TESIS
IA 2003
C3

UNIVERSIDAD CATÓLICA ANDRÉS BELLO

POSTGRADO DE INGENIERÍA AMBIENTAL

TRABAJO DE GRADO

MAESTRÍA DE INGENIERÍA AMBIENTAL

DISEÑO DE METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE TRIHALOMETANOS EN AGUA POTABLE

Lic. María Carpi Yélamos

Tutor: MSc. Javier Oquendo Subero

Octubre 2003

SINOPSIS

El agua, siendo una necesidad absoluta para la vida, debe tener una calidad apropiada al utilizarse para beber o preparar alimentos, por lo que debe estar libre de cualquier organismo, minerales y substancias orgánicas que produzcan efectos fisiológicos adversos.
Es por esto que la calidad del agua es una preocupación de todos.

El cloro es utilizado como principal desinfectante del agua, debido a sus propiedades reductoras y residuales. Es una substancia tan activa, que un exceso de cloro puede reaccionar con distintos compuestos orgánicos, por lo que aumenta el riesgo de que se produzcan trihalometanos, que son compuestos carcinógenos para el ser humano.

Los trihalometanos se encuentran en el agua potable como un resultado de la interacción del cloro con materia orgánica natural que está presente mayormente en el agua superficial.

Debido a los requerimientos establecidos como los límites máximos permitidos para asegurar su consumo sin riesgo para la salud de los seres humanos, es necesario realizar los análisis pertinentes con el fin de determinar los valores de trihalometanos presentes en el agua potable.

En este trabajo, se ha desarrollado un método analítico mediante la cromatografía de gases que permite la determinación de los trihalometanos de una forma cuantitativa, rápida, a costos menores, menos contaminante y comparable con los métodos tradicionales, establecidos por instituciones internacionales como la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, EPA (Environmental Protection Agency) o la Asociación de Salud Pública Americana, APHA (American Public Health Association).

Índices

ÍNDICE

Página

INTRODUCCIÓN 1

CAPÍTULO I

1. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA. 3
   1.1 Planteamientos 3
   1.2 Interrogantes 8
   1.3 Objetivos 10
      1.3.1 Generales 10
      1.3.2 Específicos 11
   1.4 Importancia y Justificación del Estudio 12

CAPÍTULO II

1. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL 13
   1.1 Antecedentes 13

CAPÍTULO III

1. MARCO METODOLÓGICO 17
   1.1 Método Instrumental 19
      1.1.1 Reactivos 19
      1.1.2 Equipos 20
      1.1.3 Procedimiento 21

CAPÍTULO IV

1. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 23

1.1 Curvas de Calibración y Límites de detección 23

1.2 Repetibilidad 24

1.3 Cromatogramas 25

1.4 Comparación del método 27

1.5 Caracterización de aguas potables en Venezuela 29

1.5.1 Trihalometanos en el agua de Caracas 29

1.5.2 Trihalometanos en el agua del Centro-Norte 30

1.5.3 Trihalometanos en el agua de Occidente 31

1.5.4 Trihalometanos en el agua de Oriente 32

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y DISCUSIÓN 34

RECOMENDACIONES 36

RESPUESTAS A LAS INTERROGANTES 38

BIBLIOGRAFÍA 40

ANEXOS 43

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla # 1. Condiciones de Operación del Cromatógrafo de Gases 22

Tabla # 2. Tabla de las desviaciones estándar de la Repetibilidad 24

Tabla # 3. Tabla de resultados comparativos entre el método por inyección directa y el método oficial 6232 de la AWWA, APHA 27

Tabla # 4. Tabla de las pendientes e interceptos de las regresiones lineales en la comparación de los métodos estudiados 28

ÍNDICE DE FIGURAS

Página

Figura # 1. Cromátografo de gases para la determinación de THMs 22

Figura # 2. Curvas de calibración de THMs 23

Figura # 3. Gromatogramas de gases de los métodos comparados 25

Figura # 4. Gráficos de los valores de THMs en la zona de Caracas durante el período 1998 al 2001 29

Figura # 5. Gráficos de los valores de THMs en la zona del Centro durante el período 1998 al 2001 30

Figura # 6 .Gráficos de los valores de THMs en la zona del Occidente durante el período 1998 al 2001 31

Figura # 7. Gráficos de los valores de THMs en la zona del Oriente durante el período 1998 al 2001 32

ÍNDICE DE ANEXOS

Página

Anexo # 1 Valores de trihalometanos en la zona de Caracas desde 1998 al 2001 43

Anexo # 2 Valores de trihalometanos en la zona del Centro desde 1998 al 2001 44

Anexo # 3 Valores de trihalometanos en la zona de Occidente desde 1998 al 2001 45

Anexo # 4 Valores de trihalometanos en la zona del Oriente desde 1998 al 2001 46

Anexo # 5 Mapa de Venezuela con la ubicación de las fuentes de agua para la determinación de trihalometanos 47

Anexo # 6 Mapa de suministro de agua por Hidrocapital a Caracas 48

Anexo # 7 Mapa de suministro de agua por Hidrocentro a la zona del Centro 49

Anexo # 8 Mecanismo de síntesis del cloroformo 50

Anexo # 9 Modelo del ácido húmico 51

Anexo # 10 Determinación límite de detección del cloroformo 52

Anexo # 11 Determinación límite de detección del diclorobromometano 53

Anexo # 12 Determinación límite de detección del dibromoclorometano 54

Anexo # 13 Determinación límite de detección del bromoformo 55

Anexo # 14 Cálculo del error de la pendiente e intercepto en la comparación de ambos métodos para el cloroformo 56

Anexo # 15 Cálculo del error de la pendiente e intercepto en la comparación de ambos métodos para el diclorobromometano 57

Anexo # 16 Cálculo del error de la pendiente e intercepto en la comparación de ambos métodos para el dibromoclorometano 58

Anexo # 17 Cálculo del error de la pendiente e intercepto en la comparación de ambos métodos para el bromoformo 59

Introducción

INTRODUCCIÓN

El cloro ha sido el principal desinfectante del agua suplida a las poblaciones durante muchas décadas. Hasta hace poco, su uso nunca fue cuestionado seriamente debido a que sus beneficios eran obvios. Sin embargo, en el año 1974, Rook y Bellar (Holanda y Estados Unidos) (18), reportaron que el cloro reacciona con algunas sustancias orgánicas naturales como los ácidos húmicos que se encuentran en el agua, produciendo subproductos de desinfección, algunos de los cuales son considerados como potentes carcinógenos.

Entre estos productos tenemos los Trihalometanos (THMs), Haloacetonitrilos, Halocetonas, 2,4,6 Triclorofenol y Formaldehido.

Los Trihalometanos (THMs), conformados por Cloroformo ($CHCl_3$), Diclorobromometano ($CHCl_2Br$), Dibromoclorometano ($CHClBr_2$), y Bromoformo ($CHBr_3$), son compuestos orgánicos halogenados. Su presencia en el agua es considerada en muchos países como un problema de salud pública, visto el impacto negativo que dichas sustancias pueden tener sobre la población.

En este punto, tenemos el ejemplo del Departamento de Agua de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos EPA (1), el cual impone una reglamentación y regulación oficial de los límites máximos permisibles de estos compuestos en el agua potable de ese país.

En este trabajo se desarrolla una metodología de análisis, con el fin de llevar a cabo la determinación de los Trihalometanos en el agua potable de una manera más rápida y no contaminante. De la misma manera se efectúa la comparación de este método con el método oficial de análisis impuesto por la legislación venezolana vigente (4) así como la caracterización del agua potable proveniente de diferentes zonas geográficas de Venezuela y la discusión sobre los resultados obtenidos.

Se estima que este estudio permite, mediante la utilización de esta técnica, ofrecer una alternativa de análisis con el fin de lograr la eliminación del uso y el posterior desecho de solventes orgánicos, empleados en las técnicas tradicionales y que representan una contaminación que afecta, no solo al medio ambiente, sino que también es potencialmente perjudicial para el personal técnico que realiza dichos análisis.

De igual manera, este método permite disminuir los costos de análisis, el tiempo de ejecución de los mismos, así como la aplicación de una técnica operacionalmente más sencilla.

Este trabajo abarca varios capítulos. En el primer capítulo se plantea el problema a estudiar, los objetivos del estudio, una serie de interrogantes que sirven de base para el desarrollo del tema tratado y sus posibles respuestas, las cuales podrán aportar eventuales soluciones así como la justificación y/o importancia de la investigación.

En segundo término se presenta otro capítulo con revisión de literatura (marco teórico-referencial) y un tercer capítulo que trata sobre el contenido metodológico, donde se indica el tipo y diseño de la investigación, el universo de estudio, los equipos de instrumental requeridos y las limitaciones presentadas.

Se incluye también en este capítulo la comparación de esta metodología con respecto al Método 6232 del "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, AWWA y WEF)" (2), reconocido como método oficial de análisis de THMs tanto internacionalmente como en Venezuela, de acuerdo con el Decreto 883 sobre Vertidos Líquidos (8) y la Resolución 018-98, sobre Normas Sanitarias de Calidad del Agua Potable (4).

Finalmente, se realiza un estudio longitudinal descriptivo donde se presentan los datos obtenidos durante mediciones mensuales puntuales, en diferentes zonas del país, por un período de cuatro años, indicando las caracterísiticas fisico-químicas de cada agua y algunos patrones climáticos de las diferentes zonas, con el fin de establecer conclusiones donde se ven involucradas las diferentes causas en la producción de los Trihalometanos, tanto naturales como antropogénicas.

Capítulo I

En este punto debemos considerar el impacto ambiental que puede producir el uso del cloro, así como otras sustancias químicas utilizadas en el tratamiento de las aguas, y el cual tiene que ver con lo que denominamos "ciclo del agua", donde las aguas son tratadas con químicos para luego ser utilizadas tanto para el consumo humano, agrícola y.doméstico y después ser "servidas", regresando a la naturaleza de nuevo, lo que puede acarrear, a la larga, una contaminación en nuestras fuentes de agua y cuencas hidrológicas.

1. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

El problema fundamental se basa en diseñar una metodología de análisis que sea cuantitativa, que pueda ser ejecutada de una forma rápida pero a la vez exacta, reproducible y no contaminante del medio ambiente, con el fin de determinar el contenido de Trihalometanos (THMs) en el agua potable de una manera confiable y sin riesgos.

El método implementado debe ser comparable al establecido como método oficial, según la Legislación vigente, para luego ser utilizado en la determinación de Trihalometanos en aguas provenientes de cuatro diferentes zonas geográficas de Venezuela de las cuales no existen datos previos.

1.1 PLANTEAMIENTOS

El cloro se descubre en el año 1.774 por el químico sueco Karl Wilhelm Scheele, como producto de la reacción entre el ácido clorhídrico y el dióxido de manganeso (18).

Esta sustancia se aplica en exceso al agua (aproximadamente 2 mg/L), de manera que pueda satisfacer la demanda para oxidar una gran cantidad de compuestos, tanto orgánicos como inorgánicos, eliminar las bacterias que pudieran estar presentes, y finalmente se mantenga una cantidad de cloro residual en los conductos de agua. Este cloro residual es el cloro libre que permanece en el agua después que ha sido desinfectada en la planta y su utilidad es actuar de indicador de la calidad del agua hasta que llega al consumidor.

El cloro residual es importante que se encuentre en niveles seguros para el consumo humano (valores establecidos entre 0,3 y 0,5 mg/L (ppm) en cualquier punto de la red de distribución, según las "Normas sanitarias de Calidad del agua potable", artículo # 6), (4). Si el cloro se encuentra en exceso, puede resultar tóxico debido a su capacidad oxidante.

Adicionalmente, un exceso de cloro agregado en el proceso de desinfección del agua, puede reaccionar con distintos compuestos presentes en las aguas, debido a que la mayor parte del agua que llega a una planta de potabilización, contiene agentes reductores (nitritos, iones de hierro, plomo y sulfuros), así como sustancias orgánicas compuestas en su mayor parte por ácidos húmicos (Anexo # 9. Esto aumenta el riesgo de que se produzcan determinados subproductos, como los denominados Trihalometanos (THMs), que son compuestos carcinógenos para el ser humano así como agentes potenciales de producir abortos y otros problemas intrauterinos así como cáncer en la vejiga y colon (5, 6, 7).

Por estos motivos, en algunos países industrializados, la desinfección del agua para consumo humano es realizada utilizando otras técnicas alternas, tales como el uso de ozono, tratamiento con radiaciones ultra-violeta (UV) y el uso de dióxido de cloro, los cuales no producen estos compuestos halogenados, así como el uso de las cloraminas, las cuales presentan un potencial mucho menor que el cloro en la formación de THMs (21).

