la empresa prestadora del servicio de agua, EMPOPASTO S.A. E.S.P. se interesó por el estudio de los SPDs que pudieran estarse produciendo en el sistema de tratamiento de la Planta Centenario; ésto obedeciendo a los indicios de altos niveles de materia orgánica en la fuente (río Pasto), materia que se constituye como precursora para la formación de SPDs. EMPOPASTO S.A. E.S.P. ha sido consciente de la importancia y necesidad de realizar ésta investigación ya que sus resultados promueven estrategias tanto preventivas como correctivas en pro de la optimización del proceso de potabilización del agua.

Por ello, fue indispensable la cooperación interinstitucional entre EMPOPASTO S.A. E.S.P. y la Universidad de Nariño para desarrollar ésta investigación que involucró el montaje de técnicas analíticas para análisis de THMs y precursores orgánicos en agua, con las cuales se pudo estimar los niveles de estos compuestos químicos y evaluar los factores que influyen su formación.

¹ MINISTERIO DE LA PROTECCIÓN SOCIAL, MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL: Resolución 2115 de 2007. Características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano. p. 3

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar y evaluar las concentraciones de precursores orgánicos y THMs en agua para consumo humano del sistema de tratamiento de la Planta Centenario de la ciudad de San Juan de Pasto.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar los contenidos de precursores orgánicos a través de análisis de combustión en el sistema de potabilización y red de servicio de la planta Centenario.
- Evaluar los contenidos de THMs a través de análisis por Cromatografía de gases en la red de servicio de la planta Centenario.
- Establecer posibles relaciones entre niveles de formación de THMs y factores como presencia de precursores orgánicos y otros parámetros fisicoquímicos del agua durante el proceso de potabilización.

2. ANTECEDENTES

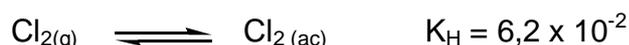
Este capítulo contiene la revisión bibliográfica acerca de lo que son los THMs, cómo se forman, la importancia que representa su estudio y los métodos adoptados para su análisis, lo mismo que para sus precursores orgánicos.

2.1 DESINFECCIÓN CON CLORO

El cloro se utiliza ampliamente en aguas y drenajes, como agente oxidante y como desinfectante. Como agente oxidante se emplea para el control de sabor, olor y color en el tratamiento de aguas para consumo (oxidación de compuestos orgánicos) y como desinfectante se utiliza para la desinfección de aguas potables y de aguas residuales (AWWA, 2002).

El término cloro acuoso tal como se emplea en el tratamiento de aguas se refiere no solo a la especie elemental cloro Cl_2 , sino también a otras formas que incluyen el ácido hipocloroso (HOCl), el ión hipoclorito (OCl^-), y varias especies de cloraminas como la monocloramina (NH_2Cl) y la dicloramina (NHCl_2) (Esquedo, R., Snoeyink, V., 1994). En la actualidad el uso más frecuente del cloro como desinfectante, es el gas Cl_2 generado por vaporización de cloro líquido almacenado bajo presión. El mecanismo de reacción del cloro en el agua, es como se explica a continuación (Snoeyink, V., 1994).

El cloro gaseoso se disuelve en agua, de manera que se presente el siguiente equilibrio:

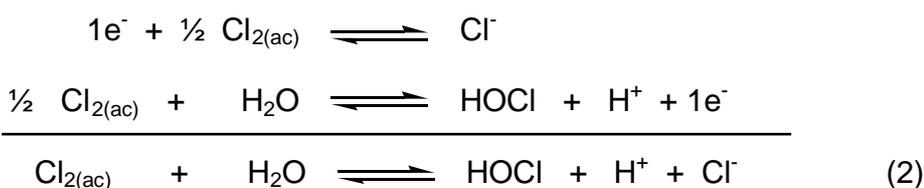


El $\text{Cl}_{2(\text{ac})}$ reacciona con el agua y un átomo se oxida a Cl^{+1} , reduciéndose el otro a Cl^{-1} . Con frecuencia, esto se conoce como desproporción o dismutación.



La magnitud de la constante de hidrólisis de equilibrio es tal, que la hidrólisis a ácido hipocloroso (HOCl) prácticamente se completa en el agua dulce a pH mayor a 4 y con dosis de cloro de hasta 100 mg/L.

La anterior ecuación es una combinación de las dos hemirreacciones.



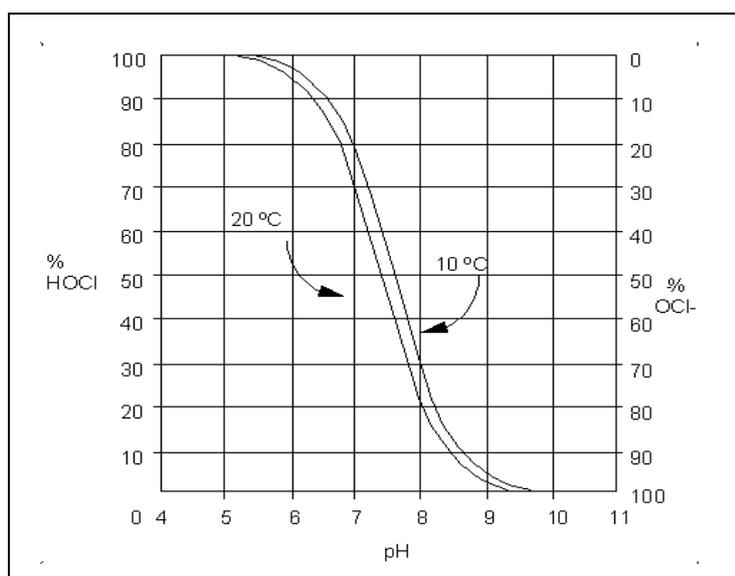
El HCl formado se disocia por completo en las condiciones comunes de las soluciones acuosas diluidas. El ácido hipocloroso, por el contrario, es un ácido relativamente débil y su disociación obedece al siguiente equilibrio:



El valor de pK_a a 25°C indica que a $\text{pH } 7,5$, las actividades de HOCl y OCl^- son iguales. A valores de pH menores de $7,5$ el HOCl predomina, mientras que a más de $7,5$ la especie predominante es el OCl^- . Esto tiene gran interés en la desinfección de agua, puesto que la capacidad desinfectante del HOCl en general se considera muy superior a la de OCl^- . Según Snoeyink, el HOCl es alrededor de 80 a 100 veces más efectivo en la destrucción de *E. Coli* que el OCl^- ².

De las ecuaciones 2 y 3 se deduce que la cantidad relativa de las diversas especies cloradas oxidadas es función del pH , lo cual puede ilustrarse mediante un diagrama donde se representa la fracción del cloro acuoso total que corresponde a una determinada especie en relación al pH para una concentración fija de Cl^- (Snoeyink, V., 1994). La figura 1 es un diagrama de éste tipo para un valor fijo de $[\text{Cl}^-]$ de 10^{-3} M ($35,5 \text{ mg Cl}^-/\text{L}$). Se muestra que el $\text{Cl}_{2(\text{ac})}$ no tiene importancia a un pH superior a 2, además, en el intervalo de pH de las aguas naturales ($\text{pH } 6$ a 9), las cantidades relativas de HOCl y OCl^- son muy sensibles al pH ; éstas especies, como se dijo anteriormente, difieren ampliamente en su capacidad desinfectante, de manera que el control del pH es un factor crítico al determinar el grado de desinfección que se alcanza con un cierto nivel de cloro.

Figura 1. Distribución de las especies del cloro según el pH .

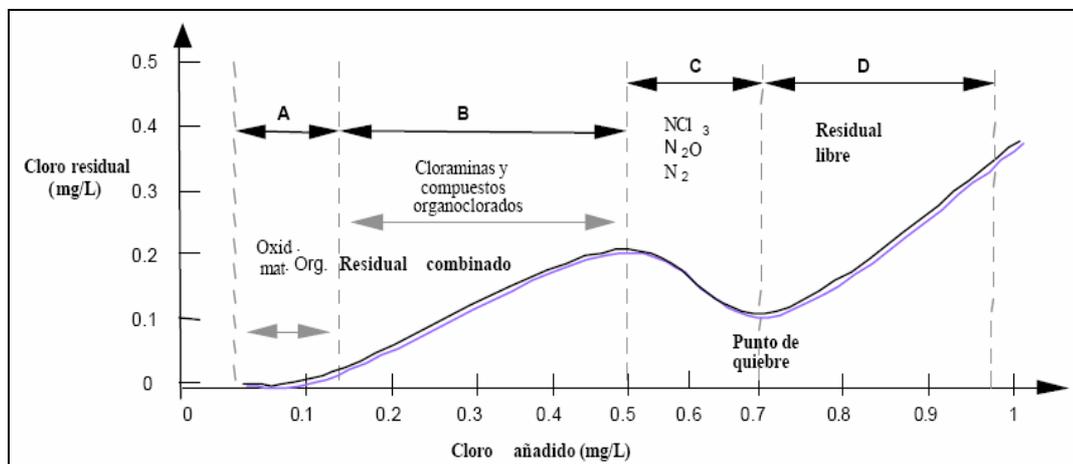


² SNOEYINK, V.; ILLINOIS, U.; JENKINS, D. Química del agua. Berkeley: LIMUSA, 1994. p.439

2.1.1 Demanda de cloro. Si se adiciona al agua una cantidad conocida de cualquiera de las formas de cloro y después de cierto intervalo de tiempo (tiempo de contacto) se analiza al agua para determinar la cantidad de cloro (cloro residual), se encontrará menos cloro presente que el que se adicionó. Se dice, entonces, que el agua tiene una “demanda de cloro”, la cual se define, según Snoeyink³ como: “el resultado de diversas reacciones en que el cloro se consume por acción de diferentes constituyentes del agua y por descomposición”. Así, después de cierto tiempo de contacto se tiene que la demanda de cloro es igual a la diferencia entre la cantidad de cloro dosificado y el cloro residual.

Si se representa la cantidad de cloro dosificado contra la cantidad de cloro residual en un agua natural, se obtiene una gráfica como la que se presenta en la Figura 2. El cloro reacciona fácilmente con varias sustancias dando lugar a un consumo del cloro residual libre (A), correspondiente a la demanda de cloro. La mayoría de las aguas naturales contienen materia orgánica, amoníaco u otras que ejercen esta demanda. Algunos productos de estas reacciones, como el cloruro férrico, no tienen propiedades desinfectantes, mientras que otros como las cloraminas sí las tienen, por lo tanto se dice que se tiene cloro residual combinado (B). Cuando se añade cloro más allá del punto donde sólo están presentes los residuos combinados, el cloro residual se encontrará presente tanto en su forma libre, como en la forma combinada (Snoeyink, V., 1994).

Figura 2. Curva ideal de demanda de cloro



Cuando el cloro residual reacciona con amoníaco o material orgánico u otros compuestos, se conoce como la “curva del punto de quiebre” (C). Esta curva normalmente tiene una cresta y un punto de retorno. La parte superior de la cresta indica el punto donde los residuales combinados comienzan a cambiar de las monocloraminas a las dicloroaminas, y el punto de retorno o el “punto de quiebre”

³ Ibid, p.438

indica dónde el cloro libre y posiblemente los THMs comienzan a aparecer en el residual. La adición de cloro más allá del punto de quiebre (D), producirá un aumento del cloro residual libre directamente proporcional al cloro añadido, y es ésta la condición que se busca en la desinfección del agua con cloro (Esquerdo, R., Snoeyink, V., 1994).

2.2 SUBPRODUCTOS DE DESINFECCIÓN CON CLORO

A pesar de que el cloro presenta muchos beneficios para la salud pública debido a su aplicación en el tratamiento de agua, estudios recientes indican que también puede existir una relación causal entre la desinfección del agua con cloro y la salud reproductora o fetal. Otros estudios han indicado que el consumo de agua tratada con cloro puede traer consigo efectos negativos a largo plazo, como el cáncer.

Aunque muchos de los orgánicos clorados que se forman durante la cloración de aguas naturales permanecen sin identificar, hay una amplia variedad de SPDs identificados, que, entre otros, incluye THMs, ácidos haloacéticos, haloacetoneitrilos, bromatos, cloritos. Larson,⁴ asegura que son más de 700 los SPDs identificados y que incluyen compuestos como fenoles clorados y ácidos fenólicos, quinonas cloradas, ácidos benzoicos y compuestos heterocíclicos.

La Tabla 1 muestra un listado de SPDs y puede observarse en ella que la mayoría son compuestos halogenados. De ellos, tienen mayor potencial de riesgo a la salud los ácidos haloacéticos, pero los potenciales de formación son mayores para los THMs, por lo que estos últimos han sido los más ampliamente estudiados en cuanto a su toxicología y las técnicas para su análisis.

2.2.1 Trihalometanos. Los primeros reportes sobre presencia de cloroformo y otros THMs en agua, según la Red Iberoamericana de potabilización y depuración del agua datan de inicios de los años 70's y sugerían que la presencia de éstos compuestos se debía a contaminación industrial o impurezas del cloro gaseoso. Esto conllevó a cuestionar en varios países la utilización de éste desinfectante. Posteriormente, algunos estudios, como los realizados por Krasner, S.W. demostraron que los THMs se forman por la interacción de la MON, el cloro y el bromo.

En consecuencia, los THMs constituyen un grupo de compuestos orgánicos, que como su nombre lo indica, se considera por su nomenclatura como derivados del metano (CH₄), en cuya molécula, tres átomos de hidrógeno han sido sustituidos por igual número de átomos que, en teoría, pueden ser cualquier halógeno (cloro,

⁴ Larson RA, Rockwell AL. Chloroform and chlorophenol production by decarboxylation of natural acids during aqueous chlorination. *Environ Sci Technol* 13(3) (1979) 325 - 329.

flúor, bromo o yodo). Sin embargo, en lo que respecta a la contaminación del agua potable, hasta el momento no se ha encontrado THMs que contengan flúor en su estructura y muy escasamente (y en concentraciones casi despreciables) se ha encontrado THMs que contienen yodo. Por lo tanto, el término THMs se refiere a los 4 compuestos de éste tipo más comúnmente presentes en el agua clorada: cloroformo, bromodiclorometano, dibromoclorometano y bromoformo.

Tabla 1. Lista de los subproductos de desinfección. Fuente: USEPA, 1999.

SUBPRODUCTOS INORGÁNICOS	SUBPRODUCTO ORGÁNICOS OXIGENADOS	SUBPRODUCTOS ORGÁNICOS HALOGENADOS
Ión clorato Ión clorito Ión bromato	ALDEHÍDOS: Formaldehído Acetaldehído Glioxal (etendial) Piruvaldehído (oxopropanal) Otros aldehídos alifáticos ÁCIDOS CARBOXÍLICOS: Ácido acético Otros ácidos mono carboxílicos alifáticos Ácido oxálico (etendiólico) CETOÁCIDOS: Ácido glioxílico Ácido pirúvico Ácido cetomalónico	TRIHALOMETANOS: Cloroformo Bromodiclorometano Dibromoclorometano Bromoformo ÁCIDOS HALOACÉTICOS: Ácido monocloroacético Ácido dicloroacético Ácido tricloroacético Ácido monobromoacético Ácido dibromoacético HALOACETONITRILOS: Dicloroacetónitrilo Bromocloroacetónitrilo Dibromoacetónitrilo Tricloroacetónitrilo HALOCETONAS: 1,1-dicloropropanona 1,1,1-tricloropropanona CLOROFENOLES: 2-clorofenol 2,4-diclorofenol 2,4,6-triclorofenol OTROS COMPUESTOS Cloropicrín Cloralhidrato Cloruro de cianógeno Cloraminas orgánicas Mx (3-cloro-4-(diclorometil)-5-hidroxi-2(5h)-furanona)

Investigaciones como las de Oxenford, J.L. en 1996 Y Krasner, S.W., en 1999, ambos reportados por Rodríguez, M.J., han demostrado que factores como pH, temperatura, tiempo de residencia del agua en el sistema de tratamiento, concentración de bromuro que causa la especiación de los SPDs, y la cantidad y naturaleza de la MON presente en el agua a tratar, influyen directamente en la formación de THMs. Sumado a éstos está también la concentración de cloro en el agua desinfectada (cloro residual), que depende a su vez de la dosis aplicada y la demanda de cloro.

Con éstos antecedentes, se han desarrollado varios estudios como los de Peters, C.J., Trussell, R.R., Sérodes, J.B., entre otros, cuyo objetivo común ha sido demostrar la importancia y los efectos de los factores que intervienen en la formación de SPDs. Así, la responsabilidad de controlar la formación de los SPDs recae directamente sobre la empresa prestadora del servicio de agua potable y de las autoridades encargadas del control de vertimientos a las fuentes que abastecen a las poblaciones aguas abajo. Conviene, además señalar que los THMs no se forman exclusivamente durante la fase del tratamiento del agua. Por depender de la presencia de los precursores (MON) y del cloro residual, la reacción que da origen a los THMs, puede continuar desarrollándose en el sistema de distribución del agua potable.

2.3 MATERIA ORGÁNICA EN EL AGUA Y PRECURSORES DE THMs

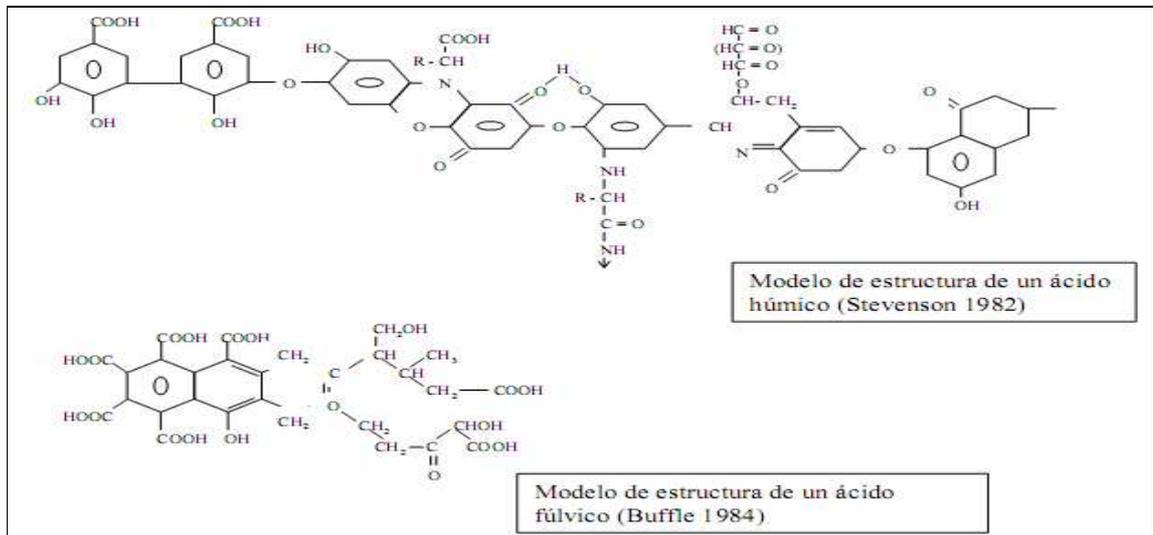
La materia orgánica natural (MON) está presente en todas las aguas superficiales y en las aguas relativamente poco profundas, se origina en el suelo donde se han acumulado materias vegetales finamente divididas y en descomposición y parte es proporcionada también por la digestión de los animales. Los fondos sumergidos o periódicamente recubiertos son lugares de una vida activa que proporciona una gran variedad de productos orgánicos complejos derivados de los productos del metabolismo de las algas y de los hongos que son los responsables de los sabores y olores en el agua (Snoeyink, V., 1994; Reves, R., 2002). Las aguas con importante concentración de materia orgánica de procedencia natural, son a menudo ácidas y están muy poco mineralizadas, ya que provienen de terrenos cuarzosos o mineralizados. Las aguas de regiones de turba están muy cargadas de materia orgánica y tienen un notable color marrón rojizo (Gomella, C., 1997).

La MON está formada generalmente, por sustancias químicas que son polielectrolitos aniónicos de bajo a moderado peso molecular, cuya carga se debe principalmente a los grupos carboxílico y fenólico (Snoeyink, V., 1994; Colin, B., 2001). Dichas sustancias pueden ser ácidos fúlvicos (más solubles) y ácidos húmicos (menos solubles) que presentan estructuras complejas como las propuestas por Stevenson en 1982 y Buffle en 1984, ambos reportados por Villegas, C. y que se muestran en la Figura 3.

El análisis del contenido de MON del agua se puede realizar mediante la aplicación de técnicas que se basan en la medición de la capacidad reductora del carbono, las cuales son la demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda bioquímica de oxígeno (DBO). Sin embargo, otro origen de materia orgánica en el agua son los vertidos de aguas residuales (agrícolas y urbanas) y de lixiviados provenientes de actividades domésticas e industriales, de manera que se debe detectar y registrar el contenido de carbón orgánico total (COT) del agua, siendo éste una medida de las materias disueltas y particuladas relacionadas con la formación de SPDs durante la cloración (AWWA, 2002; Gomella, C., 1997), a lo

cual obedece la importancia de la remoción de materia orgánica en la producción de agua potable.

Figura 3. Modelo estructural de los ácidos húmicos y fúlvicos



Se han desarrollado varios estudios para identificar las sustancias específicas que reaccionan con el cloro durante la desinfección del agua para formar SPDs. Los estudios realizados por Norwood, D.L. y Korshin, G.V. sugieren que los ácidos carboxílicos alifáticos, ácidos hidroxibenzóicos, fenoles y derivados del pirrol son sustratos reactivos para la formación de THMs. Por su parte, los estudios de Chiang, P.C. y Galapate, R.P. en concordancia con Norwood, D.L. muestran que las estructuras relacionadas al 1,3-dihidroxibenceno (resorsinol y orcinol), son precursores bastante eficientes de THMs.

Sin embargo, el COT se utiliza como parámetro indicador de la cantidad de precursores orgánicos para la formación de SPDs en la mayoría de las investigaciones al respecto, ya que se ha comprobado mayor coherencia entre niveles de COT y niveles o potenciales de formación de SPDs como THMs y ácidos haloacéticos. Así, por ejemplo, Golfopoulus demostró que en un modelo de regresión múltiple para estimar las concentraciones de THMs, el COT genera resultados más adecuados entre los datos experimentales y los simulados.

2.4 MECANISMO DE FORMACIÓN DE THMs

Según afirma Snoeyink ⁵, el cloro a las concentraciones que se aplica en el tratamiento del agua es capaz de reaccionar de manera rápida con los compuestos orgánicos disueltos en ella.

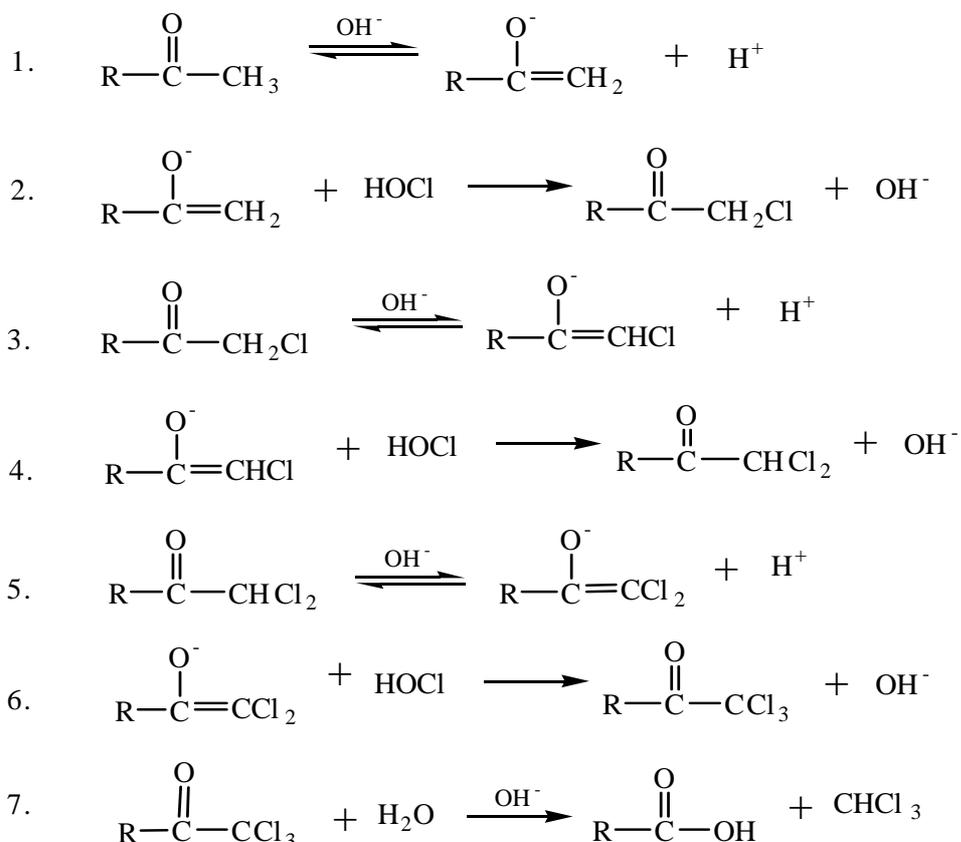
⁵ Snoeyink, V. Química del agua. Op. Cit. p.438

En algunas reacciones (como las que se llevan a cabo con compuestos orgánicos de nitrógeno y fenoles) el cloro sustituye a un átomo de hidrógeno formando los llamados compuestos clorados, pero también se puede incorporar a una molécula por adición o bien puede reaccionar con un compuesto para oxidarlo sin clorarlo (Snoeyink, V., 1994; Colin, B., 2001).

La formación de los THMs en el agua durante la desinfección con cloro, obedece a un complicado mecanismo, por el cual las especies químicas que el halógeno forma con el agua, reaccionan con los derivados del humus que habitualmente contiene ese medio.



Entre las reacciones que explican la formación de THMs, la llamada “reacción del haloformo” es quizá la más estudiada. Usualmente, esta reacción es descrita en base a una metil cetona como precursor orgánico. La siguiente serie de reacciones, explicadas por Romero, J. y por Blatchley III, E.R. muestra las etapas básicas mediante las cuales puede producirse cloroformo durante el tratamiento de aguas:

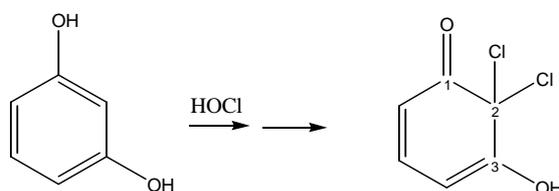


Las etapas lentas en la reacción son 1, 3 y 5, y se favorecen en presencia de OH⁻, por tanto la reacción procede más rápidamente a valores altos de pH.

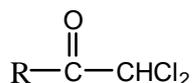
Es de anotar, según Romero ⁶, que no todos los compuestos que tienen el grupo acetilo reaccionan con suficiente rapidez para representar un problema durante el tratamiento de aguas; por ejemplo, la reacción con acetona a las concentraciones que se encuentra en los suministros de agua contaminados es demasiado lenta para que se le de importancia. Sin embargo, otras sustancias como compuestos fenólicos y β-dicetonas pueden ser convertidos en cetoácidos, como el ácido cítrico, que son susceptibles de formar THMs en gran proporción, tal como lo sugieren los estudios de Reckhow, D.A. de 1985 y Larson, R.A. de 1992. De igual manera se pueden comportar algunos ácidos carboxílicos, según lo comprobó otro estudio de Larson, R.A. realizado en 1979.

Para las estructuras relacionadas al 1,3-dihidroxibenceno en la formación de cloroformo, Colin, B. ⁷ propone el siguiente mecanismo.

En los ácidos húmicos que contienen anillos 1,3-dihidroxibencénicos el átomo de carbono (#2) localizado entre los que están unidos con los grupos -OH, se clora con facilidad por medio de HOCl, como se muestra, a modo de ejemplo, en la siguiente reacción:



Posteriormente, el anillo se rompe entre los carbonos C-2 y C-3, para dar una cadena:



En presencia de HOCl, el carbono terminal se clora totalmente, y el grupo -CCl₃ resultante es fácilmente desplazado por el ión OH⁻ del agua para generar cloroformo, tal como indican los pasos 6 y 7 del mecanismo anterior.

Por su parte, el bromuro presente en el agua, genera las especies bromadas de THMs, las cuales se forman porque el cloro acuoso convierte al ión Br⁻ en el agua

⁶ Romero, J. Acuíquímica. Bogotá: Departamento de Publicaciones Escuela Colombiana de Ingeniería, 1996. p. 176.

⁷ Colin, Baird. Química Ambiental. Madrid: Ed. Reverté S.A., 2001. p.489

a HOBr, como indica el siguiente equilibrio, y este ácido reaccionan con la materia orgánica en la misma forma que el HOCl (Snoeyink, V., 1994; OPS, 2004).



Los resultados de varios estudios sobre los efectos de los factores que afectan la formación de THMs (pH, temperatura, tiempo de contacto del agua con el cloro, concentración de bromuro en el agua cruda, cloro residual, dosis de cloro y precursores orgánicos)., entre ellos, los estudios de Rodríguez, M.J., Boccelli, D.L., Gallard, H., Levesquea, S., Rodríguez, P., Malliaroua, E., han confirmado que las concentraciones de THMs aumentan en forma directa con el aumento de los niveles de tales factores.

2.5 EFECTOS DE LOS THMs SOBRE LA SALUD

En años recientes se han realizado numerosos estudios para evaluar la toxicidad de los THMs, que incluyen tanto sujetos humanos como animales, los cuales se han tomado como referencia por entes como la Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (US EPA) y la Organización Mundial de la Salud (OMS) para establecer los riesgos potenciales de estos compuestos a la salud humana.

Hasta 1998 se pensaba que la exposición al agua clorada a los niveles determinados para agua tratada no estaba ligada a efectos adversos en la reproducción o el desarrollo, conclusión que fue apoyada por agencias de salud y ambiente estadounidenses, como la Sociedad Americana para Microbiología (ASM) y la US EPA. Sin embargo, los estudios de Wallr, K. y de Klotz, J.B. demostraron asociaciones moderadas entre los SPDs y abortos espontáneos, bajo peso de nacimiento y defectos del tubo neural.

Los entes oficiales de salud pública advierten que los riesgos a la salud de los THMs son pequeños comparados con los riesgos asociados a las enfermedades propagadas a través del agua (AWWA, 2004; OMS, 2006). De tal manera que es importante continuar con el proceso de desinfección, a menos que éste pueda ser sustituido por una alternativa más efectiva para asegurar un suministro de agua con mejor calidad.

A continuación se relacionan los principales datos de toxicología reportados por las Nuevas Guías de calidad para agua potable de la OMS para cada uno de los THMs.

Cloroformo:

- Las pruebas de genotoxicidad son negativas.
- Las pruebas de capacidad cancerígena en seres humanos son escasas.

- Las pruebas de capacidad cancerígena en animales son suficientes.
- Los efectos tóxicos más frecuentes son lesiones en el hígado, según experimentación en ratones.

Bromodichlorometano:

- Hay datos de genotoxicidad tanto positivos como negativos.
- Posiblemente cause efectos sobre la función reproductora (mayor riesgo de aborto espontáneo)

Dibromoclorometano:

- Los datos de genotoxicidad no son concluyentes.

Bromoformo:

- Los datos de genotoxicidad son ambiguos.

En concordancia con la información reportada por la OMS, la Agencia Internacional para Investigación sobre el Cáncer (IARC), han clasificado a según su riesgo cancerígeno potencial al cloroformo y bromodichlorometano en el grupo 2B, y a dibromoclorometano y bromoformo en el grupo 3B⁸.

Las Guías de calidad de agua potable de la OMS establecen que son 4 las fuentes de exposición a THMs, a saber: ingestión de agua de consumo, inhalación de aire de espacios interiores, inhalación y exposición cutánea durante la ducha, e ingestión de alimentos. Estas vías de exposición fueron estudiadas por Nazir, M. en 2006, quien encontró que el riesgo de cáncer debido al baño corporal es mucho más alto que el contribuido por ingestión directa del agua, mientras que Uyak, V. en el mismo año encontró que en Istanbul el riesgo más alto lo originaba la ingestión oral del agua clorada. De todas maneras, las vías de exposición a THMs, independientemente de su mayor o menor riesgo a la salud, son de alta frecuencia y por tanto se hace indispensable una regulación respecto a los niveles máximos de concentración de estos compuestos en el agua de consumo.

