

## **ANEXOS**

- Anexo I: Metodología analítica
- Anexo II: Resultados de la caracterización de cinco EDAR reales
- Anexo III: Propiedades físico-químicas del ozono y método de cuantificación
- Anexo IV: Propiedades de las sustancias peligrosas seleccionadas: clasificación y propiedades
- Anexo V: Resultados de la caracterización de las muestras durante los tratamientos de optimización de ozono
- Anexo VI: Resultados de aplicación de los tratamientos
- Anexo VII: Estimación de costes



**ANEXO I**

**Metodología analítica**



## ANEXO I: METODOLOGÍA ANALÍTICA

### I.1. Parámetros físico-químicos

Tabla I.1. Resumen de la metodología aplicada para parámetros físico-químicos.

Parámetro	Instrumento	Marca/Modelo	Método
pH	pH-metro	CRISON, GLP 21	SM 4500-HB
Conductividad	Conductímetro	CRISON, Basic 30	Norma UNE-EN 27888
Turbidez	Turbidímetro	Hanna, LP 2000	Norma ISO 7027
Carbón Orgánico Disuelto	Analizador de COT	Shimadzu, TOC-V <sub>CSH</sub>	SM 5310B
Demanda Química de Oxígeno	Fotómetro Multi-parámetro	Hanna, HI 83099	410.4 EPA
Demanda de Cloro			SM 2350B
Oxígeno disuelto	Fotómetro Multi-parámetro	Hanna, HI 83099	4500-O C
Sólidos en Suspensión	Fotómetro Multi-parámetro	Hach Lange, DR 2800	SM 2540D
N Kjedahl			ISO 5663/840
Alcalinidad	Fotómetro Multi-parámetro	Hanna, HI 83099	SM 2320B
Aniones	Cromatógrafo iónico	DIONEX, ICS-1000	SM 4110B
	Automuestreador	DIONEX, AS40	
DBO <sub>5</sub>	Sensor DBO	VELP Scientifica	SM 5210-B ISO 5815
Ca <sup>2+</sup>	Fotómetro Multi-parámetro	Hanna, HI 83099	SM 3500-Ca-B
Mg <sup>2+</sup>	Fotómetro Multi-parámetro	Hanna, HI 83099	MN EDTA, 3500 Mg-B
CN <sup>-</sup>	Fotómetro Multi-parámetro	Hach Lange, DR 2800	SM 4500-CN E
Na <sup>+</sup> ,K <sup>+</sup>			300.7 EPA
P	Fotómetro Multi-parámetro	Hanna, HI 83099	SM 4500-P B,C,E
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Fotómetro Multi-parámetro	Hanna, HI 83099	Método Nessler SM 4500-NH3 C
Color	Fotómetro Multi-parámetro	Hanna, HI 83099	SM 2120B

SM: "Standard Methods for the examination of water and wastewater" (APHA, 2005).

#### I.1.1. pH y temperatura

El pH es la medida del grado de acidez o alcalinidad de un medio acuoso y se define como  $-\log[H^+]$ . Para la determinación del pH se utiliza un pH-metro marca CRISON, modelo GLP. La metodología empleada se basa en el método 4500-HB del *Standard Methods* (APHA, 2005). Antes de la realización de la medida, el aparato debe ser calibrado. Para ello, se utiliza

disoluciones tampón de pH 7,00 y 4,01 de la marca CRISON. La temperatura se mide con la sonda de temperatura de este mismo instrumento.

#### **I.1.2. Conductividad**

La conductividad es la expresión numérica de la capacidad del agua de transportar la corriente eléctrica. Esta medida indica la cantidad total de iones en el agua. La determinación se realiza mediante un conductímetro de la marca CRISON, modelo Basic 30 (rango 0.01-19999  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , error  $\leq 0.02 \mu\text{S cm}^{-1}$ ), según la Norma UNE-EN 27888 (AENOR, 1994). Previamente a la medida de la conductividad, el conductímetro se calibra utilizando disolución tampón de 1413  $\mu\text{S cm}^{-1}$ .

#### **I.1.3. Turbidez**

Se entiende como turbidez a la propiedad óptica de una muestra de dispersar o absorber la luz en lugar de transmitirla en línea recta. En otros términos, se define como la reducción de la transparencia de un líquido originada por la presencia de materias sin disolver. Para medir este parámetro se utiliza un turbidímetro Hanna LP 2000 (error  $\leq 0.2 \text{ NTU}$ ), según la norma ISO 7027 (AENOR, 1999). Previamente a la medida, es necesario calibrar el instrumento con agua destilada. Los resultados se expresan en unidades nefelométricas de turbidez (NTU).

#### **I.1.4. Carbón Orgánico Disuelto**

Con objeto de cuantificar la materia orgánica disuelta se mide el Carbono Orgánico Disuelto (COD) según el *método estándar 5310 B* (APHA, 2005).

A continuación se muestra el fundamento del equipo:

El COD se determina por diferencia entre el carbono total (CT) y el carbono inorgánico (CI). Tras filtrar la muestra a analizar por un filtro (0.45  $\mu\text{m}$ ) cuyo objetivo es la eliminación de la materia en suspensión, parte de la muestra se inyecta en una cámara a elevada temperatura donde se encuentra un catalizador oxidante que convierte el carbono orgánico a  $\text{CO}_2$ , el cual se mide por medio de un analizador infrarrojo no dispersivo obteniendo el CT. El CI se mide inyectando muestra en una cámara rellena de cuentas de cuarzo cubiertas de ácido fosfórico de modo que todo el CI es convertido a  $\text{CO}_2$ .

Los aparatos y materiales utilizados se listan a continuación:

- Analizador de Carbono Orgánico Total *Shimadzu*, modelo *TOC-V<sub>CSH</sub>* (figura I.1.)
- Viales de 40 mL.
- Filtros de jeringa de 0.45  $\mu\text{m}$ .



Figura I.1. Analizador de Carbono Orgánico Total

Los reactivos empleados son:

- Agua milli-Q.
- Ácido fosfórico al 25% (Carlo Erba, calidad de análisis)
- Ácido clorhídrico 2 N (Panreac, calidad de análisis)
- Aire purificado como gas portador.

La validación de la metodología del análisis de COD se realiza mediante el análisis de la sensibilidad y reproducibilidad del método.

- La determinación de la *sensibilidad* de un método consiste en la determinación del límite de detección (L.D.), es decir, el valor de COD por debajo del cual el equipo no detecta ninguna señal y el límite de cuantificación (L.Q.), es decir, valor de COD por debajo del cual el equipo es capaz de detectar señal pero no de cuantificarla.
- La *reproducibilidad* es la capacidad de un método para dar el mismo resultado en mediciones diferentes realizadas en las mismas condiciones. Se expresa mediante un porcentaje denominado coeficiente de variación (C.V.).

Para la determinación de la sensibilidad y reproducibilidad del COD se analizan 8 y 10 réplicas, respectivamente, de un mismo patrón de concentración conocida y preparados a partir de un la disolución stock de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . Tras el análisis se realizan los siguientes cálculos:

$$LD = 3 \cdot DS$$

$$LQ = 10 \cdot DS$$

$$CV(\%) = \frac{DS \cdot 100}{\bar{R}}$$

donde  $DS$  es la desviación estándar de las correspondientes réplicas y  $\bar{R}$  la media de los mismos.

En la tabla I.1. se muestran el LD, LQ y CV obtenidos:

Tabla I.1. Límite de detección, límite de cuantificación y coeficiente de variación del método.

COD ( mg C L <sup>-1</sup> )	
LD	1
LQ	3
CV(%)	6

### I.1.5. Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La DQO se define como la cantidad de oxígeno (mg O<sub>2</sub>/L) consumido por las especies reductoras presentes en el agua, mediante oxidantes químicos, sin intervención de los organismos vivos. La medida corresponde a una estimación de las materias oxidables presentes en el agua, cualquiera que sea su origen, orgánico o mineral.

Para la realización de la medida se utiliza un fotómetro Multi- parámetro de HANNA, modelo HI 83099. El instrumento contiene una lámpara de tungsteno controlada por microprocesador y filtros ópticos de banda estrecha especiales que permiten realizar lecturas extremadamente precisas y repetibles. El método se basa en la adaptación del método 410.4 EPA (EPA,1993).

### I.1.6. Demanda de Cloro (DC)

La demanda de cloro (DC) es la cantidad mínima de cloro que es necesario añadir para que, tras la oxidación y desinfección, quede un determinado nivel de cloro residual (o libre) y de este modo, asegurar la calidad microbiológica del agua potable hasta el punto de consumo. El cálculo de la demanda de cloro el *método estándar 2350 B* (APHA, 2005).

El método consiste en adicionar un exceso de cloro (D<sub>0</sub>) a la muestra acuosa y determinar el cloro residual (R) que esta contiene tras un tiempo mínimo. La cantidad exacta de cloro añadido a la muestra se calcula mediante valoración con tiosulfato sódico según la ecuación

$$D_0 = V_{\text{Tiosulfato}} \cdot N_{\text{Tiosulfato}} \cdot 35,5 \cdot \frac{1000}{V_{\text{Muestra}}}$$

Tras un tiempo mínimo de 4 horas en oscuridad se mide el cloro residual (R) mediante valoración con tiosulfato sódico según la ecuación

$$R = V_{\text{Tiosulfato}} \cdot N_{\text{Tiosulfato}} \cdot 35,5 \cdot \frac{1000}{V_{\text{Muestra}}}$$

La DC se calcula como diferencia de D<sub>0</sub> y R, según la siguiente ecuación:

$$DC = D_0 - R$$

### I.1.7. Oxígeno Disuelto

Para la determinación del oxígeno disuelto se utiliza un fotómetro multiparamétrico Hanna HI 83099. El oxígeno disuelto se mide según el método normalizado 4500-O C (APHA, 2005) en un rango de 0-10 mg L<sup>-1</sup>, con una precisión de ± 0.4 mg L<sup>-1</sup> y una desviación de ±0.1 mg L<sup>-1</sup>.

### I.1.8. Sólidos en Suspensión

La determinación de los sólidos en suspensión se realiza con un fotómetro multiparamétrico Hach Lange DR 2800 según el método estándar 2540 D (APHA, 2005).

### I.1.9. Dureza

Para determinar la dureza se usa un fotómetro multiparamétrico Hanna HI 83099. La dureza se mide según el método estándar 2340 B (APHA, 2005). Para ello, se mide la dureza calcio a través del método estándar Calmagita (rango 0-2.70 mg L<sup>-1</sup>, precisión ±0.11 mg L<sup>-1</sup> y desviación ±0.01 mg L<sup>-1</sup>) y la dureza magnesio a través del método normalizado Colorimétrico EDTA (rango 0-2 mg L<sup>-1</sup>, precisión ±0.11 mg L<sup>-1</sup> y desviación ±0.02 mg L<sup>-1</sup>).

### I.1.10. Alcalinidad

Para determinar la dureza se usa un fotómetro multiparamétrico Hanna HI 83099 según el método estándar 2320B .