Algunas referencias bibliográficas (16,18) proponen ciertos mecanismos mediante los cuales podrían darse lugar los Trihalometanos (ver mecanismos de formación y reacciones químicas en Anexo # 8).

Mediante este trabajo se pone en evidencia cómo el origen y la composición de las fuentes naturales de agua que van a ser tratadas con cloro pueden actuar directamente en la formación de los Trihalometanos.

En importantes zonas urbanas como Caracas, con una gran densidad de población, los problemas y fallas de la desinfección ocurren desde la captación del agua en la fuente, la cual, además, exhibe variaciones de diversa naturaleza, incluyendo ciclos climáticos, cambios en los niveles o formación de algas, por las que muchas veces es neceario el uso de pre-cloraciónes y luego la post-cloración, donde se eliminan las bacterias remanentes. El manejo de los "cloradores", su mantenimiento y personal involucrado constituyen otros factores que inducen a fallas en la desinfección del agua potable.

Los problemas en la distribución del agua se encuadran en el manejo de válvulas, almacenamiento prolongado, tuberías con limo y biopelícula, que albergan bacterias y organismos que pueden portar patógenos. Fuentes de agua con una fuerte carga de materia orgánica, al ser tratadas con cloro, producen elevados contenidos de THMs, por lo que el uso adecuado de las cantidades de cloro que, según la Environmental Protection Agency de los Estados Unidos (EPA), también estipula que no debe ser menor de 0,1 mg/L (ppm) ni mayor de 0,3 mg/L (ppm) como cloro residual (EPA Safe Drinking Water Act), (25) es determinante en la formación de estos compuestos.

El tratamiento previo del agua como la pre-cloración, desbaste y coagulación, así como la utilización de sustituyentes del cloro por otros compuestos tales como el dióxido de cloro, son algunas de las consideraciones contempladas en este estudio con la finalidad de mostrar cómo estos procesos ayudan a disminuir la posible formación de Trihalometanos

Las mediciones de los factores que influyen en la formación de los Trihalometanos, como son el pH, el contenido total de carga orgánica, la cantidad de cloro añadido y la ubicación geográfica, constituyen una buena base de datos para relacionarlos entre sí.

En segundo término en este trabajo, se realiza una comparación de resultados entre el método oficial establecido por la American Public Health Association y la American Water Works Association (APHA, AWWA, y WEF) (2), el cual es asumido por los organismos oficiales de Venezuela como método oficial vigente para el análisis de los Trihalometanos en el agua potable, según las "Normas Sanitarias de Calidad del Agua Potable", emitidas por el Ministerio de Sanidad y Asistencia Social en Gaceta Oficial de la

República de Venezuela N° 36.395, del 13 de febrero de 1998, Resolución 018-98 así como el Decreto 883 de Vertidos Líquidos (4, 8).

De la misma forma, se consideran algunos mecanismos de prevención y remediación con el fin de tratar de disminuir la producción de estas sustancias nocivas o tratar de eliminar la mayor cantidad posible de las mismas en el agua potable.

Con respecto a la caracterización de los Trihalometanos en las aguas destinadas al consumo humano se han desarrollado distintos métodos de análisis por la vía del instrumental analítico con el propósito de determinar, en forma cuantitativa y confiable, el contenido de los Trihalometanos en el agua.

Entre los mas importantes se tiene la técnica por Cromatografía de Gases con Espectrómetría de Masas, utilizando la técnica de "Purge and Trap" para la extracción de los THMs según el método 524.2, Rev. 4.1 US-EPA, 1995 (9), y la técnica mediante extracciones líquido-líquido con solventes orgánicos según el método 6232 del Standard Methods APHA, AWWA y WEF, 1998) (2).

Problemas de repetibilidad y reproducibilidad en algunos resultados, y el uso de solventes orgánicos, los cuales a su vez contribuyen a obtener resultados erróneos, debido a ciertas interferencias por impurezas presentes en éstos, así como a la contaminación ambiental implicada en el uso de los mismos, dan lugar a implementar otro procedimiento analítico, confiable, seguro y rápido.

El método análitico descrito en este trabajo, basa su medición en la técnica de Cromatografía de Gases, utilizando un detector de Captura Electrónica (ECD) (10) el cual es altamente sensible a los compuestos halogenados, como es el caso de los THMs.

Mediante la metodología desarrollada en este trabajo no se emplea ningún tratamiento previo de la muestra de agua aser analizada o extracciones con solventes orgánicos, con el fin de obtener resultados rápidos y exactos.

Adicionalmente se utiliza una técnica de inyección de la muestra de agua en el cromatógrafo de gases denominada "Cool On-Column", utilizada por la compañía Hewlett-Packard en 1.991(11), con la cual se demuestra la operatividad del sistema en comparación con otras técnicas, ya que de esta forma, se evita la descomposición de compuestos muy

volátiles como los THMs, los cuales son sumamente "termolábiles" (se descomponen fácilmente con el calor). De esta manera, la muestra de agua puede ser inyectada al cromatógrafo de gases en forma directa eliminando el uso de las extracciones de los Trihalometanos presentes en el agua usando solventes orgánicos.

Igualmente, se establece en esta técnica la utilización de un "patrón interno", técnica empleada en la química analítica (10) con el fin de eliminar los errores en los resultados por diferencias de volumen de la muestra de agua durante su inyección en el cromatógrafo de gases.

Por otra parte, son puntos importantes en el desarrollo del método las técnicas de muestreo y recolección del agua a ser analizada, el tipo de envase, la preservación de las mismas y el tiempo que transcurre hasta su análisis respectivo.

Podemos resumir, en el contexto de los señalamientos anteriormente expuestos, que el propósito del presente trabajo se basa en el diseño de una metodología de medición cuantitativa confiable, de alta precisión y repetibilidad, y que a la vez, se utilice un manejo y tratamiento de las muestras de agua a ser analizadas sencillo y práctico, de forma que nose incurra en errores de ensayo que arrojen resultados erróneos y al mismo tiempo, contribuir a ensayos no contaminantes del medio ambiente, lo que representa un Proyecto Factible, soportado en importancia por un Estudio no Experimental Longitudinal Descriptivo no Aleatorio (3).

1.2 INTERROGANTES

¿Qué son los Trihalometanos y cuál es su origen en el agua potable?

¿Cuáles serían los mecanismos de reacción que pudieran tener lugar entre las sustancias orgánicas naturales disueltas en el agua y el cloro añadido como medio de desinfección?

¿Cuáles son los factores determinantes para que dichas reacciones tengan lugar?

¿Existe alguna relación entre el origen de la fuente del agua y su composición en la formación de los THMs?

¿Es factible implementar una metodología químico-instrumental sencilla, no contaminante y de amplio alcance, con el fin de lograr las determinaciones en forma cuantitativa y precisa?

¿Qué procesos se deberían tomar en cuenta con el fin de remediar y/o prevenir la formación de los THMs?

¿Qué se está haciendo en la actualidad en Venezuela con respecto a este problema y están las autoridades conscientes de los daños que pueden producir los THMs?

¿Cómo es la normativa vigente en Venezuela e internacional con respecto a la calidad del agua?

¿Están en capacidad lor organismos oficiales, como las HIDRO, Min. del Ambiente etc. para detectar y analizar estos componentes? ¿Se llevan a cabo estos análisis en forma rutinaria en las plantas de tratamiento de agua?

¿Cuáles son los métodos oficiales de análisis de Trihalometanos aprobados por las autoridades oficiales de Venezuela?

¿Se podría considerar el método implementado en este trabajo equivalente a los métodos oficiales de análisis establecidos por organizaciones internacionales?

¿Los niveles encontrados de Trihalometanos en el muestreo nacional, justifican el desarrollo de un método rápido y confiable, necesario para la evaluación?

1.3 OBJETIVO

El objetivo que pretende este trabajo es diseñar y desarrollar un método químico instrumental-analítico diferente al establecido como oficial en nuestra Legislación, con el fin de analizar el contenido de THMs en aguas provenientes de diferentes fuentes y orígenes de Venezuela para luego comparar los resultados obtenidos entre sí, y de esta manera establecer interpretaciones sobre los factores que pueden ser determinantes en la formación de estos compuestos, los cuales afectan la salud del ser humano y la contaminación de las aguas a nivel de las cuencas hidrográficas del país.

1.3.1 OBJETIVOS GENERALES

- Desarrollar un Proyecto Factible del diseño de un método instrumental apropiado para la determinación de los Trihalometanos en el agua potable, libre de contribuir a la contaminación del medio ambiente o generar algún perjuicio al personal técnico que lo ejecuta y la validación del método con respecto a la metodología ya implementada y establecida en Venezuela de forma oficial.

- Realizar un Estudio Longitudinal Descriptivo de los resultados encontrados de THMs en las diferentes fuentes de agua establecidas para el muestreo, y realizar las comparaciones y estratificación correspondientes según su localización, ciclos climáticos, tratamiento empleado en la potabilización y algunas otras consideraciones, así como crear una base de datos con los resultados obtenidos, ya que no se han encontrado estadísticas al respecto.

1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Especificar y describir la metodología desarrollada en este estudio.

- Comparar la técnica implementada con respecto a la establecida oficialmente en Venezuela y realizar las estadísticas necesarias.

- Interpretar los valores encontrados de THMs en las diferentes fuentes de agua, establecidas para dicho estudio en Venezuela desde 1998 hasta 2001.

- Analizar los límites máximos permitidos de THMs en el agua según la Legislación venezolana en cuanto a la calidad del agua potable y realizar las observaciones pertinentes.

- Indicar las recomendaciones y conclusiones necesarias.

1.4 IMPORTANCIA Y JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO

Los análisis establecidos de forma oficial por diferentes organizaciones internacionales como la American Public Health Associtaion (APHA), la American Water Works Association (AWWA) y la Water Environmental Federation (WEF) (2), así como la Environmental Protection Agency de los Estados Unidos (US-EPA) (9), son realizados mediante el uso de ciertas técnicas analíticas en las cuales se utilizan reactivos químicos como algunos solventes orgánicos, tales como hexano o pentano, de conocida y determinada toxicidad (1).

La técnica a implementarse en este trabajo no requiere extraer los Trihalometanos del agua mediante el uso de solventes orgánicos, los cuales no sólo involucran elevados costos de análisis, sino también la pérdida de los THMs debido a la volatilidad de los mismos así como un deficiente recuperación en la extracción, por lo cual los resultados obtenidos por las técnicas tradicionales pudieran arrojar valores por debajo del contenido real de THMs.

También debe considerarse, como se mencionó anteriormente, el aporte importante en cuanto a una posible fuente de contaminación al ambiente y el perjuicio potencial al cual se expone el personal técnico, debido al uso de estos solventes tóxicos utilizados en la extracción de los Trihalometanos.

Por otra parte, es interesante observar la formación de los Trihalometanos, producto de la reacción de desinfección con cloro en el agua, con respecto a una serie de variables en donde el tipo de tratamiento empleado en la cloración, las sustancias orgánicas presentes en el agua como los ácidos húmicos, composición fisico-química del agua, la situación geográfica de las fuentes de agua en el país así como los ciclos climáticos, juegan algún papel importante en la formación de los THMs.

Otro punto importante aportado por este trabajo, es la caracterización realizada en cuatro fuentes de agua, ubicadas en diferentes regiones de Venezuela, durante cuatro años

Capítulo II

consecutivos (1998-2001). Esto aporta una importante fuente de información para trabajos posteriores, ya que no se encuentran datos en cuanto a valores de THMs en las dependencias oficiales destinadas a tal fin (Datos Referenciales de la IV Jornadas Técnicas del Sector de Agua Potable y Saneamiento, Caracas 29 de Noviembre de 2000).

1. MARCO TEÓRICO-REFERENCIAL

El siguiente capítulo presenta el análisis de la literatura revisada, basada en una serie de antecedentes históricos, estudios teóricos, publicaciones, trabajos originales así como textos, monografías, y normas técnicas oficiales tanto nacionales como internacionales.

Estos documentos aportan la información requerida y necesaria para la ejecución de este trabajo de investigación, el cual se basa en el desarrollo e implementación de un método sencillo y confiable para la determinación de los Trihalometanos en el agua potable y su correlación con el tratamiento de desinfección del agua utilizado, así como los cambios climatológicos y zonas geográficas del país.

Dentro de este análisis sobre la literatura, se presentan algunas consideraciones donde se señalan algunas discrepancias y críticas.

1.1. ANTECEDENTES

Desde el año 1974, cuando Bellar en los Estados Unidos (18) encontró que muchos precursores orgánicos presentes en las fuentes de agua producían un potencial carcinógeno, como es el cloroformo, que se produce luego de la cloración del agua con fines de desinfección, se han venido desarrollando una serie de métodos de análisis con el fín de detectar y cuantificar dicho compuesto, así como los otros haloformos, denominados Trihalometanos (THMs).