2.6 REGULACIÓN PARA NIVELES DE THMs Y COT

De acuerdo a la información toxicológica existente, los entes que vigilan la salud pública a nivel internacional o en cada región o país establecen, los niveles

⁸ La IARC clasifica las sustancias química según su riesgo cancerígeno potencial para los seres humanos en los siguientes grupos:

GRUPO 1. Agente cancerígeno.

GRUPO2A. Agente probablemente cancerígeno.

GRUPO 2B. Agente posiblemente cancerígeno.

GRUPO 3. El agente no puede clasificarse con respecto a su capacidad cancerígena.

GRUPO 4. El agente probablemente no es cancerígeno.

máximos o valores guía para THMs. La Tabla 2 presenta los valores guías establecidos por la OMS⁹, la US EPA¹⁰, la Comunidad Europea¹¹ y por la norma colombiana¹². En ésta tabla, los espacios en blanco indican que el analito no es discriminado por el ente regulatorio.

Tabla 2. Valores guía para THMs según distintos entes regulatorios

THMs	VALORES GUÍA (µg/L)			
	OMS	US EPA	COMUNIDAD EUROPEA	NORMA COLOMBIANA
Cloroformo	200	30		
Bromodichlorometano	60			
Dibromoclorometano	100			
Bromoformo	100			
THMs totales		80	100	200

Adicionalmente, la OMS establece también, que la suma de las relaciones de concentración de cada uno de los THMs con su respectivo valor máximo no debe exceder 1.

En cuanto a la regulación del parámetro COT, se toma en cuenta el valor guía de 5 mg/L establecido por la Norma colombiana, la cual reconoce al COT como “sustancia que tiene implicaciones sobre la salud humana”¹³.

2.7 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA ANÁLISIS DE THMs Y PRECURSORES ORGÁNICOS

2.7.1 Cromatografía de gases con detector de captura de electrones. La cromatografía de gases (CG) se basa en un gas inerte que constituye la fase móvil, cuya finalidad es transportar las moléculas de la muestra a través de la columna. La fase estacionaria está conformada por una sustancia adsorbente y la base de la separación de los analitos es la adsorción diferencial sobre la superficie sólida.

⁹ ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD: Guías para la calidad de agua potable. Apéndice a la tercera edición. Vol. 1, 2006.

¹⁰ ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA): National Primary Drinking Water Regulations: Disinfectants and Disinfection Byproducts; Final Rule, USEPA, Federal Register, 63 (241): 69389-69476, 40 CFR, 1998. Disponible en: <http://www.epa.gov> (Consultada: Junio de 2009)

¹¹ CONSEJO DE LA UNIÓN EUROPEA: Directiva 98/83/CE. Calidad de las aguas destinadas al consumo humano. Disponible en: <http://www.eur-lex.europa.eu> (Consultada: Junio de 2009)

¹² MINISTERIO DE LA PROTECCIÓN SOCIAL, MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL: Resolución 2115 de 2007. Op. Cit. p.3

¹³ Ibid. p. 3

A la salida de la columna se encuentra un detector de captura de electrones (DCE), aparato que detecta la salida de los compuestos, midiendo las disminuciones de una señal. A medida que el gas portador fluye a través del detector, una lámina de Níquel⁶³ radiactivo ioniza las moléculas de Nitrógeno y origina electrones lentos que se desplazan hacia el ánodo produciendo una corriente constante (corriente de fondo). En el momento en que se introduce en el detector una molécula que captura electrones, se reduce la corriente, tal disminución es una medida de la cantidad y afinidad electrónica de los diferentes compuestos de la muestra.

Para el caso específico de los THMs, el análisis por CG se realiza utilizando Nitrógeno como gas transportador. La corriente constante que se genera con la ionización del nitrógeno en el detector, es reducida por la llegada de las moléculas de los analitos gracias a la presencia en dicha moléculas de átomos que capturan electrones que son los halógenos Cl o Br. Esta técnica de análisis goza de buena sensibilidad dado que los niveles de THMs en agua potable están en el orden de µg/L.

2.7.2 Análisis de Carbono Orgánico Total. En base a la aclaración que hace Reveal, R.N.¹⁴ de que, ninguno de los métodos de demanda de oxígeno (DQO y DBO) da una estimación precisa del carbono orgánico en el agua, se hace imprescindible utilizar una técnica específica para determinar éste parámetro. Es por eso que para medir el COT se emplea una técnica que usa la oxidación en fase gaseosa. En ésta técnica, se inyecta una cantidad conocida de muestra en un horno de alta temperatura, en presencia de un catalizador, el carbono orgánico se oxida a anhídrido carbónico CO₂ y la producción de éste se mide cuantitativamente con un detector infrarrojo no dispersivo (IRND). La mayoría de las investigaciones sobre presencia de THMs en aguas de consumo utilizan como indicador de precursores orgánicos el parámetro COT analizado mediante la técnica de combustión.

El aporte de carbono total (CT) en muestras de agua lo hacen tanto sustancias orgánicas como inorgánicas, por tanto se debe distinguir el COT del carbono inorgánico (CI). El CI incluye al CO₂ disuelto y todas las formas disueltas de carbonatos y bicarbonatos, así como los minerales suspendidos que contienen éstos iones. El COT proviene de dos fuentes: la MON y las descargas químicas. A su vez, el COT incluye dos porciones: el carbono orgánico volátil o purgable (COP) y el carbono orgánico no volátil o no purgable (CONP). Por tanto, el COT se puede medir usando uno de los 3 métodos siguientes con la misma técnica de combustión.

¹⁴ Reveal, Roger N. Introduction to environmental analysis. Inglaterra: John Wiley & Sons, Ltd, 2002. p.54

CT-CI: Se determina por separado en la muestra el CT, luego el CI y por diferencia entre ambos parámetros se calcula el COT.

CONP: La muestra se acidifica hasta un pH igual o menor a 3 de manera que todos los carbonatos y bicarbonatos se transformen en CO₂, el cual junto con el CO₂ disuelto se volatiliza al burbujear la muestra con aire UP, de ésta manera se elimina el componente inorgánico, mientras que el CT restante se mide y corresponde al CONP que se considera igual al COT si la porción orgánica volátil es despreciable, convirtiéndose éste en el método más aplicado para análisis de COT en agua potable.

COP+CONP: Se utiliza cuando la cantidad de COP no es despreciable en la muestra.

2.8 VALIDACIÓN DE TÉCNICAS INSTRUMENTALES DE ANÁLISIS

Para que un nuevo método sea aplicable, sus resultados deben ser concordantes con aquellos que se han obtenido anteriormente con procedimientos ya establecidos y aceptados. A efecto de obtener tal concordancia, se requiere demostrar la confiabilidad del método, lo que supone la necesidad de que ese método sea validado. La validación de un método analítico se entiende como la demostración de que éste va a determinar a un analito en un tipo específico de muestra generando resultados precisos y exactos dentro de las especificaciones establecidas para el método y para el analito, es decir, dicha validación debe tener un propio diseño experimental que permita estimar la precisión tanto para los análisis de soluciones estándar y muestras reales, como para estimar el error sistemático ocasionado por interferencia en el análisis de las muestras reales y para estimar un límite más bajo de detección (Pérez, J., 2004; CDER, 1994; Huber, L., 1998).

La validación comprende un grupo de características o atributos de validación, a saber: sensibilidad, linealidad, límites de detección y cuantificación, precisión y exactitud (AOAC, 2004), que son características propias del detector acoplado al instrumento de medida, pero que a la vez están determinadas por las condiciones y por el protocolo de análisis (CDER, 1994; Huber, L., 1998). Las definiciones de estos atributos de validación en términos generales y bajo las cuales se desarrolló ésta investigación, son las siguientes (Pérez, J., 2004; Miller, J.N. y Miller, J.C., 2002; IDEAM, 1999).

Sensibilidad: Medida de la efectividad de un detector para convertir la muestra en una señal eléctrica medible.

Linealidad: Rango de masa ó concentración de muestra sobre el cual el detector mantiene una sensibilidad constante sin una desviación arbitraria.

Rango Dinámico Lineal (RDL). Rango sobre el cual la sensibilidad del detector es constante y que describe el intervalo donde se puede ubicar la matriz en estudio.

Límite de Detección (LD): Mínima cantidad de sustancia que puede producir una señal estadísticamente diferente del nivel de ruido o señal de fondo.

Límite de cuantificación (LQ): Mínima cantidad de analito que puede determinarse cuantitativamente con una adecuada exactitud y precisión.

Precisión: Capacidad de un método para proporcionar resultados próximos entre sí. Se reconocen 2 niveles de precisión:

- Repetibilidad que evalúa la precisión intraensayo, es decir la variación entre réplicas.
- Reproducibilidad que evalúa la precisión interensayo, es decir frente a la variación de por lo menos uno de los factores analista, equipo y día.

Exactitud: Proximidad entre un valor que es aceptado convencionalmente como valor verdadero o de referencia y el valor experimentalmente encontrado.

2.9 MARCO CONTEXTUAL

La planta Centenario es una planta de tratamiento convencional para producción de agua potable, tiene un caudal de diseño de 1.000 L/s y actualmente se manejan caudales entre 550 y 580 L/s (datos aproximados del último año). Esta planta distribuye agua potable a 5 sectores de la ciudad de Pasto divididos en 3 zonas (alta, media y baja) y a 2 tanques ubicados en el sector Cujacal, cubrimiento que equivale a cerca del 80% de la población. Ver Anexo A.

El seguimiento a los SPDs caracterizados como THMs es realizado por EMPOPASTO S.A. E.S.P. con una frecuencia trimestral en el efluente de tratamiento y en un punto de la red de distribución, y los análisis se realizan en el Laboratorio externo Antek S.A. y cuyos informes correspondientes a los últimos 3 años, registran que no se ha detectado dibromoclorometano ni bromoformo, mientras que cloroformo y bromodichlorometano se han encontrado en bajas concentraciones, con lo que hasta el momento se ha dado cumplimiento a la Norma colombiana (valor guía: 200 µg/L de THMs totales).

En agua cruda, también con frecuencia trimestral y análisis a cargo de Antek S.A. se determinan compuestos orgánicos como hidrocarburos totales, grasas y aceites, fenoles, plaguicidas organofosforados y organoclorados. Los informes de Antek S.A. de los últimos 3 años reportan que no se ha detectado ninguno de

éstos compuestos por lo que, dicho laboratorio considera que el agua que llega a la planta Centenario proveniente del río Pasto es apta para el consumo humano luego de ser sometida a tratamiento convencional para potabilización. No obstante, se carece de información acerca de precursores de THMs caracterizados como COT.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MONTAJE Y VALIDACIÓN DE LA TÉCNICA ELL-CG-DCE PARA ANÁLISIS DE THMs

3.1.1 Descripción de reactivos. El estándar de trabajo fue una mezcla estándar de THMs marca Restek, cuya composición se muestra la Tabla 3, según su certificado de análisis¹⁵. A partir de éste estándar se prepararon las diferentes diluciones empleadas en la validación del método.

Tabla 3. Composición de la mezcla estándar de THMs

COMPUESTO	PUREZA	CONCENTRACIÓN (mg/L)	INCERTIDUMBRE DE LA CONCENTRACIÓN
Metanol (solvente)	99 %	---	---
Cloroformo	99 %	2.000	0,05 %
Bromodiclorometano	97 %	2.000	0,05 %
Dibromoclorometano	99 %	2.000	0,05 %
Bromoformo	99 %	2.000	0,05 %

Las diluciones del estándar se realizaron en Metanol absoluto de la casa comercial Mallinckrodt, con grado HPLC y pureza especificada según el fabricante¹⁶ en 99,9999 %.

La elección del solvente orgánico apropiado para la extracción se hizo en base a las siguientes consideraciones, recomendadas por Tankeviciute, A.: buena afinidad por los compuestos objetivo, baja solubilidad del solvente en agua y excelente comportamiento en la cromatografía de gases. Además, siguiendo las recomendaciones de los métodos EPA y los Métodos Estándar, se realizaron ensayos previos con hexano y pentano, de los cuales resultó que no era viable la utilización de pentano, dada su alta volatilidad que no permitió la manipulación de los extractos con la jeringa de inyección. Por tanto, se determinó que el hexano era el solvente más adecuado para la ELL de los THMs. Tanto el pentano como el hexano fueron reactivos grado HPLC de la casa comercial Restek¹⁷.

3.1.2 Descripción del método. Para el análisis de THMs se aplicaron los Métodos EPA 551 y 551.1 y el Método Estándar 6232. Las características de la técnica instrumental aplicada se relacionan en la Tabla 4.

¹⁵ RESTEK. Certificado de análisis - Mezcla de THMs.

¹⁶ MALLINCKRODT. Certificado de Análisis – Metanol.

¹⁷ RESTEK. Certificado de análisis – Hexano y RESTEK. Certificado de análisis – Pentano

Tabla 4. Especificaciones de la técnica cromatográfica para análisis de THMs. Laboratorios Especializados Universidad de Nariño

TÉCNICA	Cromatografía de Gases
EQUIPO	GC Shimadzu - 17 ^a
DETECTOR	Captura de electrones linealizado Ni ⁶³
COLUMNA	DB-5 J&W (30 m, 0.25 mm, 0.25µm ID)
GAS DE ARRASTRE	Nitrógeno UAP
GAS AUXILIAR	Nitrógeno UAP (40 mL/min)
PUERTO DE INYECCIÓN	Split/Splitless

3.1.3 Montaje de la técnica CG-DCE. Para determinar el tipo de inyección a aplicar se experimentó con estándares de baja concentración de los analitos (200 ppb o menores), utilizando un volumen de inyección de 1 µL, según recomendación del fabricante del equipo.

Las temperaturas del inyector y del detector, lo mismo que la programación de temperatura en la columna y la presión en el inyector, se determinaron mediante la aplicación experimental de varias condiciones reportadas en la literatura, hasta obtener cromatogramas que mostraran buena calidad de los picos en cuanto a forma y simetría, así como también mostraran estabilidad de la línea base. De acuerdo a la revisión de la literatura se aplicó también un post run para limpieza de la columna.

Se optimizó la eficiencia de la columna realizando curva de Van Deemter con un estándar de 20 ppm de cada analito, a 4 niveles de flujo comprendidos entre 1 y 5 mL/min. Con los resultados de esta curva se obtuvo los parámetros de flujo óptimo del gas de arrastre, factores de eficiencia de la columna, número de platos teóricos y su altura.

3.1.4 Etapa de validación

- Linealidad. Se preparó una serie de 10 estándares de THMs en el rango de 1 a 200 µg/L para elaborar la curva de calibración. En cada estándar las concentraciones en µg/L fueron las mismas para cada compuesto, ya que como se detalló en la Tabla 3, el estándar original contenía 2.000 mg/L de cada uno de los 4 analitos. Estos estándares de calibración fueron inyectados uno a uno por triplicado desde el más diluído hasta el más concentrado para evitar posibles efectos de memoria del equipo, pese a que se haga post run después de cada corrida para hacer limpieza de la columna.

- Precisión de la señal. Se evaluó la precisión de la señal cuantitativa (área) y cualitativa (tiempo) de retención, con respecto a los parámetros estadísticos de:

desviación estándar (DESV EST), coeficiente de variación (CV) y límites de confianza (LC) al 95% en las curvas de calibración para cada analito.

- Rango dinámico lineal. La tendencia de las curvas de calibración al igual que los resultados de precisión en la señal permitió establecer el rango dinámico lineal para cada analito. Con los resultados obtenidos en éste rango se establecieron las rectas de regresión mediante el cálculo de incertidumbre y ajuste por el método de los mínimos cuadrados (MMC). Ver el Anexo B.
- Límites de detección y cuantificación. Se establecieron los límites de detección y cuantificación de la técnica a partir de la recta de regresión de cada analito, los cuales corresponden al extracto orgánico que se obtiene durante la extracción líquido-líquido de la muestra. Posteriormente, se hizo la correspondiente conversión a concentración en la muestra teniendo en cuenta el factor de concentración que se deriva de la relación volumen de muestra con respecto a volumen de solvente.
- Precisión y exactitud. La precisión en términos de concentración se estableció en el RDL de cada compuesto, según los estadísticos: Desv Est, CV y LC al 95%. La exactitud se estableció en el mismo rango mediante la estimación de los errores absoluto (EA) y relativo (%E).

3.1.5 Verificación de efectos de la matriz. Tan pronto como fue validada la técnica se realizaron 7 muestreos durante 7 días alternos (dejando un día por medio en los 6 primeros ensayos y 2 días antes del último ensayo) para determinar la presencia o ausencia de sustancias interferentes, teniendo como criterio la observación de picos adyacentes a los picos característicos de los analitos en los cromatogramas. En cada muestreo se recolectaron dos muestras por duplicado, las cuales fueron tomadas en el tanque de almacenamiento de la zona alta de la Planta Centenario y en la Universidad de Nariño que constituye un punto bastante alejado de la planta.

3.2 MONTAJE Y VALIDACIÓN DE LA TÉCNICA DE COMBUSTIÓN Y DETECCIÓN POR IRND PARA ANÁLISIS DE COT

3.2.1 Preparación de estándares. Se pesó exactamente 2,1254 g de ftalato ácido de potasio $KC_8H_5O_4$ de la casa comercial Merck, previamente secado a $180^\circ C$ y refrescado en desecador, luego se diluyó en agua para reactivos (agua ASTM I) y se aforó hasta 1 L. La solución así preparada tuvo una concentración de 1000 mg/L de C orgánico, se nombró como patrón de COT y se almacenó en un frasco de vidrio ámbar debidamente sellado.

A partir de la solución patrón se prepararon soluciones de concentración 20 mg/L de COT cada vez que se requería elaborar una nueva curva de calibración. Los estándares de calibración fueron elaborados por el equipo a partir de las soluciones de 20 mg/L de COT mediante la función de autodilución del sistema.

Para la validación se preparó una solución intermedia de 100 mg/L de COT que se almacenó en un frasco de vidrio ámbar y se utilizó para preparar los estándares y dopar las muestras utilizadas en esta etapa.

3.2.2 Descripción del método. Se aplicó el Método estándar 5310B y el método EPA 415.1 para análisis de carbono orgánico. El equipo utilizado fue un Analizador de carbono orgánico total Shimadzu TOC-V CSN equipado con detector infrarrojo no dispersivo IRND. El inyector automático del equipo está dotado con una válvula de 8 puertos. La reacción de combustión se realiza en un tubo de cuarzo a 680°C utilizando un catalizador regular de platino (recomendado para concentraciones mayores a 0,5 mg/L de C). La presión de trabajo fue de 43 psi y se utilizó aire UP como gas de arrastre con un flujo de 150 mL/min. Todas estas condiciones de trabajo fueron las recomendadas por el fabricante. El COT se determinó por medida directa del equipo como CONP.

3.2.3 Etapa de prevalidación

- Linealidad. Preliminarmente se trabajó en el intervalo de concentraciones de 5 a 20 mg/L de COT. Esta curva de calibración se realizó con la función de autodilución del el equipo bajo las condiciones que se indican en la Tabla 5.

Tabla 5. Condiciones de medida para la curva de calibración de COT

ÍTEM	VALOR
Concentración del estándar original	20 mg/L
Número de estándares de calibración	6
Número de inyecciones	3
Número máximo de inyecciones	5
Tiempo de purga	1,5 min
Razón de HCl	1,5 %

- Optimización del proceso de eliminación de Cl para cuantificación de COT en el modo CONP. Los factores evaluados para esta optimización fueron el tiempo de burbujeo y la relación de HCl aplicados sobre la muestra para eliminar el Cl. Aplicando un diseño experimental para trabajar con superficies de respuesta del tipo Box-Benhken, se planteó la matriz que se presenta en la Tabla 6. Los niveles elegidos para cada factor fueron valores recomendados por el fabricante del equipo. La respuesta evaluada en cada combinación fué el porcentaje de recuperación de un estándar de 10 mg/L de COT, cuantificando con la curva de calibración realizada en el rango de 5 a 20 mg/L.

Tabla 6. Factores y niveles para optimizar la eliminación de Cl en el análisis de COT con el modo CONP

Factores	Factores codificados x		
	-1	0	1
	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
Tiempo de burbujeo, min	1,5	3	5
Relación de ácido	1,5	2,5	5

Los resultados obtenidos para la matriz de la Tabla 6 se sometieron a un análisis multifactorial empleando el paquete estadístico Statgraphics 5.5. Con ello se obtuvo los niveles óptimos para cada factor.

- Rango dinámico lineal. Aplicando las mismas condiciones de medida reportadas en la Tabla 6 con excepción del tiempo de burbujeo y relación de ácido, para los cuales se aplicó sus niveles óptimos, se elaboró la curva de calibración, en adelante denominada Curva de trabajo, con concentraciones entre 3 y 20 mg/L de COT, cuyo ajuste se hizo por el método de los mínimos cuadrados, como se muestra en el Anexo C.
- Límites de detección y cuantificación. A partir de la recta de regresión normalizada por el método de los mínimos cuadrados se determinaron los límites de detección y de cuantificación instrumental, que se asumen como equivalentes a los límites de detección y cuantificación del método. El cálculo y sus resultados se presentan en el Anexo C.

3.2.4 Etapa de validación. La validación se realizó analizando por duplicado durante seis días consecutivos las muestras cuyas denominaciones y características se encuentran consignadas en la Tabla 7.

El blanco fue agua destilada tipo ASTM I con posterior tratamiento mediante ósmosis inversa. Las muestras reales M1 y M2 a las que hace referencia la Tabla 7 fueron muestras compuestas pertenecientes a las Empresas Públicas de Armenia ESP (EPA), que se tomaron en un lapso de 6 horas, midiendo una alícuota cada hora de acuerdo al caudal de la planta hasta completar un volumen final de 4 L para cada una. Las muestras adicionadas lo mismo que los estándares se prepararon diariamente para los diferentes ensayos.

Tabla 7. Muestras para validación de la técnica de combustión y detección por IRND para análisis de COT

ABREVIATURA	DESCRIPCIÓN DE LA MUESTRA	CONCENTRACIÓN TEÓRICA DE COT (mg/L)
BK	Blanco de reactivos y procedimiento	0
Eb	Estándar de concentración baja (0,25C*)	5,0
Em	Estándar de concentración media (0,60C)	12,0
Ea	Estándar de concentración alta (0,90C)	18,0
M1	Muestra real: agua tratada	
M2	Muestra real: agua cruda	
M1Ab	M1 adicionada con un nivel bajo	M1 + 6,0
M1Aa	M1 adicionada con un nivel alto	M1 + 12,0

*C = 20 mg/L de COT

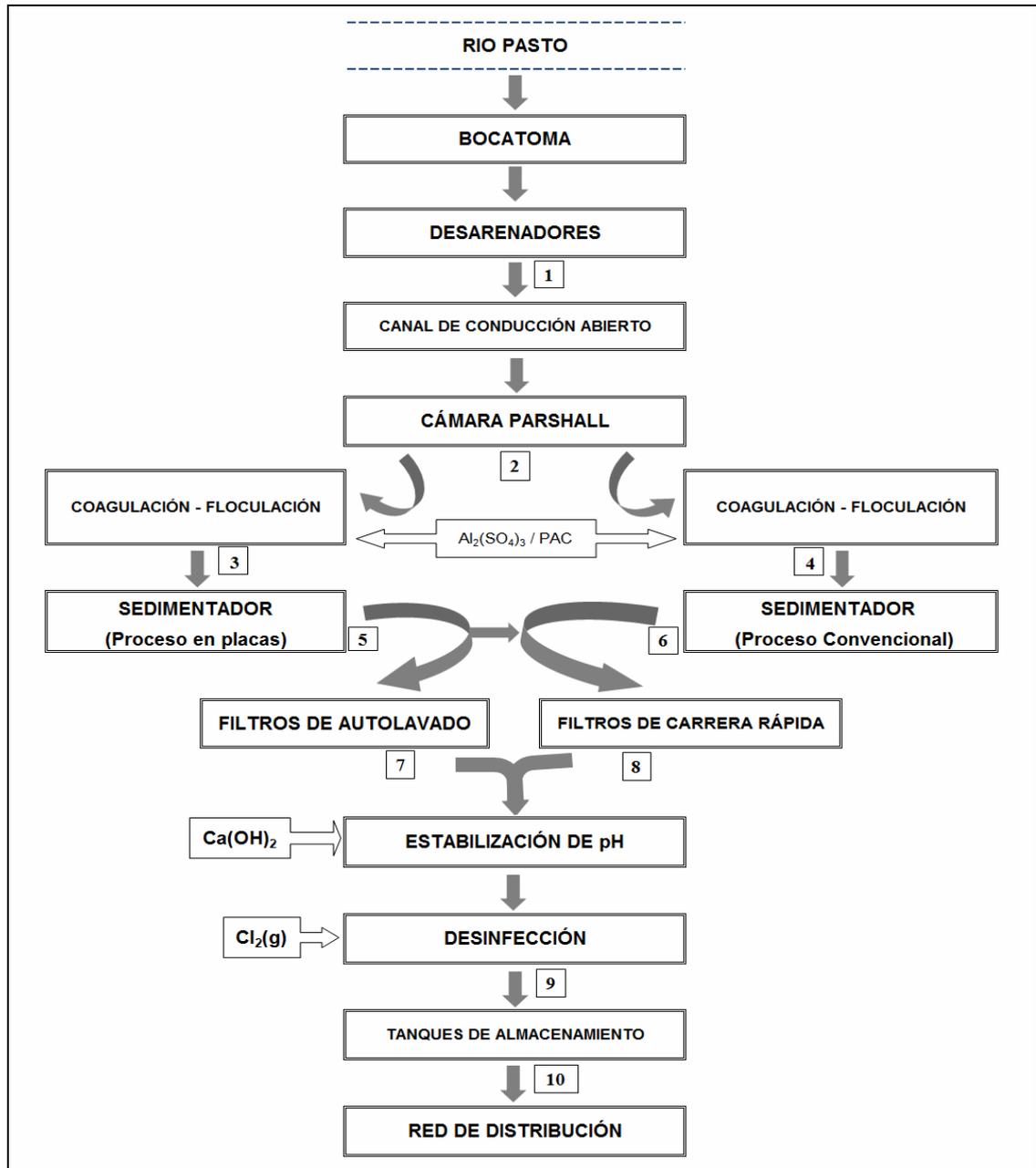
Los resultados de esta etapa se procesaron mediante un aplicativo de Excel del GEMS del Water Research Center del Reino Unido, obteniéndose la estimación de los atributos de validación: precisión, exactitud y recuperación. Ver el Anexo D.

3.3 DISEÑO DE MUESTREOS PARA SEGUIMIENTO A THMS Y PRECURSORES ORGÁNICOS EN LA PLANTA CENTENARIO Y SU RED DE SERVICIO

3.3.1 Sitios y programación de muestreos. La Figura 4 presenta cada unidad del proceso de potabilización de la Planta Centenario con los correspondientes reactivos aplicados y la localización de 10 puntos de muestreo elegidos para el seguimiento a THMs y materia orgánica.

Los puntos identificados como 1, 2, 9 y 10 se destinaron a análisis tanto de THMs como COT, teniendo en cuenta que los THMs se producen a partir de la desinfección (puntos 9 y 10) y que además se debe verificar la presencia o ausencia de estos analitos en el agua cruda (puntos 1 y 2). Los puntos restantes antes de la cloración y que corresponden exclusivamente al proceso de eliminación de materia orgánica se destinaron a la determinación de COT, pues la presencia de THMs en estos sitios obedecería probablemente a su presencia en el agua cruda.

Figura 4. Diagrama de flujo del sistema de potabilización de la Planta Centenario y puntos de muestreo para seguimiento a THMs y sus precursores orgánicos.



1: Bocatoma; 2: Afluente de tratamiento; 3: Efluente de coagulación dirigido al sistema de placas; 4: Efluente de coagulación dirigido al sistema convencional; 5: Efluente de sedimentación en placas; 6: Efluente de sedimentación convencional; 7: Efluente de filtros de autolavado; 8: Efluente de filtros de carrera rápida; 9: Efluente de desinfección; 10: Efluente de almacenamiento.

Para el muestreo en la red de distribución de la planta Centenario se eligieron los 7 sitios indicados en la Tabla 8, los cuales se consideraron representativos de cada zona de distribución, de acuerdo a su ubicación geográfica que se puede observar en el Anexo 1.

Tabla 8. Sitios de muestreo de las zonas de servicio de la Planta Centenario

ZONA DE SERVICIO	SITIO DE MUESTREO
Tanque Cujacal	Barrio Nuevo Horizonte
Centenario Alto (Corazón de Jesús)	Barrio Corazón de Jesús
Centenario Alto (Obrero-Capusigra)	Barrio Obrero
Centenario Alto (Sur orientales)	Barrio El Tejar
Centenario Medio	Avenida Santander
Centenario Bajo	Torobajo
Centenario Bajo	Briceño

Durante un período de 5 meses, se adelantaron 5 jornadas de muestreo, tal como se señala en la Tabla 9, en la cual, el sitio global denominado Planta comprende los puntos enumerados de 1 a 10 en la Figura 4, y Red comprende los sitios de muestreo relacionados en la Tabla 8.

Tabla 9. Programación de muestreos para seguimiento a THMs y precursores orgánicos de la Planta Centenario

NÚMERO DE MUESTREO	FECHA	SITIOS DE MUESTREO		PARÁMETROS ANALIZADOS		
		PLANTA	RED	COT	THMs	ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO
1	Dic 12/2008	x	x		x	x
2	Abril 2/2009	x		x		x
3	Abril 24/2009	x	x	x	x	x
4	Abril 30/2009	x	x	x	x	x
5	Mayo 14/2009	x	x	x	x	x

Para cada una de las muestras se determinó in situ los parámetros pH y temperatura, así como cloro residual en las muestras de agua clorada. El análisis fisicoquímico al que hace referencia la Tabla 9 se realizó en el Laboratorio de agua potable de la planta Centenario, con el fin de evaluar las correlaciones entre la cantidad de THMs y los diferentes parámetros fisicoquímicos.

El muestreo No. 2 realizado solo en planta tuvo como propósito principal evaluar el desempeño de la remoción de materia orgánica a lo largo del sistema de tratamiento. Durante los muestreos 3, 4 y 5, al tiempo que se tomaron las muestras para análisis de THMs, se tomaron las correspondientes réplicas para análisis de COT.

3.3.2 Procedimiento de muestreo. Todas las muestras fueron puntuales, por tanto se tomaron directamente en el reactor (planta de tratamiento) o en la llave (domicilio) llenando cada recipiente hasta el rebose y evitando dejar cámara de aire. Para la toma de muestras de llave se ajustó el flujo a 500 mL/min, según recomendación del Método US EPA 551.1. Finalmente, las muestras se refrigeraron a 4°C hasta el momento de su análisis.

Las muestras para análisis de THMs se tomaron por duplicado en frascos de color ámbar de 500 mL de capacidad, de boca ancha con tapa de PTFE y se preservaron con tiosulfato de sodio a razón de 100 mg/L para inactivar la acción del cloro. Las muestras para análisis de COT se tomaron por duplicado en viales de color ámbar de 40 mL de capacidad con tapa de PTFE, no se adicionó preservante pero se conservaron refrigeradas a 4°C hasta ser analizadas.

La limpieza del material para muestreo tanto de THMs como de COT, lo mismo que los viales donde se conservaron los extractos orgánicos de THMs, se realizó enjuagando con detergente neutro (pH 6,5 - 7,5), HNO₃ 20% v/v y agua destilada, y finalmente se secaron en horno a aproximadamente 80°C.

3.3.3 Procesamiento de las muestras. Las muestras refrigeradas se dejaron en reposo hasta que alcanzaran temperatura ambiente.