### I.1.11. Ozono residual

Para la determinación de ozono residual se utiliza el test de ozono Merckquant®. Para ello, se toman 10 ml de la muestra y se añaden 2 gotas del reactivo O3-1 y una microcuchara del reactivo O3-2. Se agita vigorosamente hasta que se disuelve totalmente el reactivo y se deja en reposo durante 3 min (tiempo de reacción necesario). Se vierte en una cubeta y se mide en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 550 nm. Previamente a la medida se ha realizado un blanco con agua destilada. Una vez conocida la absorbancia y teniendo en cuenta los datos característicos del procedimiento que se muestra en tabla I.1 se determina los mg de ozono residual.

Tabla I.1. Cálculos necesario para la determinación de ozono residual

Intervalo de media(mg de O <sub>3</sub> /L)		
0,010-0,800	0,05-4,00	
Sensibilidad:	0,005	0,02
Absorbancia 0,010 A corresponde a (mg/L de O <sub>3</sub> )		
Exactitud de un valor de medición (mg/L de O <sub>3</sub> )	máx±0,050	máx±0,10

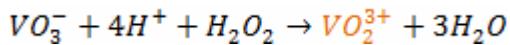
### I.1.12. Concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Para la determinación semicuantitativa de peróxido de hidrógeno se usa un test indicador de peróxidos Merckoquant®, basado en comparación colorimétrica. La peroxidasa presente en unas tiras de papel transfiere el oxígeno del peróxido a un indicador redox orgánico, formándose un producto de oxidación azul (0.5-25 mg L<sup>-1</sup> y 1-100 mg L<sup>-1</sup>) o pardo-amarillo (100-1000 mg L<sup>-1</sup>).

También se realiza la determinación del peróxido de hidrógeno mediante un método espectrofotométrico (Nogueira R.F.P. et al.; 2005)

El fundamento del método se muestra a continuación:

El metavanadato reacciona con el peróxido de hidrógeno en medio ácido formando un catión de color rojo-anaranjado. La absorbancia de esta sustancia medida a 450 nm puede relacionarse con la concentración de  $H_2O_2$  presente en la disolución mediante la siguiente reacción estequiométrica:



Los aparatos y materiales utilizados se listan a continuación:

- Espectrofotómetro HELIOS alpha.
- Matraz aforado 10 mL.

Los reactivos empleados son:

- Disolución ácida de metavanadato de amonio (60 nM).

Se toma un volumen variable de muestra (entre 1 y 8 mL) para que la sensibilidad del método analítico sea la máxima en el rango de concentraciones de operación. Se añaden 1030  $\mu$ L de una disolución de metavanadato de amonio 60 mM y se enrasa con agua destilada en el matraz. Despues de agitar la mezcla se determina la absorbancia a 450 nm. Hay que asegurarse que el valor de la absorbancia obtenida se encuentra en el rango de 0,1 y 1. Si el valor de la absorbancia no se encuentra dentro de este rango, hay que modificar el volumen de muestra añadida.

La concentración de peróxido de hidrógeno (mol/L) presente en la muestra se determina mediante la siguiente ecuación:

$$[H_2O_2] = A_{450 \text{ nm}} \cdot \frac{V_{\text{Matraz}}}{V_{\text{Muestra}} \cdot 283}$$

### I.1.13. Aniones

La determinación de la concentración de aniones (fluoruro, cloruro, nitrato, nitrito, bromuro, fosfato y sulfato) se realiza según el método normalizado 4110 B(APHA,2005).

Fundamento del método:

Los aniones se separan según sus afinidades relativas mediante un intercambiador de baja capacidad fuertemente aniónico con base de estireno divinilbenceno. A continuación los aniones pasan por un supresor donde se transforman en su forma ácida que se miden por conductividad y se identifican sobre la base del tiempo de retención comparado con patrones.

Los aparatos y materiales utilizados se listan a continuación:

- Cromatógrafo iónico DIONEX ICS-1000 con columna de intercambio aniónico IonPac AS23 y automuestreador DIONEX AS40 (figura I.2.)
- Viales de 5 mL especiales para el automuestreador.
- Balanza analítica con resolución de 0.1 mg.
- Matraces de 100 mL.
- Filtros de jeringa de 0.22  $\mu$ m.



Figural.2. Cromatógrafo iónico DIONEX ICS-1000

Los reactivos empleados son:

- Agua ultrapura.
- Solución diluyente (carbonato sódico / bicarbonato sódico, Panreac, calidad de análisis).
- Soluciones aniónicas patrón preparadas a partir de las correspondientes sales:
  - o Fluoruro sódico (Panreac, calidad de análisis)
  - o Cloruro sódico (Carlo Erba, calidad de análisis)
  - o Nitrato sódico (Panreac, calidad de análisis)
  - o Nitrito sódico (Panreac, calidad de análisis)
  - o Bromuro sódico (Panreac, calidad de análisis)
  - o Dihidrógeno fosfato de potasio (Panreac, calidad de análisis)
  - o Sulfato potásico (Carlo Erba, calidad de análisis)

#### I.1.14. Toxicidad

La determinación de la toxicidad se realiza según la norma ISO 11348 (AENOR, 1999). Este método está basado en el principio de inhibición de la bioluminiscencia natural de las bacterias marinas *Vibrio Fischeri*. Los compuestos tóxicos presentes en las muestras inhiben la emisión de la luz emitida por estas bacterias lo cual se mide con un luminómetro.

Los aparatos, materiales y reactivos utilizados se listan a continuación:

- Medidor de toxicidad LUMISTOX 300 e incubador LUMISTHERM (Dr. Lange) (figura I.3)
- Bacterias luminiscentes secas y congeladas de cepa *Vibrio Fischeri* NRRL-B-11177.
- Solución patrón de dicromato potásico 0.08M.
- Solución de glucosa/cloruro sódico a pH 7.0 para la reactivación de bacterias.
- Soluciones de NaCl al 7.5% y 2%.
- Cubetas de cristal y cubetas correctoras de color.
- Pipetas de 1 mL y 5 mL.



Figura I.3. Medidor de toxicidad LUMISTOX 300

#### I.1.15. Transmitancia

La transmitancia se refiere a la cantidad de sólidos disueltos y suspendidos en el agua que determinan el color y turbiedad. Estima las interferencias posibles que impiden una penetración efectiva de la luz. Para determinarla, se utiliza un espectrofotómetro HELIOS alpha y se mide la absorbancia a 254 nm. La transmitancia es el inverso de la absorbancia y se expresa en %.

#### I.1.16. Color

Para determinar el color se usa un fotómetro multiparamétrico Hanna HI 83099. El color se mide según el método estándar 2120 B (APHA, 2005), en un rango de 0-500 PCU (unidades platino cobalto), con una precisión de  $\pm 10$  PCU y una desviación de  $\pm 1$  PCU.

#### I.1.17- CN<sup>-</sup>

Para determinar la concentración de iones cianuro se utiliza un fotómetro multiparamétrico Hach Lange, DR 2800. La concentración de cianuro se mide según el método normalizado 4500-CN E (APHA, 2005) en un rango de 0.002-0.240 mg L<sup>-1</sup>.

#### I.1.18.-P

La concentración de fósforo se determina mediante un fotómetro multiparamétrico Hanna HI 83099. Se mide según el método estándar 4500-P C (APHA, 2005) en un rango de 0-15 mg L<sup>-1</sup>, con una precisión de  $\pm 0.3$  mg L<sup>-1</sup> y una desviación de  $\pm 0.2$  mg L<sup>-1</sup>.

#### .23.-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

La determinación de la concentración de iones amonio se realiza con un fotómetro multiparamétrico Hanna HI 83099. La concentración de amonio se mide según el método normalizado Nessler 4500-NH<sub>3</sub> C en un rango de 0-10 mg L<sup>-1</sup>, con una precisión de  $\pm 0.05$  mg L<sup>-1</sup> y una desviación de  $\pm 0.01$  mg L<sup>-1</sup>.

## I.2. Parámetros biológicos

Tabla I.2. Metodología empleada para el análisis microbiológico

Parámetro	Metodología	Parámetro	Metodología
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Mét. de siembra en superficie ISO 12780	<i>Staphylococcus aureus</i>	mét. de siembra en superficie mét. de filtración de membrana
<i>Salmonella</i>	mét. de siembra en superficie SM 9260B	<b>Anaerobias totales</b>	mét. de siembra en superficie
<i>Escherichia coli</i>	mét. de siembra en superficie mét. de filtración de membrana UNE-EN ISO 9308-1	<i>Clostridium perfringens</i>	mét. de filtración de membrana norma UNE-EN 26461-2
<i>Enterococcus faecalis</i>	mét. de siembra en superficie mét. filtración de membrana UNE-EN ISO 7899-2	<b>Contaminación total</b>	mét. siembra en masa
		<i>Legionella</i>	mét. de filtración de membrana Norma ISO 11731-2

### I.2.1.E.Coli

Para el recuento de bacterias se recurre a la metodología de análisis microbiológico de EDARs basado en la norma UNE-EN ISO 9308-1 (AENOR,2005) de calidad del agua, concretamente, de detección y recuento de Escherichia Coli y bacterias coliformes según el método de filtración en membrana .Donde en primer lugar, se lleva a cabo la filtración de porciones de ensayo a través de membranas (0,45µm) que retienen las bacterias. Se coloca la membrana en un medio de cultivo selectivo, agar MacConkey (Scharlau), directamente en una placa de Petri añadiendo un volumen de muestra adecuado que permite una posterior lectura correcta de la placa. Se incuba a (36± 2)° C durante(21±3) h y posteriormente se efectúa el recuento de las colonias características presentes en la membrana y se calculan el número de E.Coli presentes en 100 mL de muestra.

## I.3.Análisis de sustancias peligrosas

### I.3.1.COVs

Se utiliza el método EPA 524.2 (EPA, 1995) basado en el sistema “head space” acoplado a un cromatógrafo de gases/espectrómetro de masas (HS/GC/MS). Esta técnica consiste en el análisis de una muestra en fase vapor, en equilibrio termodinámico con la muestra contenida en un vial cerrado. Bajo estas condiciones, la cantidad de compuestos volátiles en el espacio de cabeza es proporcional a su concentración en la muestra. La detección de los compuestos se realiza con un espectrómetro de masas con analizador de cuadrupolo.

Los aparatos y materiales utilizados se listan a continuación:

- Cromatógrafo de gases *TermoQuest* “TRACE GC 2000” con columna capilar de análisis de volátiles y espectrómetro de masas *TermoQuest* “TRACE 2000” (figura I.4).
- Automuestreador con espacio de cabeza *TermoQuest* “HS 2000”.
- Equipo informático con el programa informático *Xcalibur 1.2*.
- Viales de 20 mL, especiales para el automuestreador (para muestras y patrones), de 50 y 25 mL para la preparación de madres y patrones y de 10 mL ámbar para la conservación del patrón interno.
- Sellos de aluminio de 20 mm y discos o *septa* de teflón/silicona de 20 mm.
- Capsulador y descapsulador para viales de 20 mL.
- Pipetas de vidrio de 100 mL y 50 mL aforadas.
- Pipeta automática (500-5000  $\mu$ L).
- Jeringas que cubran el rango entre 10 mL y 10  $\mu$ L.
- Agujas estériles de 0.8 mm x 40 mm NR.2.