Una de las técnicas analíticas mas idóneas para la detección y medición de los THMs es la Cromatografía de Gases. Mediante esta técnica, las sustancias a ser analizadas son disueltas en un solvente apropiado e introducidas en el cromatógrafo de gases mediante un sistema adecuado de inyección, donde el solvente y el compuesto a analizar son volatilizados mediante altas temperaturas, pasando después a través de una columna de separación, que contiene un material, que dependiendo de determinadas propiedades fisico-químicas, logra separar los distintos componentes presentes en la muestra, para luego ser detectados por equipos sensibles a los compuestos halogenados, como el detector de captura electrónica (ECD) (10).

Gracias a esta técnica de Cromatografía de Gases, se han logrado detectar los Trihalometanos en el agua, utilizando procedimientos como su extracción mediante algunos solventes orgánicos como hexano y pentano, así como el sistema denominado "Purge and Trap" (9), mediante el cual los Trihalometanos son volatilizados incrementando la temperatura de la muestra de agua y luego arrastrados por medio de una corriente de un gas inerte como nitrógeno o helio, a través de una columna de separación cromatográfica, hasta llegar finalmente a un detector de Captura Electrónica (ECD) donde son detectados.

El detector de Espectrometría de Masa, también se utiliza en el análisis de THMs aunque con mucha menos sensibilidad, pero de mayor selectividad (9).

En los últimos años se han desarrollado muchos trabajos de investigación utilizando las técnicas anteriormente descritas, con cambios importantes a través del tiempo en lo que respecta a la instrumentación y metodología empleada, debido a las mejoras sustanciales que se generan constantemente en el campo del instrumental químico-analítico.

Un ejemplo lo tenemos en la metodología utilizada en el texto: "Métodos Normalizados", (método 6232), preparado y publicado por American Public Health Association, American Water Works Association (APHA, AWWA y WEF) y Water Pollution Control Federation, donde en su edición 17° de 1989 indican la utilización de columnas para separación cromatográficas de vidrio empacadas, de 2 a 4 mm de diámetro y 2 metros de longitud, y en la actualidad (Edición 20°, 1998) (2) son sustituídas por columnas capilares de 0,3 a 0,5 mm de diámetro y rellenos entre 1 y 2 μm de espesor, con

una longitud de 30 metros, lo cual proporciona una eficiencia en la separación de los compuestos muy superior a las anteriores, (10).

Por otra parte, en este proyecto se estudia la última versión de este método del Standard Methods, Edición 20° (1998) (2), en el cual se emplean columnas de separación por cromatografía capilar y métodos de extracción con solventes, utilizando un equipo de inyección tipo "split-splitless" (10), con el fin de obtener resultados comparativos con la técnica de inyección directa empleada en este método, donde se usa el sistema de inyección " Cool On-Column", donde la muestra de agua se inyecta directamente en la columna y no se utilizan solventes orgánicos para extraer los Trihalometanos.

La metodología de inyección directa "Cool On-Column", ha sido utilizada en una aplicación técnica de la compañía Hewlett Packard de los Estados Unidos en el año 1991 (11) en la determinación de Trihalometanos en agua. En el trabajo aquí implementado se modificaron las diferentes condiciones y parámetros de análisis, manteniendo la técnica de inyección de la muestra de agua y el tipo de columna cromatográfica. Los cambios ejecutados dieron como resultado un método mas confiable y con una excelente reproducibilidad así como perfectamente comparable con el método aprobado internacionalmente (2).

Mediante la técnica del "Cool On-Column", en el punto de inyección donde será introducida la muestra de agua, la temperatura es fijada en unos pocos grados por debajo de la temperatura de ebullición del solvente utilizado (agua en este caso), evitando que se produzca una volatilización de los componentes a ser detectados, como ocurre en los inyectores de cromatografía tradicionales (split-splitless) (10). Este sistema de inyección evita pérdidas de los componentes que son susceptibles a degradaciones debido a las altas temperaturas como es el caso de los Trihalometanos.

La técnica no requiere de la extracción de los Trihalometanos del agua mediante solventes orgánicos. lo que evita algunas dificultades inherentes a la extracción de estos compuestos del agua, donde una deficiente recuperación de éstos en la fase orgánica arrojaría resultados por debajo de los valores reales.

Igualmente se establece en esta técnica la utilización de un "patrón interno" específico, con el fin de eliminar problemas de reproducibilidad en el análisis, que pueden producirse debido a la inyección manual de las muestras de agua en el cromatógrafo de gases (10).

Por otra parte, las desventajas que se presentan en algunas técnicas, como el riesgo de manejar solventes orgánicos de conocida toxicidad, deficiencias en las extracciones y poca reproducibilidad en los resultados, son parte de la motivación que dio lugar al desarrollo de un nuevo método de ensayo para la determinación de los THMs que fuera más seguro y reproducible.

Según la Normativa vigente en Venezuela, mediante Resolución 018-98 de Febrero de 1998, Artículo 21 (4), indica que el método a ser utilizado para la determinación de estos componentes es el establecido en el Standard Methods de la APHA, AWWA y WEF, (2). La comparación del método aquí desarrollado con respecto al método oficial será un tema estudiado en esta tesis.

Por lo que respecta a la normativa vigente de Venezuela (4), se encuentran serias discrepancias con lo que respecta a los valores máximos permitido que no coinciden con normas internacionalmente aceptadas como son las establecidas por la EPA de 80 μg/L (microgramos por litro) (1) como Trihalometanos totales así como la Organización Mundial de la Salud (OMS), que establece que la suma de las razones entre la concentración de cada uno de los Trihalometanos y su respectivo valor máximo aceptable no debe ser mayor a la unidad (19).

Capítulo III

1. MARCO METODOLÓGICO

En este se expone primeramente el tipo de investigación que se lleva a cabo, describiendo el modelo metodológico empleado, haciendo las debidas referencias bibliográficas en las cuales se sustenta.

Este es un proyecto basado en el tipo de Esquema de Investigación para Proyectos Factibles, mediante el cual se propone la formulación de modelos operativos, orientados a proporcionar respuestas o soluciones a problemas planteados en una determinada realidad (3).

El diseño de investigación utilizado se basa en un Estudio no Experimental Longitudinal Descriptivo no Aleatorio el cual se define como " el observar fenómenos tal y como se dan en su contexto natural, para después analizarlos". La investigación no experimental es cualquier investigación en la que resulta imposible manipular variables o asignar aleatoriamente a los sujetos o las condiciones (3).

En segundo término se establece la muestra apropiada para la investigación. Se define el tipo de agua, tamaño, cantidad, obtención, forma de recolección, condiciones de almacenamiento y conservación de la misma.

Finalmente se procede a la obtención de los resultados, utilizando la técnica desarrollada y la representación de éstos en una forma gráfica con el fin de describir en forma Longitudinal (resultados obtenidos con respecto al tiempo), y así obtener una correlación e interpretación de los mismos, que permita establecer las conclusiones pertinentes, así como establecer las limitaciones del ensayo como tiempo, costos, repetibilidad, exactitud y precisión.

Esta investigación, de igual manera abarca una serie de factores como son el origen de las muestras, su afectación con respecto a la estación del año en las cuales son tomadas, la preservación de las muestras y características fisico-químicas.

Las muestras son tomadas en varios puntos de la geografía de Venezuela cumpliendo con la norma venezolana oficial vigente de Covenin (12) de muestreo y durante un período de tiempo de cuatro años consecutivos de forma mensual, con el fin de tener un espectro amplio de resultados con diferentes condiciones climatológicas, características fisico-químicas del agua y ubicación de las fuentes de suministro, que de alguna manera pueden afectar el contenido de Trihalometanos en el agua y de esta manera observar las consecuencias que estos factores pueden aportar mediante una estratificación de los resultados según los diversos argumentos presentados.

1.1 MÉTODO INSTRUMENTAL

En esta sección se describe el método desarrollado para la medición de los Trihalometanos (THMs) especificando los reactivos químicos, equipos y procedimientos utilizados.

Se mencionan algunas marcas determinadas de productos químicos así como equipos de instrumental, con el fin de especificar exactamente las utilizadas en esta metodología y así facilitar su reproducción.

1.1.1. REACTIVOS

- Los patrones de calibración se preparan a partir de un patrón certificado que contiene cada uno de los cuatro Trihalometanos con una concentración de 100 mg/L en metanol (Supelco, N° 4 -7904).

- El agua libre de Trihalometanos (THMs), necesaria para la preparación de patrones de calibración, se obtiene hirviendo agua destilada por 15 minutos para luego burbujearle nitrógeno por espacio de 1 hora. Se deja enfriar a temperatura ambiente (20 °C) en una botella de vidrio cerrada herméticamente y llenada hasta el tope para evitar la absorción de gases.

- Se usa como patrón interno una solución al 1% (v/v) de 1,3 Dicloropropano (Merck, N° 803633) en metanol libre de residuos orgánicos (Merck, SupraSolv, N° 1.06011).

1.1.2. EQUIPOS

- El cromatógrafo de gases utilizado es de la marca Hewlett Packard modelo 5890 serie II, equipado con detector de captura electrónica (ECD), sistema de inyección "Cool On-Column", columna capilar HP-1 de 30 m x 0,53 mm ID x 2,65 μm. Se usa helio como gas de arrastre y una mezcla de argón-metano (95:5) como gas auxiliar para el detector.

- Para la adquisición y procesamiento de cromatogramas está instalado un computador personal con una tarjeta modelo SS420 que convierte la señal analógica del detector en digital, y el software EZChrom versión 6.4, ambos del fabricante Scientific Software, Inc.

- Para la preparación de las muestras se emplean balones volumétricos de 50 mL y una micropipeta marca Brand de volumen variable y ajustable de 0 a 25 μL en intervalos de 0,1 μL. Las muestras y patrones de calibración se inyectan en el cromatógrafo de gases empleando una microjeringa de vidrio marca Hamilton de 10 μL.

1.1.3. PROCEDIMIENTO

- Las muestras de agua se toman, en botellas de vidrio de 100 mL que se llenan hasta el tope y se cierran herméticamente para evitar tanto la absorción de gases como la pérdida de los THMs. Las muestras se almacenan en una nevera a una temperatura cercana a 4 °C, por un período no mayor a 15 días, contados a partir del momento de la recolección del agua.

- En el momento de efectuar el análisis, se deja que la muestra de agua alcance la temperatura ambiente (alrededor de 20 °C). Se transfiere a un balón volumétrico de 50 mL que se lleva a volumen con la misma agua. Luego se le añade una alícuota de 25 µL de la solución al 1% en metanol del patrón interno, asegurándose que la punta de la micropipeta esté sumergida en la solución. Se tapa y se mezcla bien antes de inyectar en el cromatógrafo de gases.

- Se preparan cinco (5) patrones de calibración que contienen cada uno de los cuatro Trihalometanos a concentraciones de: 0, 10, 20, 40 y 60 µg/L. Para esto primero se añaden unos 45 mL de agua libre de THMs en cinco balones volumétricos de 50 mL y luego alícuotas de 0, 5, 10, 20 y 30 µL del patrón certificado de THMs de 100 µg/mL a cada uno de ellos usando la micropipeta. Luego se añade a cada balón volumétrico una alícuota de 25 µL de la solución de patrón interno, asegurándose que la punta de la micropipeta esté sumergida en la solución. Se lleva a volumen cada balón aforado con agua libre de THMs y se mezcla bien.

- El cromatógrafo se opera conforme a las condiciones que se detallan en la Tabla #.1. Se inyecta un volumen de muestra de 1 µL. Se utiliza el método del "Patrón Interno" (10) para cuantificar los niveles de THMs en las muestras de agua.

PARÁMETRO	VALOR
Temperatura del horno	90 °C
Temperatura del inyector On-Column	93 °C
Temperatura del detector (ECD)	300 °C
Presión del Helio en el inyector	15 kPa
Flujo del gas auxiliar (argón/metano)	60 mL/min

Tabla # 1.Condiciones de Operación del Cromatógrafo de Gases

Figura # 1. Cromatógrafo de gases empleado en la determinación de THMs

Capítulo IV

1. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan las curvas de calibración efectuadas con patrónes certificados de Trihalometanos, los límites de detección, comparación del método por inyección directa con respecto al método internacional recomendado por la APHA, AWWA y WEF (2). También se muestran los valores de Trihalometanos, encontrados durante un período de cuatro años, de determinadas fuentes de agua localizadas en algunas zonas del territorio nacional.