Para análisis de THMs la extracción líquido-líquido de los analitos se llevó a cabo extrayendo 10 mL de muestra con 2 mL de hexano en un embudo de separación de 50 mL agitando la mezcla durante 30 seg y dejando en reposo dos minutos hasta la formación de dos fases. La fase acuosa se eliminó abriendo la llave del embudo, mientras que la fase orgánica se extrajo con una pipeta y se depositó en un vial ámbar hasta el momento del análisis cromatográfico. El extracto orgánico fué analizado según las condiciones optimizadas para CG-DCE y en la cuantificación de cada THM se tuvo en cuenta el factor de concentración debido a la ELL: 10 mL de muestra/2 mL de solvente = 5.

Para análisis de COT la muestra se agito previamente al análisis, luego, la sonda de introducción de muestra del equipo se introdujo en el seno del líquido y se dio inicio al análisis por medida directa de CONP.

4. MONTAJE Y VALIDACIÓN DE LA TÉCNICA CG-DCE PARA ANÁLISIS DE THMs

4.1 CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS DE TRABAJO

La Tabla 10 indica las condiciones cromatográficas de análisis que se optimizaron mediante ensayo en el laboratorio para análisis de THMs.

Tabla 10. Condiciones de CG-DCE para análisis de THMs

TIPO DE INYECCIÓN	Split 100:1
VOLUMEN DE INYECCIÓN	1 µL
TEMPERATURA DEL INYECTOR	250°C
PRESIÓN DEL INYECTOR	80 Kpa
PROGRAMACIÓN DE TEMPERATURA EN LA COLUMNA	40°C 2 min, @ 90°C a una tasa de 8°C/min
POST RUN	200°C durante 2 min
TEMPERATURA DEL DETECTOR	290°C
FLUJO DEL GAS DE ARRASTRE	1,5 mL/min

Se utilizó el tipo de inyección Split (con división del flujo), que es poco común en el análisis de compuestos presentes a niveles de µg/L; ésto debido a que al aplicar inyección Splitless no se obtuvo señal de ninguno de los analitos y en los pocos casos en que se obtuvo ésta señal, los picos presentaban deformaciones que no permitían integrarlos y calcular el área bajo la curva.

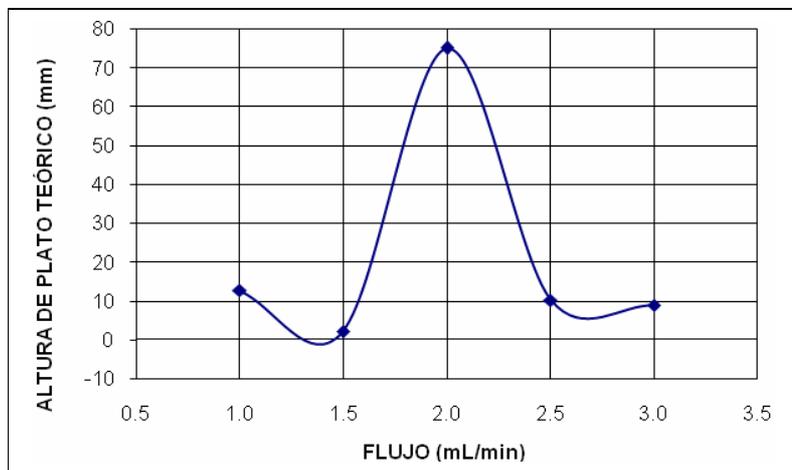
Por su parte, el post run es indispensable para realizar una limpieza de la columna tras la corrida de una muestra, quedando así el equipo listo para una nueva inyección. Incluyendo el tiempo del post run (2 min), el tiempo total de corrida cromatográfica fue corto (aprox. 15 min).

El flujo del gas transportador se evaluó con la curva de Van Deemter de la figura 5, graficada en base al dibromoclorometano por ser éste uno de los analitos de elución intermedia. Según ésta curva, el flujo óptimo del nitrógeno, es decir, el flujo que originó la menor altura de plato teórico fue 1,5 mL/min. La eficacia de la columna quedó determinada por el número de platos teóricos (N)¹⁸ igual a 13.808 y la altura de plato (H) de 2,2 mm¹⁹.

¹⁸ $N=16(t_r/W)^2$, donde: t_r es el tiempo de retención promedio del CHBr₂Cl reportado en la Tabla xx y W es el ancho del pico del CHBr₂Cl reportado en la Tabla xx.

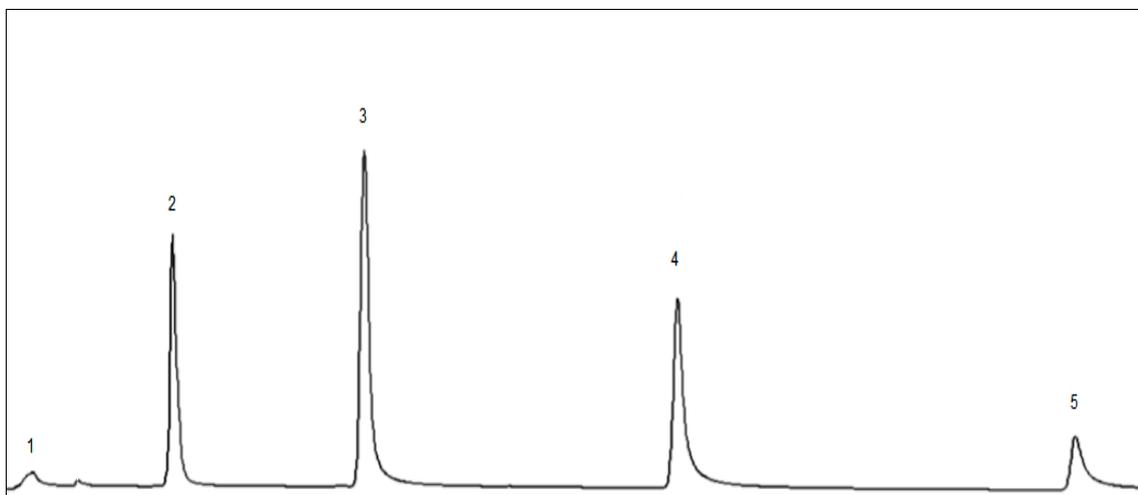
¹⁹ $H=L/N$, donde L es la longitud de la columna cromatográfica (30.000 mm).

Figura 5. Curva de Van Deemter para optimización del flujo del gas transportador para análisis de THMs con la técnica CG-DCE



Trabajando en éstas condiciones se obtuvo cromatogramas como el que muestra la Figura 6, en donde puede observarse claramente que la línea base se comporta de manera estable y que los picos están bien definidos y presentan simetría, principalmente en el caso del cloroformo.

Figura 6. Cromatograma de la mezcla estándar de THMs



De acuerdo a los puntos de ebullición de cada compuesto THM se determinó la secuencia de elución y sus respectivos tiempos de retención, datos que se presentan en la Tabla 11. Según muestran los valores de las desviaciones estándar para los tiempos de retención, éstos se caracterizaron por ser altamente reproducibles, lo cual es fundamental para la identificación de cada analito dentro de la mezcla estándar al igual que en la matriz a evaluar.

Tabla 11. Tiempos de retención de los THMs

COMPUESTO		MASA MOLAR* (g/mol)	PUNTO DE EBULLICIÓN* (°C)	ORDEN DE ELUCIÓN	TIEMPO DE RETENCIÓN** (min)
NOMBRE	FÓRMULA				
Metanol (solvente)	CH ₃ OH	32,042	60	1	1,425 ± 0,002
Cloroformo	CHCl ₃	119,38	61	2	2,114 ± 0,002
Bromodichlorometano	CHBrCl ₂	163,83	87 - 89	3	3,046 ± 0,004
Dibromoclorometano	CHBr ₂ Cl	208,28	115 - 118	4	4,573 ± 0,003
Bromoformo	CHBr ₃	252,75	150	5	6,513 ± 0,003

* Datos reportados en el Manual MERCK

** Valor promedio para 3 réplicas y su respectiva desviación estándar.

Los parámetros que describen la separación cromatográfica de THMs en las condiciones establecidas, con sus respectivas fórmulas de cálculo se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12. Parámetros de caracterización de los picos cromatográficos de los THMs

THM	ANCHO DE PICO W (min)	FACTOR DE RETENCIÓN O DE CAPACIDAD k'	RESOLUCIÓN R_s		FACTOR DE SEPARACIÓN O DE SELECTIVIDAD α	
		$\frac{t_r - t_m}{t_m}$	$\frac{2 \Delta t_r}{\sum W}$		$\frac{k'_B}{k'_A}$	
CHCl ₃	0,089	0,484	2,863	4,255	2,352	1,942
CHBrCl ₂	0,562	1,138				
CHBr ₂ Cl	0,156	2,209	4,132			1,616
CHBr ₃	0,783	3,571				

t_r = tiempo de retención (corresponde a los valores promedio reportados en la tabla 11)

t_m = tiempo de retención de la sustancia no retenida, en éste caso del solvente, reportado en la tabla 11

Δt_r = diferencia en tiempos de retención de los picos evaluados

Los factores de retención para los THMs bromados estuvieron en el intervalo recomendado por Skoog de 1 a 5²⁰, mientras que para el cloroformo, el factor de retención fue menor a 1 debido a que su elución es demasiado rápida y como puede verse en la Tabla 11, los puntos de ebullición del solvente y del cloroformo son bastante cercanos entre sí. El grado de mezcla de los picos se cuantificó en base a los factores de selectividad y resolución reportados en la Tabla 12. Los factores de selectividad fueron suficientemente mayores a la unidad indicando que la columna ofrece buena separación de los analitos independientemente del grado de ensanchamiento de las bandas. Los factores de resolución, indican que los

²⁰ Skoog, D. A., Holler, F. Principios de Análisis Instrumental. 5ª Edición. México: Mc Graw Hill, 2002. p. 749.

picos cromatográficos se separaron satisfactoriamente, sobre todo entre compuestos bromados, teniendo como límite mínimo de aceptación el valor de 1,5 recomendado por Skoog²¹. Los tres valores de resolución obtenidos, mucho mayores a 1,5 indican que el solapamiento entre los picos sería menor al 0,3%.

4.2 ETAPA DE VALIDACIÓN

El análisis de linealidad, sensibilidad, precisión y exactitud se realizó con base en la respuesta del detector con respecto a estándares de calibrado que simulan las concentraciones de los extractos orgánicos resultantes de la ELL aplicada sobre las muestras reales. Por lo tanto, las concentraciones determinadas en las muestras están siempre sujetas a los errores que afectan el análisis cromatográfico de sus correspondientes extractos.

4.2.1 Linealidad. En el intervalo de concentraciones 1 a 200 µg/L de cada THM, se calculó para las áreas los parámetros estadísticos que evalúan su precisión, como indica la Tabla 13.

Tabla 13. Precisión de áreas a diferentes concentraciones para análisis de THMs con la técnica CG-DCE

CONCENTRACIÓN DEL ESTÁNDAR (µg/L)	CHCl ₃			CHBrCl ₂			CHBr ₂ Cl			CHBr ₃		
	ÁREA	DESV EST	CV %	ÁREA	DESV EST	CV %	ÁREA	DESV EST	CV %	ÁREA*	DESV EST	CV %
200	5.635	2.935	52	5.983	841	14	6.912	481	7	2.663	237	9
170	4.465	368	8	7.677	931	12	4.940	920	19	3.147	746	24
150	4.210	320	8	7.873	693	9	4.988	384	8	1.997	132	7
120	2.653	457	17	4.630	811	18	2.980	419	14	1.347	523	39
100	2.273	131	6	3.922	248	6	2.513	166	7	923	107	12
80	1.822	99	5	2.907	335	12	2.080	244	12	832	128	15
50	1.013	85	8	1.427	120	8	840	66	8	275	18	7
20	463	40	9	438	82	19	260	44	17	90	17	19
10	412	10	3	258	3	1	142	8	5	120	/	/
5	237	55	23	53	12	22	103	110	107	290	/	/
3	150	56	37	31	14	46	16	8	50	ND	ND	ND
1	357	51	14	14	1	10	ND	ND	ND	ND	ND	ND

* Promedio de 3 determinaciones, ND: Señal no detectable

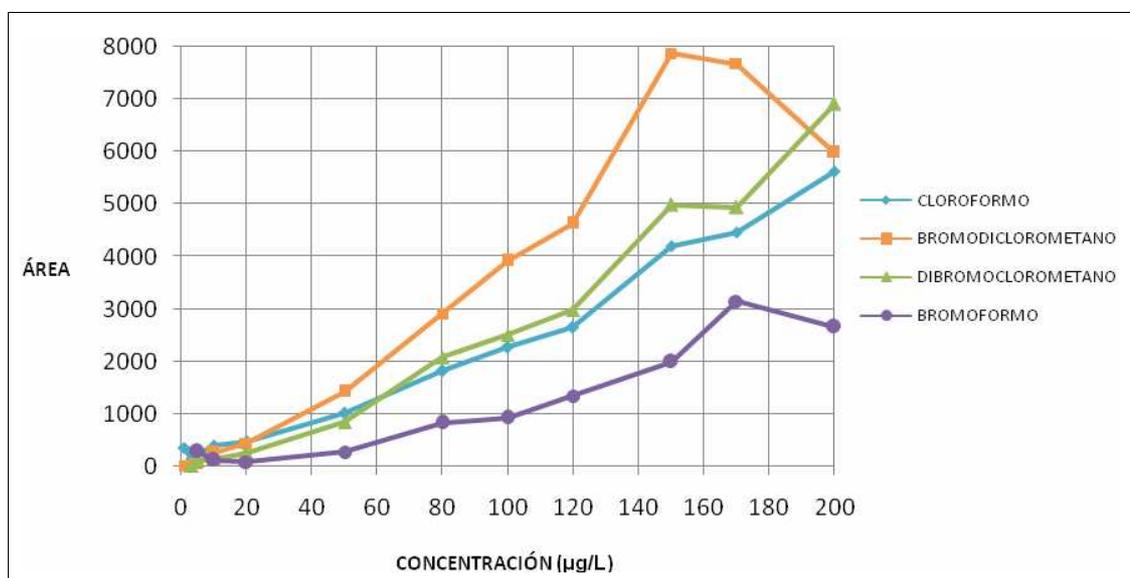
Para los 4 analitos, con excepción de la concentración 120 µg/L, las mayores desviaciones se observan en los valores extremos del intervalo objeto de evaluación, por lo cual advierte la necesidad de reducir dicho intervalo, teniendo en cuenta, además que no se detectaron las concentraciones más bajas para los compuestos bromados.

Se graficó, para cada analito los valores promedio de área con respecto a la concentración para determinar gráficamente las tendencias de las curvas, que se

²¹ Ibid., p. 746

muestran en la Figura 7. Es claro que hasta la concentración 120 µg/L la tendencia es lineal en los compuestos cloroformo, bromodichlorometano y dibromoclorometano. A partir de ésta concentración se observa una pendiente mucho más pronunciada que advierte una relación de tipo exponencial entre las variables. En el bromoformo, la tendencia lineal avanza hasta la concentración de 150 µg/L, a partir de la cual, la pendiente aumenta como se observó con sus otros congéneres. En los compuestos cloroformo, bromodichlorometano y dibromoclorometano se pierde la linealidad en las concentraciones inferiores a 10 µg/L, mientras que para bromoformo dicha linealidad se pierde a concentraciones inferiores a 20 µg/L.

Figura 7. Gráfica de tendencias de las curvas de calibración para THMs



4.2.2 Rango dinámico lineal. En base a las anteriores consideraciones y de acuerdo a los resultados previos de precisión en áreas (Tabla 13), se determinó evaluar el rango dinámico lineal a las concentraciones entre 10 y 120 µg/L para cloroformo, bromodichlorometano y dibromoclorometano, y entre 20 y 120 µg/L para bromoformo.

Para comprobar que existía correlación estadísticamente significativa entre la concentración x y el área medida y en los rangos anteriormente descritos, se aplicó una prueba de hipótesis, cuyos resultados se muestran en la Tabla 14. Según estos resultados, las curvas de calibración de los 4 analitos rechazan la hipótesis nula (H_0 : La correlación entre las variables x e y es no significativa), aceptando la hipótesis alterna que establece que hay correlación significativa entre las variables x e y .

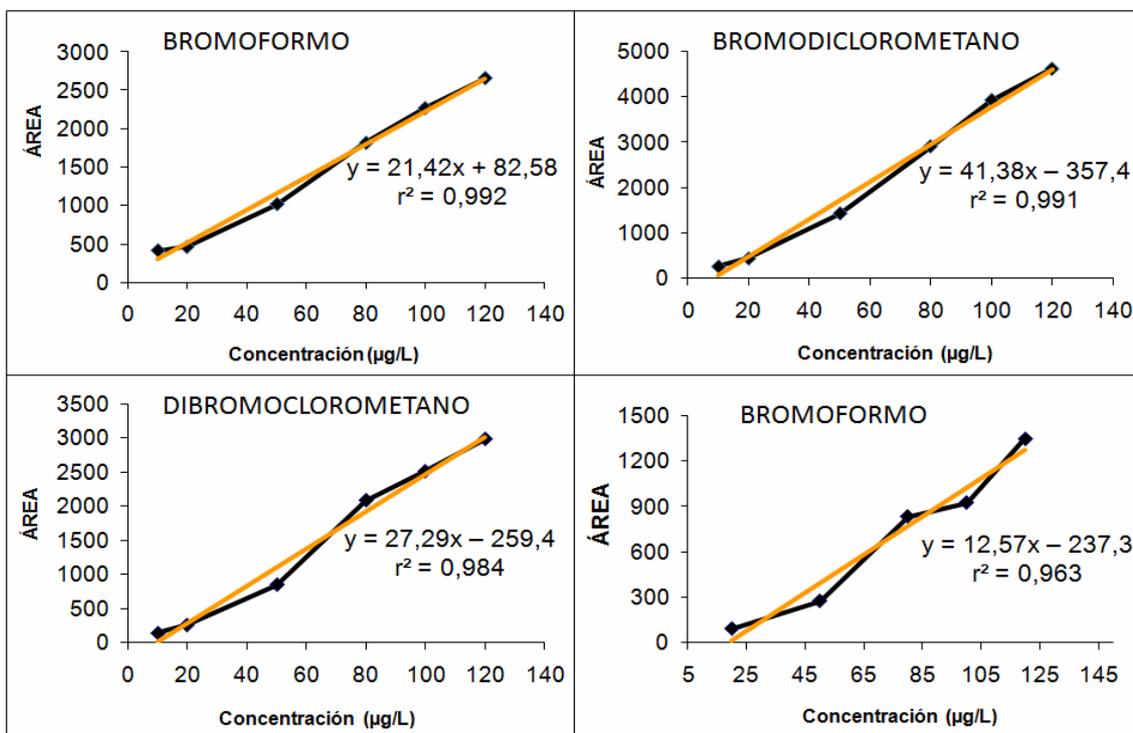
Tabla 14. Prueba de hipótesis de linealidad para las curvas de calibración de THMs

COMPUESTO	PENDIENTE	INTERCEPTO	NÚMERO DE ESTÁNDARES DE CALIBRADO (n)	COEFICIENTE DE CORRELACIÓN r	t _{calculado}	t _{crítico} (95%, n-2)
CHCl ₃	21,42	82,59	6	0,996	21,639	2,78
CHBrCl ₂	41,38	-357,42		0,996	21,408	
CHBr ₂ Cl	27,29	-259,49		0,992	15,884	
CHBr ₃	12,58	-237,33	5	0,981	8,852	3,18

Posteriormente se hizo el ajuste de las curvas de calibración utilizando el método de los mínimos cuadrados, según se detalla en el Anexo B.

Las rectas de regresión así obtenidas con sus correspondientes ecuaciones y coeficientes de determinación r^2 se muestran en la Figuras 8. Se puede observar que para cada analito, r^2 supera el valor mínimo de 0,960 recomendado en cromatografía de gases.

Figura. 8 Rectas de regresión normalizadas para cuantificación de THMs



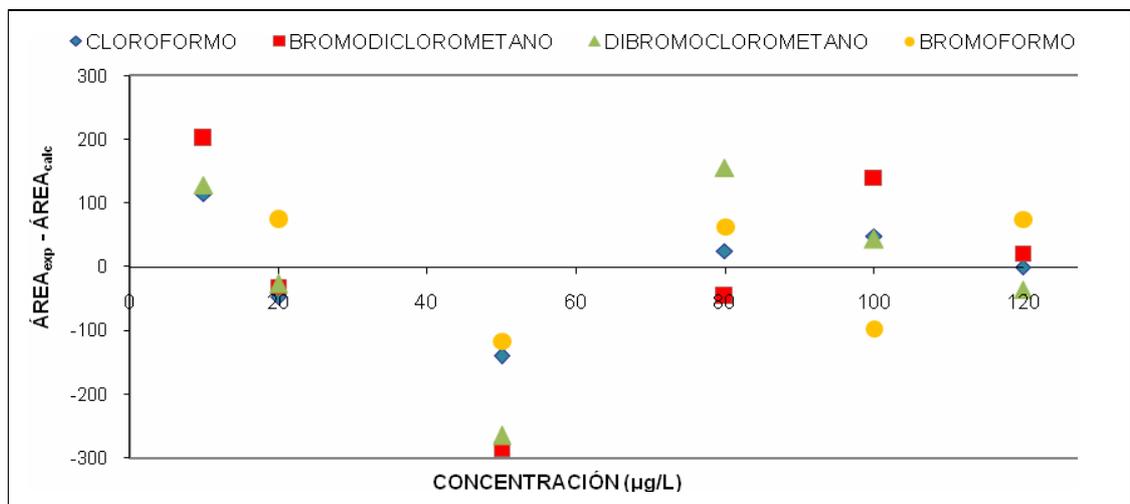
Los errores de las pendientes y ordenadas en el origen de las rectas de regresión, así como los errores aleatorios asociados al cálculo de las concentraciones, todos calculados según el MMC, se detallan en la Tabla 15.

Tabla 15. Errores asociados a las rectas de regresión para cuantificación de THMs

		CHCl ₃	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	CHBr ₃
ERROR ALEATORIO EN EL EJE y	S _{y/x}	97,68	190,72	169,53	112,95
DESV EST DE LA PENDIENTE	S _b	0,99	1,93	1,72	1,42
DESV EST DE LA ORDENADA EN EL ORIGEN	S _a	74,31	145,10	128,98	116,64

La varianza residual se caracterizó por ser constante, es decir que la distribución de los residuos de las concentraciones frente a sus valores estimados es aleatoria, como puede observarse en la Figura 9. Por lo tanto, las regresiones para cada uno de los analitos cumplen con el criterio de homocedastidad requerido en las regresiones de tipo lineal.

Figura 9. Gráfico de residuos respecto a las concentraciones teóricas de THMs



4.2.3 Sensibilidad. Las pendientes de las rectas de regresión, reportadas en la Tabla 14 determinan la sensibilidad de detección de cada THM. El hecho de que se haya obtenido mayor sensibilidad para bromodiclorometano y dibromoclorometano es satisfactorio, ya que, si bien éstos compuestos se forman en menor cantidad que el cloroformo, tienen más probabilidad de permanecer disueltos en el agua debido a su menor volatilidad, lo que ha generado en la actualidad mayor interés en sobre los THMs bromados.

4.2.4 Precisión y exactitud. La Tabla 16 presenta el análisis a diferentes concentraciones de exactitud y precisión a nivel de repetibilidad.

Tabla 16. Precisión y exactitud de la técnica CG-DCE para análisis de THMs

ANALITO	CONCENTRACIÓN TEÓRICA (µg/L)	CONCENTRACIÓN CALCULADA* (µg/L)	PRECISIÓN				EXACTITUD	
			DESV EST	CV %	INTERVALO DE CONFIANZA AL 95%		EA	%E
					LIM INF	LIM SUP		
CHCl ₃	120	120	21	18	67	173	0	0
	100	102	6	6	87	117	2	2
	80	81	5	6	70	93	1	1
	50	43	4	9	34	53	7	13
	20	18	2	11	13	22	2	11
	10	15	0	3	14	17	5	54
CHBrCl ₂	120	121	20	16	72	169	1	0
	100	103	6	6	89	118	3	3
	80	79	8	10	59	99	1	1
	50	43	3	7	36	50	7	14
	20	19	2	10	14	24	1	4
	10	15	0	0	15	15	5	49
CHBr ₂ Cl	120	119	15	13	81	157	1	1
	100	102	6	6	87	117	2	2
	80	86	9	10	63	108	6	7
	50	40	2	6	34	46	10	19
	20	19	2	8	15	23	1	5
	10	15	0	2	14	15	5	47
CHBr ₃	120	126	42	33	23	229	6	5
	100	92	9	9	71	113	8	8
	80	85	10	12	60	110	5	6
	50	41	1	4	37	44	9	18
	20	26	1	5	23	29	6	30

* Promedio de 3 determinaciones

El análisis de precisión muestra, según los parámetros de desviación estándar y coeficiente de variación, que las mayores dispersiones de los datos se dieron en los límites superiores de los intervalos de trabajo, es decir, en 120 µg/L de cada analito. Es de esperarse que concentraciones cercanas a éste límite originen datos dispersos, pues según lo observado en la gráfica de tendencias (Figura 7), 120 µg/L no solo limita el RDL sino también el intervalo lineal de la técnica, más allá del cual se había perdido precisión.

En general, la precisión a diferentes niveles de concentraciones, en términos de CV mostró que hay buena repetibilidad del método a pesar de la limitación que pueda representar la inyección manual de la muestra y sobreponiéndose a los errores de tipo aleatorio, teniendo como valores de referencia los reportados por la

AOAC de CV entre 21 y 15% para concentraciones entre 10 y 100 µg/L, respectivamente.

La exactitud en términos del error absoluto fue menor en la concentración de 50 µg/L para todos y cada uno de los THMs mostrando desviaciones de las concentraciones calculadas con respecto a las teóricas en éste nivel entre 7 y 10 unidades. Finalmente, la exactitud en términos del error relativo, con excepción en la concentración 50 µg/L, fue muy alta en las concentraciones cercanas al límite superior de cada rango de trabajo, mientras que en los límites inferiores se registró la más baja exactitud (%E mayor al 30%). Este comportamiento concuerda con la tendencia descrita por Horwitz para la dispersión de los datos, según la cual, dicha dispersión aumenta a medida que disminuye la concentración.

4.2.5 Límites de detección y cuantificación. A continuación se relacionan los límites de detección y cuantificación en extractos orgánicos y en muestras. Cada resultado se reporta con su correspondiente desviación estándar.

Tabla 17. Límites de detección y cuantificación de THMs con la técnica ELL-CG-DCE

	CHCl ₃	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	CHBr ₃
LÍMITE DE DETECCIÓN EN EXTRACTOS (µg/L)	13,7 ± 3,96	13,8 ± 4,0	18,6 ± 5,2	26,9 ± 8,4
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN EN EXTRACTOS (µg/L)	45,6 ± 3,3	46,1 ± 3,4	62,1 ± 4,4	89,8 ± 6,8
LÍMITE DE DETECCIÓN EN MUESTRAS (µg/L)	2,7 ± 0,79	2,8 ± 0,80	3,7 ± 1,04	5,4 ± 1,68
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN EN MUESTRAS (µg/L)	9,1 ± 0,66	9,2 ± 0,68	12,4 ± 0,88	18,0 ± 0,34

Las dos primeras filas de la Tabla 17 presentan los límites de detección y de cuantificación, en los extractos orgánicos para cada THM, obtenidos a partir de sus rectas de regresión, según el MMC. El LD se calculó a partir de la señal igual al intercepto mas 3 veces la desviación de la interpolación y el LQ a partir de la señal del intercepto mas 10 veces la desviación en la interpolación, los cálculos se presentan detalladamente en el anexo 1. Estos límites corresponden directamente al extracto orgánico que se obtiene con la ELL de la muestra. Recordando que dicha extracción permite concentrar a los analitos en una cantidad igual a 5 veces su concentración en la muestra, se calcularon los límites reales, es decir, las cantidades de THMs mínimas que se pueden detectar y cuantificar en muestras de agua, cuyos valores se reportan en las dos últimas filas de la Tabla 17.

Los límites calculados para el extracto orgánico resultaron bastante altos, en todos los casos el LD superó al límite inferior del RDL, por ello sería recomendable reevaluar estos dos parámetros con otro método. En éste caso, el MMC resultaría

bastante teórico. No obstante, si se habla en términos de la muestra, los límites de detección resultan satisfactorios, ya que se encuentran muy por debajo de los valores guía de la OMS, reportados en la Tabla 2 para cada THM, y además cumplen con el requerimiento de ser menores al 10% del valor guía los límites de detección y al 50% del mismo valor los límites de cuantificación.

4.3 VERIFICACIÓN DE EFECTOS DE LA MATRÍZ

Durante el análisis de las muestras tomadas para verificar interferencias, la respuesta del detector sobre los extractos orgánicos no sobrepasó, en ninguno de los casos el RDL, primer indicio de que las muestras contenían bajas concentraciones de THMs. En efecto, al cuantificar los analitos, se obtuvo los resultados, cuyos valores promedio se reportan en la Tabla 18.

Tabla 18. Resumen de los niveles de THMs en dos puntos de muestreo del Sistema y red de distribución de la Planta Centenario. Periodo Abril - Mayo de 2008.

SITIO DE MUESTREO	NIVELES DE THMs (µg/L)					
	CHCl ₃	CHCl ₂ Br	CHClBr ₂	CHBr ₃	RELACIÓN THMs	THMs TOTALES
Tanque almacenamiento Zona Alta – Planta Centenario	8	4	< 3,7	< 5,4	0,11	12
Zona Baja de distribución Universidad de Nariño	12	4	< 3,7	< 5,4	0,13	16

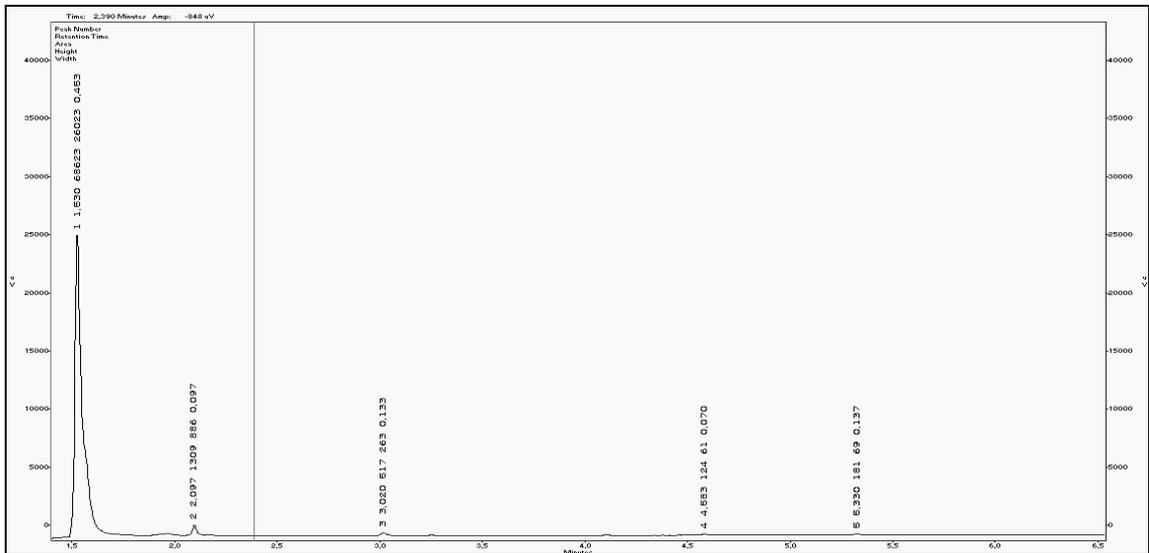
Los niveles promedio (14 mediciones) de cloroformo en los dos sitios de monitoreo, uno en planta y otro en la red de distribución, estuvieron por debajo del valor límite de 30 µg/L recomendado por la EPA. También se puede apreciar que los otros dos congéneres: dibromoclorometano y bromoformo no se detectaron ni en la planta ni en la red de distribución. Ninguno de los dos sitios escogidos para este pre estudio sobrepasó los valores guía de THMs totales recomendados por la norma colombiana en 200 µg/L, por la EPA en 80 µg/L y por la CE que hasta el momento recomendaba 150 µg/L. Tampoco se sobrepasó los valores guía de la OMS tanto para cada uno de los congéneres como para la relación de THMs, cuyo valor máximo obtenido para el sitio de la red ubicado en Universidad de Nariño (0,13 µg/L) estuvo por debajo del valor guía establecido en 1. Su aumento muy probablemente obedezca a la distancia entre la planta y el punto de muestreo, dado que el residual de cloro continúa formando algunos subproductos una vez el efluente sale de la planta.