Figura I.4. Cromatógrafo de gases *TermoQuest* “TRACE GC 2000”

Los reactivos empleados son:

- Nitrógeno (calidad N60).
- Helio (calidad N55 o superior).
- Agua ultrapura.
- Metanol (Panreac, calidad HPLC).
- NaCl (Carlo Erba, calidad PRS-CODEX).

Las condiciones cromatográficas de análisis de cloroformo por HS/GS/MS se muestran a continuación en la tabla I.2.

Tabla I.2. Condiciones cromatográficas para el análisis de cloroformo.

**Inyector automático HS 2000**

T <sup>º</sup> de la jeringa	80 °C
T <sup>º</sup> de incubación	70°C
Tiempo de incubación	30 min

**Espectrómetro de masa TRACE**

T <sup>º</sup> interfase	225°C
T <sup>º</sup> de la fuente	200°C
Energía de emisión	150 $\mu$ A

<b>Energía de ionización</b>	70 eV
<b>Modo de adquisición</b>	SIM
<b>Velocidad de barrido</b>	1 scan s <sup>-1</sup>
<b>Tiempo de adquisición</b>	45 min

### I.3.2. Plaguicidas

El análisis de plaguicidas se realiza de acuerdo al método 525.2 de la EPA (EPA, 1995). Este método consiste en una extracción sólido-líquido como paso previo al análisis de las mismas mediante GC/MS. La *extracción sólido-líquido* se basa en la retención de los compuestos orgánicos en una fase sólida al pasar una muestra acuosa a su través, y su posterior elución con un disolvente orgánico. La *cromatografía de gases* está basada en la distribución de los compuestos entre una fase móvil gaseosa y una fase estacionaria líquida inmovilizada sobre la superficie de un sólido inerte. La cuantificación de estos compuestos se realiza mediante *espectrometría de masas*, por la cual las moléculas son ionizadas y fragmentadas mediante un sistema de ionización de impacto electrónico.

Los aparatos, materiales y reactivos utilizados se listan a continuación:

- Extractor sólido-líquido Isolute VacMaster (figura I.5).
- Concentrador de nitrógeno.
- Granatorio y balanza analítica con resolución 0.1 mg.
- Inyector automático para muestras líquidas (AS 2000) con jeringa de 10 µL.
- Cromatógrafo de gases *TRACE 2000* y espectrómetro de masas *POLARIS* (figura I.6).
- Columna cromatográfica de alta resolución DB-5MS.
- Equipo informático con el programa informático *Xcalibur 1.2*.
- Tubos de ensayo y viales de 2 mL, 5 mL y 50 mL.
- Pipetas Pasteur.
- Jeringas de 10 µL, 100 µL, 1 mL y 5 mL.
- Matraces de 10 mL y 100 mL.
- Cartuchos ISOLUTE ENV+ 200 mg.
- Acetato de etilo (Panreac, calidad de análisis), metanol (Panreac, calidad de análisis) e isoctano (Scharlau, calidad de análisis).
- Sulfato de sodio anhídrico (Panreac, calidad de análisis).
- Agua ultrapura.
- Nitrógeno de calidad mínima N-50 y helio N-55 o superior.

#### *Cromatógrafo de gases TRACE GC 2000 (ThermoFinnigan)*

<b>Columna</b>	DB-624 (J&W. 30 m, 0,32 mm, 1,8 µm)
<b>Programas de t<sub>a</sub></b>	45°C(11min)-3°C min <sup>-1</sup> -75°C(6min)-3°C min <sup>-1</sup> -95°C-8°C min <sup>-1</sup> -165°C-20°C min <sup>-1</sup> -25°C(5min)
<b>T<sub>a</sub> del inyector</b>	250°C
<b>Volumen inyección</b>	2mL, split
<b>Flujo de split</b>	20 mL min <sup>-1</sup>
<b>Relación de split</b>	1/20
<b>Gas portador</b>	Helio

- Patrones comerciales de los plaguicidas a determinar.
- Patrones surrogates: Atrazina-D5, Simazina-D5 y Prometrina-D6.
- Antraceno-D10.



Figura I.5. Extractor sólido-líquido



Figura I.6. Equipo de análisis GC/MS

Las condiciones cromatográficas utilizadas se encuentran en la tabla I.3.

Tabla I.3 Condiciones de análisis de plaguicidas.

Cromatógrafo de gases TRACE GC 2000 (TermoFinnigan)	
Columna	DB5-MS (J&W, 30 m, 0,25 mm, 0,25 $\mu$ m)
Programa de temperaturas	90 $^{\circ}$ C (1 min) - 20 $^{\circ}$ C min $^{-1}$ - 180 $^{\circ}$ C (1 min) - 2 $^{\circ}$ C min $^{-1}$ - 240 $^{\circ}$ C (1 min) - 20 $^{\circ}$ C min $^{-1}$ - 310 $^{\circ}$ C (10 min)
Temperatura del inyector	250 $^{\circ}$ C
Volumen de inyección	1 $\mu$ L, splitless 0.8 min.
Gas portador	He (N55), 1mL min $^{-1}$
Espectrómetro de masas POLARIS (TermoFinnigan)	
Energía de ionización	70 eV
Modo adquisición	Full scan
Rango de masas	50-450 amu
Velocidad de barrido	1 scan s $^{-1}$
Tiempo de adquisición	32.5 min.
Biblioteca de referencia	Nist

El *procedimiento* para la extracción sólido-líquido consiste, en primer lugar, en la activación de los cartuchos ISOLUTE ENV. Para ello, se colocan los cartuchos en el extractor y se procede al acondicionamiento eluyendo a través de ellos 3 mL de acetato de etilo, 3 mL de metanol y 6 mL de agua ultrapura.

Después se pesa la botella que contiene nuestra agua de trabajo y se comienza la elución de ésta, aproximadamente 500 mL, a través del cartucho ya activado. Los plaguicidas que contiene la muestra quedan retenidos en la fase sólida. Se pesa en el granatorio la botella que contiene la muestra para conocer con exactitud el volumen de muestra que se ha pasado a través del cartucho.

La etapa posterior consiste en trasladar los plaguicidas retenidos en la fase sólida a una fase líquida, por lo tanto, añadimos 4 ml de acetato de etilo al cartucho y se recoge el extracto en un tubo de ensayo.

Con objeto de eliminar las trazas de agua contenidas en la muestra se prepara una columna con sulfato de sodio deshidratado y seco. Para ello, se coge una pipeta Pasteur y se

introduce un poco de lana de vidrio con el fin de que el sulfato no se salga y se rellena con éste. Para activar el sulfato de sodio se introduce como mínimo durante 2 horas en la estufa a 150°C y se eluye diclorometano a través de la columna y después se eluye la muestra.

Se limpia el tubo de ensayo que contenía la muestra de plaguicidas con acetato de etilo para arrastras las posibles trazas de compuestos orgánicos y se eluye también por la columna de sulfato anhídrico.

A continuación se procede a la concentración de la dilución de trabajo que contiene los plaguicidas mediante el concentrador de nitrógeno de volúmenes pequeños hasta obtener un volumen final de 2 mL. Finalmente se añade 4 mL de Isooctano con la función de cambiar de disolvente los plaguicidas y de nuevo se procede a la concentración del extracto mediante nitrógeno hasta un volumen final de 1,5 mL.

Se pesa un vial de 2 mL y se introduce la muestra resultante. Se recoge las trazas de plaguicidas que pueden quedar en el tubo con Isooctano y se introduce en el vial de 2 mL .

Las relaciones matemáticas a emplear son:

$$V_M = \text{Peso botella inicial} - \text{Peso después extracción}$$
$$V_{Extracto} = \frac{\text{Peso vial 2mL} - \text{Peso vial 2mL(vacio)}}{\rho_{Isooctano}}$$

Finalmente se pesa para calcular el Factor de Concentración necesario para conocer la concentración de plaguicidas de nuestra muestra.:

$$\text{Factor de Concentración} = \frac{V_{Muestra}}{V_{Extracto}}$$
$$\text{Concentración botella} = \frac{\text{Concentración extracto}}{FC}$$

### I.3.3. Nonilfenoles

Para la determinación de nonilfenoles en la muestra se realiza un procedimiento de análisis mediante cromatografía de gases acoplada a espectrofotometría de masas (CG/MS), previa extracción líquido- líquido según el método 6440B del Standard Methods (APHA, 2005).

Los aparatos y materiales empleados en la extracción son:

- Rotavapor Heidolph VV 2000(Figura I.7.).
- Concentrador de N<sub>2</sub>.
- Granatorio y balanza de precisión.
- Inyector automático para muestras líquidas (AS 2000) con jeringa de 10 µL.
- Cromatógrafo de gases *TRACE 2000* y espectrómetro de masas *POLARIS* (figura I.8)
- Columna cromatográfica de alta resolución DB-5MS.
- Equipo informático con el programa informático *Xcalibur 1.2*.
- Matraz de bola 250 mL.
- Embudos de decantación de 2L.

- Pipetas Pasteur.
- Tubos de ensayo.
- Vial ámbar 2mL.



Figura I.7. Rotavapor



Figura I.8. Equipo de análisis GC/MS

Los reactivos utilizados se listan a continuación:

- Diclorometano( Panreac, calidad de análisis).
- Hexano (Panreac, calidad de análisis).
- sulfato de sodio anhidro (Panreac, calidad de análisis).
- 4n-Nonilfenol-D8 (Dr Ehrenstorfer).
- Nitrógeno (calidad N50).

Las condiciones cromatográficas se muestran en la tabla I.4.

Tabla I.4. Condiciones cromatográficas para el análisis de nonilfenoles

Cromatógrafo de gases GC 6890	
Columna	DB5-MS (J&W, 30 m, 0.25 mm, 0.25 µm)
Programa de temperaturas	60°C(1 min)-140°C (10°C/min)-300°C (6°C/min)-300°C (15 min)
Temperatura del inyector	280°C
Modo de inyección	Pulsed splitless (solvent delay: 5 min)
Volumen de inyección	1 µL
Gas portador	He (N55)
Espectrómetro de masas MSD 5975	
Energía de ionización	70 eV
Modo adquisición	SIM
Rango de masas	50-550 amu
Tiempo de adquisición	50.67 min.
Compuesto de bloqueo	Antraceno-D10
Tiempo de bloqueo	19.79 min.
Biblioteca de referencia	NIST y AMDIS

El *procedimiento* para la realización de la *extracción líquido-líquido* se muestra a continuación. En primer lugar, se añade un volumen de 2 µL de una disolución de surrogate

(4n-nonilfenol-D8) de 50 ng/μL en metanol, necesario para la posterior cuantificación de los nonilfenoles, a nuestra disolución de trabajo que se encuentra en una botella ámbar de 1L. Se pesa la botella y se llena el embudo de decantación con la muestra. A continuación se pesa la botella vacía para conocer el volumen exacto que vamos a utilizar durante la extracción.

Se inicia la extracción mediante 3 ciclos formados por una adición de 60 mL de diclorometano con el dosificador en el embudo y agitación, que consiste en agitar durante 1 minuto(60-70 oscilaciones/min), 5 minutos en reposo, de nuevo una nueva agitación durante 5 min(60-70 oscilaciones/min) y se vuelve a dejar reposando durante 10 min. Se recoge el extracto obtenido. Durante los tiempos de reposo es conveniente abrir la llave del embudo para eliminar los gases acumulados.