1.1. CURVAS DE CALIBRACIÓN Y LÍMITES DE DETECCIÓN

Las curvas de calibración para cada uno de los cuatro Trihalometanos, usando el método de los mínimos cuadrados en el intervalo de concentraciones de 0 a 60 μg/L, resultan ser lineales con coeficientes de correlación (R^2) mayores que 0,9991 y se muestran en la Figura # 2.

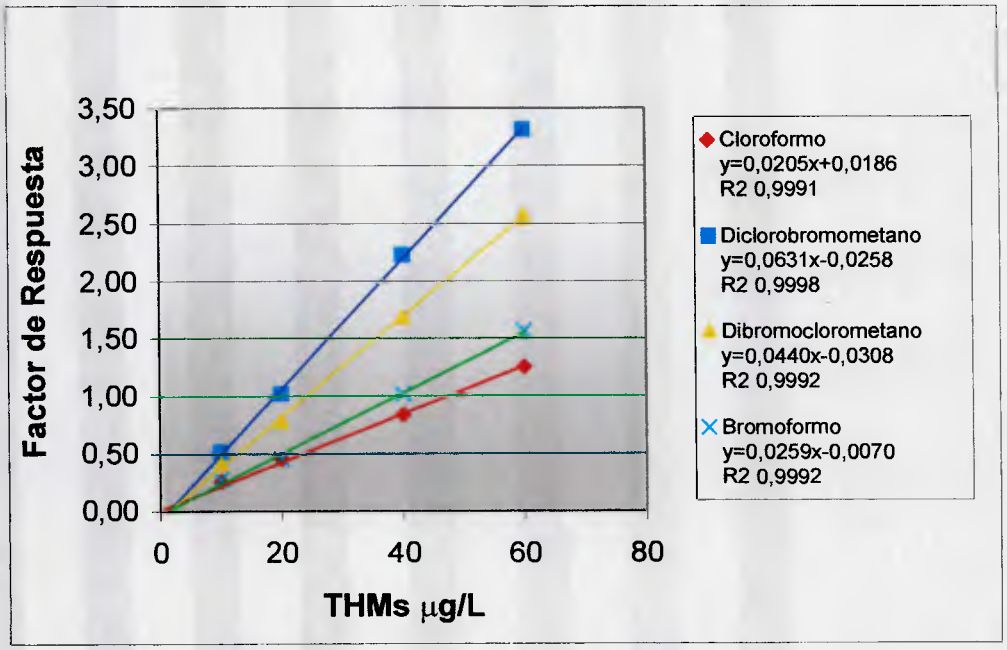


Figura # 2. Curvas de Calibración de THMs

El límite de detección (LDD) se define comunmente en la bibliografía de la química analítica, como la cantidad de concentración de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco mas tres veces su desviación estandar (13). Usando esta definición y los datos correspondientes a las curvas de calibración de la figura anterior, se obtienen límites de detección: 1,9; 0,8; 1,9; y 2,2 µg/L para las determinaciones de Cloroformo, Diclorobromometano, Dibromoclorometano y Bromoformo respectivamente. Los cálculos estadísticos empleados para la determinación de estos valores se presentan en la sección de Anexos # 10, 11, 12 y 13.

Estos límites de detección, son lo suficientemente bajos como para permitir la determinación de cada uno de los Trihalometanos sin la necesidad de preconcentrar la muestra mediante extracciones con solventes orgánicos.

1.2. REPETIBILIDAD

La repetibilidad del método de análisis se evalúa inyectando soluciones patrón en el intervalo de 1 a 40 µg/L. Se realizaron 6 inyecciones para cada una de las diferentes concentraciones y se obtienen las desviaciones estándar que se muestran en la Tabla # 2. Se observa que en todos los casos las desviaciones son iguales o menores a 2,00 %.

Concentración	% RSD			
µg/L	$CHCl_3$	$CHCl_2Br$	$CHClBr_2$	$CHBr_3$
1	0,90	1,00	1,55	1,38
5	0,91	1,02	1,50	1,42
10	2,00	1,26	1,61	1,51
20	0,82	0,94	1,57	1,88
30	0,90	0,68	0,53	0,76
40	0,95	0,58	0,77	0,90

Tabla # 2. Desviaciones estándar de THMs a diferentes concentraciones

1.3. CROMATOGRAMAS

En los cromatogramas de la figura # 3 se ilustra las separaciones típicas obtenidas por el método de inyección directa y el método 6232 de la APHA, AWWA y WEF.

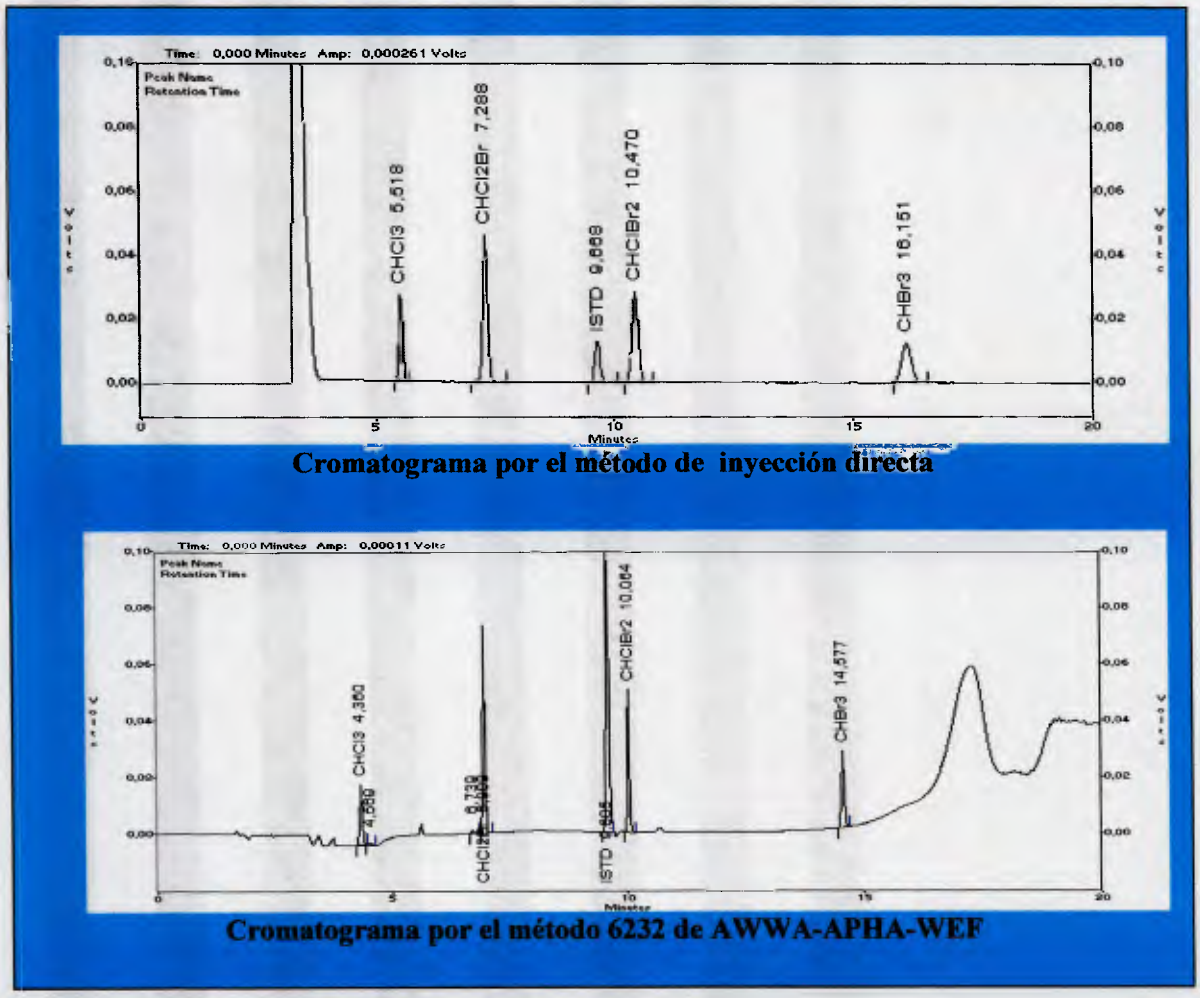


Figura # 3. Cromatogramas de ambos Métodos

El cromatograma obtenido utilizando el método de inyección directa muestra todos los picos de Trihalometanos y del patrón interno bien separados y una línea de base estable que facilita las determinaciones cuantitativas a bajos niveles de concentración. El tiempo de corrida es menor de 20 minutos.

Con el método 6232 de la APHA, AWWA y WEF (2), se obtienen cromatogramas que muestran una depresión en la región donde eluye el cloroformo (4,3 min), y que dificulta la determinación del mismo a bajos niveles de concentración. Esta interferencia es debida al hexano que se usa como solvente de extracción. También, se observa un aumento continuo de la línea de base, que es el resultado de la programación de temperatura la cual que tiene un efecto importante en la determinación cuantitativa del bromoformo (14,5 min) a bajos niveles.

1.4 . COMPARACIÓN DEL MÉTODO POR INYECCIÓN DIRECTA CON EL MÉTODO 6232 DE APHA, AWWA, WEF

No hay muestras certificadas que permitan evaluar la exactitud del método propuesto debido a la inestabilidad de las mismas. Por esta razón, el método por inyección directa se compara con el método 6232 de la APHA, AWWA y WEF mediante el análisis, en forma simultánea, de once muestras de agua potable. Los resultados se presentan en la Tabla # 3 y a simple vista se observa una buena concordancia entre los resultados obtenidos por ambos métodos.

MÉTODO	MUESTRA	$CHCl_3$ µg/L	$CHCl_2Br$ µg/L	$CHClBr_2$ µg/L	$CHBr_3$ µg/L
6232 AWWA	1	1,3	1,2	0,9	0,9
DIRECTO		1,2	1,1	0,8	0,8
6232 AWWA	2	5.6	4.0	4,0	5,0
DIRECTO		5,4	3,6	3,6	4.1
6232 AWWA	3	9,5	7,8	7,6	8,5
DIRECTO		9,4	6,7	7,0	8,0
6232 AWWA	4	11,1	9,8	9,8	11,0
DIRECTO		11,8	8,6	9,0	10,6
6232 AWWA	5	12,4	11,1	11,1	13,4
DIRECTO		12,8	11,1	12,3	14,0
6232 AWWA	6	16,3	15,7	15,7	17,5
DIRECTO		17,0	16,7	16,1	17,1
6232 AWWA	7	19,6	20,0	20,0	21,6
DIRECTO		21,0	21,0	20,6	21,0
6232 AWWA	8	26,0	27,4	27,4	26,5
DIRECTO		26,3	27,6	27,0	27,0
6232 AWWA	9	29,0	29,3	29,4	30,2
DIRECTO		28,5	31,0	30,0	29,5
6232 AWWA	10	36,3	37,0	38,0	36,2
DIRECTO		36,1	38,0	36,0	34,2
6232 AWWA	11	39,3	42,0	43,0	41,0
DIRECTO		39,0	42,0	40,3	37,9

Tabla # 3. Tabla comparativa de THMs por ambos métodos

Se efectúa un análisis de regresión lineal para cada trihalometano, usando los datos de la tabla anterior (# 3), en el que cada una de las once muestras tiene como coordenadas los resultados del método de inyección directa en el eje de las ordenadas y los resultados del método 6232 de la APHA, AWWA y WEF en el eje de las abcisas (14).

Para ninguna de las cuatro regresiones y con un nivel de confianza del 95%, se obtienen desviaciones significativas de los valores teóricos de 1 para las pendientes y de 0 para los interceptos (Tabla # 4). Esto se traduce en que el método por inyección directa, no arroja resultados significativamente mas altos o mas bajos que el procedimiento establecido como oficial. Los cálculos para la determinación de los errores en la pendiente e intercepto se describen en los Anexos # 14, 15, 16 y 17.

Concentración µg/L	THMs	Pendiente *	Intercepto *	Coeficiente de correlación R
1 - 40	$CHCl_3$	0,9899 ± 0,0340	0,3802 ± 0,7424	0,9989
1 - 40	$CHCl_2Br$	1,0343 ± 0,0420	0,4486 ± 0,9515	0,9985
1 - 40	$CHClBr_2$	0,9649 ± 0,0400	0,3841 ± 0,9124	0,9979
1 - 40	$CHBr_3$	0,9593 ± 0,0497	0,2035 ± 1,1187	0,9980

*Reportado con limites de confianza del 95%

Tabla # 4. Analisis de Regresion Lineal en la Comparacion de ambos Metodos

1.5 CARACTERIZACIÓN DE AGUAS POTABLES

En esta sección, se caracterizan las aguas potables de varias regiones de Venezuela para las que no existían determinaciones previas de THMs (Referencias personales con Hidrocapital, Hidrocentro e Hidrolago) y se comparan los resultados con los límites establecidos por organismos internacionales.