Como se muestra preliminarmente en la Tabla 18, el bromodichlorometano constituye en promedio el 20 al 22% del total de THMs. Para la formación de este tipo de compuestos se requiere de la presencia de ión bromuro, y descartando la intrusión de agua de mar, la única explicación lógica sobre su presencia en el río

Pasto, a falta de mediciones directas de este parámetro, es la posible contaminación del agua superficial a partir de otras fuentes como efluentes industriales, agrícolas entre otros.

Por otra parte, los cromatogramas de estas muestras fueron similares al que se presenta a manera de ejemplo en la Figura 10, en donde se observa que la señal correspondiente a cada analito está libre de señales interferentes, por lo tanto se descarta la presencia de compuestos que coeluyan con alguno de los THMs. La técnica, es entonces bastante específica para el análisis de éstos compuestos, resultado de una eficiente programación de temperatura en la columna cromatográfica.

Figura 10. Cromatograma de muestra tomada en el Tanque de almacenamiento de la Planta Centenario – Mayo de 2008



5. MONTAJE Y VALIDACIÓN DE LA TÉCNICA DE COMBUSTIÓN Y DETECCIÓN POR IRND PARA ANÁLISIS DE COT

5.1 ETAPA DE PREVALIDACIÓN

5.1.1 Linealidad. De acuerdo a las especificaciones del fabricante del equipo, en las curvas de calibración para CT se observó comportamiento lineal de la técnica desde 1 hasta 1000 mg/L de COT. Este es un rango bastante amplio que permitiría procesar muestras con bajo contenido de carga orgánica, como por ejemplo agua potable proveniente de plantas que cuentan con tratamientos avanzados de potabilización, así como muestras de aguas residuales tanto domésticas como industriales.

Sin embargo, para aumentar la sensibilidad del análisis y de acuerdo a la naturaleza de las muestras a procesar se requiere que se realicen diferentes curvas que comprendan intervalos más específicos de concentraciones.

Los análisis previos de COT en las muestras a ser utilizadas en la validación, cuantificando con una curva de calibración comprendida entre 1 y 10 mg/L de COT originaron los resultados que se presentan en la Tabla 19. En el caso del agua cruda, el sistema de inyección del equipo realizó la dilución de la muestra para que la respuesta quede dentro del intervalo de la curva de calibración y aplicó el correspondiente factor de dilución.

Además se debe tener en cuenta que la muestra del agua cruda no se agitó antes de realizar su análisis, por lo que el nivel determinado de COT corresponde en éste ensayo básicamente al carbono orgánico disuelto (COD) de la muestra.

Tabla 19. COT en muestras compuestas de agua cruda y tratada de la planta EPA de la ciudad de Armenia - Marzo de 2009

TIPO DE MUESTRA	LUGAR DE MUESTREO	COT (mg/L)
Agua cruda	Entrada planta	14,93
Agua tratada	Tanque de almacenamiento	7,414

Según los niveles reportados en la Tabla 19, se propuso trabajar en un intervalo más amplio de concentraciones, en éste caso, de 5 a 20 mg/L de COT. Los resultados de ésta curva generados por el equipo se reportan en la Tabla 20.

Se puede observar que las desviaciones estándar son bajas y los coeficientes de variación de la respuesta correspondiente a cada concentración son valores menores del 3%, indicando que los resultados gozan de buena precisión.

Tabla 20. Curva de calibración preliminar para medición de COT en el modo CONP

CONCENTRACIÓN DEL ESTANDAR (mg/L)	AREA	DESV EST	CV %
5	26,03	0,39	1,49
7	34,69	0,47	1,35
10	51,92	1,17	2,26
13	63,13	0,89	1,42
15	76,36	1,51	1,98
20	97,24	0,69	0,71

El ajuste por el MMC de la anterior curva de calibración demostró una relación de tipo lineal entre la respuesta y la concentración en el intervalo de concentraciones en estudio. El coeficiente de determinación r^2 fué 0,9966 que es aceptable, pero teniendo en cuenta que la curva es elaborada por el equipo se esperaría un valor de 0,9990 o mayor, por lo cual se propuso la optimización de los factores que inciden en la eliminación del carbono inorgánico, a saber: relación de ácido (volumen de ácido requerido para acidificar el medio /volumen de muestra) y tiempo de burbujeo.

5.1.2 Optimización del proceso de eliminación de CI para cuantificación de COT en el modo CONP. Las diferentes combinaciones obtenidas a partir de la matriz que se indicó en la Tabla 6 de la parte experimental y los resultados promedio de cada ensayo realizado, por duplicado tanto para concentración como para recuperación del estándar de 10 mg/L de COT se muestran en la Tabla 21.

Tabla 21. Resultados de optimización de la eliminación de CI para medición de COT en el modo CONP

ENSAYO	NIVEL TIEMPO DE PURGA	NIVEL RELACIÓN DE ÁCIDO	CONCENTRACIÓN PROMEDIO DE COT (mg/L)	DESV EST S_{x_0}	IC 95% DE LA CONCENTRACIÓN		RECUPERACIÓN PROMEDIO %
					LC-	LC+	
1	1	1	10,197	0,297	9,37	11,02	102
2	1	2	10,185	0,297	9,36	11,01	102
3	1	3	11,52	0,294	10,70	12,34	115
4	2	1	9,641	0,300	8,81	10,47	96
5	2	2	9,88	0,298	9,05	10,71	99
6	2	3	10,57	0,296	9,75	11,39	106
7	3	1	10,165	0,297	9,34	10,99	102
8	3	2	10,32	0,296	9,50	11,14	103
9	3	3	11,105	0,294	10,29	11,92	111

La Tabla 22 presenta el análisis de varianza, ANOVA, el cual descompone la variabilidad de la recuperación debida a las contribuciones de ambos factores. La contribución de cada factor se determinó eliminando los efectos causados por el otro factor.

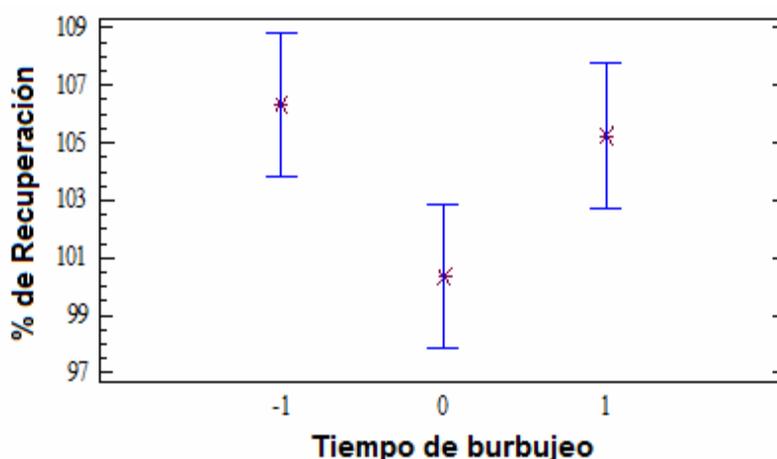
Tabla 22. Análisis de varianza multifactorial en la eliminación de CI

FUENTE	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	CUADRADO MEDIO	RAZÓN F	VALOR P
Efectos principales					
A:Relación de ácido	405,401	2	202,700	13,68	0,0019
B:Tiempo de burbujeo	125,347	2	62,736	4,23	0,0507
Interacciones					
AB	249,376	4	62,344	0,42	0,7901
RESIDUAL	133,357	9	148,174		
TOTAL (CORREGIDO)	689,043	17			

El ANOVA mostró que no hay interacción factorial entre la relación de ácido y el tiempo de burbujeo, pues el valor P para la interacción es mayor a 0,05. Sin embargo, independientemente los factores relación de ácido y tiempo de burbujeo tienen peso estadístico pues su valor P es menor de 0,05 para el primer factor y es igual a 0,05 para el segundo. Indiscutiblemente, la relación de ácido tendría mayor peso, ya que si se logra acidificar el medio eficientemente, se llevará todos los bicarbonatos y carbonatos a CO₂, eliminando al máximo el componente inorgánico de las muestras. Por tanto, estos factores se analizaron separadamente, aplicando un proceso de comparación múltiple basado en la mínima diferencia estadística para determinar cuáles medidas eran estadísticamente diferentes unas de otras.

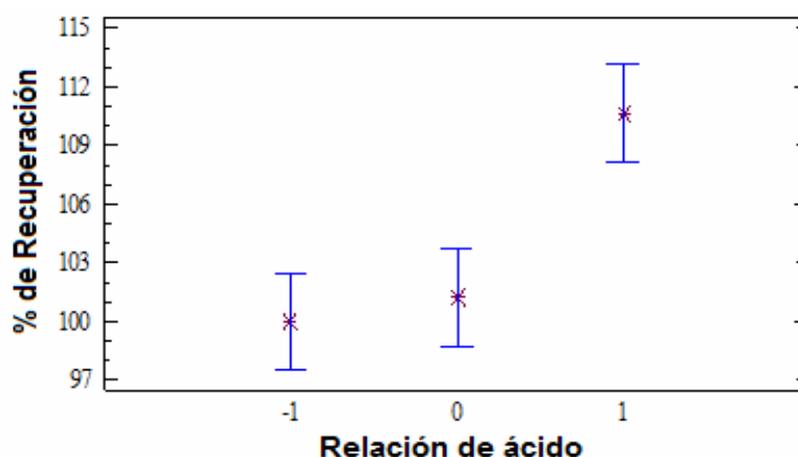
La gráfica 11 muestra la relación de los promedios de recuperación y los intervalos al 95 % de probabilidad de la mínima diferencia estadística, obtenidos para el tiempo de burbujeo. Los niveles -1 y 1 generaron recuperaciones estadísticamente equivalentes, y se eligió al nivel -1 (1,5 min), por ser el menor tiempo, como nivel óptimo para éste factor.

Figura 11. Promedios e intervalos de la mínima diferencia estadística al 95% para diferentes niveles del factor Tiempo de burbujeo



La Figura 12 muestra la relación de promedios de recuperación y los intervalos al 95% de probabilidad de la mínima diferencia estadística para el factor relación de ácido. Se observa que la diferencia estadística entre los niveles -1 y 0 era baja, si bien las condiciones de 1 difieren de las de -1 y 0. Al obtener una mejor recuperación en el nivel 1, se eligió éste (5,0 %) como el óptimo para el análisis.

Figura 12. Promedios e intervalos de la mínima diferencia estadística al 95% para diferentes niveles del factor Relación de ácido



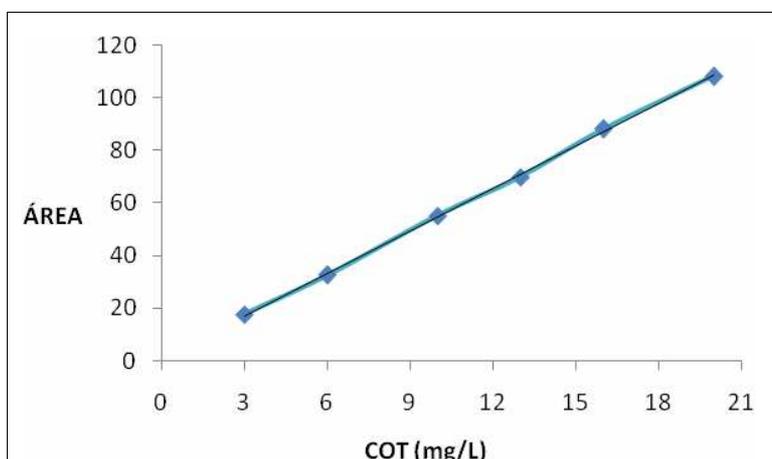
5.1.3 Rango dinámico lineal. La Tabla 23 muestra los resultados de una curva de calibración (en adelante denominada curva de trabajo) que se realizó empleando los niveles óptimos de los factores relación de ácido y tiempo de burbujeo. La prueba de hipótesis de linealidad, mostrada en el Anexo C, comprobó que hay correlación significativa entre las variables x e y . Según el ajuste por el MMC de la curva de calibración, mostrado también en el Anexo C, se obtuvo un coeficiente de determinación r^2 de 0,9994. El mejoramiento de la linealidad es consecuencia neta de la optimización del proceso de medición de COT por el modo CONP (optimización de las condiciones de eliminación de CI) y la recta queda descrita mediante la ecuación $y = 5,3676(\pm 0,0654)x + 1,0267(\pm 0,8321)$.

Tabla 23. Valores de área para diferentes concentraciones de COT y sus correspondientes parámetros de precisión para 5 mediciones

COT (mg/L)	ÁREA	DESV EST	CV %	LC 95%
3	17,71	0,05	0,29	0,13
6	32,49	0,36	1,10	0,89
10	55,04	0,39	0,71	0,98
13	69,76	1,05	1,51	2,61
16	88,03	0,80	0,91	1,98
20	108,13	1,17	1,08	2,91

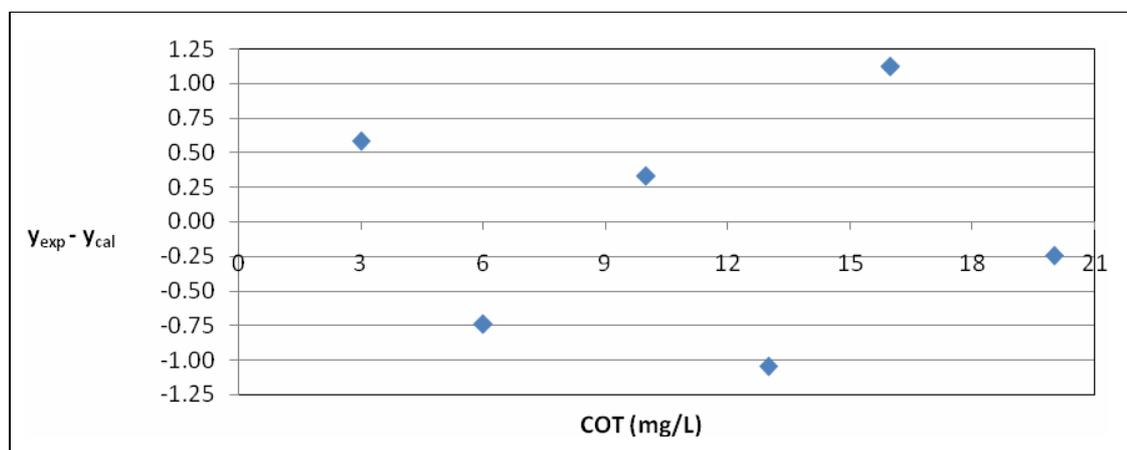
La Figura 13 muestra gráficamente el comportamiento lineal de calibración para análisis de COT por combustión.

Figura 13. Curva de calibración COT vs. Perfiles de combustión



El comportamiento de los residuos de respuesta frente a sus valores estimados fue aleatorio con respecto a las concentraciones, como se puede observar en la Figura 14, cumpliendo con el requerimiento de homocedasticidad en la calibración; además no se observó tendencias de aumento o disminución de los residuos con respecto a los diferentes niveles de concentración.

Figura 14. Gráfica de residuos frente a concentración de COT



5.1.4 Sensibilidad. La sensibilidad de la técnica, determinada por la pendiente de la curva de calibración: $5,3676(\pm 0,0654)$, indica que una variación de 1 mg/L de COT origina un cambio aproximado de 5 unidades en la respuesta del detector, sensibilidad suficiente para el análisis de muestras de agua potable, en donde las concentraciones de COT están por lo general en niveles de mg/L.

5.1.5 Límites de detección y cuantificación. En el Anexo C se muestra que los cálculos de éstos límites se hicieron en base al intercepto de la recta de regresión normalizada. Para el LD se tomó la señal igual al intercepto mas 3 veces la desviación en la interpolación y para el LQ se tomó la señal del intercepto mas 10 veces la desviación en la interpolación. Los valores calculados para los límites de detección y cuantificación por el MMC se presentan en la Tabla 24.

Tabla 24. Límites de detección y de cuantificación para la determinación de COT

LÍMITE DE DETECCIÓN (mg/L de COT)	0,517
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (mg/L de COT)	1,722

El límite de detección cumple con el requerimiento de ser como máximo, igual al 10% del valor guía de 5 mg/L de COT para agua potable, según la Norma colombiana. Por su parte, el límite de cuantificación cumple también con el requerimiento de ser menor al 50 % del valor guía antes mencionado.

Se puede asumir, según Rosero, M.,²² que los límites instrumentales de detección y de cuantificación, son muy cercanos a los límites de detección y de cuantificación del método, respectivamente, sabiendo que la matriz a trabajar es sencilla y libre de interferencias.

5.2 ETAPA DE VALIDACIÓN

El Anexo 3 presenta en detalle los cálculos y los resultados de la etapa de validación obtenidos con el aplicativo de Excel del Water Research Center del Reino Unido; el análisis de cada atributo se muestra a continuación.

5.2.1 Precisión. La precisión de la técnica fue evaluada a nivel de la variabilidad entre réplicas (repetibilidad) y entre lotes (reproducibilidad). El análisis de varianza de un factor ANOVA (Anexo D, parte 5) permitió hacer las siguientes aseveraciones con respecto a la variabilidad de los resultados.

Para las soluciones: Blanco, M2 y M1Ab, la variabilidad entre réplicas y entre lotes es no significativa (NS), pues se retuvo la Ho al 95% de probabilidad y no se pudo demostrar que era falsa, así las varianzas entre días y entre replicas son iguales o mejor aún su diferencia es no significativa y muy probablemente obedezca a errores de tipo aleatorio (procedentes del analista, equipo, reactivos, tiempo, etc).

²² Rosero, M.; Latorre, J.; Torres, W.; Delgado, L. Presencia de materia orgánica y subproductos de la desinfección con cloro. Caso sistema de tratamiento de agua para consumo humano, Puerto Mallarino, Cali – Colombia. Tesis de Maestría. Universidad del Valle, 2004.

Para las soluciones: Ea, Em, Eb y M1 las variabilidades entre réplicas y entre lotes son significantes (*), pues se rechazó la H_0 y se aceptó la H_a al 95% de probabilidad, de manera que las varianzas entre días y entre replicas resultan diferentes, es decir que su diferencia es estadísticamente significativa y probablemente se deba a errores de tipo aleatorio y sistemático, en éste último caso el error estaría asociado a la preparación diaria de cada muestra.

Según el método del WRC, teniendo como criterio la desviación estándar total (St) y como meta el hecho de que ésta desviación sea menor al 5% del valor promedio para cada muestra, cumplieron la meta de variabilidad en primera instancia las soluciones M1 y M1Ab, mientras que las soluciones Ea y Em la cumplieron en segunda instancia. Definitivamente las soluciones Eb, M2 y M1Aa no cumplieron con la meta propuesta, incluso ni en segunda instancia; los valores de CV de 9, 16 y 9%, respectivamente, advertían este comportamiento. El caso de Eb y M1Aa, sugiere que las concentraciones cercanas a los límites del RDL trabajado pueden presentar éstas variaciones.

No obstante, si se considera que en muestras medioambientales, la precisión depende en gran medida de la matriz y de la concentración del analito²³, se plantea la meta del 5,3 hasta 11% en CV propuesta por la Association of Official Analytical Chemists AOAC²⁴ para concentraciones de analito entre 100 y 1 mg/L, respectivamente, concentraciones que abarcan el RDL determinado para la técnica. De ésta manera, se tiene que las soluciones Eb y M1Aa cumplieron también con la precisión requerida y únicamente la muestra M2 presentó una variabilidad no aceptable.

La baja precisión en la muestra M2 se atribuye a que su contenido de COT superaba el intervalo de trabajo, de manera que el equipo debía hacer una dilución de la muestra y en algunos casos requería una sexta inyección (recuérdese que la programación del análisis se hizo con un número máximo de 5 inyecciones), por lo que el sistema tomaba una nueva porción de la muestra y volvía a purgar. En casos como éste, para controlar el error se puede optar por diluir la muestra manualmente, de manera que el equipo no tenga que realizar ésta dilución o sería más recomendable explorar diferentes rangos de concentraciones según el tipo de muestras a analizar.

5.2.2 Recuperación y exactitud. La recuperación (Anexo D, partes 10 y 11) fue del 85% para la adición baja y del 83% para la adición alta y en ningún caso se cumplió la meta, ni en segunda instancia, según el criterio t para evaluación de recuperación de adiciones, por cuanto según el método del WRC, la metodología evaluada mostró una exactitud media no aceptable para análisis de COT.

²³ Huber L, Hewlett-Packard GmbH. Hewlett-Packard Strasse, Validation of analytical methods: review and strategy. D-76337. Waldbronn, Germany, 1998. p.100.

²⁴ Ibid., Tabla de concentración de analito vs. Precisión dentro o entre días. p. 102.

Por otra parte, la AOAC plantea que la recuperación depende del nivel de concentración del analito, de manera que para concentraciones cercanas a los 10 mg/L se aceptan recuperaciones entre 80 y 110%²⁵, intervalo que claramente admite los valores de recuperación determinados para el estudio de COT por análisis de combustión con detector IRND en agua de consumo.

En general, las recuperaciones decrecieron conforme transcurrieron los días de la validación, como se puede detallar en el Anexo D, parte 2, por lo que se puede suponer una baja eficiencia en la oxidación del carbono a CO₂, hecho que directamente depende del estado del catalizador, así como del tiempo de burbujeo y la relación de ácido, pese a que éstos factores se hayan optimizado, por lo que deben ser evaluados continuamente. Aunque una razón más fiable para el decrecimiento en las recuperaciones es la posible presencia de sustancias interferentes en la matriz (agua tratada), como por ejemplo cloruros; en tal caso, la oxidación de Cl⁻ a Cl₂ gaseoso disminuye la eficiencia de la oxidación de la materia orgánica presente en la muestra y por tanto disminuye la señal. Prueba de ello, sería el estado del scrubber (absorbedor de halógenos) que presentaba hasta ese momento un color verde, característico de la presencia de Cl₂ gaseoso.

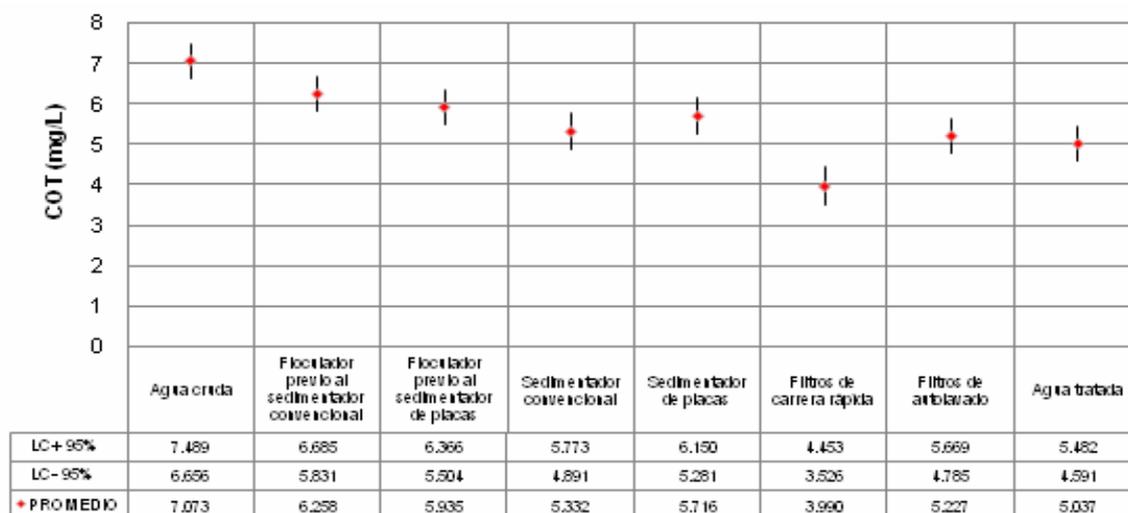
²⁵ Pérez, J. Pujol M. Validación de métodos analíticos. Cataluña: Asociación Española de Farmacéuticos de la Industria, 2001. Tabla de concentración de analito vs. % Recuperación. p. 84

6. DETERMINACIÓN DE COT EN PLANTA Y RED

6.1 MUESTREO No. 2

Los resultados sobre presencia de materia orgánica y eficiencia de su remoción en el muestreo No. 2 en el sistema de tratamiento de la Planta Centenario se presentan en la Figura 15. El análisis de estas muestras se realizó tan pronto como se terminó de validar la técnica de combustión y detección por IRND para determinación de COT.

Figura 15. Presencia de materia orgánica en el sistema de tratamiento de la Planta Centenario – Muestreo No. 2



Se debe aclarar que el contenido de materia orgánica en el agua cruda no fue el habitual según los reportes históricos de la Planta, de donde se sabe que la fuente se caracteriza por presentar alto color (parámetro que se utiliza como indicador de carga orgánica a falta de técnicas específicas para cuantificarla), mostrando por lo general valores bastante superiores a 100 UPC de color aparente. La muestra de agua cruda que se tomó para éste estudio presentó 112 UPC de color aparente, valor muy inferior al promedio del mes en que se realizó el muestreo (216 UPC). Este nivel de carga orgánica moderada dificulta la eficiencia de remoción, sin embargo, el efluente de tratamiento (muestra del tanque de almacenamiento) con la carga de 5,037 mg/L de COT, sale en norma (valor guía de la Norma colombiana: 5 mg/L).

La Figura 15 permite también observar el comportamiento de los diferentes reactores frente a la eliminación de COT. La menor remoción alcanzada en el

floculador dirigido al sedimentador convencional, pese a que la dosis de coagulante y velocidad de agitación fuera la misma para ambos reactores, según datos de operación de la Planta, se debe posiblemente, a que su caudal es un tanto mayor que el caudal del floculador dirigido al sistema de placas (el caudal que llega al sedimentador convencional representa comúnmente del 52 al 54% del caudal total de la planta).

Pero en general, la eficiencia en ambos floculadores no fue la esperada, sabiendo que el proceso de coagulación-floculación es el que más aporta a la remoción de materia orgánica durante todo el tratamiento. Según registros históricos sobre caracterización del agua cruda que abastece a la Planta Centenario se encontró que la alcalinidad comúnmente presenta valores cercanos a 30 mg/L de CaCO₃, y específicamente la muestra tomada para éste estudio presentó un valor de 28 mg/L de CaCO₃. Al comparar éstos datos y el contenido de COT del agua cruda (7,073 mg/L), con los requerimientos propuestos por la US EPA para el proceso de coagulación-floculación dependiendo de la alcalinidad de la fuente, que se encuentran reportados en la Tabla 25, se concluye que la meta de remoción de COT para éste tipo de agua debería ser del 45%. Por tanto, los porcentajes de remoción alcanzados de 11 y 16 % en el floculador previo a la sedimentación convencional y en el floculador previo a la sedimentación en placas, respectivamente, están lejos de cumplir con la meta propuesta. A esto debe sumarse, como se explicó anteriormente, el hecho de que la carga orgánica en la fuente fue moderada, lo que hace que no se observe el desempeño real del proceso de remoción.

Tabla 25. Requerimientos de la US EPA respecto a la remoción de COT²⁶

COT en el agua de alimentación (mg/L)	Niveles de alcalinidad en el agua de alimentación (mg/L CaCO ₃)		
	0-60 mg/L	60-120 mg/L	>120 mg/L
2 - 4,0	35%	25%	15%
4,0 - 8,0	45%	35%	25%
> 8,0	50%	40%	30%

En el proceso de sedimentación, se observó mayor eficiencia de remoción en el sedimentador convencional quizá porque en éste hay mayor permanencia del agua, lo que permite un mejor asentamiento del floc. La remoción que no se alcanzó en el floculador dirigido al sedimentador convencional se compensó en éste último reactor, alcanzando hasta ese momento remover casi la cuarta parte (25%) de la carga orgánica total del afluente de tratamiento.

En cuanto a la filtración se debe tener en cuenta que la mayor parte del efluente de los sedimentadores de placas, cerca del 80%, se dirige hacia los filtros de

²⁶ Reportada por: Mourat, D. Microfiltración y nanofiltración en el área de agua potable. ZENON Environmental Inc. Canadá. p. 11

autolavado, mientras que el 20% restante se dirige hacia los filtros de carrera rápida, los cuales reciben además la totalidad del efluente de los sedimentadores convencionales.

Entonces, los filtros de autolavado recibieron una carga de 5,716 mg/L de COT (concentración del efluente de los sedimentadores de placas) y entregaron un efluente con una carga de 5,227 mg/L de COT, es decir que solamente removieron cerca del 9% de la carga orgánica del agua sedimentada. Por su parte, los filtros de carrera rápida estarían recibiendo un afluente con un contenido de COT ligeramente mayor a 5,332 mg/L de COT que es el contenido orgánico de los sedimentadores convencionales, debido a que reciben los excesos de los sedimentadores de placas, y al entregar un efluente con carga de 3,990 mg/L de COT se observa una remoción de aproximadamente el 25% con respecto al efluente que proviene de los sedimentadores convencionales. La menor remoción alcanzada por los filtros de autolavado se asume debido a que éstos se colmatan más rápido que los filtros de carrera rápida.

Por lo tanto, la mayor remoción de carga orgánica se logra a través del sistema de sedimentación convencional y filtración rápida logrando hasta ese punto una remoción del 44% del COT del agua cruda, lo cual es una gran ventaja, ya que ésta línea trata la mayor parte del caudal total de la planta.

No obstante, los efluentes de los dos sistemas de filtración, se mezclan en el pozo de desinfección, por lo que en éste sitio es indispensable que se haga seguimiento al contenido de materia orgánica, ya que se asume que el efluente de los filtros de autolavado incrementa la concentración de COT al de los filtros de carrera rápida. En realidad, esto no es una simple suposición, sino una conclusión a la que se llegó al observar los resultados obtenidos a partir de la muestra tomada en el tanque de almacenamiento (efluente de tratamiento), dado que su contenido de COT, aunque cumpliendo con el valor guía, fue superior al contenido del efluente de los filtros de carrera rápida, claro está que se debe considerar también la contaminación proveniente del mismo tanque de almacenamiento, a pesar de que la empresa realice cada tres meses jornadas de limpieza de los tanques.

Al haber encontrado COT en el efluente de tratamiento, material que es susceptible de reaccionar con el cloro residual para producir THMs, se prevé que éstos compuestos químicos se estarían generando a lo largo de la red de distribución dependiendo de las condiciones que afectan su formación, como pH, temperatura y tiempo de contacto del agua con el cloro.

Por ello se hace necesario un seguimiento continuo sobre el sistema de tratamiento y sobre la red, de manera que se pueda evaluar la cantidad de THMs producidos con respecto a los niveles de precursores orgánicos presentes.

6.2 MUESTREOS No. 3, 4 Y 5

6.2.1 Presencia de precursores orgánicos en planta. Los datos de COT de cada muestra se presentan en la Tabla 26, en donde también se presenta el error asociado al cálculo de cada concentración (desviación e intervalo de confianza). Las celdas sombreadas en gris indican que la muestra correspondiente no fue analizada. Las filas azules y rosadas muestran en cada caso una misma línea de tratamiento.