Una vez obtenido el extracto en un matraz previamente identificado de un volumen aproximado de 180 mL se congela para eliminar las trazas de agua que puede haberse arrastrado en la extracción.

Una vez congelado, se transfiere el extracto al matraz del rotavapor donde se concentra hasta aproximadamente 1mL. Para ello, se ajusta la temperatura a 0,5-1°C menos que la temperatura de ebullición del disolvente de extracción que en nuestro caso es el diclorometano (39-40°C).

Se prepara una columna con sulfato de sodio deshidratado y seco. Para ello, se coge una pipeta Pasteur y se introduce un poco de lana de vidrio con el fin de que el sulfato no se salga y se rellena con éste. Para activar el sulfato de sodio se introduce como mínimo durante 2 horas en la estufa a 150°C y se eluye diclorometano a través de la columna.

Una vez activada la columna, se pasa todo el extracto que se ha concentrado. A continuación se eluye la columna con hexano para arrastrar los posibles compuestos que hayan quedado atrapados en la columna. El hexano empleado en la elución se añade primero al matraz del rotavapor en el que se encontraba el extracto para arrastrar las posibles trazas. Esta acción se realiza en varias etapas empleando un volumen de hexano de aproximadamente 2 mL cada vez. Durante todo este proceso no debe dejarse en ningún momento que la columna se seque.

Se concentra el extracto con corriente de nitrógeno hasta que el volumen sea aproximadamente 1 mL. Se añaden 4 mL de hexano al extracto que queda y se vuelve a concentrar con la corriente de nitrógeno hasta un volumen de 1 mL.

Se pesa el vial de 2 mL ámbar y se transfiere el extracto al vial con una pipeta pasteur. Se lava el tubo de ensayo que contenía el extracto con un poco de hexano para arrastrar las posibles trazas y se sigue concentrando en el vial hasta un volumen de extracto de 500 μL. Se pesa el vial lleno y se guarda en la nevera y protegido de la luz hasta su análisis.

Las expresiones matemáticas a utilizar para el cálculo de la concentración de nonilfenoles de nuestra muestra son:

$$V_M = \frac{\text{Peso (g)botella llena} - \text{Peso (g)botella vacía}}{1}$$

$$V_E = \frac{\text{Peso (g)vial lleno} - \text{Peso (g)vial vacío}}{0,662}$$

$$FC = \frac{V_M}{V_E}$$

$$\text{Concentración botella} = \frac{\text{Concentración extracto}}{FC}$$

La bibliografía consultada en la metodología:

- Environmental Protection Agency.
  - Method 200.7 and 200.8: *Trace Element in water/wastes by ICP*.
  - Method 300.7: *Disolved Sodium, Amonium, Potassium, Magnesium and Calcium in Wet Deposition by chemically Suppressed Ion Cromatography*.
  - Method 418.1: *Petroleum Hydrocarbons, Total Recoverable*.
  - Method 524.2: *Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry*.
  - Method EPA 525.2: *Determination of organic compounds in drinking water by liquid-solid extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry*.
  - Method 550: *Determination of Polycyclic Aromatic Hidrocarbons in Drinking Water by liquid-liquid extraction and HPLC with coupled ultraviolet and fluorescence detection*.
  - Method 624: *Purgeables*.
  - Method 625: *Base/ neutrals and acids*.
  - Method 1625: *Volatile Organic Compounds- Isotope Dilution*.
  - Method 3550: *Extraction of organophosphorous compounds from solid matrices*.
  - Method 3665: *Sulfuric acid/Permanganate cleanup*.
- Nogueira, R.F.P.; Mirela, C.O.; Paterlini, W.C. “*Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate*”. *Talanta*, 66, 86-91 (2005).
- Standard methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA-AWWA-WPCF. Edición 20.
  - Method 2120: *Color*.
  - Method 2350-B: *Oxidant demand/requierement. Chlorine demand*.  
Method 2540-D: *Determination of suspended solids. Gravimetric Method*.
  - Method 3120 B: *Metals by plasma emission Inductively Coupled Plasma (ICP)*.
  - Method 3500-Ca-B: *EDTA-Trimetric Method*.
  - Method 3500 Mg-B: *Magnesium. Calculation method*.
  - Method 4110-B: *Ion Chromatography with Chemical Suppression of Eluent Conductivity*.
  - Method 4500-CN<sup>-</sup> (apartados A, B, C y E).
  - Method 4500 H-B: *Determination of pH. Electrometric method*.
  - Method 4500-O C: *Oxygen dissolved. Azide modification*.

- Method 4500-P B,C,E: *Phosphorous. Sample preparation; Vanadomolybdophosphoric Acid Colorimetric Method; Ascorbic Acid Method.*
- Method 5210 B: *Determinación de la demanda bioquímica de oxígeno en cinco días.*
- Method 5310-B: *Total Organic Carbon. High Temperature Combustion Method.*
- Method 5520 C: *Oil and Grease. Partition-Infrared Method.*
- Method 5520 F: *Oil and Grease. Hidrocarbons.*
- Method 5540 C. *Surfactants. Anionic surfactants as MBAS.*
- Method 6200: *Volatile Organics Compounds.*
- Method 6410: *Extractable Base/Neutrals and Acids*
- Method 6440B: *Liquid-liquid Extraction Chromatographic Method*
- UNE-EN 26461-2. *Detección y recuento de los esporos de microorganismos anaerobios sulfito-reductores (clostridia).* Parte 2: Método de filtración por membrana (1995).
- UNE-EN ISO 5663/840: *Determination of Kjeldahl-nitrogen Method after mineralization with selenium.*
- UNE-EN ISO 5815: DBO5 Water Quality- *Determination of biochemical oxygen demand after five days. Dilution and seeding method*(1989).
- UNE-EN ISO 7027: Water Quality-*Determination of turbidity*(1999).
- UNE-EN ISO 7888: *Determinación de conductividad por el método electrométrico* (1985).
- UNE-EN ISO 7899-2. *Detección y recuento de enterococos intestinales.* Parte 2: Método de filtración de membrana (2001).
- UNE-EN ISO 9308-1. *Detección y recuento de Escherichia coli y de bacterias coliformes.* Parte 1: Método de filtración en membrana (2001).
- UNE-EN 13506:2002 *Determinación del mercurio por espectrometría de fluorescencia atómica* (2002).



## **ANEXO II**

### **Resultados de la caracterización de las EDAR reales**



## Anexo II: Resultados de la caracterización de las EDAR reales

### 1. Parámetros físico-químicos:

Parámetro	Depuradora 1*	Depuradora 2	Depuradora 3	Depuradora 4	Depuradora 5
$\text{Na}^+$ (mg/L)	255	76,6	575	82,4	454
$\text{K}^+$ (mg/L)	15,6	15,3	29,5	16,3	22,9
$\text{Ca}^{2+}$ (mg/L)	202	81,1	136	143	167
$\text{Mg}^{2+}$ (mg/L)	53,4	9,4	36,1	26,5	42,6
Alcalinidad (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	276	257	299	214	267
$\text{N}_2$ Kjeldahl (mg/L)	5,2	<1	<5	<5	25,2
pH	7,93	7,27	8,61	7,39	7,22
Temperatura (°C)	15,8	13,5	14,7	11,1	18,6
Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	1867	832	3220	1086	2950
Turbidez (NTU)	123	5,43	34	1,74	34,7
COD (mgC/L)	13,2	27,4	19,8	11,4	22,3
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	60	50	111	77	62
$\text{NH}_4^+$ (mg/L)	7,2	15,47	5,6	1,78	20,8
Color (PCU)	290	95	216	68	30
DBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /L)	17,5	18,5	16,4	15,3	20,2
CN <sup>-</sup> (mg/L)	0	0,004	0,001	0,002	0,015
O <sub>2</sub> disuelto (mg/L)	3,1	5,7	2,7	6,9	3,5
P (mg/L)	2,1	1,3	1,4	7,8	0,5
Sólidos en suspensión (mg/L)	8	20	33	4	32
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	ND	4,77	4,66	ND	4,65
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	0,39	2,12	0,88	1	3,62
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)	5,33	ND	0,56	7,20	1,22
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	242,18	94,77	907,58	96,65	755,26
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	456,26	82,26	257,50	266,17	309,86
Br <sup>-</sup> (mg/L)	ND	ND	ND	ND	ND
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	1,68	ND	ND	0,37	ND
F <sup>-</sup> (mg/L)	0,17	0,098	ND	0,12	0,16
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	ND	ND	ND	ND	ND
Demanda de cloro (mg/L)	59	52	58	31	51

ND: no detectado

\*:EDAR estudiada en este trabajo.

## 2. Parámetros biológicos:

Parámetro	Depuradora 1*	Depuradora 2	Depuradora 3	Depuradora 4	Depuradora 5
<b>Legionella (UFC/100mL)</b>	0	0	0	0	0
<b>Salmonella (UFC/100mL)</b>	0	0	0	0	0
<b>Escherichia coli (UFC/100mL)</b>	$7,35 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^5$	$3,05 \cdot 10^5$	$6,00 \cdot 10^2$	$1,36 \cdot 10^5$
<b>Enterococos (UFC/100mL)</b>	$5,80 \cdot 10^4$	$7,20 \cdot 10^4$	<1	12,00	$3,1 \cdot 10^5$
<b>Pseudomonas aeruginosa (UFC/100mL)</b>	$1,60 \cdot 10^5$	$2,77 \cdot 10^4$	$1,16 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^4$
<b>Estafilococos aureus (UFC/100mL)</b>	$2,00 \cdot 10^4$	$3,30 \cdot 10^4$	$5,30 \cdot 10^3$	$2,20 \cdot 10^4$	$1,07 \cdot 10^5$
<b>Anaerobias totales (UFC/100mL)</b>	$8,05 \cdot 10^5$	$1,30 \cdot 10^5$	$8,90 \cdot 10^5$	$1,40 \cdot 10^4$	$1,26 \cdot 10^5$
<b>Clostridium perfringens (UFC/100mL)</b>	$1,64 \cdot 10^3$	$8,40 \cdot 10^2$	<1	54,00	$1,40 \cdot 10^3$
<b>Contaminación total (UFC/100mL)</b>	$3,5 \cdot 10^6$	$8,10 \cdot 10^5$	$5,24 \cdot 10^5$	$1,70 \cdot 10^5$	$4,12 \cdot 10^5$

\*:EDAR estudiada en este trabajo.

## 3. Metales:

Metal(ng/L)	Depuradora 1*	Depuradora 2	Depuradora 3	Depuradora 4	Depuradora 5
As	0.00270	0.00148	0.00462	0.00131	0.0027
Cd	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Cr	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
Cu	0.0087	0.0035	0.0196	0.0041	0.0075
Fe	0.050	0.065	0.030	0.046	0.076
Hg	<0.00007	<0.00007	<0.00007	<0.00007	<0.00007
Mn	0.0195	0.0294	0.0633	0.0179	0.0321
Ni	0.0120	0.0036	0.0087	0.0042	0.0046
Pb	0.0011	0.0007	0.0009	0.0005	0.0015
Se	0.00042	0.00024	0.00023	0.00027	0.00031
Zn	0.038	0.108	0.043	0.049	0.090
Be	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005
B	0.430	0.110	0.09	0.105	0.101
Co	0.0008	<0.0005	0.0007	0.0005	0.0006
Ag	<0.00025	<0.00025	<0.00025	<0.00025	<0.00025
Al	0.230	0.035	0.064	0.017	0.325
Mo	0.0020	0.00182	0.0006	0.0005	0.0007
Sb	0.0007	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0.011
Sn	0.0006	0.0007	<0.0005	<0.0005	0.0005
Sr	0.0020	1.32	0.0006	0.0005	0.0007
Tl	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
V	0.00261	0.00107	0.00219	0.00066	0.00314
Ba	0.0210	0.0534	0.0248	0.0231	0.0327
Li	0.0232	0.0104	0.0169	0.0117	0.0186

\*:EDAR estudiada en este trabajo.