No se discuten los resultados según la Normativa Nacional vigente (4) debido a que: la Resolución no establece límites para el diclorobromometano ni para la sumatoria de todos los trialometanos. Esto representa un error importante que es necesario corregir lo antes posible.

1.5.1 TRIHALOMETANOS EN EL AGUA DE LA ZONA DE CARACAS

La fuente de agua para la zona de Caracas proviene del Sistema Metropolitano de Hidrocapital (Tuy II) cuya planta de tratamiento se encuentra en La Guairita, Macaracuay, (Figuras 12 y 13 en la sección de Anexos # 1 y 2). Los resultados de las determinaciones de trihalometanos totales en esta zona obtenidos durante un período de tiempo de cuatro años desde 1998 hasta 2001 se muestran en la figura # 4. Las muestras son tomadas mensualmente según la Norma Covenin # 2709 (12).

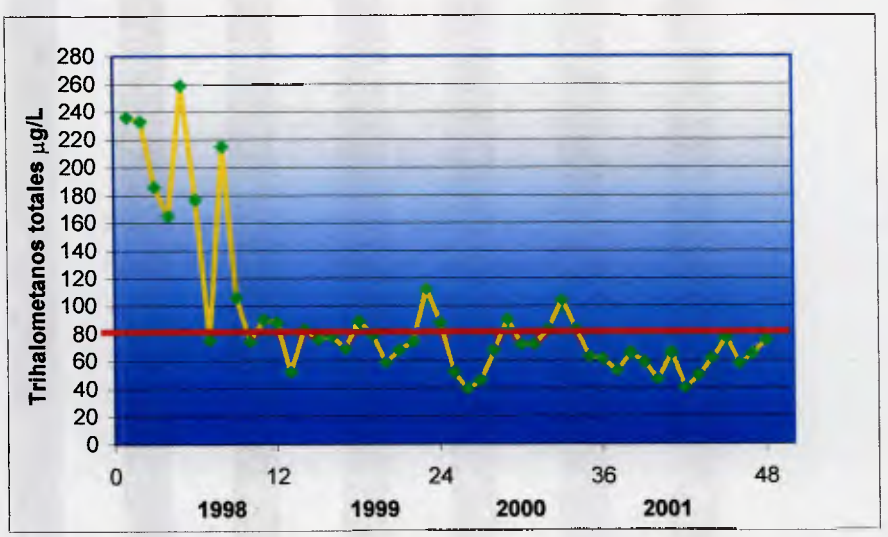


Figura # 4 Niveles de trihalometanos en la zona de Caracas

Se observa que en el año 1998 todos los valores de trihalometanos se encontraban muy por encima del límite máximo permitido por la EPA de 80 µg/L (1). A partir del año 1999 se tiene una disminución importante y salvo pocas excepciones, la mayor parte de los valores de THMs se ubican por debajo del valor permitido en la normativa internacional.

Los altos valores de THMs del año 1998 se corresponden con la gran carga de material tanto orgánico como inorgánico que recibe el río Tuy de las aguas servidas provenientes de la ciudad capital, las cuales aportan los precursores necesarios para reaccionar con el cloro añadido en exceso y producir los triahometanos.

A partir del año 1999, Hidrocapital ha tomado medidas con el fin de optimizar el proceso de tratamiento de agua para disminuir la cantidad de precursores y de cloro añadido durante el proceso de potabilización (Referencia del personal de Hidrocapital en las IV Jornadas Técnicas del Sector de Agua Potable y saneamiento, Caracas, del 29 al 30 de Noviembre de 2000).

1.5.2. TRIHALOMETANOS EN LA ZONA DEL CENTRO-NORTE

En la figura # 5 se representan los resultados de las determinaciones de trihalometanos totales en muestras de agua tomadas en la zona de San Joaquín, Edo. Carabobo, durante un período de tiempo de cuatro años, y recolectadas mensualmente según la Norma Covenin # 2709 (12) desde 1998 hasta 2001.

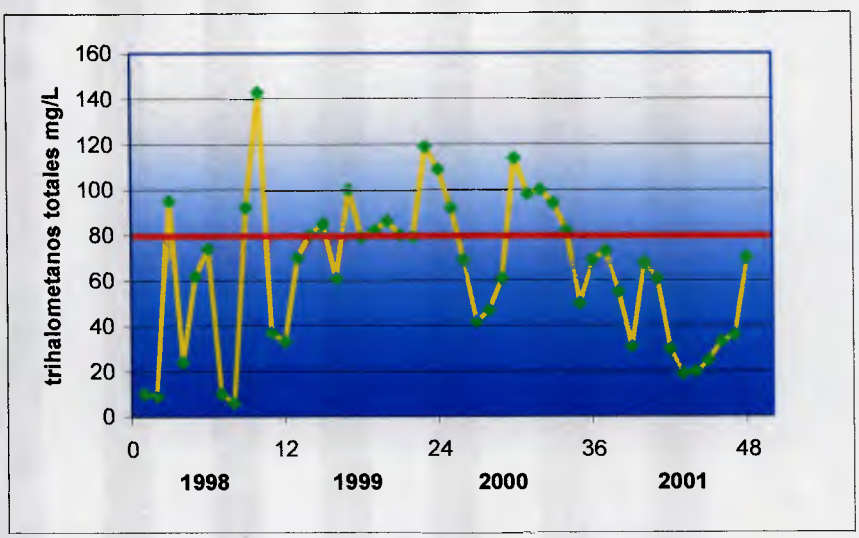


Figura #5. Niveles de THMs en la zona Centro-Norte

En el año 1998 la fuente era el Embalse El Pao-Cachinche, la cual presentaba una alta contaminación en materia orgánica, debido a que recibía aguas servidas de la zona de Valencia. La fuente de agua desde el año 1999 es el Embalse El Pao La Balsa, Planta de Tratamiento Alejo Zuloaga de Hidrocentro, Edo. Carabobo. (Anexos # 5 y 7).

Se observan a lo largo de todo el período valores de THMs tanto por debajo como por encima de las norma permitida por la EPA de 80 µg/L (1), apreciándose que para el año 2001 se presentan los valores más bajos durante los cuatro años y por debajo del valor máximo aceptado internacionalmente.

1.5.3. TRIHALOMETANOS EN EL AGUA DE LA ZONA DE OCCIDENTE

En la figura # 6 se muestran los resultados de las determinaciones de trihalometanos totales en muestras de agua tomadas en una zona cercana a la ciudad de Maracaibo, Edo. Zulia, en el Occidente del país, durante un período de cuatro años, en muestras recolectadas mensualmente (12).

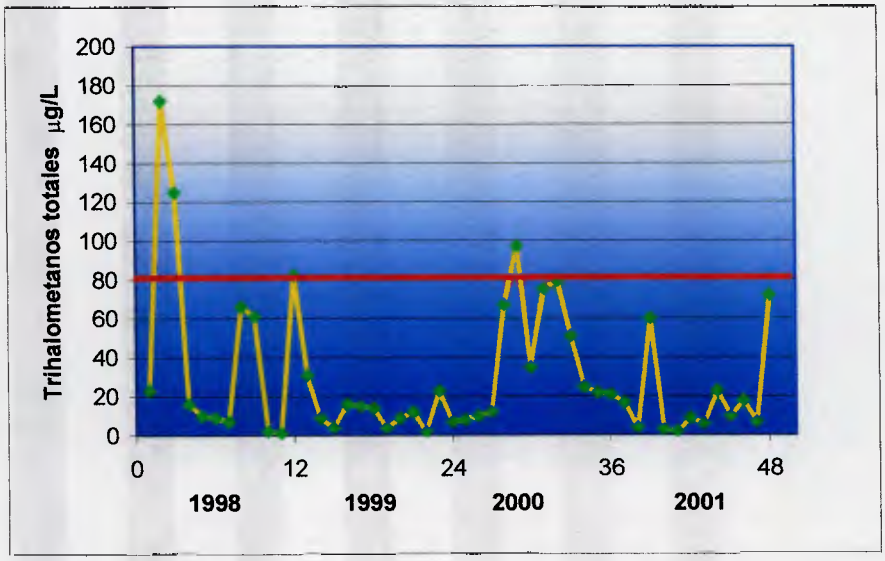


Figura #6 Niveles de THMs en la zona de Occidente

El tratamiento de la fuente está a cargo de Hidrolago, que surte a la ciudad de Maracaibo, Edo. Zulia (Anexo # 5).

Se observa, con muy pocas excepciones, que la mayor parte de los valores encontrados de THMs durante los cuatro años, están por debajo de los límites máximos permitidos por la EPA de 80 µg/L (1).

El agua de la zona de Maracaibo, a diferencia de las otras regiones, presenta bromoformo. Este trihalometano se formaría a partir del cloroformo y de compuestos de bromo que pudieran estar presentes en las aguas de pozo cercanas a las zonas de producción de petróleo.

1.5.4 TRIHALOMETANOS EN EL AGUA DE LA ZONA DE ORIENTE

En la figura # 7 se representan los resultados de las determinaciones de trihalometanos totales en muestras de agua tomadas en las cercanías de la ciudad de Barcelona, Edo. Anzoátegui, en el Oriente-Norte del pais, durante un período de cuatro años, y recolectadas mensualmente según Norma Covenin # 2709, desde 1998 hasta 2001.

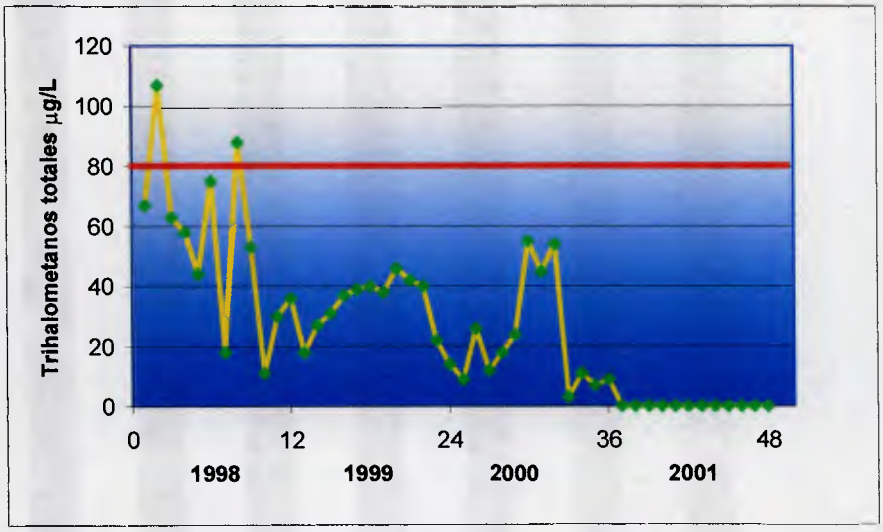


Figura # 7 Niveles de THMs en la zona del Oriente

La fuente corresponde al río Neverí (Anexo # 5). El agua es tomada directamente del río y clorada en la empresa utilizadora de la misma.

Se observa que la mayor parte de los valores encontrados de THMs durante esos cuatro años presentan valores por debajo del límité máximo permitido por la EPA de 80

µg/L (1), lo que indica que el río Neverí, debido a sus características fisico-químicas así como sus componentes orgánicos disueltos, no presenta mayor contribución a la formación de los trihalometanos luego de la clorinación.

A partir del año 2001 se observa una disminución considerable de los niveles de THMs. Esto se debe a la utilización de dióxido de cloro que reduce la formación de trihalometanos en el agua (17). Lamentablemente esta es una sustancia mas costosa que el hipoclorito de sodio o de calcio utilizado en la mayor parte de los casos. El dióxido de cloro se genera "in situ" con equipos especiales a un elevado costo, por lo que se hace difícil el uso de esta técnica sin que aumenten las tarifas del suministro de agua potable.

Capítulo V

CONCLUSIONES Y DISCUSIÓN

Mediante este trabajo, se desarrolló un método de análisis cuantitativo para la determinación de trihalometanos en agua potable que arroja resultados comparables a los obtenidos mediante el método oficial 6232 del Standard Methods de la American Public Health Association APHA, AWWA Y WEF y que compite favorablemente con el mismo en lo referente al consumo de reactivos y tiempo de análisis.

La comparación estadística (14) de ambos métodos permiten interpretar que las desviaciones obtenidas mediante el método por inyección de directa del agua con respecto al método de la AWWA-APHA son despreciables y los resultados de las mediciones de trihalometanos, utilizando patrones de THMs certificados, resultan practicamente iguales por ambas metodologías.