Tabla 26. Niveles de materia orgánica en muestras del sistema de tratamiento y red de la Planta Centenario

SITIO DE MUESTREO	MUESTREO No. 3				MUESTREO No. 4				MUESTREO No. 5			
	COT* (mg/L)	DESV EST	IC 95%		COT* (mg/L)	DESV EST	IC 95%		COT* (mg/L)	DESV EST	IC 95%	
			LC -	LC +			LC -	LC +			LC -	LC +
Bocatoma					10,54	0,192	10,005	11,075	10,46	0,193	9,927	10,998
Cámara Parshall	10,21	0,193	9,673	10,747	10,32	0,193	9,779	10,851	10,18	0,193	9,638	10,713
Floculador previo al sedimentador de placas	7,010	0,208	6,430	7,590	5,575	0,219	4,966	6,184	8,154	0,202	7,594	8,714
Floculador previo al sedimentador convencional	8,948	0,198	8,398	9,498	7,352	0,206	6,778	7,925	9,276	0,196	8,730	9,822
Sedimentador de placas	5,710	0,218	5,104	6,316	6,032	0,216	5,433	6,631	6,238	0,214	5,647	6,836
Sedimentador convencional	7,774	0,204	7,207	8,340	6,456	0,212	5,866	7,046	6,295	0,212	5,704	6,885
Filtros de autolavado	6,169	0,214	5,573	6,765	6,419	0,213	5,828	7,010	6,697	0,211	6,111	7,283
Filtros de carrera rápida	6,783	0,210	6,199	7,367	5,923	0,216	5,321	6,524	6,655	0,211	6,069	7,241
Efluente de desinfección	5,440	0,220	4,827	6,052	5,431	0,220	4,818	6,044	5,699	0,218	5,092	6,306
Tanque de almacenamiento	5,628	0,219	5,020	6,236	6,306	0,213	5,712	6,899	2,963	0,243	2,286	3,639

Según los datos de la Tabla 26, en los muestreos 4 y 5, el contenido orgánico promedio del afluente de la planta (muestra de la cámara Parshall) presentó niveles ligeramente menores de COT que los correspondientes a las muestras tomadas directamente en la bocatoma, no obstante, los valores promedio de COT de los dos sitios mencionados se encuentran dentro de los mismos intervalos de confianza en cada muestreo, y por tanto se considera que los niveles de COT determinados son equivalentes, lo que indica ausencia de focos de contaminación a través del canal abierto que conduce el agua cruda desde la bocatoma hasta la Planta.

La Tabla 26 permite observar que los niveles de COT en los efluentes de floculación de ambos sistemas fueron suficientemente menores a los del agua cruda, ya que sus valores promedio en cada muestro no están dentro de los IC al 95% correspondientes al COT del agua cruda. Esto, sumado al hecho de que las concentraciones de COT en el agua cruda fueron muy similares entre las tres jornadas de muestreo, permite hacer comparaciones en cuanto al desempeño del

proceso de coagulación-floculación dependiendo del tipo de coagulante aplicado y del caudal de la planta, como se muestra en la Tabla 27. Es importante aclarar que la producción de la Planta Centenario utiliza comúnmente el coagulante a base de sulfato de aluminio, pero cuando no se obtiene la suficiente remoción de color de acuerdo a la prueba de jarras se aplica cloruro de polialuminio (PAC).

Tabla 27. Eficiencia del proceso de coagulación-floculación en la remoción de carga orgánica

		MUESTREO 3	MUESTREO 4	MUESTREO 5
TIPO DE COAGULANTE APLICADO		Cloruro de poli aluminio	Cloruro de poli aluminio	Sulfato de aluminio
CAUDAL INSTANTÁNEO DE PLANTA (L/seg)		619	592	533
ALCALINIDAD DEL AGUA CRUDA (mg/L CaCO ₃)		19,1	24,5	27,8
% DE REMOCIÓN DE COT	Floculador dirigido al sedimentador de placas	31%	46%	20%
	Floculador dirigido al sedimentador convencional	12%	29%	9%

El desempeño más bajo de la coagulación-floculación se observó en el último muestreo en donde se utilizó de sulfato de aluminio como agente coagulante, pese a que el caudal manejado por la planta en ese momento fue el menor entre los tres muestreos.

Por su parte, entre los muestreos 3 y 4, en los que se había aplicado PAC como coagulante en dosis de 50 mg/L, el mejor desempeño se determinó en el muestreo 4, ya que el caudal instantáneo fue más bajo que el caudal manejado durante el muestreo 3.

La Tabla 27, permite además concluir que independientemente del caudal y del tipo de coagulante, la remoción más alta de COT se logra en el floculador previo a la sedimentación de placas.

Teniendo en cuenta que el agua cruda durante los 3 muestreos presentó niveles de COT mayores a 8 mg/L, como reporta la Tabla 26, y que los valores de alcalinidad registrados en la Tabla 27 son menores a 60 mg/L de CaCO₃, la meta de remoción propuesta por la EPA, según la Tabla 25, es de 50% de COT. De ésta manera, ninguno de los 6 casos de coagulación presentados en la Tabla 27 alcanzó la meta de remoción propuesta, sin embargo, en el muestreo No. 4, el floculador dirigido a la sedimentación en placas obtuvo una eficiencia de remoción de 46%, muy próxima a la meta del 50%; además, este reactor produjo un efluente cuyo contenido de COT (5,575 mg/L) estaba ya muy cerca de alcanzar el valor guía de 5 mg/L, controlando así la producción subsecuente de THMs.

En el muestreo No. 4, el promedio de COT del efluente de sedimentación en placas (6,032 mg/L) fue menor al del efluente de floculación (5,575), sin embargo, los IC de éstos dos promedios los incluyen mutuamente, es decir, que en éste caso no hubo diferenciación en el contenido orgánico de los dos efluentes. En los muestreos 3 y 5, los promedios de COT de los efluentes de sedimentación tanto del sistema de placas como del convencional no quedaron incluidos en los IC determinados para los efluentes de floculación, lo cual da certeza del aporte del proceso de sedimentación a la coagulación-floculación. Los mejores resultados de sedimentación se observaron durante el muestreo No. 5 para ambos sistemas de sedimentación, y entre ellos, el mejor desempeño lo tuvo el sistema convencional, logrando remover cerca del 32% del contenido orgánico del efluente de floculación, con lo que compensó el bajo rendimiento del proceso de coagulación-floculación observado en este muestreo, según se indicó en la Tabla 27.

Los efluentes de los filtros de autolavado durante los 3 muestreos, presentaron promedios de COT mayores a los promedios de los efluentes de sedimentación en placas, pero en cada muestreo, el COT promedio del efluente de filtración estuvo dentro del IC del COT correspondiente al efluente de sedimentación. Por ello, se concluye que el aporte a remoción de carga orgánica por parte de los filtros de autolavado es muy bajo, ya que no se alcanza a distinguir entre el contenido orgánico de su afluente y el de su efluente.

En la línea de sedimentación convencional y filtración rápida se presentaron 3 situaciones diferentes. En el muestreo 3, el efluente de filtración tuvo un nivel de COT promedio significativamente distinto del que se registró en el efluente de sedimentación, ya que no estuvo incluido en el IC de éste último; la remoción alcanzada por el filtro fue del 12% con respecto a la carga orgánica del efluente de sedimentación convencional. En el muestreo No.4, el COT promedio del efluente de filtración fue menor al del efluente de sedimentación convencional, pero los IC incluyen mutuamente a los dos promedios, es decir que, estadísticamente no se puede asegurar que el efluente de filtración rápida tenga menor contenido orgánico que el efluente de sedimentación convencional. En el muestreo No. 5, el COT promedio del efluente de filtración fue mayor al que se determinó en el efluente de sedimentación convencional, y además, los IC incluyen recíprocamente los dos promedios. Lo observado en los muestreos 4 y 5, seguramente es consecuencia de que los filtros rápidos reciben parte del efluente de sedimentación en placas, cuyos niveles promedio de COT son mayores a los del efluente de sedimentación convencional; es decir que el buen desempeño de la línea sedimentación convencional-filtración rápida se ve disminuido por contaminación proveniente de los excesos del efluente de la línea sedimentación en placas-filtros de autolavado.

Pese a las diferencias antes descritas en las distintas unidades del proceso de potabilización, los niveles promedio de COT en los efluentes de desinfección fueron en cada muestreo menores a los niveles promedio determinados para los

efluentes de filtración (rápida y de autolavado) y con excepción del muestreo No. 4, no estuvieron incluidos en sus IC, lo que asegura su diferencia estadística. Esto puede ser un indicio de que en cuanto se aplica cloro se desarrollan reacciones muy rápidas de éste con la materia orgánica remanente del agua filtrada.

El COT promedio del efluente de almacenamiento durante el muestreo No. 3 (5,628 mg/L) fue mayor al que se registró en el efluente de desinfección (5,440 mg/L) y estuvo incluido en su IC (4,827-6,052 mg/L), de manera que la carga orgánica para los dos sitios de muestreo se considera estadísticamente equivalente. En el muestreo 4, el efluente del tanque presentó un promedio de COT (6,306 mg/L) mayor al del efluente de desinfección (5,431 mg/L) pero no estuvo incluido en su IC (4,818-5,044 mg/L), lo que posiblemente obedezca a una fuente de contaminación orgánica asociada al recorrido que hace el agua desde el pozo de cloración hasta el tanque y dentro del mismo tanque. Tanto en el muestreo 3 como en el 4, el efluente de la planta salió fuera de norma en cuanto a carga orgánica (5 mg/L de COT). Finalmente, en el muestreo 5, el IC del contenido de COT en el efluente de almacenamiento (2,286-3,639 mg/L) fue mucho menor al IC del COT del efluente de desinfección (5,092-6,306 mg/L); en éste caso los datos son muy discordantes y lo más probable es que se deban a errores sistemáticos en el análisis de las muestras correspondientes al efluente de almacenamiento.

6.2.2 Presencia de precursores orgánicos en la red de distribución. La Tabla 28 presenta los niveles de COT determinados en muestras del efluente y en distintos sitios de la red de distribución de la Planta Centenario.

Tabla 28. Presencia de COT en el efluente y red de distribución de la Planta Centenario

SITIO DE MUESTREO	MUESTREO No. 3				MUESTREO No. 4				MUESTREO No. 5			
	COT* (mg/L)	DESV EST	IC 95%		COT* (mg/L)	DESV EST	IC 95%		COT* (mg/L)	DESV EST	IC 95%	
			LC -	LC +			LC -	LC +			LC -	LC +
Tanque de almacenamiento	5,628	0,219	5,020	6,236	6,306	0,213	5,712	6,899	2,963	0,243	2,286	3,639
Tanque Cujacal B/ N. Horizonte	6,412	0,213	5,820	7,003	5,034	0,224	4,412	5,656	5,888	0,217	5,286	6,490
Zona Alta B/ C. de Jesús	6,507	0,212	5,917	7,096	9,500	0,195	8,957	10,043	5,997	0,216	5,397	6,596
Zona Media Av. Santander	6,710	0,211	6,123	7,296	5,969	0,216	5,368	6,569				
Zona Alta B/ Obrero	6,228	0,214	5,633	6,823	5,912	0,216	5,310	6,514				
Zona Alta B/ EITEjar	6,276	0,213	5,684	6,868	6,757	0,210	6,173	7,341	6,394	0,213	5,802	6,985
Zona Baja Sector Torobajo	6,778	0,210	6,194	7,362	5,964	0,216	5,363	6,564				
Zona Baja B/ Briceño	6,201	0,214	5,605	6,797	6,151	0,215	5,554	6,748	6,340	0,213	5,747	6,932

La Tabla 28 evidencia que todas las muestras de la red de servicio de la planta Centenario presentaron niveles de COT que sobrepasaron el valor guía de 5 mg/L

y que son suficientes para facilitar la reacción con el cloro residual y formar SPDs a lo largo de la red.

El COT promedio para un total de 36 muestras analizadas en red fue de 6,356 mg/L. Los niveles promedio de COT para el efluente del Tanque Cujacal, la Zona Media y la Zona Baja de distribución fueron 5,778; 6,339 y 6,287 mg/L, respectivamente. Por su parte, los niveles de COT promedio en mg/L para la Zona Alta de distribución fueron: 7,335 para el sector del barrio Corazón de Jesús; 6,070 para el sector de los barrios Obrero y Capusigra; y 6,476 para los barrios surorientales.

Con excepción de la muestra del barrio Corazón de Jesús del muestreo No. 4, se observa que, en general, los niveles promedios de COT en la red se conservaron cercanos a los niveles determinados en los efluentes de almacenamiento reportados en la Tabla anterior para los muestreos 3 y 4, y el del efluente de desinfección del muestreo 5 reportado en la Tabla 26.

Un comportamiento a esperar que entre más alejado esté un sitio de la planta, tiene más posibilidad el agua de adquirir contaminación orgánica a través de la tubería, o por lo menos los niveles del efluente de almacenamiento deben conservarse a través de la red de distribución. Sin embargo, en los datos de la Tabla 28, no se observa que haya dependencia de la cantidad de COT con respecto a la distancia entre los sitios de muestreo y la Planta de tratamiento.

Por ejemplo, en el muestreo No. 4, el barrio Corazón de Jesús que es un sitio cercano a la planta, presentó el nivel más alto de COT (9,500 mg/L) entre todas las muestras recogidas en la red durante los 3 muestreos; mientras que el barrio Briceño, siendo el sitio más alejado de la planta presentó niveles intermedios de COT con respecto a los demás sitios en cada uno de los muestreos 4 y 5, pero en el muestreo 3 presentó el nivel más bajo de COT en toda la red.

Por su parte, el sector de Torobajo que es también un sitio bastante alejado de la planta, solamente en el muestreo No. 3 registró el nivel más alto de COT en la red, mientras que en los muestreos 4 y 5, sus niveles de COT fueron intermedios a los de las otras muestras. Esta falta de correlación entre distancia a la planta y nivel de COT obedece a la calidad y mantenimiento que seguramente se realiza a la tubería de cada sector de la red de servicio de la Planta Centenario.

7. DETERMINACIÓN DE THMs EN MUESTRAS DE PLANTA Y RED

7.1 MUESTREO No. 1

La cuantificación de los analitos, se realizó con las curvas de calibración elaboradas durante la validación.

En éstos análisis, la respuesta del detector para el cloroformo superó en todos los casos el valor del límite superior de la curva de calibración, hecho que no se había previsto ya que en las muestras que se analizaron para verificación de interferencia, los resultados apuntaban a que las concentraciones de THMs eran lo suficientemente bajas, de manera que aunque se concentraran 5 veces durante la ELL, la respuesta del detector estaría dentro del RDL.

De acuerdo a la observación de picos indicadores de la presencia de cloroformo, con grandes áreas en los cromatogramas se dedujo cualitativamente que los niveles de éste compuesto en todas las muestras, incluida el agua cruda superaban los 24 µg/L (máxima cantidad de analito que puede ser cuantificada sin necesidad de dilución de la muestra), y que posiblemente se estaría superando el valor límite de 30 µg/L recomendado por la US EPA.

Es preocupante que se haya encontrado cloroformo en el afluente de la planta, y lo más probable es que su presencia en las muestras de agua tratada se debe a la suma del remanente proveniente del agua cruda sumado al que se estaría produciendo por la aplicación de cloro.

Los otros THMs se pudieron cuantificar sin problema, pues la respuesta del detector se conservó dentro del RDL. Así, los valores promedio de THMs determinados para cada punto de muestreo se resumen en la Tabla 29. Debe tenerse en cuenta que no se determinó THMs totales dada la imposibilidad de cuantificar el cloroformo y por la misma razón tampoco se pudo establecer la relación de concentraciones que establece la OMS.

Tabla 29. Niveles de THMs en el sistema de tratamiento y red de distribución de la planta Centenario – Muestreo No. 1

SITIO DE MUESTREO	CHBrCl ₂ (µg/L)				CHBr ₂ Cl (µg/L)				CHBr ₃ (µg/L)			
	PROM	DESV EST	IC 95%		PROM	DESV EST	IC 95%		PROM	DESV EST	IC 95%	
			LC -	LC +			LC -	LC +			LC -	LC +
Afluente de tratamiento	< 2,8				< 3,7				< 5,4			
Efluente de desinfección	6,5	1,04	3,7	9,4	7,0	1,4	3,1	10,9	8,7	2,09	2,1	15,4
Tanque de almacenamiento	5,6	0,82	3,3	7,9	< 3,7				< 5,4			
Tanque Cujacal B/ N. Horizonte	6,7	1,03	3,8	9,5	< 3,7				< 5,4			
Zona Alta B/ C. de Jesús	6,4	1,04	3,5	9,3	< 3,7				< 5,4			
Zona Media Av. Santander	4,6	0,84	2,2	6,9	< 3,7				< 5,4			
Zona Alta B/ El Tejar	6,7	1,03	3,8	9,6	< 3,7				< 5,4			
Zona Alta B/ Obrero	4,8	0,84	2,5	7,1	< 3,7				< 5,4			
Zona baja Sector Torobajo	7,9	0,79	5,7	10,0	< 3,7				< 5,4			

La Tabla 29 indica que los compuestos bromados, en éste muestreo se comportaron de manera similar a lo que se determinó en el seguimiento a interferencias, es decir, los niveles de bromodichlorometano, analito que estuvo presente en todas las muestras (con excepción del agua cruda) se acogen al valor guía de 60 µg/L establecido por la OMS, mientras que el dibromoclorometano y el bromoformo solamente se detectaron en el efluente de desinfección, pero sus concentraciones también cumplieron con los valores guía de la OMS establecidos en 100 µg/L para cada uno de ellos.

Se puede observar que el bromodichlorometano tiene cierta tendencia a aumentar su concentración en los sitios más alejados de la planta, que son en este caso el barrio El Tejar y el sector de Torobajo. Una excepción a esta tendencia es la concentración determinada en la muestra del barrio Obrero, la cual resultó menor que la del efluente de almacenamiento. Esto obedece a que el muestreo no se realizó conforme al recorrido del agua desde la planta hacia la red, de hecho las muestras de la red fueron tomadas antes que las muestras de la planta, y muy probablemente el agua de los tanques de almacenamiento corresponde a un agua procesada varias horas antes que el fluido de la red.

Por su parte, la Zona Media de distribución es caracterizada según registros de la Planta Centenario por presentar bajos residuales de cloro, lo que posiblemente sea una causa directa del diseño de los tanques de almacenamiento que la abastecen al no permitir suficiente mezcla del cloro con el agua. Esta pudo ser la razón por la que en ésta Zona se determinó el menor nivel de dibromoclorometano de la red.

Al haber encontrado los 3 THMs que indica la Tabla 29 en el efluente de desinfección, se corrobora lo afirmado en la literatura (Snoeyink, Rosero, M., entre otros) acerca de la alta velocidad con que éstos compuestos se producen al aplicar cloro como desinfectante en agua que contiene materia orgánica precursora para su formación.

Finalmente, habría que buscar la razón por la que los analitos dibromoclorometano y bromoformo, presentes en el efluente de desinfección no se detectaron en la muestra del tanque de almacenamiento ni en las de la red de distribución. Ya que, como se sabe, estos compuestos son los menos volátiles entre sus congéneres, se descarta la posibilidad de que se hayan perdido por volatilización; se puede cuestionar, entonces el carácter lábil de éstos compuestos para argumentar que posiblemente se estarían degradando al mismo tiempo que se forman, aunque también cabe la posibilidad de que se transformen en SPDs del tipo ácidos haloacéticos.

7.2 MUESTREOS No. 3, 4 Y 5

Para la cuantificación de THMs en éstas muestras se elaboraron nuevas curvas de calibración que se ajustaron por el MMC para la reevaluación de la linealidad de la técnica, así como los límites de detección y cuantificación. Tales resultados se muestran en detalle en el Anexo E.

Teniendo en cuenta lo ocurrido en la cuantificación de cloroformo en el muestreo del mes de Diciembre, ésta vez se tuvo la precaución de diluir una de las réplicas por cada muestra, ya que todas se tomaron por duplicado, y se realizó la correspondiente ELL sobre la dilución. En efecto, los extractos de las muestras sin diluir originaron respuestas en el detector que superaban los límites superiores de la curva de calibración de cloroformo y lo mismo ocurrió con el analito dibromoclorometano. A éste inconveniente contribuyó el hecho de que se haya perdido sensibilidad en la calibración, como se puede observar en las pendientes de las curvas de calibración del Anexo 4, por cuanto se registraron áreas mucho menores a las que se habían obtenido durante la calibración llevada a cabo en la validación de la técnica; siendo así, los rangos de trabajo expresados en áreas se vieron bastante disminuidos y por ello el procesamiento de los datos fue difícil inclusive trabajando con muestras diluidas.

7.2.1 Muestreo No. 3. El resumen de los niveles de THM en el muestreo No. 3 se presenta en la Tabla 30, la cual excluye al bromoformo ya que este no se detectó en ninguna de las muestras analizadas (concentración < 1,1 µg/L). Los analitos cloroformo y dibromoclorometano se detectaron en todas las muestras de la red y de los efluentes de desinfección y almacenamiento, mientras el bromodichlorometano se encontró en 4 sitios de la red.

Tabla 30. Niveles de THMs en el sistema de tratamiento y red de distribución de la planta Centenario – Muestreo No. 3

SITIO DE MUESTREO	CHCl ₃ (µg/L)			CHBrCl ₂ (µg/L)			CHBr ₂ Cl (µg/L)			THMs TOTALES	RELACIÓN THMs
	PROM	IC 95%		PROM	IC 95%		PROM	IC 95%			
		LC -	LC +		LC -	LC +		LC -	LC +		
Efluente de desinfección	17,6	8,6	26,5	< 2,1			15,7	13,2	18,2	33,3 ± 0,91	0,24
Tanque de almacenamiento	21,7	11,3	32,0	< 2,1			57,5	55,0	59,9	79,2 ± 0,99	0,68
Tanque Cujacal B/ N. Horizonte	83,2	73,1	93,2	3,8	< 2,1	13,7	6,5	4,4	8,5	93,4 ± 1,21	0,54
Zona Alta B/ C. de Jesús	47,5	39,8	55,3	5,0	< 2,1	16,4	5,6	3,1	8,1	58,2 ± 1,23	0,38
Zona Media Av. Santander	42,5	34,9	50,1	< 2,1			> 18			> 60,5	NQ
Zona Alta B/ Obrero	11,6	3,9	19,2	< 2,1			32,2	29,6	34,8	43,7 ± 0,85	0,38
Zona Alta B/ El Tejar	40,2	32,7	47,8	8,9	< 2,1	19,5	3,2	0,6	5,8	52,3 ± 1,18	0,38
Zona baja Sector Torobajo	21,7	11,4	32,1	< 2,1			48,3	45,8	50,9	70,1 ± 1,01	0,59
Zona baja B/ Briceño	31,0	23,5	38,5	7,4	< 2,1	18,2	2,5	< 1,4	5,1	40,9 ± 1,20	0,30

Los niveles de cloroformo, bromodichlorometano y dibromoclorometano, tanto en planta como en los diferentes sitios de la red, fueron menores a los límites máximos recomendados por la OMS, 200, 60 y 100 µg/L, respectivamente. Además, como lo recomienda ésta organización, para todas las muestras, la relación de THMs fue menor a 1, con excepción de la muestra de la Avenida Santander, ya que en ella no se cuantificó al dibromoclorometano. No fue así con respecto al valor guía de 30 µg/L para cloroformo establecido por la US EPA, el cual fue sobrepasado por las muestras de los barrios Nuevo Horizonte, Corazón de Jesús, El Tejar, Briceño y la Avenida Santander. Por su parte, los niveles de THMs totales en las diferentes muestras fueron menores a los valores límites 200, 100 y 80 µg/L establecidos por la norma colombiana, la Comunidad Europea y la EPA, con excepción de la muestra proveniente del Tanque Cujacal que estuvo por fuera de la norma EPA.

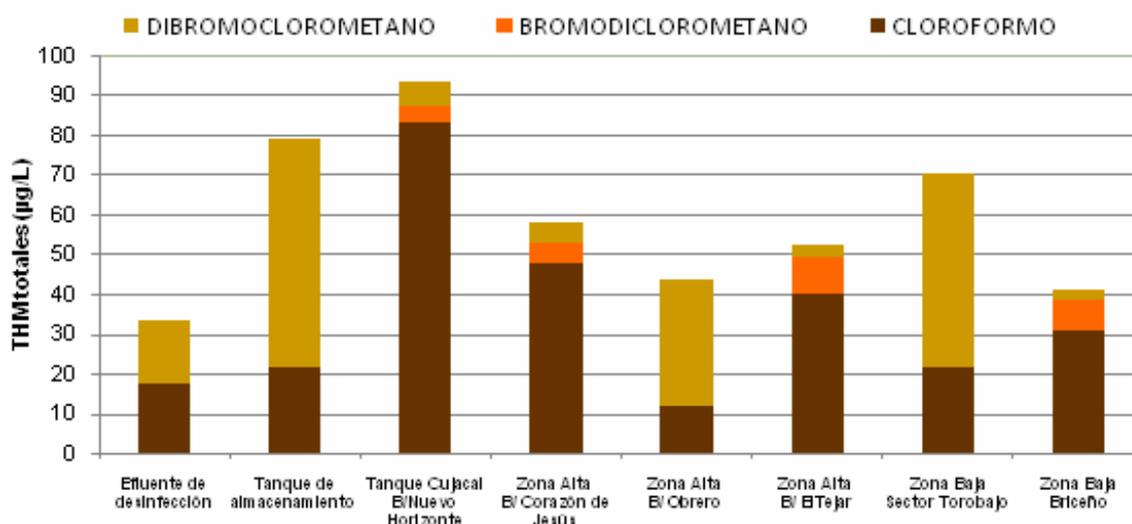
Los niveles de cloroformo en la red fueron mayores al que se determinó en el efluente de almacenamiento, siendo caso excepcional la muestra del barrio Obrero, en la cual la concentración de éste compuesto fue inclusive menor a la que se determinó en el efluente de tratamiento. El bromodichlorometano, en los 4 sitios donde fue detectado muestra también una tendencia a aumentar su concentración a medida que el sitio de muestreo se aleja de la planta.

El dibromoclorometano, no presentó tendencia a aumentar o disminuir con respecto a la ubicación de la muestra en la red, es claro, entonces que, similar a lo ocurrido con el bromodichlorometano en el muestreo No. 1, ésta falta de tendencias se debe a la logística de los muestreos (las muestras de la red fueron tomadas antes que las muestras de la planta).

La mayor concentración de cloroformo que se determinó en la muestra proveniente de uno de los tanques de Cujacal, posiblemente obedece a que el día en que se tomaron las muestras se realizó cloración manual sobre los tanques, hecho que además habría facilitado la formación de bromodiclorometano y dibromoclorometano, compuestos que también se detectaron en esta muestra. Algo similar pudo haber ocurrido en las muestras de los barrios El Tejar y Briceño, en donde se detectaron los mismos analitos, pero en estos sitios, la contaminación orgánica quizá obedece más a la biopelícula formada dentro de la tubería de la red de servicio teniendo en cuenta el largo recorrido del agua desde la planta hasta estos barrios.

La Figura 16 muestra el aporte de cada analito a la cantidad total de THMs. Se excluye la muestra de la Zona Media, ya que en ella no se pudo cuantificar el dibromoclorometano.

Figura 16. Presencia de THMs totales en el sistema de tratamiento y red de distribución de la Planta Centenario – Muestreo No. 3



En el efluente de desinfección, cloroformo y dibromoclorometano, presentaron aportes a THMs totales de 57 y 43%, respectivamente. Es claro que durante el almacenamiento, aumentó la proporción de dibromoclorometano, de hecho ésta fue de aproximadamente 73%.

En la red, el comportamiento fue distinto. En las muestras de los barrios Nuevo Horizonte, Corazón de Jesús, El Tejar y Briceño, la mayor proporción correspondió al cloroformo, que representó entre el 76 y el 89% de THMs totales. Solamente en las muestras del barrio Obrero y del sector de Torobajo, la mayor proporción la tuvo el dibromoclorometano, con porcentajes de 74 y 59%, respectivamente. Por

su parte, en las muestras en las que se detectó bromodiclorometano, éste presentó los más bajos aportes a THMs totales, alcanzando el máximo de 18% (y también la máxima concentración) en la muestra de Briceño, debido posiblemente a que la formación de dicho compuesto se ve favorecida por el tiempo, ya que Briceño es el sitio más lejano de la planta.

7.2.2 Muestreo No. 4. La Tabla 31 presenta las concentraciones de THMs del muestreo No. 4. No se reportan bromodiclorometano (LD: 2,1 µg/L) ni bromoformo (LD: 1,1 µg/L), ya que no se detectaron en ninguna de las muestras.

Tabla 31. Niveles de THMs en el sistema de tratamiento y red de distribución de la Planta Centenario – Muestreo No. 4

SITIO DE MUESTREO	CHCl ₃ (µg/L)			CHBr ₂ Cl (µg/L)			THMs TOTALES	RELACIÓN THMs
	PROM	IC 95%		PROM	IC 95%			
		LC -	LC +		LC -	LC +		
Bocatoma	41,7	34,1	49,3	2,2	< 1,4	4,8	43,9 ± 0,85	0,23
Efluente de desinfección	29,9	22,4	37,3	6,4	3,9	8,9	36,2 ± 0,83	0,21
Tanque de almacenamiento	70,4	61,4	79,4	3,3	0,7	5,8	73,6 ± 0,93	0,38
Tanque Cujacal B/Nuevo Horizonte	> 18			24,1	20,9	27,4	> 42,1	NQ
Zona Alta B/ Corazón de Jesús	91,4	80,7	102,2	7,7	5,2	10,2	99,1 ± 1,03	0,53
Zona Media Avenida Santander	> 18			12,1	9,8	14,4	> 30,1	NQ
Zona Alta - B/ Obrero	66,5	57,8	75,2	13,3	10,9	15,6	79,8 ± 0,88	0,47
Zona Alta - B/ ElTejar	> 18			7,6	5,3	9,8	> 23,3	NQ
Zona baja Sector de Torobajo	73,0	63,8	82,2	7,5	5,2	9,7	80,4 ± 0,89	0,44
Zona baja – B/ Briceño	45,7	38,1	53,4	21,2	18,2	24,1	66,9 ± 0,91	0,44

En general, se observó aumento en las concentraciones de cloroformo y disminución en las concentraciones de dibromoclorometano con respecto al muestreo anterior. Al encontrar cloroformo y dibromoclorometano en el afluente de la planta, se puede suponer que durante el tratamiento se haya eliminado parte de estos compuestos debido principalmente a los procesos de agitación (lenta y rápida), aplicados en la coagulación, si se tiene en cuenta la labilidad característica de éstos compuestos; así como también, dependiendo de las condiciones de temperatura y exposición al ambiente en los diferentes reactores, se habría facilitado su volatilización, principalmente en el caso del cloroformo. De todas maneras, habría un remanente de tales compuestos y por ende, sus niveles en las muestras a partir del efluente de desinfección tendrían un aporte proveniente del agua cruda.

Los datos reportados en la Tabla 31, muestran que para los analitos detectados, no se sobrepasó ni en planta ni en red las concentraciones máximas recomendadas por la OMS (200 y 100 µg/L para cloroformo y

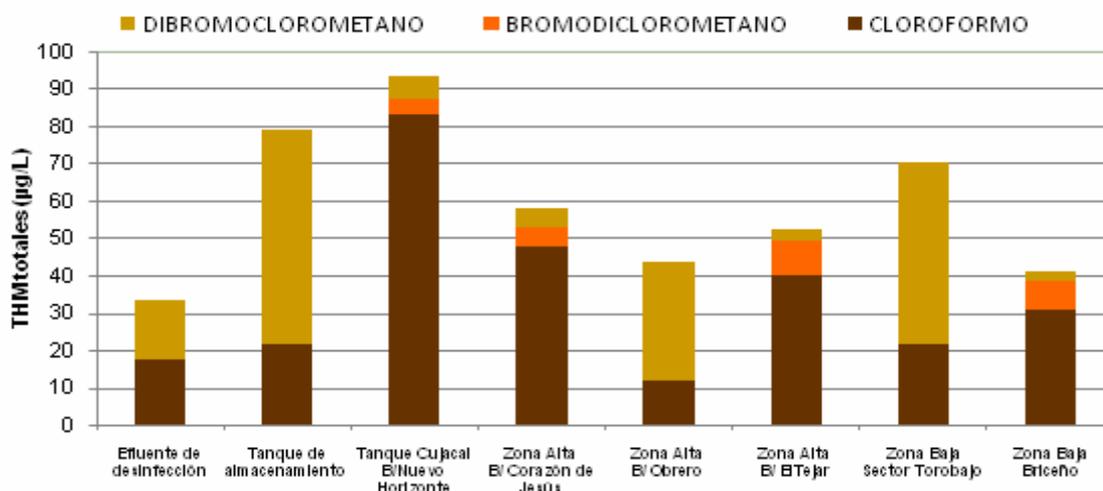
dibromoclorometano, respectivamente. No obstante, el cloroformo, presentó concentraciones superiores a 30 µg/L, incluidas las muestras de la planta, quedando por fuera de la norma EPA.