#### 4.Parámetros orgánicos:

Parámetro (ng/L)	Depuradora1*	Depuradora2	Depuradora3	Depuradora4	Depuradora5
<b>hidrocarburos</b>	730	83	55	55	104
<b>cloroformo</b>	6.7	4.4	7.6	5	7.6
<b>diclorometano</b>	<5	<5	<5	<5	<5
<b>1,1,1-tricloroetano</b>	<5	<5	<5	<5	<5
<b>tetraclorometano</b>	<5	<5	<5	<5	<5
<b>benceno</b>	<5	<5	<5	<5	<5
<b>1,2-dicloroetano</b>	<5	<5	<5	<5	<5
<b>tricloroetileno</b>	<5	<5	<5	<5	<5
<b>bromodiclorometano</b>	<5	<5	<5	<5	<5
<b>tolueno</b>	<5	<5	<5	<5	<5
<b>percloroetileno</b>	<5	<5	<5	<5	<5
<b>dibromoclorometano</b>	<5	<5	<5	<5	<5
<b>clorobenceno</b>	<5	<5	<5	<5	<5
<b>etilbenceno</b>	<5	<5	<5	<5	<5
<b>m,p-xileno</b>	<5	<5	<5	<5	<5
<b>o-xileno</b>	<5	<5	<5	<5	<5
<b>estireno</b>	<5	<5	<5	<5	<5
<b>bromoformo</b>	<5	<5	<5	<5	<5
<b>isopropilbenceno</b>	<5	<5	<5	<5	<5
<b>a-metilestireno</b>	<5	<5	<5	<5	<5
<b>1,3-diclorobenceno</b>	<5	<5	<5	<5	<5
<b>1,4-diclorobenceno</b>	<5	<5	<5	<5	<5
<b>1,2-diclorobenceno</b>	<5	<5	<5	<5	<5

Parámetro (ng/L)	Depuradora1*	Depuradora2	Depuradora3	Depuradora4	Depuradora5
<b>naftaleno</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>acenaftileno</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>acenafteno</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>fluoreno</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>fenantreno</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>antraceno</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>carbazola</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>fluoranteno</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>pireno</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>benzo(a)antraceno</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>criseno</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>benzo(b)fluoranteno</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>benzo(k)fluoranteno</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>benzo(a)pireno</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>dibenzo(ah)antraceno</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>indeno(123-cd)pireno</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>benzo(ghi)perileno</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>1,2,3,5-tetraclorobenceno</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>1,2,4,5-tetraclorobenceno</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>1,2,3,4-tetraclorobenceno</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>benzotiazol</b>	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.215
<b>anilina</b>	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
<b>n-metilanilina</b>	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

Parámetro (ng/L)	Depuradora1*	Depuradora2	Depuradora3	Depuradora4	Depuradora5
<b>nitrobenceno</b>	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
<b>n,n-dimetilanilina</b>	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
<b>o-cloroanilina</b>	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
<b>p-cloroanilina</b>	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
<b>m-cloroanilina</b>	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
<b>m-cloronitrobenceno</b>	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
<b>p-cloronitrobenceno</b>	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
<b>o-cloronitrobenceno</b>	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
<b>ácido fosfoditioico</b>	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
<b>o,o,s-trimetil ester</b>	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
<b>benceno</b> <b>isotiocianato</b>	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
<b>2-metilbenzotiazol</b>	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
<b>3-metil-1,2-benzoisotiazol</b>	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
<b>2(3h)-benzotiazolona</b>	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
<b>2-mercaptobenzotiazol</b>	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
<b>Cafeína</b>	0.604	0.794	0.745	0.66	0.019
<b>Microcistina</b>	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
<b>2,2'-ditiobisbenzotiazol</b>	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
<b>PCB087</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>PCB095</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>PCB101</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02

Parámetro (ng/L)	Depuradora1*	Depuradora2	Depuradora3	Depuradora4	Depuradora5
<b>PCB105</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>PCB138</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>PCB141</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>PCB149</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>PCB153</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>PCB170</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>PCB174</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>PCB180</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>PCB187</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>PCB194</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
<b>3,4-dicloroanilina</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	0.045
<b>prometon</b>	<0.015	<0.015	0.05	<0.015	<0.015
<b>terbutrina</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	0.077
<b>clorfeninfos</b>	<0.015	<0.015	<0.015	0.024	<0.015
<b>dimetoato</b>	<0.015	0.272	<0.015	0.4	<0.015
<b>terbutilazina</b>	<0.015	<0.015	1.31	1.31	0.89
<b>metolacloro</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	0.035
<b>atrazina</b>	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
<b>simazina</b>	<0.015	<0.015	<0.015	0.101	<0.015
<b>isoproturon</b>	<0.015	<0.015	1.07	<0.015	<0.015
<b>clorpirifos</b>	0.074	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>1,3,5-triclorobenceno</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>1,2,3-triclorobenceno</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>hexaclorobutadieno</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>1,2,4-triclorobenceno</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015

Parámetro (ng/L)	Depuradora1*	Depuradora2	Depuradora3	Depuradora4	Depuradora5
<b>4-isopropilanilina</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>pentaclorobenceno</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>molinato</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>desetilatrazina</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>trifluralina</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>a-HCH</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>hexaclorobenceno</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>b-HCH</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>propazina</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>c-HCH</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>d-HCH</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>paration metil</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>alacloro</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>heptacloro</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>ametrina</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>prometrina</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>aldrin</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>paration etil</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>4,4'-diclorobenzofenona</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>isodrin</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>heptacloro epoxi A</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>heptacloro epoxi B</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>diuron</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>a-endosulfan</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015

Parámetro (ng/L)	Depuradora1*	Depuradora2	Depuradora3	Depuradora4	Depuradora5
<b>dieldrin</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>pp'-DDE</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>endrin</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>pp'-DDD+op'-DDT</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>endosulfan sulfato</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>pp'-DDT</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>dicofol</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>metoxicloro</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>tetradifon</b>	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>nonilfenol technical</b>	0.11	<0.02	<0.02	0.41	<0.02
<b>4n-nonilfenol</b>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02

\*:EDAR estudiada en este trabajo.

### **Anexo III**

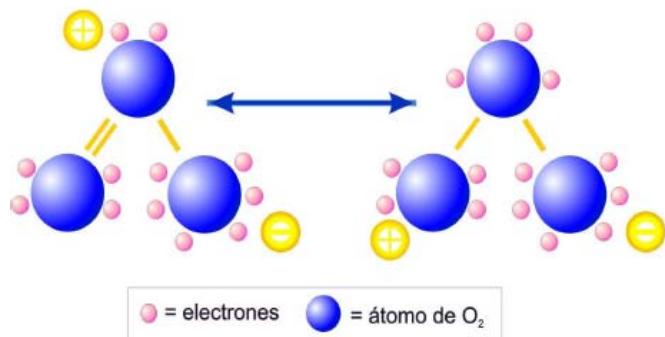
#### **Propiedades físico-químicas del ozono y método de cuantificación**



## Anexo III: Propiedades físico-químicas del ozono y método de cuantificación

### III.1.Ozono

La molécula de ozono representada en la figura 1 presenta una estructura molecular angular de 116.49° y una longitud de enlace oxígeno-oxígeno de 1,28 Å (Amstrong).



A continuación, se muestran en la tabla 1 las principales propiedades físico-químicas del ozono.

Tabla 1. Propiedades físico-químicas del ozono

Peso molecular	48 g/mol
Densidad (a 0° C y 101,3 Kpa)	2,154 g/L
Punto de ebullición (a 101,3 Kpa)	-111,9°C
Punto de fusión del O <sub>3</sub> sólido	-192,5°C
Umbral olfativo	0,02 ppm
Potencial redox	2,07 V
Solubilidad en agua	0°C: 20 mg/L 30 °C: 1,5 mg/L

### III.2. Generación de ozono:

Debido a la inestabilidad del compuesto, no permite su almacenamiento y distribución como cualquier otro gas industrial. Por ello, éste debe ser producido en el sitio de aplicación mediante unos generadores. El mecanismo para la formación del ozono es a través de descargas eléctricas (el método más habitual), el cual involucra la generación de radicales atómicos de oxígeno, los cuales reaccionan con el oxígeno molecular para formar el ozono.

El funcionamiento de estos aparatos es sencillo: pasan un flujo de oxígeno( o aire desecado) a través de dos electrodos. Siendo uno de ellos un electrodo de media tensión y el otro corresponde a un electrodo de masa. De esta manera, al aplicar un voltaje determinado,

se provoca una corriente de electrones en el espacio delimitado por los electrodos, que es por el cual pasa el gas (figura 2) obteniéndose así la corriente de ozono.

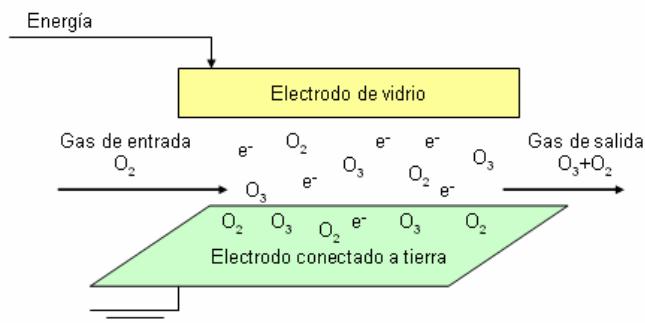


Figura 2. Generación de ozono mediante descargas eléctricas

Es de vital importancia la sequedad del gas de partida, ya que la presencia de vapor de agua provoca una disminución de la producción de ozono, y en el caso de usar aire, se produce la formación de óxidos de nitrógeno y ácido nítrico, que causan problemas de corrosión en el ozonizador. Otras impurezas, como algunos hidrocarburos (CFCs) y el hidrógeno, tienen una influencia negativa sobre la producción de ozono, mientras que la presencia de trazas de CO incrementa ligeramente el rendimiento de la reacción.

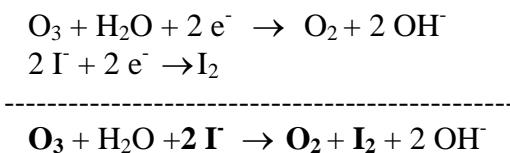
A parte de la generación de ozono gas mediante descargas eléctricas, existen otros métodos menos utilizados, los cuales son:

- *Electrólisis* del ácido sulfúrico o ácido perclórico concentrado, de trata de un mecanismo de bajo rendimiento y el consumo de energía es 2-5 veces mayor que el método habitual.
- *Generación fotoquímica* mediante reacción del oxígeno con luz ultravioleta (140-190 nm). Este procedimiento no se utiliza industrialmente debido al bajo rendimiento de generación de ozono y alto consumo energético. Este es el método de producción natural de ozono estratosférico.
- *Generación radioquímica* mediante radiación ( $\beta$ ,  $\gamma$ , neutrones) procedentes de los isótopos radiactivos ( $^{137}Cs$ ,  $^{60}Co$ ,  $^{90}Sr$ ). Este método no se utiliza debido a la complejidad de los requerimientos del proceso.