Utilizando el método desarrollado en este trabajo se caracterizaron por un período de cuatro años las aguas potables de varias regiones de Venezuela, para las que no existían determinaciones previas de THMs y se comparó los resultados con los límites establecidos por organismos de salud internacionales.

Las muestras de agua, tanto las provenientes de los pozos profundos, río y la red de distribución de las plantas de tratamiento, fueron recogidas a la entrada de cada una de las fábricas de la empresa para la cual se realizaron estas mediciones.

La toma de muestra fue realizada mediante las técnicas oficiales vigentes establecidas por Covenín (12). Tomando además ciertas consideraciones pertinentes a la conservación, envases y tratamiento de las muestras descritas en el Método Instrumental en el Marco Metodológico de esta tesis.

Mediante los resultados obtenidos en este trabajo, se puede ratificar que los mayores niveles de THMs se encuentran en las aguas de origen superficial cloradas en comparación con en las aguas de origen profundo cloradas (25).

En nuestro caso, el agua de la región de Caracas así como la zona Central cercana a la ciudad de Valencia arroja los mas altos niveles durante la mayor parte del

tiempo estudiado comparada con la zona Occidental próxima al lago de Maracaibo cuyo origen es de pozo profundo.

Un caso distinto lo representa la zona Oriental correspondiente al río Neverí, que aún cuando es de origen superficial podría no presentar una composición importante en cuanto a contenido de sustancias precursoras, capaces de generar los THMs, aunado a la técnica de cloración empleada por la compañia tratante del agua, así como el uso en el último año estudiado en este trabajo de Dióxido de Cloro como desinfectante, el cual no produce trihalometanos (25).

En casi todas las regiones estudiadas de Venezuela, se observa una evidente disminución de los trialometanos durante esos cuatro años, hasta alcanzar niveles por debajo de los valores máximos permitidos por los organismos de salud internacionales como la EPA y la OMS (WHO), (1,19). Estos valores se han logrado debido al uso de mejores técnicas del tratamiento del agua, una dosificación del cloro mas controlada así como la utilización de otras sustancias en su desinfección como el dióxido de cloro (17,25).

La Normativa Vigente de Venezuela, representada por la Gaceta Oficial de la República de Venezuela (4), no puede ser tomada en consideración a la hora de fijar criterios de aceptación en cuanto a los niveles máximos permitidos en el contenido del THMs debido a presentar errores en cuanto a los trihalometanos señalados y discrepancias en la interpretación de los límites de aceptación.

RECOMENDACIONES

Se recomienda el monitoreo mensual de los niveles de trihalometanos en las plantas de tratamiento de agua. Estas mediciones deberían ser realizadas tanto a la salida de la planta como en diferentes puntos de la red de distribución. De esta forma se trataría de mantener los valores de los trihalometanos bajo control y por debajo de los niveles máximos permitidos por los organismos pertinentes internacionales, debido al riesgo para la salud que representan estos compuestos.

La medición de los THMs se debe realizar con técnicas analíticas adecuadas, como la desarrollada en este trabajo, la cual es perfectamente comparable con la técnica oficial establecida además de no ser contaminante del medio ambiente y a su vez no perjudicial para el personal técnico que la ejecuta.

Continuar y mantener el uso de buenas técnicas de pre-filtración, coaguladores así como una adecuada dosificación de cloro, con el fin de evitar que el cloro en exceso reaccione con sustancias precursoras que pueden ser eliminadas previamente y que son potencialmente capaces de producir trihalometanos.

Tratar de utilizar el dióxido de cloro como parte del pretratamiento del agua con el fin de disminuir los precursores orgánicos, o el uso de las cloraminas como desinfectante en sustitución del cloro, con el fin de disminuir notablemente la formación de los trihalometanos (17,20,21,25).

El uso de las membranas de ultra-filtración es otra técnica recomendada ya que no requiere de precloraciones o el uso de aditivos como la alumina o polímeros como coaguladores. (25)

Es necesaria la revisión y actualización de la Normativa Venezolana vigente hasta la fecha, Gaceta Oficial de la República de Venezuela, Resolución 018-98 de 1998 (4), en lo que concierne a los límites máximos permitidos para cada uno de los trihalometanos y la sumatoria de los mismos.

En la Gaceta señalada, se hace referencia a los límites establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OPS/OMS), pero en el Capítulo III, cuadro 4, se incurre en un error, tal vez de transcripción o de interpretación, pero que en cualquier caso, debe ser corregido, así como colocar una leyenda al pie de dicho cuadro, explicativa acerca de cómo considerar dichos valores allí expuestos, ya que la sumatoria de todos los trihalometanos está muy por encima de las normativas internacionales vigentes.

Adicionalmente se omitió el trihalometano diclorobromometano ($CHCl_2Br$), que constituye el compuesto con mayor índice de riesgo en cuanto a los límites máximos permitidos por la OMS (WHO),(19).

RESPUESTAS A LAS INTERROGANTES

Los trihalometanos, comunmente denominados THMs, son compuestos orgánicos halogenados con una estructura similar al metano. Son producidos de forma natural al clorinar el agua con fines de desinfección y son considerados potenciales carcinógenos por los organismos internacionales de salud (EPA, WHO), (1,19).

La mayoría de las aguas presentan compuestos orgánicos naturales provenientes de algas, plantas y otros materiales que aportan sustancias precursoras como los ácidos húmicos, capaces de reaccionar con el cloro en exceso que se suministra al agua con el fin de su desinfección y producir los trihalometanos (THMs). Los mecanismos de las reacciones que tienen lugar no son sencillos de dilucidar. Algunos autores (16), presentan algunos modelos de mecanismos probables (Ver anexo # 8).

Los factores determinantes en la formación de los trihalometanos se citan ampliamente en este trabajo.

El origen de la fuente de agua es determinante en nuestro caso, debido a provenir de diferentes orígenes como superficial, pozo profundo y río así como el tratamiento posterior a que son sometidas cada una de ellas.

El agua de la zona del Occidente presenta Bromofomo en todas las muestras, lo que indica la presencia de bromo en los acuíferos de donde proviene el agua.

El agua de Oriente, proveniente del río Neverí, no presenta precursores suficentes para producir grandes cantidades de THMs, por lo cual siempre los niveles en esta fuente son menores que en otros estados estudiados.

Caracas y la región Central, cercana a la ciudad de Valencia presentan un agua muy reactiva en la producción de estos compuestos. Son aguas superficiales con grandes contenidos de materia orgánica y se utilizan importantes cantidades de cloro en su desinfección lo que produce mayor cantidad de THMs.

En este trabajo se desarrolla y diseña un método factible, sencillo, cuantitativo y no contaminante del ambiente para medir los THMs en las aguas.

Las autoridades en Venezuela están conscientes del problema que significa un alto contenido en trihalometanos en el agua y sus consecuencias en la salud. Se han establecido comités técnicos, tanto en el Ministerio del Ambiente como en la industria privada, con el fin de establecer las medidas necesarias para hacer cumplir con las normativas vigentes. Pero las dificultades económicas que presenta el país obstaculizan la aplicación de las normas ya que no es fácil la implementación de métodos analíticos adecuados sin una elevada inversión de capital.

El método diseñado en esta tesis es mas factible de ponerlo en marcha ya que los insumos y costos de análisis son mucho menores que los de la técnica oficial actual de la AWWA.

También, como se ha establecido en las Recomendaciones de este trabajo, es necesaria la revisión de la norma actual de la Gaceta Nacional, ya que adolece de una serie de errores importantes en cuanto a los valores máximos permitidos de THMs en el agua.

Bibliografía

BIBLIOGRAFÍA

1. EPA, United States Environmental Protection Agency, Office of Water
2001.***National Primary Drinking Water Regulations***
http://www.epa.gov/safewater/mcl.html

2. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, AWWA and WEF).
1998. Method 6232: ***Trihalomethanes and Chlorinated Organic Solvents***
20th Edition by Clesceri, L.S., Greenberg, A.E. and Eaton, A.D.
Washington DC, USA

3. Balestrini Acuña M2001. ***Como se elabora el proyecto de investigación***
BL Consultores Asociados,
Caracas, Venezuela

4. Ministerio de Sanidad y Asistencia Social
1998. ***Normas sanitarias de calidad del agua potable***
Gaceta Oficial de la República de Venezuela, Número 36.395, 13 de febrero de 1998. Resolución Número 018-98 del 11 de febrero de 1998, 187° y 138°
Caracas, Venezuela

5. Waller, K., Swan, S.H., Delorenze, G. and Hpkins, B.
1998. ***Trihalometanes in Drinking Water and Spontaneous Abortion***
Epidemiology, **9,** N° 2, Special Article.

6. Kramer, M.C., Lynch, C.F., Isacson, P. and Hanson, J.W.
1992. ***The association of Waterborne Chloroform with Intrauterine Growth Retardation***
Epidemiology **3**, pags. 407-413.

7. TJ Doyle, W Zheng, JR Cerhan, CP Hong, TA Sellers, LH Kushi and AR Folsom,
1997. ***The association of drinking water source and chlorination by-products with cancer incidence among postmenopausal women in Iowa: a prospective cohort study.***
American Journal of Public Health, 87, no. 7, pags. 1168-1176.

8. Gaceta Oficial de la República de Venezuela, N° 5.021
18 de diciembre de 1995, Decreto 883, ***Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos.***
Caracas, Venezuela

9. Munch J.W.
1995. Method 524.2. Revision 4.1. ***Measurament of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry***
National Exposure Research Laboratory Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency. Cincinnati, Ohio.

10. Grob, Robert L. ***Modern Practice of Gas Chromatography***. 2nd Edition. John Wiley & Sons. USA. 1985 **11.** Temmerman I, David F, Sandra P, Soniassy R.

1991. ***GC Analysis of trihalomethanes by Direct Aqueous Injection Using Automatic cool On-Column Injection and Electron Capture Detection***
Application note 228-135 of Hewlett Packard. Environmental Analysis

12. Covenin # 2709 (R). ***Norma Venezolana Aguas Naturales, Industriales y Residuales. Guía para las Técnicas de Muestreo***

13. Miller, J.C. and Miller, J.N.
1984. ***Statistics for Analytical Chemistry,Límites de detección(pags. 96-100)***
Ellis Horwood Limited, Great Britain

14. Miller, J.C. and Miller, J.N.
1984. ***Statistics for Analytical Chemistry,Regresión lineal para comparación de Métodos analíticos (pags. 102-106)***
Ellis Horwood Limited, Great Britain

15. Rook, J.J.
1978.***Het Ontstaan van Trihalomethanen bij de Behandeling van Drinkwater met Chloor***
Dissertationsschrift, Landbauhochschule Wageningen

16. Gilbert, E.
DVGW Schriftenreihe, Wasser N° 206

17. Deininger R.A., Ancheta A., Ziegler A.
1998. ***Dióxido de Cloro***
Escuela de Salud Pública, University of Michigan Ann Arbor, Michigan, USA.

18. ***Drinking Water and Health***, Volume 2. 1980. Contents. List of Participants Preface Executive Summary: The Disinfection of Drinking Water.
http://www.ulib.org/webRoot/Books/National_Academy_Press_Books/vol2_**drinking_water/drinking**2.h tm

19. ***Guidelines for drinking-water quality***, 2nd ed. Vol. 2 *Health criteria and other supporting information*, 1996 (pp. 940-949) and Addendum to Vol. 2. 1998 (pp. 281-283) Geneva,WorldHealthOrganization
http://www.who.int/water_sanitation_health/GDWQ/Summary_tables/Tab2d.htm

20. AWWA Research Foundation.Applications: Research in Use
August **1999** ***How chloramines improve water quality***

http://www.awwarf.com/newsAndEvents/publications/ResearchApps/chloram.aspx

21. GE Technologies Cloraminas.

http://www.gewater.com/library/tp/813_Chloramines_.jsp

22. Willard, H. H.; Merrit, L. L. and Dean, J. A. ***Instrumental Methods of Analysis***. 5th Edition. D. Van Nostrand. USA. 1974.

23. Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., ***Fundamentos de Química Analítica*** , 2° Volumen (4ª edición), Ed. Reverté, 1997.