En cuanto a THMs totales, todas las muestras en planta y red estuvieron dentro de las normas colombiana (200 µg/L) y de la Comunidad Europea (100 µg/L); mientras que la norma EPA (80 µg/L) fue sobrepasada en las muestras del barrio Corazón de Jesús y del sector de Torobajo. Los valores de relación de THMs, aunque fueron todos menores a 1, mostraron una clara tendencia de aumento a partir del efluente de desinfección y a lo largo de la red a medida que los sitios de muestreo se alejan de la planta, comportamiento que evidencia la formación potencial de THMs dependiente del residual de cloro y del tiempo de contacto.

Como se puede observar en la Tabla 31, es considerable el aumento en la concentración de cloroformo desde el efluente de desinfección hasta el efluente del tanque de almacenamiento. Además, este compuesto continuó formándose a lo largo de la red de servicio, tanto que en las muestras de los barrios Nuevo Horizonte, El Tejar y de la Avenida Santander no se pudo cuantificar. En el caso del barrio Nuevo Horizonte, el efluente proviene del Tanque Cujacal, en donde el tiempo de residencia del agua habría favorecido la formación de THMs, prueba de ello es que esta muestra tuvo la más alta concentración de dibromoclorometano.

La Figura 17 muestra los niveles promedio de THMs totales para las muestras en las que se pudo cuantificar los dos analitos detectados. En todas las muestras, el contenido de cloroformo, representó la mayor proporción de THMs totales que osciló entre 68 y 96% y se observa que éste aporte aumenta conforme aumenta la cantidad de THMs totales.

Figura 17. Presencia de THMs totales en el sistema de tratamiento y red de distribución de la Planta Centenario – Muestreo No. 4



7.2.3 Muestreo No. 5. Las concentraciones de THMs correspondientes al muestreo No. 5 se presentan en la Tabla 32, en la cual no se reporta dibromoclorometano, ya que éste compuesto no se detectó en ninguna de las muestras y por tanto su concentración se cataloga como menor al límite de detección (1,4 µg/L).

Los 3 analitos encontrados presentaron concentraciones mucho menores a los valores guía de la OMS (200, 60 y 100 µg/L para cloroformo, bromodichlorometano y bromoformo, respectivamente) y los valores de relación de THMs en cada muestra fueron mucho menores a 1.

En general, se observa disminución de los niveles de THMs con respecto a los muestreos anteriores. Sin embargo, las concentraciones de cloroformo sobrepasaron en la mayoría de las muestras el valor guía de 30 µg/L recomendado por la EPA. En cuanto a THMs totales, todas las muestras presentaron niveles menores a los valores guía de la EPA (80 µg/L), de la Comunidad Europea (100 µg/L) y de la Norma colombiana (200 µg/L).

Tabla 32. Presencia de THMs en el sistema de tratamiento y red de distribución de la Planta Centenario – Muestreo No. 5

SITIO DE MUESTREO	CHCl ₃ (µg/L)			CHBrCl ₂ (µg/L)			CHBr ₃ (µg/L)			THMs TOTALES	RELACIÓN THMs
	PROM	IC 95%		PROM	IC 95%		PROM	IC 95%			
		LC -	LC +		LC -	LC +		LC -	LC +		
Bocatoma	35,2	27,7	42,7	< 2,1			< 1,1			35,2 ± 0,59	0,18
Efluente de desinfección	35,2	27,7	42,7	< 2,1			15,7	9,9	21,6	50,9 ± 0,75	0,33
Tanque de almacenamiento	42,7	35,1	50,3	< 2,1			< 1,1			42,7 ± 0,60	0,21
Tanque Cujacal B/ N. Horizonte	29,0	22,9	35,1	< 2,1			< 1,1			29,0 ± 0,48	0,14
Zona Alta B/ C. de Jesús	31,8	24,3	39,3	< 2,1			< 1,1			31,8 ± 0,59	0,16
Zona Media Av. Santander	44,8	37,1	52,4	< 2,1			< 1,1			44,8 ± 0,60	0,22
Zona Alta B/ Obrero	> 18			2,7	< 2,1	14,9	5,4	< 1,1	11,5	> 26,1	NQ
Zona Alta B/ EITEjar	32,0	24,5	39,4	< 2,1			< 1,1			32,0 ± 0,59	0,16
Zona baja Sector Torobajo	23,5	16,0	31,1	< 2,1			< 1,1			23,5 ± 0,59	0,12
Zona baja B/ Briceño	47,5	39,8	55,3	< 2,1			< 1,1			47,5 ± 0,61	0,24

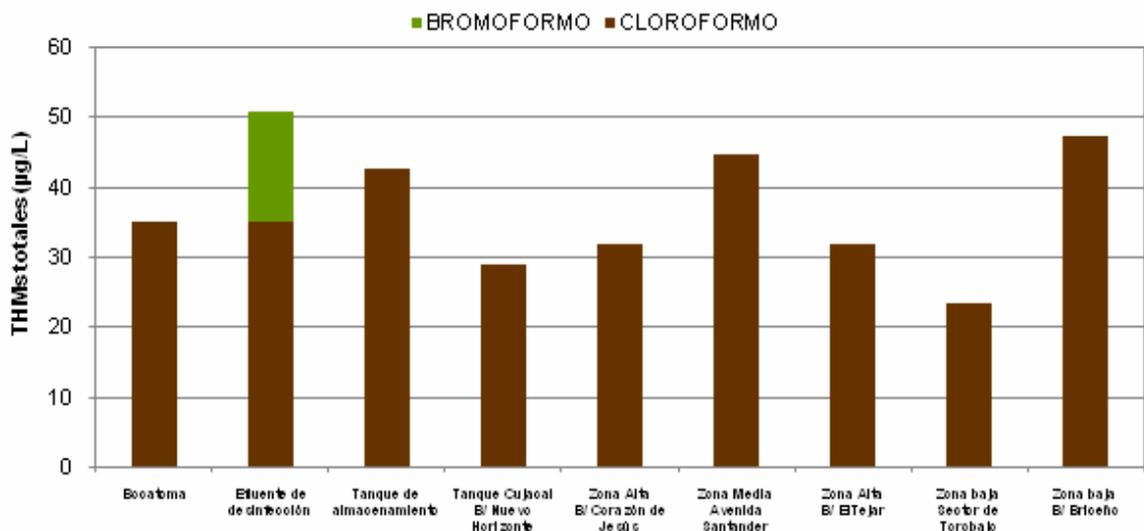
Dado que se determinó la misma cantidad de cloroformo en el afluente de la planta y en el efluente de desinfección, se hace necesario monitorear cada reactor del sistema de tratamiento, de manera que se pueda determinar qué cantidad corresponde exactamente a la formación de éste compuesto durante la desinfección.

Al igual que en los dos muestreos anteriores, la concentración de cloroformo aumentó en el tanque de almacenamiento con respecto a la del efluente de desinfección. Además el cloroformo continuó formándose en la Zona media (Av. Santander) y baja (barrio Briceño), y muy posiblemente en la Zona alta correspondiente al sector del barrio Obrero, donde no se pudo cuantificar.

La presencia de cloroformo y bromoformo en el efluente de desinfección, indica la rapidez con que se forman los THMs al entrar el agua en contacto con el cloro, aunque se desconoce por qué se formó una cantidad considerable de bromoformo y no se detectaron los otros THMs bromados. Por su parte, en la muestra del barrio Obrero, la formación de cloroformo, bromodiclorometano y bromoformo se habría favorecido con la distancia respecto a la planta, ya que aumenta el tiempo de contacto del agua con el cloro.

La Figura 18 muestra los niveles de THMs totales determinados en éste muestreo, con excepción de la muestra del barrio Obrero, donde no se cuantificó cloroformo. En todas las muestras, el total de THMs está representado por la cantidad de cloroformo al no haberse detectado los otros 3 analitos, con excepción del efluente de desinfección, en donde el aporte de cloroformo y bromoformo a THMs totales fue de 70 y 30%, respectivamente.

Figura 18. Presencia de THMs totales en el sistema de tratamiento y red de distribución de la Planta Centenario – Muestreo No. 5

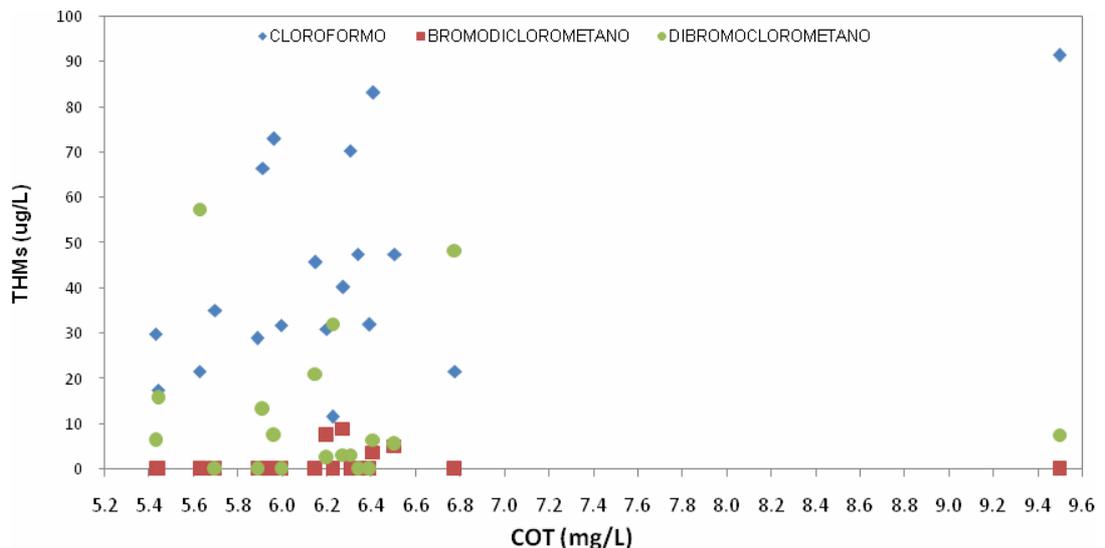


8. CORRELACIONES ENTRE NIVELES DE CONCENTRACIÓN DE THMs Y LOS FACTORES QUE AFECTAN SU FORMACIÓN

8.1 PRECURSORES ORGÁNICOS

8.1.1 Concentración de COT. La figura 19 muestra las concentraciones de los diferentes THMs en función del contenido de precursores orgánicos expresados como concentración de COT. En primera instancia, se observa que, a las concentraciones de COT características del agua en la red de la Planta Centenario, el cloroformo siempre es el más abundante de los 3 THMs detectados y que sus niveles sobrepasan los 10 µg/L.

Figura 19. Efecto de los precursores orgánicos (COT) en la formación de THMs



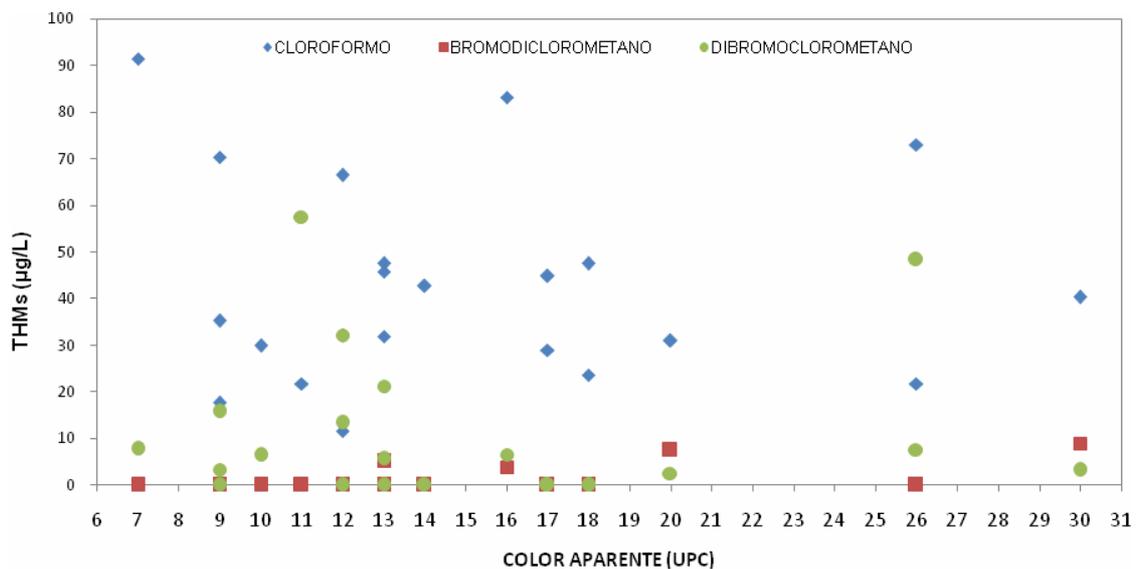
Se observa claramente que el aumento en la concentración de COT propicia el aumento de la cantidad THMs formados, principalmente de cloroformo y dibromoclorometano. Las mayores concentraciones de cloroformo que estuvieron en el rango entre 66 y 83 µg/L, se presentaron en muestras donde los niveles de COT oscilaban entre 6 y 6,5 mg/L de COT. Mientras que las concentraciones más altas de bromodichlorometano, cuyos valores estuvieron entre 7 y 9 µg/L, fueron detectadas en muestras con contenidos de COT cercanos a 6 mg/L. Por su parte, el dibromoclorometano, tuvo sus más altos niveles entre 30 y 60 µg/L, correspondientes a muestras cuyo contenido de COT oscila entre 5 y 8 mg/L.

Un caso excepcional fue la muestra que presentó el más alto contenido de COT (9,500 mg/L), en la cual no se detectó bromodichlorometano y cuya concentración

de dibromoclorometano fue de las más bajas. No obstante, en esta muestra se presentó la más alta concentración de cloroformo.

8.1.2 Color aparente. La figura 20, presenta la distribución de THMs con respecto al color aparente del agua, parámetro no específico que es utilizado en la Planta Centenario como indicador de materia orgánica.

Figura 20. Efecto del color aparente en la formación de THMs



La Figura 20 muestra en relación al color aparente del agua, que el cloroformo se detecta a cualquier nivel de dicho parámetro, el bromodichlorometano se detecta cuando el color aparente es mayor o igual a 13 UPC y el dibromoclorometano se detecta en casi todo el rango de 7 a 30 UPC. Se observa, además que el dibromoclorometano aumenta, aunque no de manera significativa, a medida que se incrementa el color aparente.

No se observa una tendencia específica de las concentraciones de THMs con respecto al color, pero sabiendo que los THMs se forman a niveles de µg/L y que el color está en el orden de mg/L, cualquier rastro de MON en contacto con cloro reaccionaría para formar THMs a estas concentraciones.

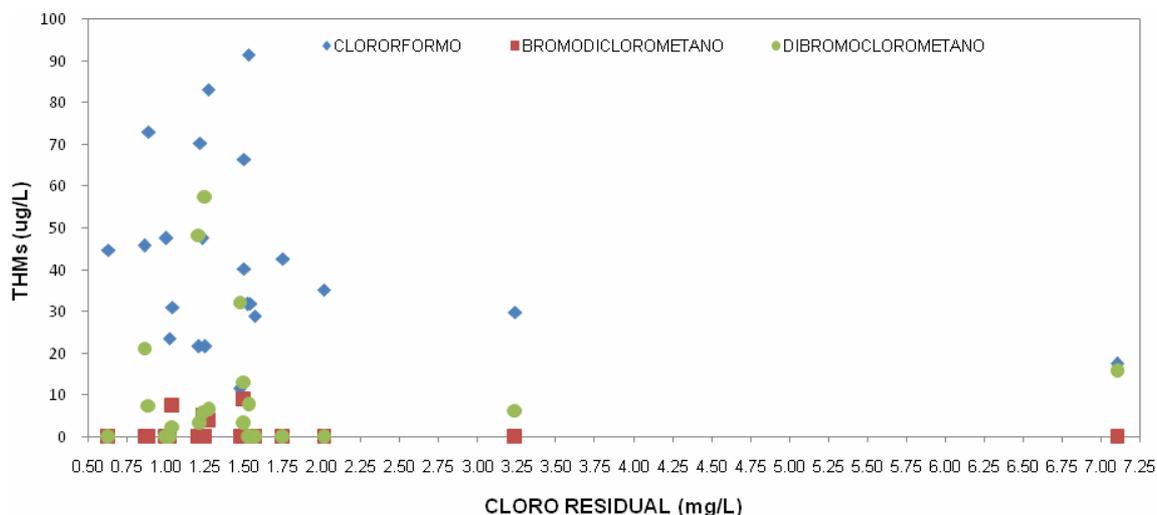
Por lo tanto, la presencia de color en bajas o altas concentraciones es un activador de la formación de THMs posterior al proceso de cloración del agua. A esto se suma, el hecho de que durante el último muestreo todas las muestras sobrepasaron el valor guía de 15 UPC, lo mismo que ocurrió en dos de las muestras del muestreo No. 4.

8.2 CLORO RESIDUAL Y DEMANDA DE CLORO

Se determinó una estrecha correlación entre la demanda de cloro y la formación de THMs. El primer muestreo tuvo demanda baja de cloro (0,2 mg/L en el efluente de tratamiento) y sus concentraciones de THMs fueron bajas (menores a 10 µg/L para cada uno de los THMs bromados). El muestreo No. 5 tuvo una demanda media (0,6 mg/L de cloro en el efluente de desinfección) y los niveles de THMs fueron intermedios a los otros muestreos (promedio de 35,8 µg/L de THMs totales). Finalmente, en los muestreos 3 y 4, debido a la dificultad de mantener un residual de cloro, es decir, que la demanda de desinfectante fue bastante alta, por causa de los altos niveles de materia orgánica en la fuente, se hizo recloración del agua directamente sobre los tanques de almacenamiento, y en estas dos ocasiones, los niveles de THMs fueron altos (promedios de 58,9 y 72,7 µg/L de THMs totales para los muestreos 3 y 4, respectivamente).

La Figura 21, muestra los efectos del cloro residual en la formación de THMs, independientemente de cuál haya sido la dosis inicial del desinfectante.

Figura 21. Efecto del cloro residual en la formación de THMs



Según la Figura 21, el cloroformo y el dibromoclorometano comienzan a aparecer inclusive cuando el residual de cloro es bajo (valores cercanos a 0,5 mg/L), pero su cantidad se incrementa cuando el residual de cloro se mantiene entre 1 y 1,5 mg/L, además, en éste intervalo se forma también el bromodiclorometano, por ello, es recomendable para el sistema de producción de la planta que se dosifique el desinfectante de manera que se logren residuales ligeramente menores a 1 mg/L.

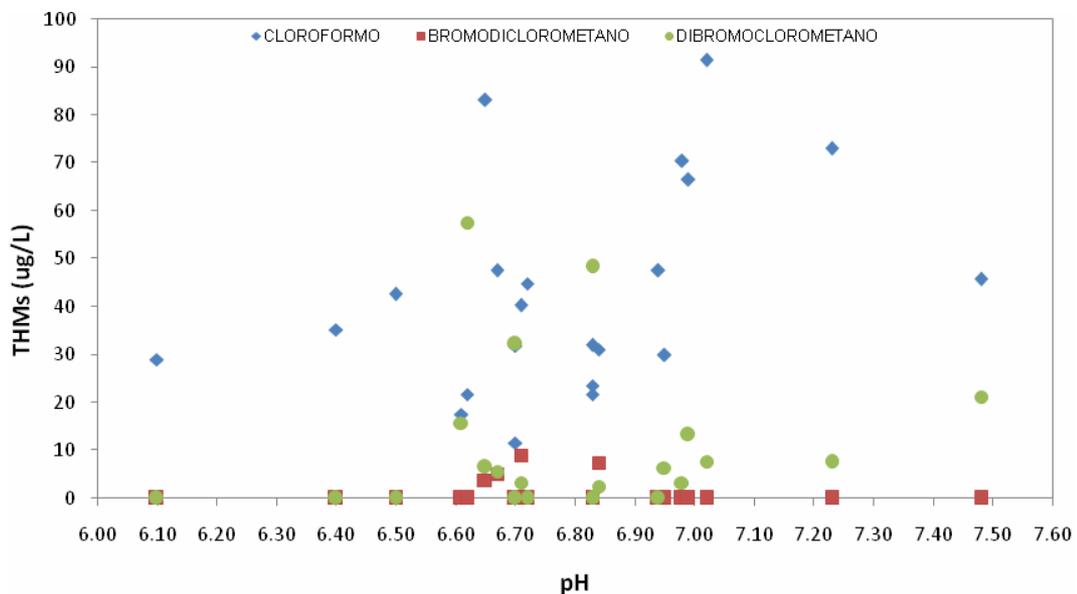
La muestra que tuvo el más alto residual de cloro mostró que este nivel no incrementa la formación de THMs, al haberse detectado en ella niveles muy bajos

de cloroformo y dibromoclorometano y que el bromodichlorometano ni siquiera fue detectado. Esta muestra correspondía al afluente de tratamiento del muestreo No. 3, en el que como se dijo anteriormente se había realizado rechloración en los tanques, hecho que habría aumentado el cloro residual a lo largo de la red de servicio.

8.3 pH

La Figura 22 muestra los niveles de THMs que se detectaron en las muestras, dependiendo del pH del agua medido in situ.

Figura 22. Efecto del pH en la formación de THMs



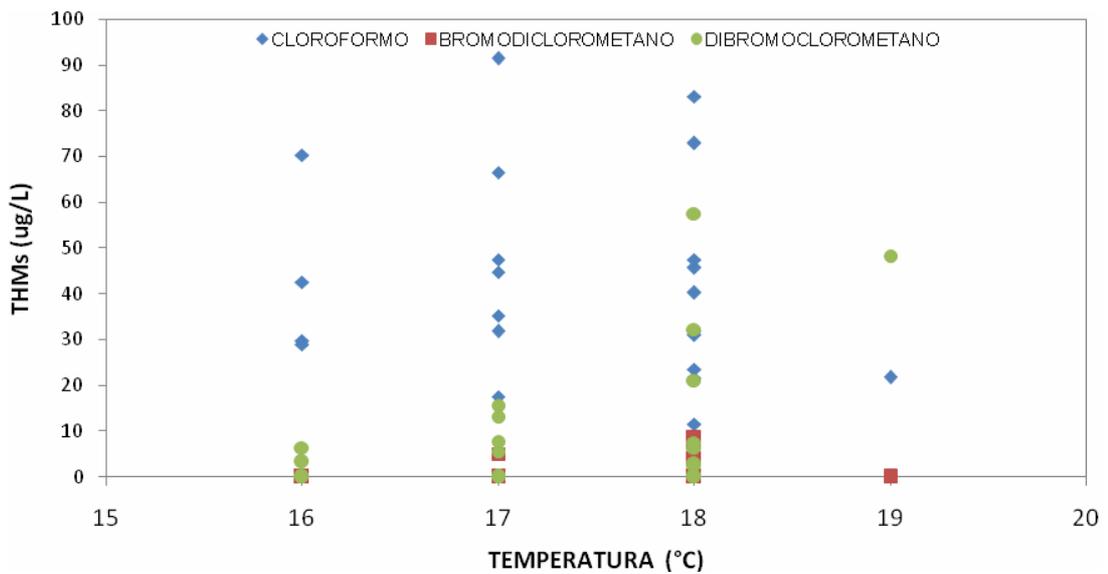
Claramente se observa que el cloroformo se detecta a cualquier valor de pH entre 6 y 7,5; el bromodichlorometano entre 6,6 y 6,8; y el dibromoclorometano solo a valores de pH mayores a 6,6. También es evidente que valores de pH entre 6,6 y 6,8 intensifican la formación de dibromoclorometano.

En general, se observa que al aumentar el pH en el rango que caracterizó las muestras, aumenta la cantidad de THMs, además, valores muy cercanos a la neutralidad (6,95 a 7,05) favorecieron la formación de cloroformo. A pH entre 6,8 y 6,9 los niveles de cloroformo fueron casi el 50% menores que a pH 7. Por lo tanto, se recomienda obtener un efluente de tratamiento con pH ligeramente menor a 7, ya que como se pudo observar en la figura 1, a valores de pH menores a 7 predomina en un 80% el HOCl, mejor agente desinfectante que el OCI.

8.4 TEMPERATURA

La Figura 23 muestra la distribución de los THMs con respecto a la temperatura de las muestras. Cabe resaltar que el intervalo de temperaturas evaluado es corto y corresponde a las temperaturas medidas in situ.

Figura 23. Efecto de la temperatura en la formación de THMs



El cloroformo y el dibromoclorometano se detectaron a temperaturas entre 16 y 19 °C, mientras que el bromodichlorometano se detectó solo a temperaturas entre 17 y 18 °C. Las temperaturas entre 17 y 18 °C favorecieron la formación de cloroformo, además, en este rango se muestra una tendencia a aumentar la cantidad de THMs totales cuando aumenta la temperatura. Por su parte, las temperaturas entre 18 y 19 °C favorecieron la formación de dibromoclorometano.

9. CONCLUSIONES

- La técnica ELL-CG-DCE fue validada satisfactoriamente al haber cumplido con los requerimientos en los parámetros de linealidad, exactitud, precisión y sensibilidad para el análisis de THMs en agua potable, por cuanto los datos obtenidos con ésta técnica gozan de alta confiabilidad
- El análisis de THMs mediante la técnica ELL-CG-DCE en las condiciones trabajadas demostró que la matriz agua potable, proveniente de la Planta Centenario, está libre de sustancias interferentes.
- Dado el cumplimiento de los criterios de linealidad: coeficientes de determinación superiores a 0,960, correlación significativa mediante el estadístico t y homocedasticidad de los residuos de respuesta frente a diferentes concentraciones, se establecieron como rangos dinámicos lineales en la determinación de THMs con la técnica ELL-CG-DCE las concentraciones correspondientes a los extractos orgánicos, comprendidas entre 10 y 120 µg/L para los compuestos cloroformo, bromodiclorometano y dibromoclorometano, y entre 20 y 120 µg/L para el compuesto bromoformo.
- La precisión de la técnica ELL-CG-DCE para análisis de THMs tanto en su determinación cualitativa (tiempos de retención) como en su cuantificación (áreas de picos cromatográficos) presentó valores de coeficientes de variación menores a los valores máximos orientativos (15-21%) para los niveles de concentración de µg/L correspondientes al rango dinámico lineal, sobreponiéndose a los errores de tipo aleatorio y pese a la inyección manual de los extractos orgánicos al sistema cromatográfico.
- Los límites de detección en el análisis de THMs mediante la técnica ELL-CG-DCE cumplieron con los requerimientos de ser menores al 10% de los valores guía para cada uno de los 4 congéneres, por cuanto la técnica y el método empleados son adecuados para el análisis; no obstante, sus valores obtenidos a partir de rectas de regresión fluctúan dependiendo del comportamiento de cada calibración.
- Se validó satisfactoriamente el método de combustión y detección por IRND para determinación de COT utilizando la medición directa del CONP en agua al haber cumplido la técnica con los atributos de validación requeridos para el análisis, como fueron linealidad, sensibilidad, precisión y exactitud.
- La optimización del proceso de eliminación del carbono inorgánico para el análisis de COT por combustión y detección por IRND en el modo CONP

eliminó la principal interferencia del análisis que obedecía al aporte de carbono total proveniente de la porción inorgánica, lo cual se vio reflejado en el mejoramiento de la linealidad.

- El rango dinámico lineal para análisis de COT en agua potable se estableció entre 3 a 20 mg/L luego de demostrar en éste rango de concentraciones el cumplimiento de los criterios de linealidad como fueron un coeficiente de correlación igual a 0,9994, correlación significativa mediante el estadístico t y homocedasticidad de los residuos de respuesta frente a diferentes concentraciones.
- El límite de detección determinado en 0,517 mg/L de COT demostró que la técnica de combustión y detección por IRND en el modo CONP es apropiada para el análisis de COT en agua potable, ya que cumplió con el requerimiento de ser como máximo el 10% del valor guía para ésta matriz (5 mg/L).
- El estudio de la precisión con el método del WRC, de la técnica de combustión y detección con IRND para análisis de COT demostró que en el RDL, la variabilidad dentro de lotes (repetibilidad) y entre lotes (reproducibilidad) es estadísticamente significativa y está sujeta a errores aleatorios y errores sistemáticos; sin embargo, cumplió con la meta de precisión al presentar valores de CV menores al 11%.
- Según el método de validación del WRC se determinó que la técnica de análisis por combustión y detección por IRND presentó una exactitud media aceptable para el análisis de COT en agua potable, ya que se cumplió con el requerimiento representado por las recuperaciones en el intervalo entre 80 y 110% para concentraciones comprendidas en el rango dinámico lineal.
- La eficiencia de remoción de materia orgánica mediante coagulación-floculación en la planta Centenario no alcanzó las metas propuestas por la US EPA (45-50% de remoción de COT) de acuerdo a la alcalinidad de la fuente (promedio de 23,80 mg/L de CaCO_3) y contenido orgánico de la misma (promedio de 10,24 mg/L de COT) durante el período Abril - Mayo de 2009 en el que se realizaron los muestreos, por cuanto el remanente de COT en el efluente de floculación es susceptible de reaccionar con el cloro en la etapa de desinfección para formar SPDs.
- El mejor aporte a la remoción de precursores orgánicos posterior al proceso de coagulación-floculación en la planta Centenario, se observó en el sistema de sedimentación convencional y en los filtros de carrera rápida, sin embargo, la remoción alcanzada en ésta línea de tratamiento disminuye durante la mezcla en el pozo de desinfección de los efluentes de filtración (filtros rápidos y filtros de autolavado), ya que el efluente de los filtros de autolavado presenta,

por lo general, niveles mucho mayores de COT que contaminan al efluente de los filtros de carrera rápida.

- El efluente de almacenamiento de la Planta Centenario en el período de Abril y Mayo de 2009 presentó un promedio de 5,657 mg/L de COT (8 muestras), siendo ésta una cantidad suficiente para facilitar la formación de SPDs mediante su reacción con el residual de cloro a través de la red de distribución, de todas maneras este promedio es cercano aunque sobrepasa al máximo permisible señalado por la Norma colombiana en 5 mg/L.
- En 36 muestras de agua potable tomadas en distintos sitios de la red de distribución de la Planta Centenario entre Abril y Mayo de 2009 se determinó la presencia de precursores orgánicos cuantificados como COT, cuya concentración promedio fue de 6,188 mg/L, valor que sobrepasa el máximo permisible de 5 mg/L y que al ser mayor al que se había determinado en el efluente de la planta indica una posible contaminación del agua derivada de la acumulación de materia orgánica en la tubería de la red de servicio.
- En 12 muestras de agua de la Planta Centenario (6 del efluente de tratamiento y 6 de la red de distribución) analizadas entre Abril y Mayo de 2008 se determinó la presencia de cloroformo y bromodiclorometano; en 2 muestras (una del efluente de tratamiento y otra de la red de distribución) se detectó además de éstos compuestos la presencia de dibromoclorometano, mientras que en ninguna de las 14 muestras tomadas se detectó la presencia de bromoformo; sin embargo, las concentraciones determinadas para cada analito y para la suma total de THMs estuvieron muy por debajo de los valores guía establecidos por los organismos internacionales EPA, OMS y CE, así como también se dio cumplimiento a la norma colombiana (Resolución 2115/07).
- En 18 muestras de agua de la Planta Centenario (2 del afluyente, 2 del efluente de desinfección, 2 del efluente de la planta y 12 de la red de distribución) analizadas en Diciembre de 2008 se detectó cloroformo pero fue imposible su cuantificación, dado que las concentraciones de los extractos orgánicos superaron el rango dinámico lineal, por lo que posiblemente éste compuesto habría sobrepasado el valor guía de 30 µg/L recomendado por la EPA; en todas estas muestras con excepción del afluyente de la planta se detectó además bromodiclorometano y solamente en las muestras del efluente de desinfección se detectaron los 4 THMs, sin embargo sus niveles fueron mucho menores a los máximos recomendados para cada uno de éstos compuestos por la OMS.
- En dos muestreos realizados en Mayo de 2009 (4 muestras), se determinó la presencia de cloroformo en el agua cruda que llega a la Planta Centenario con un promedio de 38,4 µg/L, en uno de éstos muestreos (2 muestras) se detectó

además dibromoclorometano con promedio de 2,2 µg/L; la presencia de estos compuestos en la fuente (Río Pasto) se puede atribuir a la descarga directa de agentes químicos que los contengan, o de cloro que estaría reaccionando con los precursores orgánicos para formarlos y que sin duda incrementa la cantidad de THMs detectados posterior a la de desinfección.