### III.3. Método iodométrico

La cantidad de ozono producida se calcula por el método iodométrico (Kolthoff y Belcher, 1957). Este método consiste en tomar muestras de la disolución de KI de los borboteadores para cada uno de los caudales de oxígeno y de los intervalos de tiempo fijados y valorar con tiosulfato sódico el yodo que se produce al reaccionar el KI con el ozono.

El yodo generado corresponde estequiométricamente con la cantidad de ozono generada ya que conforme el  $O_3$  alcanza la disolución de KI, el  $O_3$  se reduce a  $O_2$  y a su vez el yoduro se oxida a yodo:



Se toman alícuotas de 50 mL de cada borboteador y se añade 1 mL de HCl 1N ya que se requiere medio ácido para la valoración. Se comienza a valorar con tiosulfato sódico hasta que el color pardo rojizo que aparece como consecuencia del  $I_2$  formado se torne amarillo pálido. En este momento se añade el indicador de almidón, puesto que si se añadiera a la muestra inicial, en la que la cantidad de yodo es muy superior, se formaría un complejo que impediría valorar correctamente. Al añadir el almidón aparece un color morado que virará a incoloro al continuar con la valoración, como consecuencia de alcanzar el punto de equivalencia.

El ozono generado, en  $mg\ h^{-1}$ , se calcula según la siguiente expresión:

$$mg\ O_3/h = V \cdot N \cdot \left( \frac{250}{V'} \right) \cdot 24 \cdot \left( \frac{60}{t} \right)$$

donde  $V$  es el volumen total de tiosulfato sódico consumido (agente valorante),  $N$  la normalidad de la disolución de tiosulfato sódico,  $V'$  el volumen de KI tomado para la valoración,  $t$  el tiempo de funcionamiento del ozonizador, en minutos y 24 el peso equivalente del ozono.

Como para el calibrado se trabaja con tres borboteadores, los  $mg\ O_3\ h^{-1}$  totales será la suma de los  $mg\ O_3\ h^{-1}$  individuales de cada borboteador.

#### III.4. Calibración del ozonizador

Durante la calibración del equipo, el ozonizador se conecta directamente a los borboteadores de KI 2% de la forma que se representa en la figura 3.

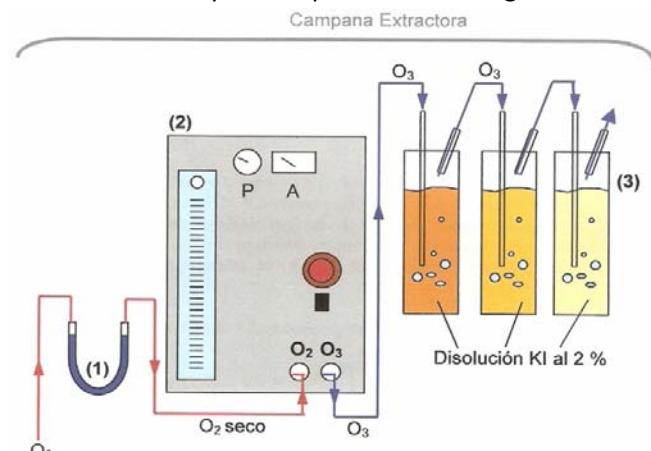


Figura 3. Descripción de la instalación en el momento de la calibración

Se realizan diferentes experimentos en los cuales se varía el tiempo. Se calcula los mg de  $O_3$  producidos en cada intervalo de tiempo según el método iodométrico obteniéndose los siguientes volúmenes de agente valorante para la obtención de los resultados enumerados en la tabla 2.

Durante la calibración, las condiciones de trabajo son: caudal inicial de oxígeno de 50 L/h, potencia de ozonización de 1,5 W y una presión de oxígeno de 0,4 bares. Se conectan directamente el ozonizador con los borboteadores como se observa en la Figura 4.3.

*Tabla 2. Resultados de calibración del equipo*

<i>t(seg)</i>	<i>V Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> 0,027N	<i>mg O<sub>3</sub>/h</i>	<i>mg O<sub>3</sub></i>
<b>10</b>	2,4	1399,68	<b>3,89</b>
<b>15</b>	2,4	933,12	<b>3,89</b>
<b>20</b>	3,1	903,96	<b>5,02</b>
<b>30</b>	4,7	913,68	<b>7,61</b>
<b>40</b>	6,4	933,12	<b>10,37</b>
<b>60</b>	9,3	903,96	<b>15,07</b>
<b>120</b>	19,2	933,12	<b>31,10</b>
<b>180</b>	31,0	1004,40	<b>50,22</b>
<b>240</b>	40,1	974,43	<b>64,96</b>
<b>300</b>	43,4	972,00	<b>81,00</b>

## **ANEXO IV**

### **Propiedades de las sustancias peligrosas seleccionadas: clasificación y propiedades**



## ANEXO IV .Propiedades de las sustancias estudiadas: clasificación y propiedades

### IV.1. Plaguicidas

A continuación se detalla nombre, estructura, propiedades físicas y químicas, estabilidad e información tóxica (LD50,toxicidad relativa) de los plaguicidas estudiados.

#### ▪ CLORPIRIFOS

Nombre: O,O-dietil-O-3,5,6-tricloro-2-piridilfosforatioato

Fórmula: C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>PS

Masa molecular: 350,6

Forma: sólido cristalino

Color: incoloro

Olor: hedor

Punto de fusión: 42 – 43,5 °C

Punto de ebullición: N/A

Densidad (20 °C): N/A

Presión de vapor (25 °C): 2,5 mPa

Solubilidad en agua (g/l en 25 °C): 0,002

Solubilidad (g/l en 25 °C): en benceno 7900

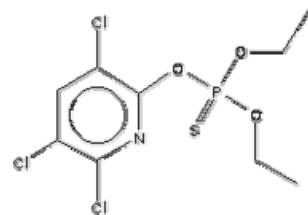
Estabilidad: no descomposición térmica con uso adecuado

LD50: 135 – 163 mg/kg

Actividad biológica: Insecticida

Naturaleza química: Organofosforado

Toxicidad: Muy tóxico



#### ▪ CLORFENVINFOS

Nombre: 2-cloro-1-(2,4-diclorofenil)vinil dietil fosfato

Fórmula: C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>4</sub>P

Masa molecular: 359,57

Forma: líquida

Color: color de ambar

Olor: flaco

Punto de fusión: (-19) – (-23) °C

Punto de ebullición: 110 °C

Densidad (20 °C): 1,36 g/cm<sup>3</sup>

Presión de vapor (25 °C): N/A

Solubilidad en agua (g/L en 23 °C): 1,145

Solubilidad (g/L en 25 °C): N/A

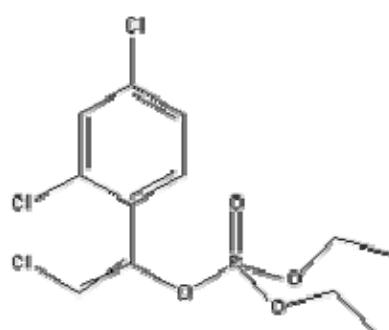
Estabilidad: no descomposición térmica con uso adecuado

LD50: 9,7 - 39 mg/kg

Actividad biológica: Insecticida

Naturaleza química: Organofosforado

Toxicidad: Extremadamente tóxico



- 3,4-DICLOROANILINA

Nombre: 3,4-dicloroanilina

Fórmula:  $(C_6H_3)Cl_2(NH_2)$

Masa molecular: 162,0

Forma: sólido cristalino

Color: gris oscuro hasta negro

Punto de fusión: 72 – 74 °C

Punto de ebullición: 272 °C

Densidad (°C): N/A

Presión de vapor (°C): N/A

Solubilidad en agua (g/l en °C):

Solubilidad (g/l en °C):

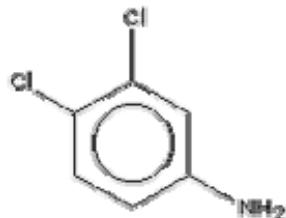
Estabilidad: no descomposición térmica con uso adecuado

LD50: N/A

Actividad biológica: Herbicida

Naturaleza química: Organoclorado

Toxicidad: Moderadamente tóxico



- ISOPROTURON

Nombre: 3-p-cumenil-1,1-dimetilurea

Fórmula:  $C_{12}H_{18}N_2O$

Masa molecular: 206,2

Forma: sólido cristalino

Color: incoloro

Punto de fusión: 155 – 156 °C

Punto de ebullición: N/A

Densidad (20 °C): 1,16 g/cm<sup>3</sup>

Presión de vapor (20 °C): 0,0033 mPa

Solubilidad en agua (g/l en 20 °C): 0,055

Solubilidad (g/l en 20 °C): en metanol 56

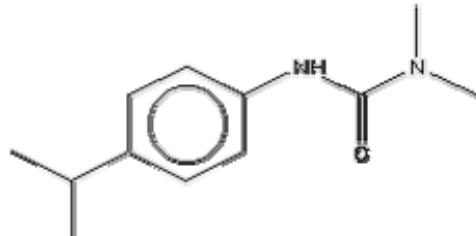
Estabilidad: no descomposición térmica con uso adecuado

LD50: 1826 – 3600 mg/kg

Actividad biológica: Herbicida

Naturaleza química: Derivado de la urea

Toxicidad: Moderadamente tóxico



- METOLACLORO

Nombre: 2-Cloro-6'-etil-N-(2-metoxi-1-metiletil)acet-o-tiluidina

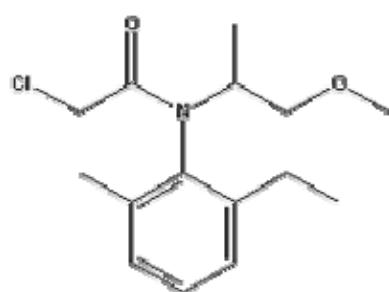
Fórmula:  $C_{15}H_{22}ClNO_2$

Masa molecular: 283,79

Forma: líquida

Color: amarillo

Olor: inoloro



Punto de fusión: N/A °C  
Punto de ebullición: 100°C  
Densidad (20 °C): 1,12 g/cm<sup>3</sup>  
Presión de vapor (°C): 1,7 mPa  
Solubilidad en agua (g/L en 25 °C): 0,488  
Solubilidad (g/L en °C): en disolvente común  
Estabilidad: no descomposición térmica con uso adecuado  
LD50: 2780 mg/kg  
Actividad biológica: Herbicida  
Naturaleza química: Organoclorado  
Toxicidad: Moderadamente tóxico