24. EPA, Safe Water Act

http://www.epa.gov/safewater/sdwa/sdwa.html#theact

25. Didinfecta and Disinfection By-Products

www.who.int/water_health/Documents/GDWQtraining/SO4.pdf

26.OMS, Límites permisibles

www.who.int/water_sanitation_health/ Documents/GDWQtraining/S04.pdf

Anexos

VALORES DE TRIHALOMETANOS EN LA ZONA DE CARACAS PERÍODO1998-2001

	$CHCl_3$ µg/L	$CHCl_2Br$ µg/L	$CHClBr_2$ µg/L	$CHBr_3$ µg/L	THM TOTAL µg/L
1998					
FEBRERO	167	53	13	N.D.	233
MARZO	130	46	11	N.D.	187
ABRIL	120	37	9	N.D.	166
MAYO	185	61	13	N.D.	259
JUNIO	141	34	2	N.D.	177
JULIO	57	14	3	N.D.	74
AGOSTO	177	35	2	N.D.	214
SEPTIEMBRE	85	30	2	N.D.	117
OCTUBRE	70	13	N.D	N.D.	83
NOVIEMBRE	75	16	N.D	N.D.	91
DICIEMBRE	72	16	N.D	N.D.	88
1999					
FEBRERO	73	10	N.D.	N.D.	83
MARZO	63	11	1	N.D.	76
ABRIL	69	9	N.D.	N.D.	78
MAYO	59	10	N.D.	N.D.	69
JUNIO	74	11	4	N.D.	89
JULIO	67	12	N.D.	N.D.	79
AGOSTO	50	9	N.D.	N.D.	59
SEPTIEMBRE	53	9	6	N.D.	68
OCTUBRE	61	12	1	N.D.	74
NOVIEMBRE	99	13	N.D.	N.D.	112
DICIEMBRE	78	10	N.D.	N.D.	88
2000					
FEBRERO	32	8	N.D.	N.D.	40
MARZO	39	6	1	N.D.	46
ABRIL	60	7	2	N.D.	68
MAYO	73	14	3	N.D.	90
JUNIO	53	13	4	N.D.	72
JULIO	57	8	3	N.D.	72
AGOSTO	73	9	1	N.D.	83
SEPTIEMBRE	92	10	2	N.D.	104
OCTUBRE	68	10	5	N.D.	83
NOVIEMBRE	42	10	11	N.D.	63
DICIEMBRE	40	11	10	N.D.	61
2001					
FEBRERO	43	19	4	N.D.	66
MARZO	41	14	4	N.D.	59
ABRIL	30	13	4	N.D.	47
MAYO	50	12	4	N.D.	66
JUNIO	32	7	2	N.D.	41
JULIO	36	10	4	N.D.	50
AGOSTO	48	11	4	N.D.	62
SEPTIEMBRE	51	17	8	N.D.	77
OCTUBRE	47	9	3	N.D.	58
NOVIEMBRE	51	11	3	N.D.	65
DICIEMBRE	44	18	10	3	75

N.D. = No detectado. Valores en rojo están por encima de la norma de la EPA

VALORES DE TRIHALOMETANOS EN LA ZONA DEL CENTRO PERÍODO1998-2001

	$CHCl_3$ µg/L	$CHCl_2Br$ µg/L	$CHClBr_2$ µg/L	$CHBr_3$ µg/L	THM TOTAL µg/L
1998					
ENERO	7	1	N.D.	N.D.	8
FEBRERO	10	3	N.D.	N.D.	13
MARZO	20	4	N.D.	N.D.	24
ABRIL	53	9	N.D.	N.D.	62
MAYO	61	13	N.D.	N.D.	74
JUNIO	7	4	N.D.	N.D.	11
JULIO	5	1	N.D.	N.D.	6
AGOSTO	77	14	N.D.	N.D.	91
SEPTTIEMBRE	121	23	N.D.	N.D.	144
OCTUBRE	31	6	N.D.	N.D.	37
NOVIEMBRE	28	5	N.D.	N.D.	33
DICIEMBRE	69	11	N.D.	N.D.	80
1999					
ENERO	60	10	N.D.	N.D.	70
FEBRERO	69	11	N.D.	N.D.	80
MARZO	74	11	N.D.	N.D.	85
ABRIL	53	8	N.D.	N.D.	61
MAYO	87	13	N.D.	N.D.	100
JUNIO	69	10	N.D.	N.D.	79
JULIO	73	9	N.D.	N.D.	82
AGOSTO	59	7	N.D.	N.D.	86
SEPTIEMBRE	72	8	N.D.	N.D.	80
OCTUBRE	72	7	N.D.	N.D.	79
NOVIEMBRE	112	7	N.D.	N.D.	119
DICIEMBRE	100	9	N.D.	N.D.	109
2000					
ENERO	83	8	1	N.D.	92
FEBRERO	64	5	N.D.	N.D.	69
MARZO	38	3	1	N.D.	42
ABRIL	40	5	1	N.D.	47
MAYO	56	5	1	N.D.	61
JUNIO	93	18	3	N.D.	114
JULIO	82	14	2	N.D.	98
AGOSTO	84	15	1	N.D.	100
SEPTIEMBRE	80	14	1	N.D.	94
OCTUBRE	71	11	N.D.	N.D.	82
NOVIEMBRE	41	8	1	N.D.	50
DICIEMBRE	60	9	N.D.	N.D.	69
2001					
ENERO	62	10	1	N.D.	73
FEBRERO	45	8	2	N.D.	55
MARZO	25	4	2	N.D.	31
ABRIL	60	7	1	N.D.	68
MAYO	53	7	1	N.D.	61
JUNIO	27	2	1	N.D.	30
JULIO	13	4	2	N.D.	19
AGOSTO	13	4	3	N.D.	20
SEPTIEMBRE	22	2	N.D.	N.D.	25
OCTUBRE	30	3	N.D.	N.D.	33
NOVIEMBRE	32	3	N.D.	N.D.	36
DICIEMBRE	89	9	1	N.D.	79

N.D. = No detectado. Valores en rojo están por encima de la norma de la EPA

VALORES DE TRIHALOMETANOS EN LA ZONA DE OCCIDENTE PERÍODO 1998-2001

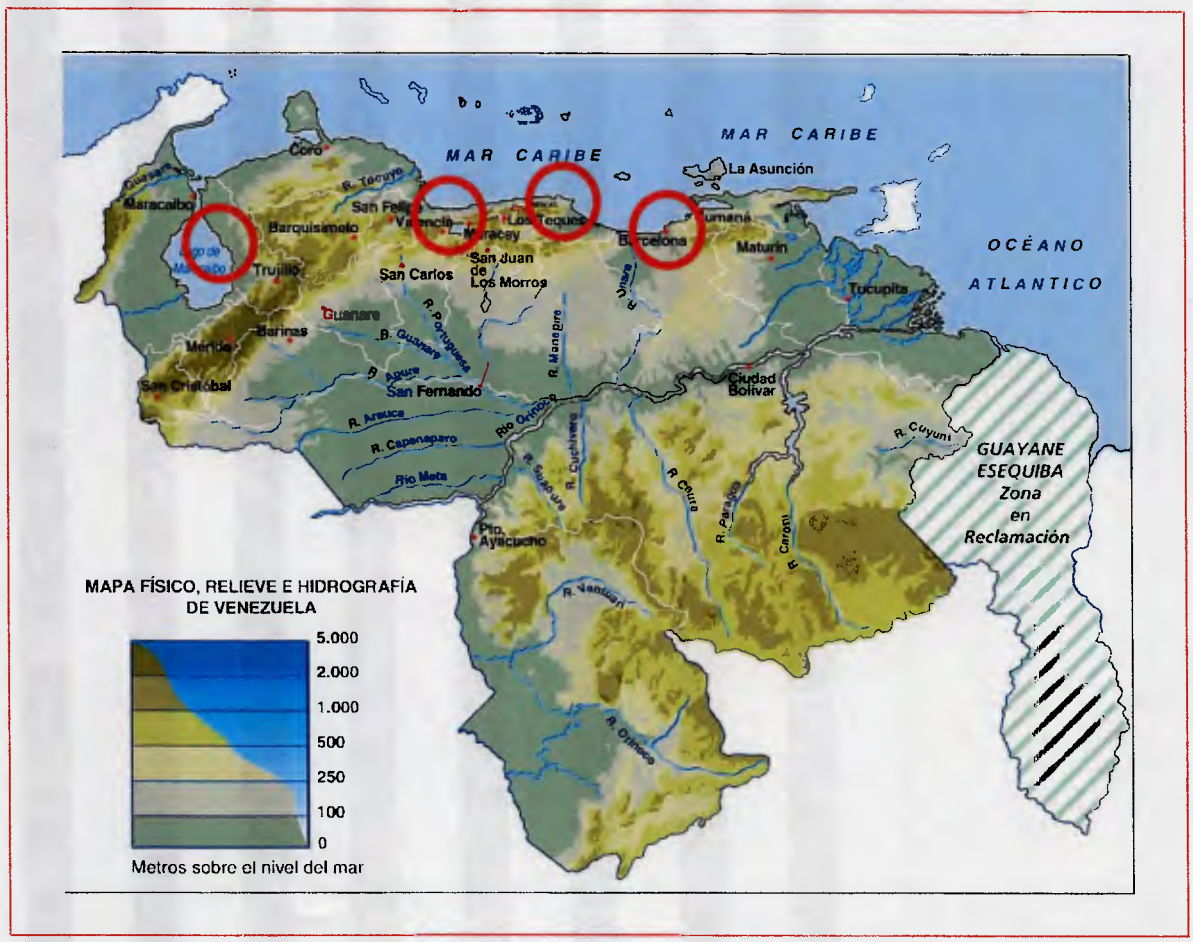
	$CHCl_3$ µg/L	$CHCl_2Br$ µg/L	$CHClBr_2$ µg/L	$CHBr_3$ µg/L	THM TOTAL µg/L
1998					
ENERO	2	3	7	17	29
FEBRERO	127	38	7	N.D.	172
MARZO	84	33	8	N.D.	125
ABRIL	60	24	5	N.D.	89
MAYO	55	20	3	N.D.	78
JUNIO	4	4	N.D.	2	10
JULIO	1	2	1	4	8
AGOSTO	45	18	2	1	66
SEPTIEMBRE	44	15	1	1	61
OCTUBRE	12	3	N.D.	N.D.	15
NOVIEMBRE	1	1	N.D.	N.D.	2
DICIEMBRE	2	3	N.D.	3	8
1999					
ENERO	9	10	8	4	31
FEBRERO	N.D.	3	2	4	9
MARZO	N.D.	N.D.	1	3	4
ABRIL	5	5	2	4	16
MAYO	4	5	2	4	15
JUNIO	3	4	3	4	14
JULIO	N.D.	1	N.D.	3	4
AGOSTO	N.D.	3	3	3	9
SEPTIEMBRE	N.D.	5	4	3	12
OCTUBRE	N.D.	1	N.D.	1	2
NOVIEMBRE	8	13	N.D.	2	23
DICIEMBRE	N.D.	2	2	3	7
2000					
ENERO	1	1	3	3	8
FEBRERO	1	1	3	5	10
MARZO	1	N.D.	5	6	12
ABRIL	46	20	N.D.	1	67
MAYO	57	25	14	1	97
JUNIO	6	9	11	9	35
JULIO	28	24	15	8	75
AGOSTO	44	25	10	N.D.	79
SEPTIEMBRE	22	21	7	1	51
OCTUBRE	5	5	6	9	25
NOVIEMBRE	2	2	6	12	22
DICIEMBRE	5	N.D.	16	N.D.	21
2001					
ENERO	1	1	4	11	17
FEBRERO	1	1	1	1	4
MARZO	36	18	5	1	60
ABRIL	N.D.	N.D.	1	2	3
MAYO	1	N.D.	N.D.	1	2
JUNIO	1	1	2	5	9
JULIO	2	1	2	1	6
AGOSTO	1	2	6	14	23
SEPTIEMBRE	2	2	2	4	10
OCTUBRE	10	4	2	2	18
NOVIEMBRE	1	1	2	3	7