- En 52 muestras de agua de la Planta Centenario (6 del efluente de tratamiento, 6 del efluente de almacenamiento y 40 de la red de distribución) recolectadas entre Abril y Mayo de 2009 se detectó la presencia de cloroformo en la totalidad de las muestras, bromodichlorometano en 24 (4 en planta y 20 en red), dibromoclorometano en 38 (10 en planta y 28 en red), mientras que el bromoformo estuvo presente solo en 2 muestras correspondientes a la planta; en cada caso, el nivel de THMs totales fue mucho menor al valor guía recomendado por la Norma colombiana (200 µg/L) y la CE (100 µg/L) y en ninguno de sitios de muestreo se sobrepasó los niveles máximos recomendados por la OMS (200, 60, 100 y 100 µg/L para cloroformo, bromodichlorometano, dibromoclorometano y bromoformo, respectivamente) ni el valor guía igual a 1 de la relación de THMs también recomendado por este organismo (suma de las relaciones de concentración de cada compuesto con respecto a su valor guía); sin embargo, los niveles de cloroformo en varios casos, sobre todo en sitios de la red de distribución sobrepasaron el valor guía de 30 µg/L recomendado por la EPA, por lo cual en estos casos también se sobrepasó el nivel de THMs totales recomendado por este organismo en 80 µg/L.

- La suma de las relaciones de concentración de THMs con respecto a los valores guía de la OMS durante el período de muestreo entre Abril y Mayo de 2009 mostraron ligeras tendencias de aumento con respecto a la mayor distancia de los sitios de muestreo hacia la Planta, lo cual sería un indicio de que a través de la red de distribución de la planta Centenario el agua se puede estar contaminando con material orgánico, el cual actúa como precursor para la formación de SPDs.

- En términos generales, las correlaciones entre los factores que afectan la formación de THMs y los niveles de THMs detectados en muestras de agua tratada de la planta Centenario fueron positivas, es decir que el aumento en los niveles de precursores orgánicos (COT), cloro residual, demanda de cloro, pH y temperatura, implican el aumento en las concentraciones de cada uno de los THMs y de THMs totales.

10. RECOMENDACIONES

- Para el análisis de THMs con la técnica ELL-CG-DCE se debe realizar una curva de calibración nueva por cada lote de muestras de manera que se asegure la linealidad y la reproducibilidad, asegurando así la calidad de los resultados, debido a las variaciones que con frecuencia se presentan en el comportamiento del detector frente a los analitos que por sus condiciones fisicoquímicas de alta volatilidad, sensibilidad a la foto descomposición, formación potencial a pesar de los requerimientos críticos en la toma de muestras (inactivación con tiosulfato de sodio, ajuste de flujo y evitar cámara de aire), ocasionan resultados poco reproducibles y disminuyen la recuperación en el análisis cromatográfico.
- El análisis de THMs con la técnica ELL-CG-DCE se debe hacer máximo dentro de las 24 horas posteriores a la realización del muestreo para evitar los efectos debidos a la característica de labilidad de los analitos.
- Se requiere evaluar los límites de detección de THMs con la técnica ELL-CG-DCE por un método distinto al método de los mínimos cuadrados, ya que éste resulta ser muy teórico y los límites de detección varían con respecto a cada curva de calibración que se realice.
- Explorar nuevas técnicas para extracción de THMs que superen las desventajas asociadas a la ELL, como la contaminación debida al solvente; por ejemplo la microextracción en fase sólida acoplada al espacio de cabeza, que ha sido objeto de recientes investigaciones como la que desarrolla el Grupo de Investigación en Cromatografía y Técnicas Afines de la Universidad de Caldas.
- Se debe optimizar el proceso de ELL de THMs en fase acuosa mediante un diseño experimental cuyos factores sean la relación de volumen muestra/solvente y el tiempo de extracción, y cuya variable de respuesta sea el área de pico del analito bromodiclorometano por encontrarse entre dos picos (el de cloroformo y el de dibromoclorometano) y haberse detectado en las muestras de agua del sistema de tratamiento.
- Se recomienda adelantar un proceso de intercalibración con laboratorios afines que cuenten con la técnica estudiadas (Cromatografía de gases y Analizador de COT por combustión), de manera que se puedan establecer los criterios de robustez y precisión en el nivel de reproducibilidad propiamente dicho.

- Hacer un seguimiento a la formación potencial de THMs dado que existen evidencias de que éstos compuestos se siguen produciendo una vez el efluente de tratamiento sale a la red de distribución.
- Para evaluar la eficiencia de remoción de materia orgánica del sistema de tratamiento de la Planta Centenario se recomienda hacer por lo menos un muestreo en un día en que se observe alto color en el agua cruda que es una característica típica de la fuente, con ello puede hacerse una comparación con respecto a los resultados obtenidos hasta el momento y en la medida de lo posible determinar igualmente COD dada su relación más directa con la formación de THMs.
- En lo posible se debe orientar el tratamiento de potabilización hacia el alcance de ciertas metas derivadas de los resultados de esta investigación como fueron: valores de pH ligeramente menores a 7 en el agua tratada, residuales de cloro entre 0,7 y 1,0 mg/L en la red y porcentajes de remoción de carga orgánica entre 45 y 50% en términos de COT en el proceso de coagulación, dadas las condiciones de alcalinidad y niveles promedio de COT en la fuente.

11. BIBLIOGRAFÍA

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA): Calidad y Tratamiento del Agua. Manual de Suministros de Agua Comunitaria. 5ª Edición. Madrid, 2002.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Métodos normalizados para el análisis de aguas y aguas residuales. 20ª Edición. Método 5310-B

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Métodos normalizados para el análisis de aguas y aguas residuales. 20ª Edición. Método 6232-B

ANTEK S.A. Informes de calidad de las aguas crudas y potables del sistema de abastecimiento EMPOPASTO. 2006 - 2009.

BISUTTI, I.; HILKE, I.; RAESSLER, M. Determination of total organic carbon - an overview of current methods. *Trends in Analytical Chem* 23 (2004) 10 - 11

Blatchley III, E.R.; Margetas, D.; Duggirala, R. Copper catalysis in chloroform formation during water chlorination. *Water Res* 37 (2003) 4385 – 4394

BOCCELLI, D.L.; TRIBY, M.E.; UBER, J.G.; SUMMERS R. S. A reactive species model for chlorine decay and THM formation under rechlorination conditions. *Water Res* 37 (2003) 2654 – 2666

CENTER FOR DRUG EVALUATION AND RESEARCH (CDER): Reviewer Guidance Validation of Chromatographic Methods. 1994.

CHIANG, P.C.; CHANG, E.E.; KO, Y.W.; LOU, J.C. Balancing disinfection efficiency and THM formation during chlorination: theoretical considerations. *Can J Chem Eng* 75 (1997) 892 – 898

COLIN, B. Química Ambiental. Madrid: Ed. Reverté S.A., 2001.

CONSEJO DE LA UNIÓN EUROPEA: Directiva 98/83/CE. Calidad de las aguas destinadas al consumo humano. Disponible en: <http://www.eur-lex.europa.eu>. (Consultada: Junio de 2009)

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA), 1998. National Primary Drinking Water Regulations: Disinfectants and Disinfection Byproducts; Final Rule, USEPA, Federal Register, 63 (241): 69389-69476, 1998. Disponible en: <http://www.epa.gov>. (Consultada: Junio de 2009)

ESQUERDO, R. El uso del cloro en la desinfección del agua. Universidad de Puerto Rico – Dpto. de Matemáticas.

GALAPATE, R.P.; BAES, A.U.; ITO, K.; IWASE, K.; OKADA, M. Trihalomethane formation potential prediction using some chemical functional groups and bulk parameters. *Water Res* 33 (1999) 2555 – 2560

GALLARD, H.; VON GUNTEN, U. Chlorination of natural organic matter: kinetics of chlorination and of THM formation. *Water Res* 36 (2002) 65 – 74

GOLFINOPOULOS, S.K.; ARHONDITSIS, G.B. Multiple regression models: A methodology for evaluating trihalomethane concentrations in drinking water from raw water characteristics. *Chemosphere* 47 (2002) 1007-1018

GOMELLA, C.; Guerree, H. Tratamiento de aguas para abastecimiento público. Barcelona: Editores técnicos asociados, S.A., 1977.

HUBER, L.; HEWLETT-PACKARD GMBH. HEWLETT-PACKARD STRASSE. Validation of analytical methods: review and strategy. D-76337. Alemania, 1998.

INSTITUTO DE HIDROLOGÍA. METEOROLOGÍA Y ESTUDIOS AMBIENTALES IDEAM. Gustavo Alfonso Coy. Protocolo estandarización de métodos analíticos. Bogotá, 1999.

KLEE, M.S.; HEWLETT PACKARD COMPANY. Modern practice of gas Chromatography. 3^a Edición. John Willey & Soons, 1995.

KLOTZ, J.B.; PYRCH, L.A. A case control study of neural tube defects & drinking water contaminants. New Jersey Department of Health & Senior Services, 1998.

KORSHIN, G.V.; Benjamin, M.M.; Sletten, R.S. Adsorption of NOM on iron oxide: effects on NOM composition and formation of organo-halide compounds during chlorination. *Water Res* 31 (1997) 1643 – 1650

KRASNER, S.W.; MCGUIRE, M.J.; JACANGLO, J.G.; PATANIA, N.L.; REAGAN, K.M.; AIETA, E.M. The occurrence of disinfection by-products in US drinking water. *J Am Water Works Assoc* 81 (1989) 41 – 53

LARSON R. A.; ROCKWELL, A.L. Chloroform and chlorophenol production by decarboxylation of natural acids during aqueous chlorination. *Environ Sci Technol* 13 (1979) 325 – 329

LARSON, R.A.; WEBER, E.J. Reactions with disinfectants. In: Reaction mechanisms in environmental organic chemistry Boca Raton, FL: *Lewis Publishers*, 1992.

LEVESQUEA, S.; RODRIGUEZ, M.J.; SÉRODES, C.J.; BEAULIEUA, C.; PROULXD, F. Effects of indoor drinking water handling on trihalomethanes and haloacetic acids. *Water Res* 40 (2006) 2921 – 2930

MALLIAROU, E.; COLLINS, C.; GRAHAM, N.; NIEUWENHUIJSEN, M.J. Haloacetic acids in drinking water in the United Kingdom. *Water Res* 39 (2005) 2722 – 2730

MCNAIR, H. Cromatografía de gases. Washington, D.C.: Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, 1981.

MILLER, J.N.; MILLER, J.C. Estadística y Quimiometría para Química Analítica. 4ª Ed. Madrid: Prentice Hall, 2002.

MINISTERIO DE LA PROTECCIÓN SOCIAL, MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL: Resolución 2115 de 2007. Características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano.

MUDDASSIR NAZIR, FAISAL I. KHAN. Human health risk modeling for various exposure routes of trihalomethanes (THMs) in potable water supply. *Environmental Modelling & Software* 21 (2006) 1416 – 1429

NORWOOD, D.L.; Christman, R.F.; Hatcher, P.G. Structural characterization of aquatic humic material. Phenolic content and its relationship to chlorination mechanism in an isolated aquatic fulvic acid. *Environ Sci Technol* 21 (1987) 791-797

ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD: Guías para la calidad de agua potable. Apéndice a la 3ª Edición. Vol. 1, 2006.

ORGANIZACIÓN PANAMERICANA DE LA SALUD, CENTRO PANAMERICANO DE ING. SANITARIA Y CIENCIAS DEL AMBIENTE: Tratamiento de agua para consumo humano. Manual I. Lima, 2004.

PÉREZ, J. PUJOL M. Validación de métodos analíticos. Cataluña: Asociación Española de Farmacéuticos de la Industria, 2001.

PETERS, C.J.; YOUNG, R.J., PERRY, R. Factors influencing the formation of haloforms in the chlorination of humic substances. *Environ Sci Technol* 14(11) (1980) 1391 – 1395

RECKHOW, D.A.; SINGER, P.C. Mechanisms of organic halide formation during fulvic acid chlorination and implications with respect to preozonation. En: *Water*

chlorination: environmental impact and health effects, Vol. 5. *Ann Arbor*, MI: Ann

Arbor Science, 1985. p. 1229 – 1257

RED IBEROAMERICANA DE POTABILIZACIÓN Y DEPURACIÓN DEL AGUA: Agua potable para comunidades rurales, reuso y tratamientos avanzados de aguas residuales domésticas. Cap. 4. 2005.

REEVE, R. N. Introduction to environmental analysis. Inglaterra: John Wiley & Sons, Ltd, 2002.

RODRIGUES, P. M.S.M.; C.G, J.; DA SILVA, E.; G. ANTUNES, M.C. Factorial analysis of the trihalomethanes formation in water disinfection using chlorine. *Analytica Chimica Acta* 595 (2007) 266 – 274

RODRIGUEZ, M.J.; SÉRODES, J.B.; LEVALLOIS, P. Behavior of trihalomethanes and haloacetic acids in a drinking water distribution system. *Water Res* 38 (2004) 4367 – 4382

ROMERO, J. ACUIQUÍMICA. Bogotá: Departamento de Publicaciones - Escuela Colombiana de Ingeniería, 1996.

ROSERO, M.; LATORRE, J.; TORRES, W.; DELGADO, L. Presencia de materia orgánica y subproductos de la desinfección con cloro. Caso sistema de tratamiento de agua para consumo humano, Puerto Mallarino, Cali – Colombia. Tesis de Maestría. Universidad del Valle, 2004

RUBINSON, K.; RUBINSON, J. Análisis Instrumental. Madrid: Prentice Hall, 2002.
SÉRODES, J.B.; RODRIGUEZ, M.J.; LI, H.; BOUCHARD, C. Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Quebec City area (Canada). *Chemosphere* 51 (2003) 253 – 263

SHIMADZU CORPORATION: Manual de instrucciones TOC-V CSN.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F. Análisis Instrumental. 5ª Edición. México: Mc Graw Hill, 2002.

SNOEYINK, V.; ILLINOIS, U.; JENKINS, D. Química del agua. Berkeley: LIMUSA, 1994.

SYMONS, J.M.; KRASNER, S.W.; SYMMS, L.A.; SCLIMENTI, M.J. Measurement of THMs and precursor concentrations revisited: the effect of bromide. *J Am Water Works Assoc* 85 (1993)

TANKEVICIUTE, A.; KAZLAUSKAS, R.; VICKACKAITE, V. *Analyst* 126 (2001) 1674

TRUSSELL R.R.; UMPHRES M.D. The formation of trihalomethanes. *J Am Water Works Assoc* 11 (1978) 604–612

URBANSKY, E. Total organic carbon analyzers as tools for measuring carbonaceous matter in natural waters. *J. Environ. Monit.*, 3 (2001) 102-112

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, US EPA. Método 415.1

US Environmental Protection AGENCY, US EPA. Métodos 551

US Environmental Protection AGENCY, US EPA. Métodos 551.1

VEDAT UYAK. Multi-pathway risk assessment of trihalomethanes exposure in Istanbul drinking water supplies. *Env International* 32 (2006) 12-21

VILLEGAS, C. Evaluación de la formación potencial de trihalometanos y trihalometanos en agua potable, usando microextracción en fase sólida como método de extracción. Tesis de Maestría. Bogotá, Colombia. Universidad de los Andes, 2004.

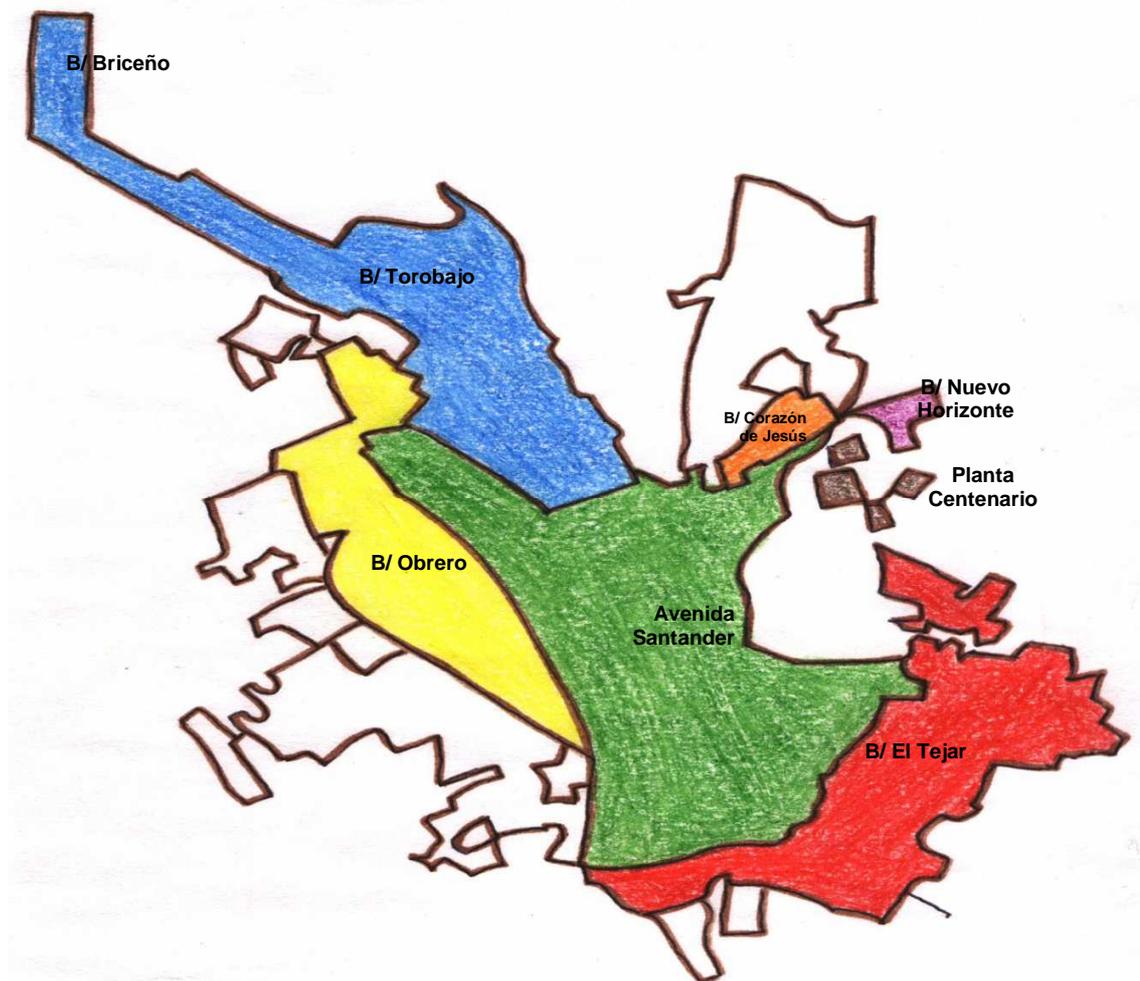
WALLACE, B., PURCELL, M., FURLONG, J. Total organic carbon analysis as a precursor to disinfection byproducts in potable water: Oxidation technique considerations. *J. Environ. Monit.* 4 (2002) 35 – 42

WALLER, K.; SWAN, S.H.; DELORENZE, G.; HOPKINS, B. Trihalomethanes in drinking water & spontaneous abortions. *Epidemiology* 9(2) (1998) 134-40

WORLD HEALTH ORGANIZATION, INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC): IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans. Re-evaluation of organic chemicals, hidrazine and hydrogen peroxide. Vol. 71. Lyon, 1999

12. ANEXOS

ANEXO A. Zonas de servicio de la Planta Centenario en la Ciudad de Pasto y ubicación de los sitios de muestreo para seguimiento a trihalometanos y precursores orgánicos.



- Zona Alta (Sector barrios Obrero y Capusigra)
- Zona Alta (Sector barrios Surorientales)
- Zona Alta (Sector barrio Corazón de Jesús)
- Zona Media
- Zona Baja
- Tanques de Cujacal

ANEXO B. Ajuste por el método de los mínimos cuadrados de curvas de calibración para cuantificación de THMs

PARTE 1. NORMALIZACIÓN DE LA CURVA PARA CUANTIFICACIÓN DE CLOROFORMO																
Concentración del estándar (µg/L)	Área 1	Área 2	Área 3	x_i	y_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	x_i^2	$y_i - \bar{y}$	$(y_i - \bar{y})^2$	$(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$	y_{cat}	$y_i - y_{cat}$	$(y_i - y_{cat})^2$	$(x_i - \bar{x})^2 \cdot (y_i - \bar{y})$	
120	2610	2220	3130	120	2653	57	3211	14400	1214	1473526	68787	2653	0	0	3897932	
100	2230	2420	2170	100	2273	37	1344	10000	834	695371	30576	2225	48	2337	1121117	
80	1800	1930	1735	80	1822	17	278	6400	382	146094	6370	1797	25	633	106173	
50	1110	950	980	50	1013	-13	178	2500	-426	181571	5681	1154	-140	19728	-75753	
20	420	500	470	20	463	-43	1878	400	-976	952793	42298	511	-48	2279	-1832920	
10	420	400	415	10	412	-53	2844	100	-1028	1056327	54815	297	116	13188	-2923457	
Promedio				63	1439											
Sumatoria				380	8637	0	9733	33800	0	4505681	208528	8637	0	38164	293093	
Número de estándares de calibrado = n				6												
k = número de réplicas				3												
Pendiente = b				21,42	±	2,748										
Desviación estándar de la pendiente = S_b				0,990												
Intercepto = a				82,59	±	206,29										
Desviación estándar del intercepto = S_a				74,311												
Coefficiente de correlación = r				0,996												
Coefficiente de determinación = r^2				0,992												
t (95%)				2,78												
t calculado = t_r				21,6	tr > t(0.95); Existe correlación significativa entre x e y											
Error aleatorio en el eje y = $S_{y/x}$				97,68												

	LD	LQ
y_o	375,6	1059,4
$(y_o - \bar{y})$	-1064	-380
$(y_o - \bar{y})^2$	1131721	144457
b^2	458,99	458,99
$\sum(x_i - \bar{x})^2$	9733	9733
$b^{2 \cdot \sum(x_i - \bar{x})^2}$	4467517	4467517
$(y_o - \bar{y})^2 / b^{2 \cdot \sum(x_i - \bar{x})^2}$	0,253	0,032
x_o (µg/L)	13,7	45,6
S_{x_o} (µg/L)	3,96	3,33

PARTE 2. NORMALIZACIÓN DE LA CURVA PARA CUANTIFICACIÓN DE BROMODICLOROMETANO																
Concentración del estándar (µg/L)	Área 1	Área 2	Área 3	x_i	y_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	x_i^2	$y_i - \bar{y}$	$(y_i - \bar{y})^2$	$(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$	y_{cat}	$y_i - y_{cat}$	$(y_i - y_{cat})^2$	$(x_i - \bar{x})^2 \cdot (y_i - \bar{y})$	
120	4740	3770	5380	120	4630	57	3211	14400	2366	5599796	134095	4609	21	452	7598738	
100	3920	4170	3675	100	3922	37	1344	10000	1658	2749148	60795	3781	141	19773	2229164	
80	3100	2520	3100	80	2907	17	278	6400	643	413520	10718	2953	-47	2180	178627	
50	1565	1350	1365	50	1427	-13	178	2500	-837	700476	11159	1712	-285	81310	-148790	
20	345	470	500	20	438	-43	1878	400	-1825	3331639	79095	470	-32	1020	-3427466	
10	260	260	255	10	258	-53	2844	100	-2005	4021139	106948	56	202	40766	-5703901	
Promedio				63	2264											
Sumatoria				380	13582	0	9733	33800	0	16815719	402811	13582	0	145501	726370	
Número de estándares de calibrado = n				6												
k = número de réplicas				3												
Pendiente = b				41,38	±	5,367										
Desviación estándar de la pendiente = S_b				1,933												
Intercepto = a				-357,4	±	402,79										
Desviación estándar del intercepto = S_a				145,096												
Coefficiente de correlación = r				0,996												
Coefficiente de determinación = r^2				0,991												
t (95%)				2,78												
t calculado = t_r				21,4	tr > t(0.95); Existe correlación significativa entre x e y											
Error aleatorio en el eje y = $S_{y/x}$				190,72												

	LD	LQ
y_o	214,7	1549,8
$(y_o - \bar{y})$	-2049	-714
$(y_o - \bar{y})^2$	4197839	509515
b^2	1712,69	1712,69
$\sum(x_i - \bar{x})^2$	9733	9733
$b^{2 \cdot \sum(x_i - \bar{x})^2}$	16670218	16670218
$(y_o - \bar{y})^2 / b^{2 \cdot \sum(x_i - \bar{x})^2}$	0,252	0,031
x_o (µg/L)	13,8	46,1
S_{x_o} (µg/L)	4,00	3,36

Continuación Ajuste por el método de los mínimos cuadrados de las curvas de calibración de THMs

PARTE 3. NORMALIZACIÓN DE LA CURVA PARA CUANTIFICACIÓN DE DIBROMOCLOROMETANO																
Concentración del estándar (µg/L)	Área 1	Área 2	Área 3	x_i	y_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	x_i^2	$y_i - \bar{y}$	$(y_i - \bar{y})^2$	$(x_i - \bar{x}) * (y_i - \bar{y})$	y_{cal}	$y_i - y_{cal}$	$(y_i - y_{cal})^2$	$(x_i - \bar{x})^2 * (y_i - \bar{y})$	
120	3170	2500	3270	120	2980	57	3211	14400	1511	2282617	85614	3016	-36	1286	4851454	
100	2530	2670	2340	100	2513	37	1344	10000	1044	1090284	38286	2470	43	1881	1403824	
80	2250	1800	2190	80	2080	17	278	6400	611	373117	10181	1924	156	24312	169676	
50	900	850	770	50	840	-13	178	2500	-629	395851	8389	1105	-265	70352	-111852	
20	210	280	290	20	260	-43	1878	400	-1209	1462084	52397	286	-26	697	-2270546	
10	140	135	150	10	142	-53	2844	100	-1328	1762256	70800	13	128	16437	-3776000	
Promedio				63	1469											
Sumatoria				380	8815	0	9733	33800	0	7366210	265667	8815	0	114965	266556	
Número de estándares de calibrado = n				6												
k = número de réplicas				3												
Pendiente = b				27,29	±	4,770										
Desviación estándar de la pendiente = S_b				1,718												
Intercepto = a				-259,5	±	358,03										
Desviación estándar del intercepto = S_a				128,975												
Coefficiente de correlación = r				0,992												
Coefficiente de determinación = r^2				0,984												
t (95%)				2,78												
t calculado = t_r				15,9	tr > t(0.95); Existe correlación significativa entre x e y											
Error aleatorio en el eje y = $S_{y/x}$				169,53												
														LD	LQ	
												$(y_o - \bar{y})$	-1220	-33		
												$(y_o - \bar{y})^2$	1488533	1111		
												b^2	744,99	744,99		
												$\sum(x_i - \bar{x})^2$	9733	9733		
												$b^2 * (x_i - \bar{x})^2$	7251244	7251244		
												$(y_o - \bar{y})^2 / b^2 * (x_i - \bar{x})^2$	0,205	0,000		
												y_o	249,1	1435,8		
												x_o (µg/L)	18,6	62,1		
												S_{x_o} (µg/L)	5,22	4,39		

PARTE 4. NORMALIZACIÓN DE LA CURVA PARA CUANTIFICACIÓN DE BROMOFORMO																	
Concentración del estándar (µg/L)	Área 1	Área 2	Área 3	x_i	y_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	x_i^2	$y_i - \bar{y}$	$(y_i - \bar{y})^2$	$(x_i - \bar{x}) * (y_i - \bar{y})$	y_{cal}	$y_i - y_{cal}$	$(y_i - y_{cal})^2$	$(x_i - \bar{x})^2 * (y_i - \bar{y})$		
120	1060	1950	1030	120	1347	46	2116	14400	653	426844	30053	1272	75	5597	1382453		
100	980	990	800	100	923	26	676	10000	230	52900	5980	1020	-97	9407	155480		
80	960	705	830	80	832	6	36	6400	138	19136	830	769	63	3953	4980		
50	280	290	255	50	275	-24	576	2500	-418	175003	10040	391	-116	13572	-240960		
20	110	80	80	20	90	-54	2916	400	-603	364011	32580	14	76	5745	-1759320		
Promedio				74	693												
Sumatoria				370	3467	0	6320	33700	0	1037894	79483	3467	0	38274	-457367		
Número de estándares de calibrado = n				5													
k = número de réplicas				3													
Pendiente = b				12,58	±	4,518											
Desviación estándar de la pendiente = S_b				1,421													
Intercepto = a				-237,3	±	370,93											
Desviación estándar del intercepto = S_a				116,644													
Coefficiente de correlación = r				0,981													
Coefficiente de determinación = r^2				0,963													
t (95%)				3,18													
t calculado = t_r				8,9	tr > t(0.95); Existe correlación significativa entre x e y												
Error aleatorio en el eje y = $S_{y/x}$				112,95													
														LD	LQ		
												$(y_o - \bar{y})$	-592	199			
												$(y_o - \bar{y})^2$	350233	39544			
												b^2	158,17	158,17			
												$\sum(x_i - \bar{x})^2$	6320	6320			
												$b^2 * (x_i - \bar{x})^2$	999620	999620			
												$(y_o - \bar{y})^2 / b^2 * (x_i - \bar{x})^2$	0,350	0,040			
												y_o	101,5	892,2			
												x_o (µg/L)	26,9	89,8			
												S_{x_o} (µg/L)	8,44	6,80			

ANEXO C. Ajuste por el método de los mínimos cuadrados de la curva de calibración para cuantificación de COT

Concentración del estándar (mg/L COT)	Área 1	Área 2	Área 3	x_i	y_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	x_i^2	$y_i - \bar{y}$	$(y_i - \bar{y})^2$	$(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$	y_{cal}	$y_i - y_{cal}$	$(y_i - y_{cal})^2$	$(x_i - \bar{x})^2 \times (y_i - \bar{y})$	
3	17,77	17,70	17,67	3	18	-8	69	9	-44	1949	368	17	1	0	-3066	
6	32,11	32,55	32,82	6	32	-5	28	36	-29	862	157	33	-1	1	-835	
10	54,79	54,83	55,49	10	55	-1	2	100	-7	47	9	55	0	0	-12	
13	70,57	70,14	68,57	13	70	2	3	169	8	62	13	71	-1	1	22	
16	87,14	88,68	88,28	16	88	5	22	256	26	685	122	87	1	1	570	
20	108,6	106,8	109,0	20	108	9	75	400	46	2141	401	108	0	0	3476	
Promedio				11	62											
Sumatoria				68	371	0	199	970	0	5747	1070	371	0	3	154	
Número de estándares de calibrado = n				6												
k = número de réplicas				3												
Pendiente = b				5,37	±	0,182										
Desviación estándar de la pendiente = S_b				0,065												
Intercepto = a				1,03												
Desviación estándar del intercepto = S_a				0,832	±	2,31										
Coefficiente de correlación = r				0,9997												
Coefficiente de determinación = r²				0,9994												
t (95%)				2,78												
t calculado = t_r				82,0	t _r > t(0.95); Existe correlación significativa entre x e y											
Error aleatorio en el eje y = S_{y/x}				0,92												