▪ PROMETON

Nombre: N2,N4-di-isopropil-6-metoxi-1,3,5-triazina-2,4-diamina

Fórmula: C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O

Masa molecular: 225,3

Forma: sólido cristalino

Color: incoloro

Punto de fusión: 91 – 92 °C

Punto de ebullición: N/A

Densidad (20 °C): 1,088 g/cm<sup>3</sup>

Presión de vapor (20 °C): 0,306 mPa

Solubilidad en agua (g/l en 20 °C): 0,62

Solubilidad (g/l en 20 °C): en acetona 300

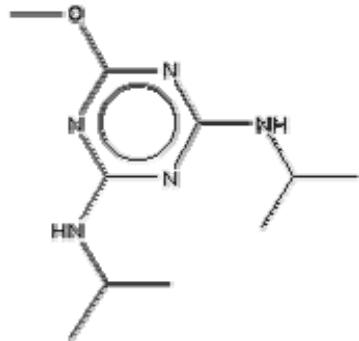
Estabilidad: no descomposición térmica con uso adecuado

LD50: 3000 mg/kg

Actividad biológica: Herbicida

Naturaleza química: Compuesto heterocíclico

Toxicidad: Moderadamente tóxico



▪ SIMAZINA

Nombre: 2-cloro-4,6-bis(etilamina)-S-triazina

Fórmula: C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>5</sub>Cl

Masa molecular: 201,7

Forma: sólido cristalino

Color: incoloro

Olor: característico

Punto de fusión: 225 – 227 °C

Punto de ebullición: N/A

Densidad (°C):

Presión de vapor (20 °C): 8,1·10<sup>-4</sup> mPa

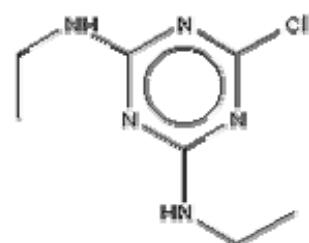
Solubilidad en agua (g/l en 20 °C): 0,0005

Solubilidad (g/l en °C):

Estabilidad: no descomposición térmica con uso adecuado

LD50: N/A

Actividad biológica: Herbicida



Naturaleza química: Compuesto heterocíclico

Toxicidad: Moderadamente tóxico

■ TERBUTILAZINA

Nombre: N2-tert-butil-6-cloro-N4-etil-1,3,5-triazina-2,4-diamina

Fórmula: C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>N<sub>5</sub>Cl

Masa molecular: 229,7

Forma: sólido cristalino

Color: incoloro

Punto de fusión: 117 – 179 °C

Punto de ebullición: N/A

Densidad (20 °C): 1,188 g/cm<sup>3</sup>

Presión de vapor (20 °C): 0,15 mPa

Solubilidad en agua (g/l en 20 °C): 0,0085

Solubilidad (g/l en 20 °C): en dimetilformo 100

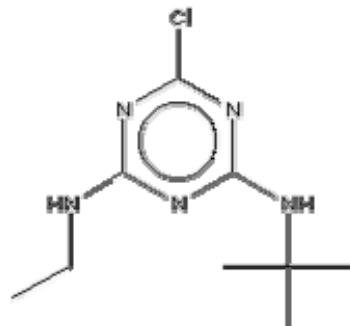
Estabilidad: no descomposición térmica con uso adecuado

LD50: 2160 mg/kg

Actividad biológica: Herbicida

Naturaleza química: Compuesto heterocíclico

Toxicidad: Moderadamente tóxico



■ TERBUTRINA

Nombre: N2-tert-butil-N4-etil-6-metiltio-1,3,5-triazina-2,4-diamina

Fórmula: C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>S

Masa molecular: 241,3

Forma: sólido cristalino

Color: incoloro

Punto de fusión: 104 – 105 °C

Punto de ebullición: 154 – 160 °C

Densidad (20 °C): 1,115 g/cm<sup>3</sup>

Presión de vapor (20 °C): 0,128 mPa

Solubilidad en agua (g/l en 20 °C): 0,025

Solubilidad (g/l en 20 °C): en diclorometano 300

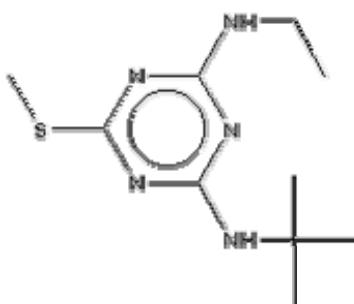
Estabilidad: no descomposición térmica con uso adecuado

LD50: 2000 mg/kg

Actividad biológica: Herbicida

Naturaleza química: Compuesto heterocíclico

Toxicidad: Moderadamente tóxico



### III.2. Nonilfenol

- 4-tert- OCTILFENOL

Nombre: 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol

Fórmula: C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O

Masa molecular: 206,3239

Forma: líquido viscoso

Color: incoloro

Olor: semejante al fenol

Punto de fusión: 79-82°C

Punto de ebullición: 280 – 283 °C

Densidad (°C): 0,94

Presión de vapor (20 °C): 1000 mPa

Solubilidad en agua (g/l en 22 °C): 0,0019

Solubilidad (g/l en 20 °C): N/A

Estabilidad: estable. Incompatible con agentes oxidantes fuertes.

LD50: 3210 mg/kg



### III.3. Compuesto volátil

- CLOROFORMO

Nombre: Cloroformo

Fórmula: CHCl<sub>3</sub>

Masa molecular: 119,3767

Forma: líquido viscoso

Color: incoloro

Olor: semejante al fenol

Punto de fusión: 40-45°C

Punto de ebullición: 293 – 297 °C

Densidad (°C): 0,94

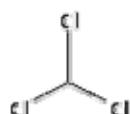
Presión de vapor (25 °C): 109,06 mPa

Solubilidad en agua (g/l en 20 °C): 0,00635

Solubilidad (g/l en 20 °C): N/A

Estabilidad: estable. Incompatible con agentes oxidantes fuertes.

LD50: 1300 mg/kg





## **ANEXO V**

### **Resultados de la caracterización de las muestras durante los tratamientos de optimización de ozono**



## Anexo VI: Resultados

### Experimento 1

Dosis mg/L	Agua inicial	3	6	10	15	20	
0,45 micras							
pH	8,08	8,12	8,13	8,13	8,13	8,14	
Conductividad [mS/cm]	606	604	605	604	604	607	
Turbidez [NTU]	0	4,34	3,62	1,24	2,46	2,665	
Transmitancia %	85	86,7	87,9	87,6	89,95	88,79	
DC [mgCl2/L]	22,72	37,21	36,78	38,49	38,49	38,06	
DQO [mg/L]	41	39	39	40	37	37	
COD [mg/L]	24,1	20,7	23,9	24,1	24,1	21,9	
O2 disuelto [mg/L]	4,3	5,2	5,7	8,1	9,4	10	
SS [mg/L]	4	3	2	3	2	2	
Abs	-	0,032	0,031	0,035	0,03	0,05	
O3 residual [mg/L]	-	0,016	0,0155	0,0175	0,015	0,025	
Aniones [mg/L]	F-	0,198	0,1657	0,2675	0,1102	0,1226	0,112
	Cl-	206	71,9329	220,3844	74,7296	55,3563	74,7296
	NO3-	-	0,4165	1,8955	5,0841	>>>	5,0841
	ClO3-	-	-	-	-	-	-
	Br-	0,1182	-	-	0,2777	-	-
	NO2-	2,03	-	-	-	-	1,1445
	PO43-	12,37	6,2728	-	6,5656	3,6744	11,7684
	SO42-	231	258,511	254,8627	92,6721	71,477	255,811
	C2O42-	-	-	-	-	-	-
COV	Cloroformo	< 5 µg/L					
	Bromodicitrormetano	< 5 µg/L					
	Bromoformo	< 5 µg/L					
	Dibromoclorometano	< 5 µg/L					

### Experimento 2

Dosis mg/L	Agua inicial	3	6	10	15	20
< 2 micras						
pH	8,31	8,22	7,70	8,30	8,28	8,34
Conductividad [mS/cm]	859	876	884	857	860	866
Turbidez [NTU]	26,88	11,27	13,46	12,20	7,11	10,36
Transmitancia %	92,24	88,58	97,50	94,10	96,08	88,80
DC [mgCl2/L]	40,07	38,37	39,22	40,92	38,79	37,09
DQO [mg/L]	11	8	11	10	11	11
COD [mg/L]	18,0	17,0	17,8	17,9	16,2	16,9
O2 disuelto [mg/L]	4,3	5,3	6,4	7,8	6,4	7,7
SS [mg/L]	3,0	2,0	1,0	3,0	2,3	3,0

			3	6	10	15	20
<b>Abs</b>		-	0,018	0,022	0,024	0,028	0,032
<b>O3 residual [mg/L]</b>		-	0,009	0,011	0,012	0,014	0,016
<b>Aniones [mg/L]</b>	<b>F-</b>	0,8539	0,1657	0,2675	0,1102	0,1226	0,1120
	<b>Cl-</b>	77,9311	71,932	220,38	74,7296	55,356	74,7296
	<b>NO3-</b>	0,4485	0,4165	1,8955	5,0841	>>>	5,0841
	<b>ClO3-</b>	-	-	-	-	-	-
	<b>Br-</b>	-	-	-	0,2777	-	-
	<b>NO3-</b>	-	-	-	-	-	1,1445
	<b>PO43-</b>	4,4333	6,1854	-	6,5656	3,6744	11,7684
	<b>SO42-</b>		90,355	254,862	92,672	71,477	255,811
	<b>C2O42-</b>		-	-	-	-	-
<b>COV</b>	<b>Cloroformo</b>	< 5 µg/L					
	<b>Bromodicitrormetano</b>	< 5 µg/L					
	<b>Bromoformo</b>	< 5 µg/L					
	<b>Dibromodicitrormetano</b>	< 5 µg/L					

### Experimento 3

Dosis mg/L		Agua inicial	3	6	10	15	20
12-25 micras							
<b>pH</b>		7,71	7,79	7,69	7,79	7,96	8,00
<b>Conductividad [mS/cm]</b>		1598	1572	1588	1584	1305	1304
<b>Turbidez [NTU]</b>		31,18	30,40	33,65	32,20	25,49	17,55
<b>Transmitancia %</b>		85,50	86,96	86,23	85,76	81,89	83,13
<b>DC [mgCl2/L]</b>		50,69	54,31	50,69	49,33	45,71	46,85
<b>DQO [mg/L]</b>		70	60	45	39	67	70
<b>COD [mg/L]</b>		23,9	23,3	22,8	22,8	22,7	21
<b>O2 disuelto [mg/L]</b>		4,3	6,4	6,8	7,9	7,1	8
<b>SS [mg/L]</b>		8	12	16	8	4	4
<b>Abs</b>		-	0,128	0,131	0,141	0,126	0,140
<b>O3 residual [mg/L]</b>		-	0,0640	0,0655	0,0705	0,0630	0,0700
<b>Aniones [mg/L]</b>	<b>F-</b>	0,3936	0,0735	0,0825	0,0682	0,2105	0,3664
	<b>Cl-</b>	226,997	86,614	95,320	92,641	173,677	166,807
	<b>NO3-</b>	1,0528	-	7,5994	0,1256	1,1667	-
	<b>ClO3-</b>	-	0,3746	-	-	-	3,8506
	<b>Br-</b>	-	2,3340	1,8245	-	-	-
	<b>NO3-</b>	-	2,1974	-	6,1854	-	-
	<b>PO43-</b>	-	6,2548	-	7,8489	-	18,2652
	<b>SO42-</b>	261,333	102,870	112,645	111,686	203,192	227,135
	<b>C2O42-</b>	-	1,0012	3,6806	0,4659	-	-
<b>COV</b>	<b>Cloroformo</b>	< 5 µg/L	< 5 µg/L	< 5 µg/L	< 5 µg/L	< 5 µg/L	< 5 µg/L
	<b>Bromodicitrormetano</b>	< 5 µg/L	< 5 µg/L	< 5 µg/L	< 5 µg/L	< 5 µg/L	< 5 µg/L

		3	6	10	15	20
<b>Bromoformo</b>	< 5 g/L	< 5 µg/L				
<b>Dibromoclorometano</b>	< 5 µg/L					

#### Experimento 4

Dosis mg/L	Agua inicial	3	6	10	15	20
sin filtrar pH 9						
<b>pH</b>	9,00	8,82	8,95	8,89	8,99	8,95
<b>Conductividad [mS/cm]</b>	764	759	754	756	761	759
<b>Turbidez [NTU]</b>	100	174	166	112	168	111
<b>Transmitancia %</b>						
<b>DC [mgCl<sub>2</sub>/L]</b>	58,26	59,34	57,53	55,72	57,08	57,53
<b>DQO [mg/L]</b>	34	25	25	26	30	23
<b>COD [mg/L]</b>	39,2	22,3	21,3	22,3	17,9	27,0
<b>O<sub>2</sub> disuelto [mg/L]</b>	5,9	6,5	9,4	7,1	8,4	9,3
<b>SS [mg/L]</b>	9	12	13	8	12	8
<b>Abs</b>	-	0,106	0,102	0,086	0,095	0,1
<b>O<sub>3</sub> residual [mg/L]</b>	-	0,0530	0,0510	0,0430	0,0475	0,0500
<b>Aniones [mg/L]</b>						
<b>F-</b>	0,0725	-	0,1660	0,0738	0,1657	0,1059
<b>Cl-</b>	137,972	144,700	147,187	143,973	146,456	147,747
<b>NO<sub>3</sub>-</b>	16,4161	18,1438	17,4266	15,8294	13,9390	14,4811
<b>ClO<sub>3</sub>-</b>	2,9518	-	-	-	0,5279	-
<b>Br-</b>	-	-	-	-	-	-
<b>NO<sub>2</sub>-</b>	0,8383	2,4324	3,5151	4,3962	7,1413	6,5514
<b>PO<sub>4</sub>3-</b>	12,4967	10,4970	7,1106	8,2181	8,4029	12,5701
<b>SO<sub>4</sub>2-</b>	116,497	123,093	120,515	121,433	123,723	122,643
<b>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>2-</b>	-	-	-	0,3852	-	-
<b>COV</b>						
<b>Cloroformo</b>	< 5 µg/L	< 5 µg/L	< 5 µg/L	< 5 µg/L	< 5 µg/L	< 5 µg/L
<b>Bromodicitrormetano</b>	< 5 µg/L	< 5 µg/L	< 5 µg/L	< 5 µg/L	< 5 µg/L	< 5 µg/L
<b>Bromoformo</b>	< 5 µg/L	< 5 µg/L	< 5 µg/L	< 5 µg/L	< 5 µg/L	< 5 µg/L
<b>Dibromoclorometano</b>	< 5 µg/L	< 5 µg/L	< 5 µg/L	< 5 µg/L	< 5 µg/L	< 5 µg/L

#### Experimento 5

Dosis mg/L	Agua inicial	3	6	10	15	20
sin filtrar						
<b>pH</b>	8,25	8,31	8,16	8,33	8,30	8,30
<b>Conductividad [mS/cm]</b>	827	822	838	824	825	825
<b>Turbidez [NTU]</b>	198	215	169	183	191	201
<b>Transmitancia %</b>	88,50	84,85	87,24	85,45	88,33	83,69
<b>DC [mgCl<sub>2</sub>/L]</b>	55,47	52,36	55,91	56,80	54,14	53,25
<b>DQO [mg/L]</b>	40	39	39	33	37	36

			3	6	10	15	20
COD [mg/L]		30,60	17,90	21,00	17,00	19,50	19,90
O2 disuelto [mg/L]		7,00	5,60	7,10	7,80	9,10	8,70
SS [mg/L]		15	24	15	14	16	18
Abs		-	0,109	0,109	0,112	0,114	0,116
O3 residual [mg/L]		-	0,0545	0,0545	0,0560	0,0570	0,0580
Aniones [mg/L]	F-	0,0828	0,0664	0,0935	0,0599	0,0777	0,0491
	Cl-	158,335	157,313	156,932	159,935	157,581	160,324
	NO3-	13,4542	12,1620	11,8395	12,2560	10,5675	11,9790
	ClO3-	-	0,5986	-	-	-	-
	Br-	-	-	0,9071	-	0,1897	1,2886
	NO2-	0,8625	3,2385	3,8978	3,8690	5,3947	6,2749
	PO43-	14,4968	15,1205	16,4586	12,1389	20,9557	17,5592
	SO42-	131,054	123,963	138,553	132,162	130,233	136,349
	C2O42-	-	3,0085	1,7176	1,0235	0,5832	0,6065
COV	Cloroformo	< 5 µg/L					
	Bromodicitrormetano	< 5 µg/L					
	Bromoformo	< 5 µg/L					
	Dibromoclorometano	< 5 µg/L					

## **Anexo VI**

### **Resultados de aplicación de los tratamientos**



## Anexo VII: Resultados de aplicación de los tratamientos

### VII.1. Resultados físico-químicos:

	Inicial	ozono	ozono/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ozono/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
<b>pH</b>	6,63	6,93	7,13	6,92
<b>Conductividad[mS/cm]</b>	187	194,4	196,4	184
<b>Turbidez [NTU]</b>	19,36	11,335	15,99	33,95
<b>Ss [mg/L]</b>	6	3,5	3	4
<b>Alcalinidad</b>	40	65	50	35
<b>DQO [mg O<sub>2</sub>/L]</b>	295	283	320	281
<b>COD [mg O<sub>2</sub>/L]</b>	65	58	57	58
<b>O<sub>3</sub> residual [mg O<sub>3</sub>/L]</b>	-	0,029	0,034	0,019
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [mg/L]</b>	-	-	0,0008	0,0006
<b>Bromodicitlorometano</b>	< 5 µg/L	< 5 µg/L	< 5 µg/L	< 5 µg/L
<b>Bromoformo</b>	< 5 µg/L	< 5 µg/L	< 5 µg/L	< 5 µg/L
<b>Dibromoclorometano</b>	< 5 µg/L	< 5 µg/L	< 5 µg/L	< 5 µg/L

### VII.2. Concentración de las sustancias peligrosas:

#### VII.2.1. Cloroformo:

Tratamiento	Inicial (µg/L)	Final (µg/L)	% Degradación
<b>O<sub>3</sub></b>	23	21,8	5,22
<b>O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	23	19,5	15,22
<b>O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV</b>	23	15,3	33,48

#### VII.2.2. Plaguicidas:

Ozono			
µg/L	Inicial	final	Degradación %
<b>Isoproturon</b>	0,265	0,230	12,99
<b>3,4-Dicloroanilina</b>	0,267	0,167	37,29
<b>Simazina</b>	0,650	0,635	2,25
<b>Prometon</b>	0,653	0,325	50
<b>Terbutilazina</b>	0,707	0,707	0
<b>Terbutrina</b>	0,931	0,907	2,59
<b>Metolacloro</b>	0,727	0,727	0
<b>Clorpirifos</b>	0,385	0,364	5,54
<b>Clorfenvinfos</b>	0,341	0,330	3,19

Ozono/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			
μg/L	Inicial	final	Degradación %
<b>Isoproturon</b>	0,835	0,666	20,20
<b>3,4-Dicloroanilina</b>	0,431	0,241	44,04
<b>Simazina</b>	0,774	0,755	2,49
<b>Prometon</b>	0,677	0,338	50
<b>Terbutilazina</b>	0,651	0,576	11,47
<b>Terbutrina</b>	0,547	0,523	4,30
<b>Metolacloro</b>	0,514	0,465	9,59
<b>Clorpirifos</b>	0,945	0,918	2,80
<b>Clorfenvinfos</b>	0,273	0,210	22,91

Ozono/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV			
μg/L	Inicial	final	Degradación %
<b>Isoproturon</b>	0,250	0,219	12,43
<b>3,4-Dicloroanilina</b>	0,417	0,133	68,15
<b>Simazina</b>	0,856	0,639	25,26
<b>Prometon</b>	0,490	0,199	59,39
<b>Terbutilazina</b>	0,707	0,398	43,64
<b>Terbutrina</b>	0,524	0,243	53,56
<b>Metolacloro</b>	0,727	0,221	69,55
<b>Clorpirifos</b>	0,473	0,177	62,53
<b>Clorfenvinfos</b>	0,445	0,177	60,19

**ANEXO VII**

**Estimación de Costes**



## Anexo VII: Estimación de costes

Para la estimación de costes, se tiene en cuenta el consumo eléctrico y la adición de reactivos.

- Generación de ozono:

Teniendo en cuenta que el ozonizador es un generador de baja frecuencia, la potencia requerida para producir ozono es de 18-26 kW·h/kg O<sub>3</sub> (Rosenfeld et al,2006).

En nuestro caso:

$$12 \text{ mg O}_3/\text{L} \quad \Rightarrow \quad 2,16 \cdot 10^{-4} \text{--} 3,12 \cdot 10^{-4} \text{ kW·h/L} \quad \Rightarrow \quad 0,117759 \text{ €/kWh.} \\ 2,54 \cdot 10^{-5} \text{--} 3,67 \cdot 10^{-5} \text{ €/L}$$

- Adición de peróxido de hidrógeno (30%) :

La dosis de peróxido de hidrógeno necesaria en los tratamiento es 0,125 mM, por lo tanto, por cada litro de muestra necesitamos 4,25 mg de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Pero como en nuestro caso es peróxido de hidrógeno al 30% necesitamos una cantidad de 14,17 mg.

$$0,21 \text{ €/Kg H}_2\text{O}_2(30\%) \\ 14,17 \text{ mg H}_2\text{O}_2(30\%) \quad \Rightarrow \quad 2,975 \cdot 10^{-6} \text{ €/L muestra}$$

- Radiación UV:

Se considera el coste de la electricidad para la lámpara UV multiplicando la potencia de lámpara por el tiempo de aplicación del tratamiento.

En nuestro caso, el volumen de muestra a tratar es 0,5 L y el tiempo de tratamiento es 23 segundos. Por lo tanto tenemos que

$$\frac{23 \text{ segundos}}{3600 \text{ segundos/h}} * 17W * 10^{-3} \frac{kW}{W} = 1,086 \cdot 10^{-4} \text{ kWh} \\ 1,086 \cdot 10^{-4} \text{ kWh} \quad \Rightarrow \quad 1,27899 \cdot 10^{-5} \text{ €/0,5 L} \quad \Rightarrow \quad 2,55799 \cdot 10^{-5} \text{ €/L muestra}$$