	LD	LQ
y_o	3,801	10,271
$(y_o - \bar{y})$	-58,061	-51,590
$(y_o - \bar{y})^2$	3371,03	2661,56
b^2	28,812	28,812
$\Sigma(x_i - \bar{x})^2$	199,33	199,33
$b^{2 \times} (x_i - \bar{x})^2$	5743,14	5743,14
$(y_o - \bar{y})^2 / b^{2 \times} (x_i - \bar{x})^2$	0,587	0,463
x_o (mg/L)	0,517	1,722
Sx_o (mg/L)	0,180	0,169

ANEXO D. Procesamiento de datos con el aplicativo del Water Research Center para validación de la técnica de combustión y detección por IRND para análisis de COT

2. TABULACION DE LAS LECTURAS DEL INSTRUMENTO EN ORDEN ALEATORIO												
Determinación N°	Primera		Segunda		Tercera		Cuarta		Quinta		Sexta	
	Fecha Sol N°	04/04/2009 ÁREA	Fecha Sol N°	05/04/2009 ÁREA	Fecha Sol N°	06/04/2009 ÁREA	Fecha Sol N°	07/04/2009 ÁREA	Fecha Sol N°	08/04/2009 ÁREA	Fecha Sol N°	09/04/2009 ÁREA
1	5	60,97	9	39,89	5	66,48	3	88,23	9	36,90	11	53,90
2	6	65,33	10	39,55	6	66,90	4	87,44	10	34,35	12	50,49
3	9	38,04	7	27,27	1	5,165	5	61,35	11	53,32	13	63,84
4	10	37,47	8	27,07	2	4,267	6	62,84	12	36,69	14	58,27
5	11	46,71	15	87,35	11	56,11	9	36,76	5	68,31	15	84,31
6	12	44,14	5	62,79	12	42,12	10	36,96	6	65,74	16	81,74
7	13	66,94	6	67,39	7	32,34	7	27,10	1	4,137	7	24,98
8	14	64,85	13	63,50	8	29,42	8	26,72	2	4,196	8	25,42
9	7	30,92	14	64,44	13	61,43	13	63,80	13	59,90	1	3,355
10	8	28,20	11	68,46	14	60,87	14	62,68	14	58,86	2	2,465
11	1	4,279	12	45,52	3	82,42	1	4,531	15	83,51	3	80,40
12	2	3,243	1	8,354	4	93,78	2	2,745	16	86,43	4	84,14
13	15	92,44	2	5,600	15	91,87	11	70,15	7	25,62	9	36,37
14	16	90,88	3	97,91	16	86,74	12	60,22	3	89,09	10	36,57
15	3	94,16	4	96,55	9	37,14	15	69,50	8	26,94	5	56,26
16	4	94,80	16	84,92	10	36,19	16	94,13	4	91,12	6	56,81

2a. ORDENAMIENTO DE RESULTADOS												
SOLUCION	Primera		Segunda		Tercera		Cuarta		Quinta		Sexta	
	Fecha Sol N°	04/04/2009 ÁREA	Fecha Sol N°	05/04/2009 ÁREA	Fecha Sol N°	06/04/2009 ÁREA	Fecha Sol N°	07/04/2009 ÁREA	Fecha Sol N°	08/04/2009 ÁREA	Fecha Sol N°	09/04/2009 ÁREA
BK	1	4,279	1	8,354	1	5,165	1	4,531	1	4,137	1	3,355
	2	3,243	2	5,600	2	4,267	2	2,745	2	4,196	2	2,465
Ea	3	94,16	3	97,91	3	82,42	3	88,23	3	89,09	3	80,40
	4	94,80	4	96,55	4	93,78	4	87,44	4	91,12	4	84,14
Em	5	60,97	5	62,79	5	66,48	5	61,35	5	68,31	5	56,26
	6	65,33	6	67,39	6	66,90	6	62,84	6	65,74	6	56,81
Eb	7	30,92	7	27,27	7	32,34	7	27,10	7	25,62	7	24,98
	8	28,20	8	27,07	8	29,42	8	26,72	8	26,94	8	25,42
M1	9	38,04	9	39,89	9	37,14	9	36,76	9	36,90	9	36,37
	10	37,47	10	39,55	10	36,19	10	36,96	10	34,35	10	36,57
M2	11	46,71	11	68,46	11	56,11	11	70,15	11	53,32	11	53,90
	12	44,14	12	45,52	12	42,12	12	60,22	12	36,69	12	50,49
M1Ab	13	66,94	13	63,50	13	61,43	13	63,80	13	59,90	13	63,84
	14	64,85	14	64,44	14	60,87	14	62,68	14	58,86	14	58,27
M1Aa	15	92,44	15	87,35	15	91,87	15	69,50	15	83,51	15	84,31
	16	90,88	16	84,92	16	86,74	16	94,13	16	86,43	16	81,74

Resultados en unidades de mg COT/L								
SOLUCION	Sol. No.	dia 1	dia 2	dia 3	dia 4	dia 5	dia 6	MEDIA
BK	1	0,606	1,365	0,771	0,653	0,579	0,434	0,621
	2	0,413	0,852	0,604	0,320	0,590	0,268	
	3	17,35	18,05	15,16	16,25	16,41	14,79	
Ea	4	17,47	17,80	17,28	16,10	16,78	15,48	16,58
	5	11,17	11,51	12,19	11,24	12,53	10,29	
Em	6	11,98	12,36	12,27	11,52	12,06	10,39	11,63
	7	5,570	4,890	5,833	4,857	4,581	4,463	
Eb	8	5,063	4,852	5,289	4,786	4,828	4,544	4,963
	9	6,895	7,240	6,728	6,658	6,683	6,585	
M1	10	6,789	7,177	6,551	6,695	6,208	6,621	6,736
	11	28,82	39,66	39,51	40,65	32,92	35,67	
M2	12	27,22	30,10	32,51	39,87	26,10	33,40	33,87
	13	12,28	11,64	11,25	11,69	10,97	11,70	
M1Ab	14	11,89	11,81	11,15	11,49	10,77	10,66	11,44
	15	17,03	16,08	16,92	12,76	15,37	15,52	
M1Aa	16	16,74	15,63	15,97	17,35	15,91	15,04	15,86

Continuación. Procesamiento de datos con el aplicativo del Water Research Center para validación de la técnica de combustión y detección por IRND para análisis de COT

3. CODIFICACION DE LOS RESULTADOS

BLANCO							SOLUCION ESTANDAR Ea							SOLUCION ESTANDAR Em							SOLUCION ESTANDAR Eb																
		LOTE							LOTE							LOTE							LOTE														
PRUEBA		1	2	3	4	5	6	PRUEBA		1	2	3	4	5	6	PRUEBA		1	2	3	4	5	6	PRUEBA		1	2	3	4	5	6						
1		0.606	1.365	0.771	0.653	0.579	0.434	1		17.35	18.05	15.16	16.25	16.41	14.79	1		11.17	11.51	12.19	11.24	12.53	10.29	1		5.570	4.890	5.833	4.857	4.581	4.463						
2		0.413	0.852	0.604	0.320	0.590	0.268	2		17.47	17.80	17.26	16.10	16.78	15.48	2		11.98	12.36	12.27	11.52	12.06	10.39	2		5.083	4.852	5.289	4.786	4.828	4.544						
Media Total: 0.621							Media Tol: 16.58							Media Tol: 11.63							Media Tol: 4.963																
Codigo x = 1000*(X-0.621)							Codigo x = 100*(X-16.58)							Codigo x = 100*(X-11.63)							Codigo x = 100*(X-4.963)																
SOLUCION		RESULTADO CODIFICADO x					SUMA DE FILAS		SOLUCION		RESULTADO CODIFICADO x					SUMA DE FILAS		SOLUCION		RESULTADO CODIFICADO x					SUMA DE FILAS		SOLUCION		RESULTADO CODIFICADO x					SUMA DE FILAS			
		LOTES									LOTES											LOTES									LOTES						
BLANCO		1	2	3	4	5	6	BLANCO		1	2	3	4	5	6	ESTANDAR 0.60C		1	2	3	4	5	6	ESTANDAR 0.25C		1	2	3	4	5	6	ESTANDAR 0.25C					
Prueba 1	x	-15	744	150	32	-42	-187	680	Prueba 1	x	77.4	147.4	-141.3	-33.0	-17.0	-178.9	-145.5	Prueba 1	x	-45.8	-11.9	56.8	-38.8	90.9	-133.6	-82.4	Prueba 1	x	60.7	-7.3	87.0	-10.6	-38.2	-50.0	41.6		
Prueba 2	x	-208	231	-18	-301	-31	-353	-880	Prueba 2	x	89.4	122.0	70.4	-47.8	20.8	-109.2	145.5	Prueba 2	x	35.4	73.8	64.6	-11.0	43.0	-123.3	82.4	Prueba 2	x	10.0	-11.1	32.6	-17.7	-13.5	-41.9	-41.6		
Suma de columnas	L	-224	974	132	-270	-73	-541	0	Suma de columnas	L	168.7	289.3	-70.9	-80.8	3.8	-288.1	0.0	Suma de columnas	L	-10.5	61.8	121.4	-49.8	133.9	-258.9	-0.0	Suma de columnas	L	70.7	-18.4	119.6	-28.3	-51.7	-91.9	0.0		
L*2		50048	949621	17465	72655	5274	292414	1387477	L*2		27793	72336	5028	6526	14	83024	194922	L*2		109.5	3821.8	14747.1	2477.4	17934.5	86018.6	105108.9	L*2		4998.5	338.6	14304.2	800.9	2872.9	8445.6	31860.8		
Sum x*2							927104	Sum x*2							123501	Sum x*2							61140	Sum x*2							18918						
Sum L*2/2							893738	Sum L*2/2							97461	Sum L*2/2							52554	Sum L*2/2							15780						
(Sum L)*2/12							0	(Sum L)*2/12							0	(Sum L)*2/12							0	(Sum L)*2/12							0						
MUESTRA REAL M1							MUESTRA REAL M2							MUESTRA ADICIONADA M1Ab							MUESTRA ADICIONADA M1Aa																
		LOTE							LOTE							LOTE							LOTE														
PRUEBA		1	2	3	4	5	6	PRUEBA		1	2	3	4	5	6	PRUEBA		1	2	3	4	5	6	PRUEBA		1	2	3	4	5	6						
1		6.895	7.240	6.728	6.658	6.683	6.585	1		28.82	39.66	39.51	40.65	32.92	35.67	1		12.28	11.64	11.25	11.69	10.97	11.70	1		17.03	16.08	16.92	12.76	15.37	15.52						
2		6.789	7.177	6.551	6.695	6.208	6.621	2		27.22	30.10	32.51	39.87	26.10	33.40	2		11.89	11.81	11.15	11.49	10.77	10.66	2		16.74	15.63	15.97	17.35	15.91	15.04						
Media To: 6.736							Media Tol: 33.87							Media Tol: 11.44							Media Tol: 15.86																
Codigo x = 100*(X-6.736)							Codigo x = 100*(X-33.87)							Codigo x = 1000*(X-11.44)							Codigo x = 100*(X-15.86)																
SOLUCION		RESULTADO CODIFICADO x					SUMA DE FILAS		SOLUCION		RESULTADO CODIFICADO x					SUMA DE FILAS		SOLUCION		RESULTADO CODIFICADO x					SUMA DE FILAS		SOLUCION		RESULTADO CODIFICADO x					SUMA DE FILAS			
		LOTES									LOTES											LOTES									LOTES						
MUESTRA		1	2	3	4	5	6	MUESTRA 2		1	2	3	4	5	6	MUESTRA+AD		1	2	3	4	5	6	MUESTRA+AD		1	2	3	4	5	6	MUESTRA+AD					
Prueba 1	x	15.9	50.4	-0.8	-7.8	-5.3	-15.1	37.4	Prueba 1	x	-505	579	564	678	-95	180	1402	Prueba 1	x	837	196	-190	252	-475	259	880	Prueba 1	x	117	22	107	-310	-49	-34	-148		
Prueba 2	x	5.3	44.1	-18.5	-4.1	-52.8	-11.5	-37.4	Prueba 2	x	-865	-377	-136	600	-777	-47	-1402	Prueba 2	x	447	371	-294	43	-869	-778	-880	Prueba 2	x	88	-23	11	149	5	-82	148		
Suma de columnas	L	21.2	94.5	-19.3	-11.9	-58.0	-26.6	0.0	Suma de columnas	L	-1170	202	428	1278	-872	133	0	Suma de columnas	L	1284	567	-484	295	-1143	-519	0	Suma de columnas	L	205	-1	118	-182	-44	-116	0		
L*2		450.5	8939.6	371.6	141.0	3369.7	706.2	13978.6	L*2		13685.0	4087.1	183327	1633710	760093	17733	4004245	L*2		16490.12	321486	234007	87023	1307022	269507	3886057	L*2		42118	0	13807	26107	1945	13571	97547		
Sum x*2							8365	Sum x*2							2978259	Sum x*2							2809804	Sum x*2							162682						
Sum L*2/2							6989	Sum L*2/2							2002122	Sum L*2/2							1934029	Sum L*2/2							48774						
(Sum L)*2/12							0	(Sum L)*2/12							0	(Sum L)*2/12							0	(Sum L)*2/12							0						

Continuación. Procesamiento de datos con el aplicativo del Water Research Center para validación de la técnica de combustión y detección por IRND para análisis de COT

5. ANÁLISIS DE VARIANZA								
SOLUCIÓN	Suma de los cuadrados			Grados de libertad		Total	Cuadrados Medios	
	Entre lotes	Dentro del lote	Total	Entre lotes	Dentro del lote		Entre lotes	Dentro del lote
	SQ1	SQo	SQt	N1	No	Nt	M1	Mo
BK	693738	233366	927104	5	6	11	138748	38894
Ea	97461	26041	123501	5	6	11	19492	4340
Em	52554	8586	61140	5	6	11	10511	1431
Eb	15780	3135	18916	5	6	11	3156	523
M1	6989	1376	8365	5	6	11	1398	229
M2	2002122	976137	2978259	5	6	11	400424	162689
M1Ab	1934029	675776	2609804	5	6	11	386806	112629
M1Aa	48774	113908	162682	5	6	11	9755	18985

6. CALCULO DE LAS DESVIACIONES ESTANDARES Y DESCODIFICACIONES

6.a

Cuadrado medio entre grupos (5.)				M1	BK	Ea	Eb	M1	M2	M1Ab	M1Aa	Em	
Cuadrado medio dentro de los grupos (5.)				Mo	38894	4340	523	229	162689	112629	18985	1431	
M1 > Mo ?				SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI	NO	SI	
SI		NO		F	3,6	4,5	6,0	6,1	2,5	3,4	1,9	7,3	
F = M1/Mo		F = Mo/M1			NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	SI	NO
F(5,6)(0,01) = 8,7		F(5,6)(0,05) = 4,4											
F > F(0,01)?		F < F(0,05)?		NO (NS)	SI (*)	SI (*)	SI (*)	NO (NS)	NO (NS)	SI (NS)	SI (*)		
SI (**)	F > F(0,05)?		SI (NS)	NO	Sd ²	38894	4340	523	229	162689	112629	18985	1431
(A)	(A)	(A)	(A)	Err anormal Rev. Met. A	Se ²	NS	7576,0415	1316,7633	584,3014	NS	NS	0	4539,9722
(B)	(B)	(D)	(E)		St ²	88821	11916	1839	814	281557	249718	18984,6903	5971
(C)	(C)	(F)	(A)										

(A)	Sd ² =Mo
(B)	Se ² =(M1-Mo)/2
(C)	St ² =Mo+Se ²
(D)	Se ² =NS
(E)	Se ² =0
(F)	St ² =(M1+Mo)/2

6.b

		BK	Ea	Eb	M1	M2	M1Ab	M1Aa	Em	
SD CODIFICADAS	Sd	197	66	23	15	403	336	138	38	
	Se		87	36	24			0	67	
	St	298	109	43	29	531	500	138	77	
SD DESCODIFICADAS	Sd	0,1972	0,6588	0,2286	0,1514	4,0335	0,3356	1,3778	0,3783	
	Se		0,8704	0,3629	0,2417			0,0000	0,6738	
	St	0,2980	1,0916	0,4289	0,2852	5,3062	0,4997	1,3778	0,7727	
Concentraciones medias (GMC) (1.3)		GMC	0,621	16,576	4,963	6,736	33,869	11,443	15,8589	11,6260
Coeficiente de variacion C.V. = (St/GMC)x 100		CV	48	7	9	4	16	4	9	7

LIMITE DE DETECCION	LD = 5.5xSd	1,0847 mg/L.
LIMITE DE CUANTIFICACION	LQ = 14.1xSd	2,7807 mg/L.

Continuación. Procesamiento de datos con el aplicativo del Water Research Center para validación de la técnica de combustión y detección por IRND para análisis de COT

7. CALCULO DE LA DESVIACION ESTANDAR TOTAL DE LA MUESTRA CON Y SIN ADICION				
	M1	M2	M1Ab	M1Aa
St ²	814	281557	249718	18985
Sd ²	229	162689	112629	18985
Sz ² = St ² - Sd ²	584	118868	137088	0
Z = 0.9 C	18,0	18,0	18,0	18,0
Z ² = 0.81 C ²	324	324	324	324
Sz ² /Z ²	1,8034	366,8751	423,1117	0,0000
A = GMC	6,736	33,869	11,443	15,859
A ² = (GMC) ²	45,372	1147,120	130,941	251,504
A ² Sz ² /Z ²	81,824	420849,933	55402,532	0,000
Sd ²	229,260	162689,417	112629,305	18984,690
St ² = Sd ² +A ² Sz ² /Z ²	311,083	583539,350	168031,837	18984,690
St (codificado)	17,638	763,897	409,917	137,785
St (descodificado)	0,176	7,6390	0,410	1,378

8. RESUMEN DE LOS RESULTADOS EN UNIDADES DE CONCENTRACIÓN								
SOLUCION	BK	Ea	Eb	Em	M1	M2	M1Ab	M1Aa
Sd	0,1972	0,6588	0,2286	0,3783	0,1514	4,0335	0,3356	1,3778
Se	0,0000	0,8704	0,3629	0,6738	0,2417	0,0000	0,0000	0,0000
St	0,2980	1,0916	0,4289	0,7727	0,1764	5,3062	0,4099	1,3778
Conc. (GMC)	0,621	16,576	4,963	11,626	6,736	33,869	11,443	15,859

9. PRUEBA PARA VERIFICACION SI LAS DESVIACIONES ESTANDARES SON ACEPTABLES								
	Ea	Eb	M1	M2	M1Ab	M1Aa	Em	
St	1,0916	0,4289	0,1764	5,3062	0,4099	1,3778	0,7727	
St ² (A)	1,1916	0,1839	0,0311	28,1557	0,1680	1,8985	0,5971	
Concentracion Promedio (OC)	16,576	4,963	6,736	33,869	11,443	15,859	11,626	
W (meta a alcanzar) (*) 5% GMC	0,8288	0,2482	0,3368	1,6935	0,5721	0,7929	0,5813	
W ² (B)	0,6869	0,0616	0,1134	2,8678	0,3274	0,6288	0,3379	
St < W?	NO	NO	SI	NO	SI	NO	NO	
(Si:Meta alcan, fin cal) (No:Proseguir cal)			META ALCANZADA		META ALCANZADA			
Mo	4340,0931	522,5333		162689,4167		18984,6903	1430,9494	
M1 = 2 St ² - Mo para muestra con o sin adiccion	19492,1761	3156,0600		400424,4833		18984,6903	10510,8939	
Grados de libertad f = 30(Mo+M1) ² /(6M1 ² +5Mo ²)	7,2	6,6		8,7		10,9	6,4	
Entrar con + - en la tabla de abajo para obtener F(0.05)								
f	5	6	7	10				
F(0.05)	2.21	2.10	2.01	1.94	1.84	1.83	1.79	
F(0.05)	1,996	2,046		1,8980		1,7940	2,0640	
St ² /W ² = (A)/(B)	1,7347	2,9869		9,8179		3,0194	1,7670	
F(0.05) > St ² /W ² ?	SI	NO		NO		NO	SI	
Si : Meta alcanzada No: Revisar la metodologia analitica	META ALCAN.	REVISAR MET.		REVISAR MET.		REVISAR MET.	META ALCAN.	

Continuación. Procesamiento de datos con el aplicativo del Water Research Center para validación de la técnica de combustión y detección por IRND para análisis de COT

10. PRUEBA DE RECUPERACION DE LA ADICION BAJA

11. PRUEBA DE RECUPERACION DE LA ADICION ALTA

10.1 CÁLCULO DE LA RECUPERACIÓN DE LA MEDIA Y SU DESVIACIÓN

11.1 CÁLCULO DE LA RECUPERACIÓN DE LA MEDIA Y SU DESVIACIÓN

PRUEBA	M1Ab - (M1*94)100 (mg/L)					
	1	2	3	4	5	6
1	5,799	4,833	4,929	5,436	4,686	5,512
2	5,508	5,068	4,991	5,193	4,939	4,441
PROMEDIO M	5,654	4,950	4,960	5,315	4,812	4,977
M^2	31,962	24,506	24,601	28,244	23,159	24,766

PRUEBA	M1Aa - (M1*94)100 (mg/L)					
	1	2	3	4	5	6
1	10,96	9,71	11,00	6,90	9,49	9,72
2	10,77	9,31	10,20	11,45	10,45	9,21
PROMEDIO M	10,86	9,51	10,60	9,18	9,97	9,47
M^2	118,03	90,49	112,44	84,19	99,33	89,60

R = Suma(M)/6 =	5,1112 mg/L	S =	0,3136
-----------------	-------------	-----	--------

R = Suma(M)/6 =	9,931 mg/L	S =	0,6762
-----------------	------------	-----	--------

10.2 CÁLCULO DE RECUPERACIÓN ESPERADA Y LÍMITE DE CONFIANZA DE RECUPERACIÓN DE MEDIA GRANDE

11.2 CÁLCULO DE RECUPERACIÓN ESPERADA Y LÍMITE DE CONFIANZA DE RECUPERACIÓN DE MEDIA GRANDE

U =	6,736 mg/L	V =	94,0 mL
C =	100 mg/L	v =	6,0 mL

U =	6,736 mg/L	V =	88,0 mL
C =	100 mg/L	v =	12,0 mL

Recuperacion esperada del estándar $d = v(C)/(V+v)$	6,000	mg/L
Recuperacion esperada de la muestra $D = V(U)/(V+v)$	6,332	mg/L
% RECUPERACIÓN DE ADICIÓN	85	%

Recuperacion esperada del estándar $d = v(C)/(V+v)$	12,00	mg/L
Recuperacion esperada de la muestra $D = V(U)/(V+v)$	5,928	mg/L
% RECUPERACIÓN DE ADICIÓN	83	%

10.3 EVALUACIÓN DE LA ADICIÓN DE RECUPERACIÓN ESTÁNDAR

11.3 EVALUACIÓN DE LA ADICIÓN DE RECUPERACIÓN ESTÁNDAR

R	5,111
S	0,3136
t(0.95) con v = 5	2,5700
$2.57 \times S/6^{(1/2)}$	0,3290
$0.95d - 2.57 \times S/6^{(1/2)}$	5,3710
$1.05d + 2.57 \times S/6^{(1/2)}$	6,6290
R/d	0,85
$\zeta 0.95 < R/d < 1.05 ?$	NO
Si (recuperacion media aceptable) (fin de calculos)	
No (completar el analisis siguiente)	
Si R/d < 0.95	$\zeta R > 0.95d - 2.57 \times S/6^{(1/2)} ?$ NO
Si (recuperacion media aceptable) (fin de calculos)	
No (Recuperacion no satisfactoria - rev. metod)	
Si R/d > 1.05	$\zeta R < 1.05d + 2.57 \times S/6^{(1/2)} ?$
Si (recuperacion media aceptable) (fin de calculos)	
No (Recuperacion no satisfactoria - rev. metod)	

R	9,931
S	0,6762
t(0.95) con v = 5	2,5700
$2.57 \times S/6^{(1/2)}$	0,7095
$0.95d - 2.57 \times S/6^{(1/2)}$	10,6905
$1.05d + 2.57 \times S/6^{(1/2)}$	13,3095
R/d	0,83
$\zeta 0.95 < R/d < 1.05 ?$	NO
Si (recuperacion media aceptable) (fin de calculos)	
No (completar el analisis siguiente)	
Si R/d < 0.95	$\zeta R > 0.95d - 2.57 \times S/6^{(1/2)} ?$ NO
Si (recuperacion media aceptable) (fin de calculos)	
No (Recuperacion no satisfactoria - rev. metod)	
Si R/d > 1.05	$\zeta R < 1.05d + 2.57 \times S/6^{(1/2)} ?$
Si (recuperacion media aceptable) (fin de calculos)	
No (Recuperacion no satisfactoria - rev. metod)	

ANEXO E. Ajuste por el método de los mínimos cuadrados de las curvas de calibración de THMs para cuantificación de muestras del período Abril-Mayo de 2009

PARTE 1. NORMALIZACIÓN DE LA CURVA PARA CUANTIFICACIÓN DE CLOROFORMO															
Concentración del estándar (µg/L)	Área 1	Área 2	Área 3	x_i	y_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	x_i^2	$y_i - \bar{y}$	$(y_i - \bar{y})^2$	$(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$	y_{cal}	$y_i - y_{cal}$	$(y_i - y_{cal})^2$	$(x_i - \bar{x})^2 (y_i - \bar{y})$
10	149	221		10	185	-30	900	100	-156	24440	4690	193	-8	68	-140700
20	270	234		20	252	-20	400	400	-89	7980	1787	243	9	88	-35733
90	519	655		90	587	50	2500	8100	246	60352	12283	588	-1	1	614167
Promedio				40	341										
Sumatoria				120	1024	0	3800	8600	0	92773	18760	1024	0	158	437733
Número de estándares de calibrado = n													LD	LQ	
k = número de réplicas													y_o		
Pendiente = b				4,94	=	2,588							$(y_o - \bar{y})$		
Desviación estándar de la pendiente = S_b				0,204									$(y_o - \bar{y})^2$		
Intercepto = a				143,86	=	138,55							b^2		
Desviación estándar del intercepto = S_a				10,901									$\sum(x_i - \bar{x})^2$		
Coefficiente de correlación = r				0,999									$b^2 \sum(x_i - \bar{x})^2$		
Coefficiente de determinación = r^2				0,998									$(y_o - \bar{y})^2 / b^2 \sum(x_i - \bar{x})^2$		
t (95%)				12,71									x_o (µg/L)		
t calculado = t_c				24,2	$t_r > t(0,95)$ Existe correlación significativa entre x e y								Sx_o (µg/L)		
Error aleatorio en el eje y = $S_{y_{ca}}$				12,55											

PARTE 2. NORMALIZACIÓN DE LA CURVA PARA CUANTIFICACIÓN DE BROMODICLOROMETANO															
Concentración del estándar (µg/L)	Área 1	Área 2	Área 3	x_i	y_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	x_i^2	$y_i - \bar{y}$	$(y_i - \bar{y})^2$	$(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$	y_{cal}	$y_i - y_{cal}$	$(y_i - y_{cal})^2$	$(x_i - \bar{x})^2 (y_i - \bar{y})$
10	305	279		10	292	-43	1878	100	-267	71111	11556	298	-6	42	-500741
60	633	599		60	616	7	44	3600	57	3287	382	599	17	300	2548
90	739	797		90	768	37	1344	8100	209	43820	7676	779	-11	117	281437
Promedio				53	559										
Sumatoria				160	1676	0	3267	11800	0	118219	19613	1676	0	459	-216756
Número de estándares de calibrado = n													LD	LQ	
k = número de réplicas													y_o		
Pendiente = b				6,00	=	4,762							$(y_o - \bar{y})$		
Desviación estándar de la pendiente = S_b				0,375									$(y_o - \bar{y})^2$		
Intercepto = a				238,4	=	298,67							b^2		
Desviación estándar del intercepto = S_a				23,499									$\sum(x_i - \bar{x})^2$		
Coefficiente de correlación = r				0,998									$b^2 \sum(x_i - \bar{x})^2$		
Coefficiente de determinación = r^2				0,996									$(y_o - \bar{y})^2 / b^2 \sum(x_i - \bar{x})^2$		
t (95%)				12,71									x_o (µg/L)		
t calculado = t_c				16,0	$t_r > t(0,95)$ Existe correlación significativa entre x e y								Sx_o (µg/L)		
Error aleatorio en el eje y = $S_{y_{ca}}$				21,42											

Continuación. Ajuste por el método de los mínimos cuadrados de las curvas de calibración de THMs para cuantificación de muestras del período Abril-Mayo de 2009

PARTE 3. NORMALIZACIÓN DE LA CURVA PARA CUANTIFICACIÓN DE DIBROMOCLOROMETANO																
Concentración del estándar (µg/L)	Área 1	Área 2	Área 3	x_i	y_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	x_i^2	$y_i - \bar{y}$	$(y_i - \bar{y})^2$	$(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$	y_{cal}	$y_i - y_{cal}$	$(y_i - y_{cal})^2$	$(x_i - \bar{x})^2(y_i - \bar{y})$	
10	139	168		10	154	-35	1225	100	-444	197136	15540	142	11	127	-543900	
20	315	234		20	275	-25	625	400	-323	104329	8075	272	2	5	-201875	
60	771	744		60	758	15	225	3600	160	25600	2400	793	-35	1233	36000	
90	1158	1251		90	1205	45	2025	8100	607	368449	27315	1183	22	470	1229175	
Promedio				45	598											
Sumatoria				180	2390	0	4100	12200	0	695514	53330	2390	0	1834	519400	
Número de estándares de calibrado = n																
k = número de réplicas																
Pendiente = b				=				2,033								
Desviación estándar de la pendiente = S_b																
Intercepto = a				=				112,30								
Desviación estándar del intercepto = S_a																
Coeficiente de correlación = r																
Coeficiente de determinación = r^2																
t (95%)																
t calculado = t_c				tr > t(0.95) Existe correlación significativa entre x e y												
Error aleatorio en el eje y = $S_{y/x}$																

	LD	LQ
$(y_o - \bar{y})$	-494	-283
$(y_o - \bar{y})^2$	244519	79822
b^2	169,19	169,19
$\sum(x_i - \bar{x})^2$	4100	4100
$b^{2*}(x_i - \bar{x})^2$	693680	693680
$(y_o - \bar{y})^2/b^{2*}(x_i - \bar{x})^2$	0,352	0,115
y_o	103,0	315,0
x_o (µg/L)	7,0	23,3
S_{x_o} (µg/L)	2,44	2,17

PARTE 4. NORMALIZACIÓN DE LA CURVA PARA CUANTIFICACIÓN DE BROMOFORMO																
Concentración del estándar (µg/L)	Área 1	Área 2	Área 3	x_i	y_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	x_i^2	$y_i - \bar{y}$	$(y_i - \bar{y})^2$	$(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$	y_{cal}	$y_i - y_{cal}$	$(y_i - y_{cal})^2$	$(x_i - \bar{x})^2(y_i - \bar{y})$	
20	66	67		20	67	-37	1344	400	-154	23716	5647	69	-3	7	-207044	
60	237	244		60	241	3	11	3600	20	400	67	234	6	39	222	
90	341	368		90	355	33	1111	8100	134	17956	4467	358	-4	13	148889	
Promedio				57	221											
Sumatoria				170	662	0	2467	12100	0	42072	10180	662	0	59	-57933	
Número de estándares de calibrado = n																
k = número de réplicas																
Pendiente = b				=				1,963								
Desviación estándar de la pendiente = S_b																
Intercepto = a				=				124,70								
Desviación estándar del intercepto = S_a																
Coeficiente de correlación = r																
Coeficiente de determinación = r^2																
t (95%)																
t calculado = t_c				tr > t(0.95) Existe correlación significativa entre x e y												
Error aleatorio en el eje y = $S_{y/x}$																

	LD	LQ
$(y_o - \bar{y})$	-211	-157
$(y_o - \bar{y})^2$	44457	24693
b^2	17,03	17,03
$\sum(x_i - \bar{x})^2$	2467	2467
$b^{2*}(x_i - \bar{x})^2$	42013	42013
$(y_o - \bar{y})^2/b^{2*}(x_i - \bar{x})^2$	1,058	0,588
y_o	9,7	63,4
x_o (µg/L)	5,6	18,6
S_{x_o} (µg/L)	2,56	2,22