N.D. = No detectado. Valores en rojo están por encima de la norma de la EPA

VALORES DE TRIHALOMETANOS EN LA ZONA DE ORIENTE
PERÍODO 1998-2001

	$CHCl_3$	$CHCl_2Br$	$CHClBr_2$	$CHBr_3$	THM TOTAL
1998	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
ENERO	54	12	2	N.D.	68
FEBRERO	91	15	1	N.D.	107
MARZO	53	10	N.D.	N.D.	63
ABRIL	51	7	N.D.	N.D.	58
MAYO	36	8	N.D.	N.D.	44
JUNIO	61	13	N.D.	N.D.	74
JULIO	12	6	N.D.	N.D.	18
AGOSTO	76	12	N.D.	N.D.	88
SEPTIEMBRE	46	8	N.D.	N.D.	54
OCTUBRE	25	10	N.D.	N.D.	35
NOVIEMBRE	22	8	N.D.	N.D.	30
DICIEMBRE	32	3	N.D.	N.D.	35
1999					
ENERO	14	4	N.D.	N.D.	18
FEBRERO	22	5	N.D.	N.D.	27
MARZO	24	7	N.D.	N.D.	31
ABRIL	31	6	N.D.	N.D.	37
MAYO	36	3	N.D.	N.D.	39
JUNIO	35	5	N.D.	N.D.	40
JULIO	31	7	N.D.	N.D.	38
AGOSTO	36	10	N.D.	N.D.	46
SEPTIEMBRE	35	7	N.D.	N.D.	42
OCTUBRE	35	5	N.D.	N.D.	40
NOVIEMBRE	14	8	N.D.	N.D.	22
DICIEMBRE	11	3	N.D.	N.D.	14
2000					
ENERO	8	1	N.D.	N.D.	9
FEBRERO	20	4	1	N.D.	26
MARZO	9	2	1	N.D.	12
ABRIL	18	N.D.	N.D.	N.D.	18
MAYO	17	5	2	N.D.	24
JUNIO	28	15	12	N.D.	55
JULIO	13	14	18	N.D.	45
AGOSTO	36	18	N.D.	N.D.	54
SEPTIEMBRE	3	N.D.	N.D.	N.D.	3
OCTUBRE	5	6	N.D.	N.D.	11
NOVIEMBRE	7	N.D.	N.D.	N.D.	7
DICIEMBRE	9	N.D.	N.D.	N.D.	9
2001					
ENERO	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
FEBRERO	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
MARZO	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
ABRIL	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
MAYO	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
JUNIO	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
JULIO	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
AGOSTO	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
SEPTIEMBRE	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
OCTUBRE	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
NOVIEMBRE	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DICIEMBRE	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

N.D. = No detectado. Valores en rojo están por encima de la norma de la EPA



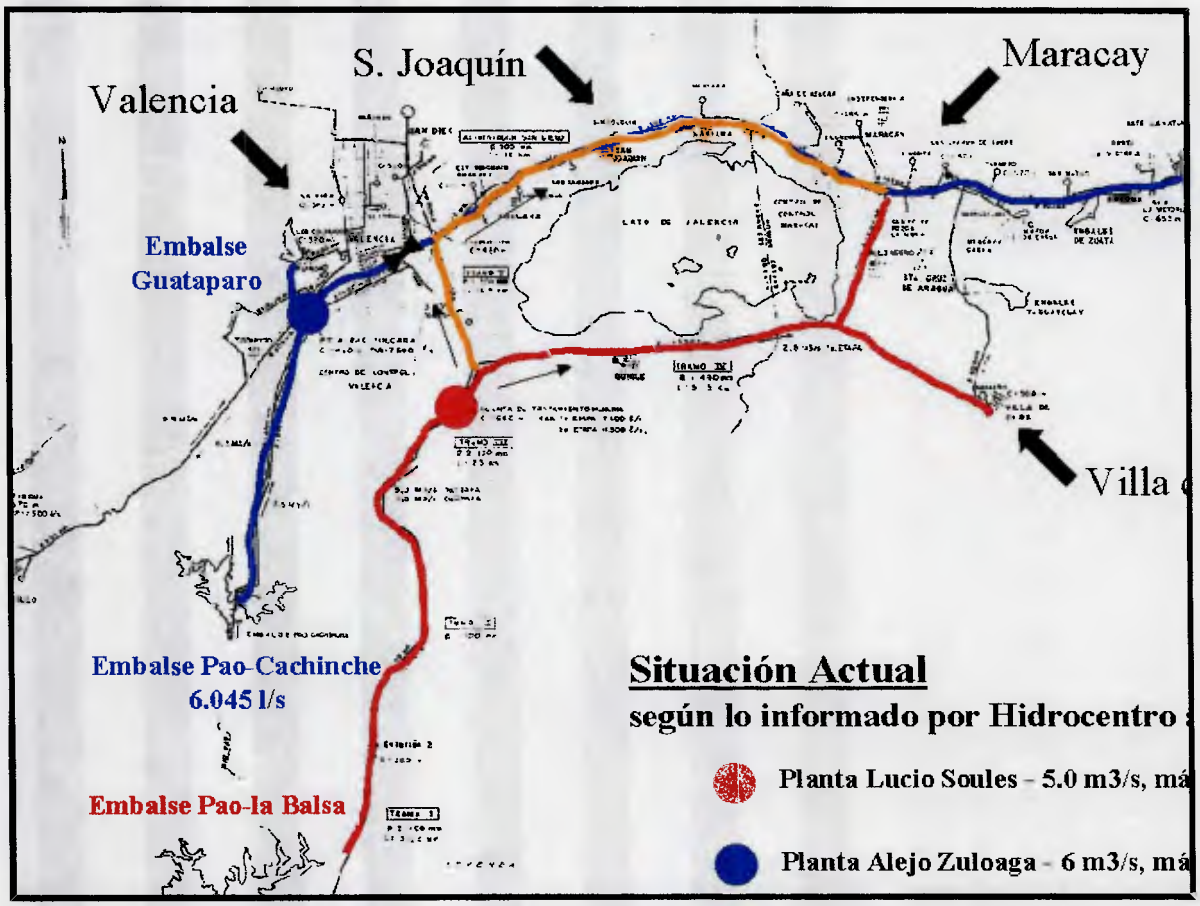
Mapa de Venezuela con la ubicación de las fuentes de agua caracterizadas en trihalometanos

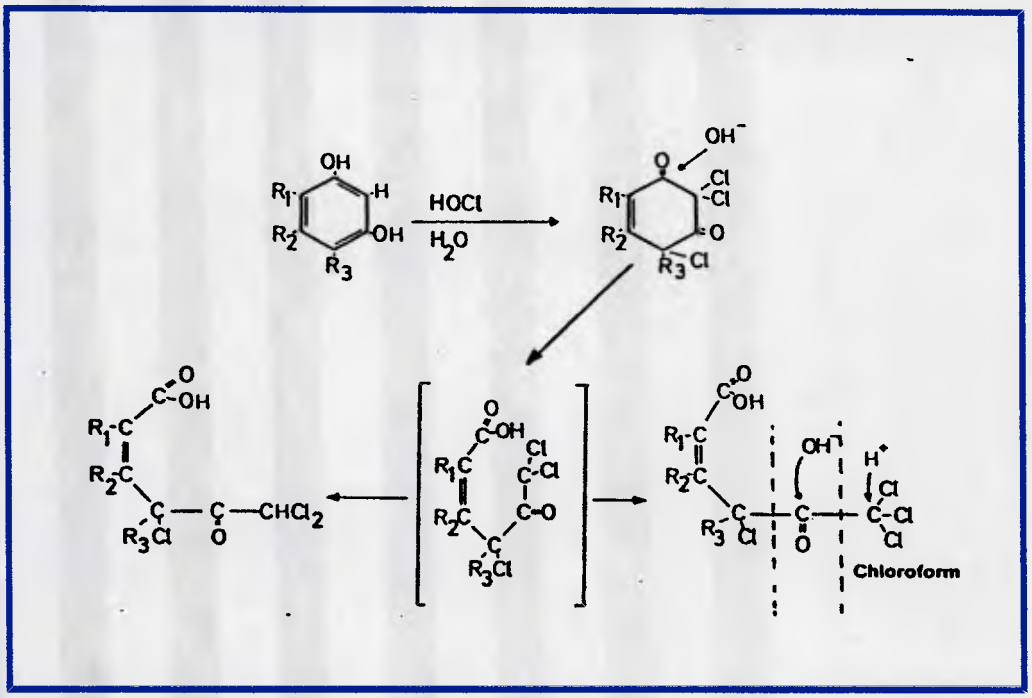
ANEXO # 6

MAPA DEL SUMINISTRO DE AGUA POR A CARACAS POR HIDROCAPITAL

ANEXO # 7

MAPA DE SUMINISTRO DE AGUA A LA ZONA DEL CENTRO POR HIDROCENTRO



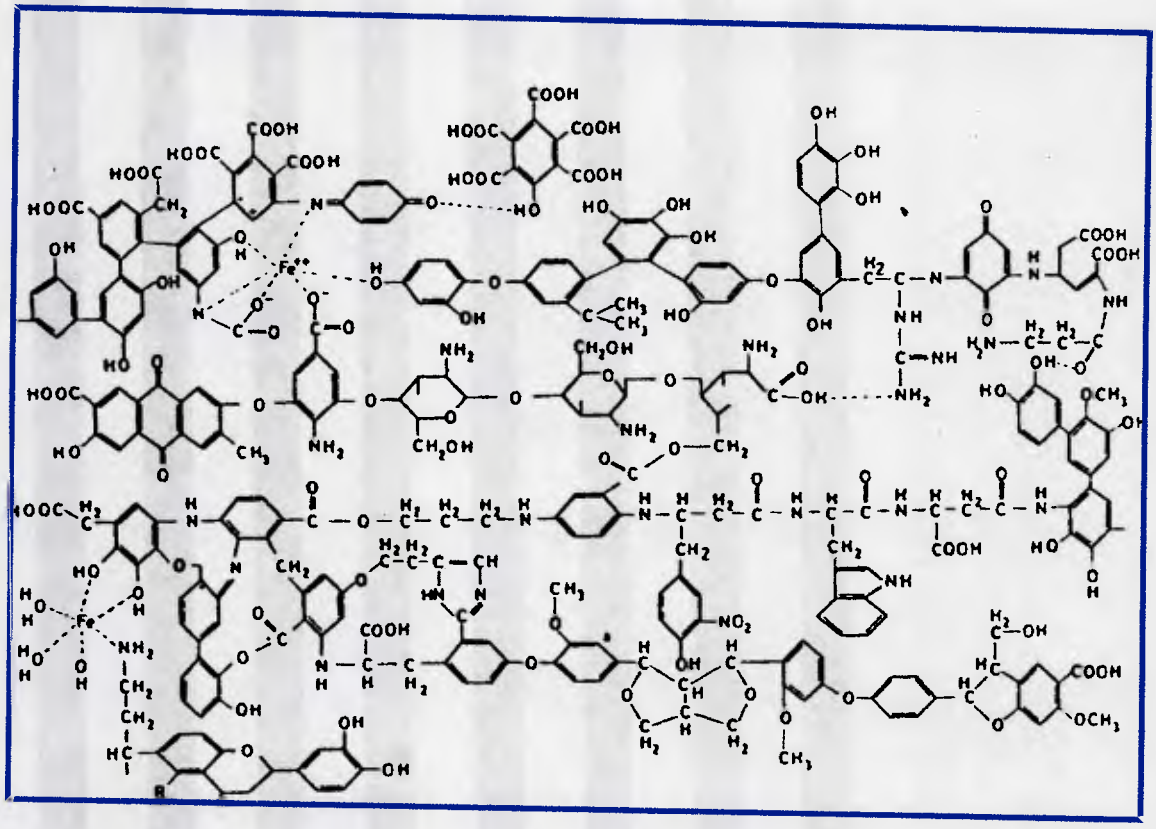


MECANISMO DE SÍNTESIS DEL CLOROFORMO

Mecanismo sugerido por Gilbert E. (15) en la formación del cloroformo, a partir de ciertos compuestos orgánicos como moléculas de los ácidos húmicos. En presencia del ácido hipocloroso (HOCl) y bajo determinadas condiciones y características del agua, se efectúan una serie de reacciones que dan lugar a la producción de los diferentes trihalometanos.

$$Cl_2 + H_2O \qquad HOCl + H^+ + Cl^-$$

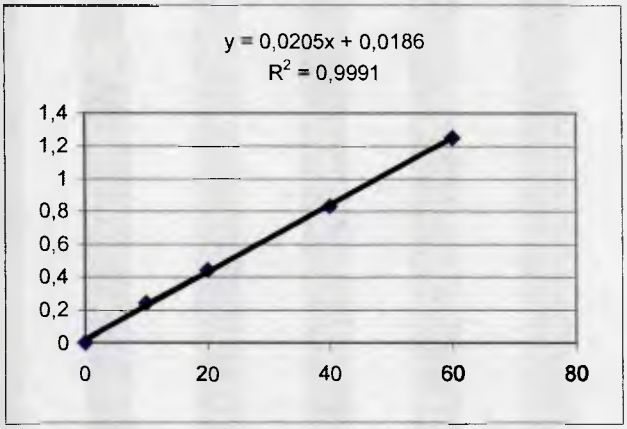
MODELO DEL ÁCIDO HÚMICO



Modelo de molécula del Ácido Húmico propuesto por Rook, J.J. (15)

DETERMINACIÓN DEL LÍMITE DE DETECCIÓN LDD DEL CLOROFORMO

Usando el coeficiente de regresión lineal y 95% de intervalo de confianza



THMs µg/L	área (y)	área (y^)	y - y^	(y - y^) ^{2}
0	0	0	0	0
10	0,241	0,2236	0,0174	0,00030276
20	0,441	0,4286	0,0124	0,00015376
40	0,831	0,8386	-0,0076	5,776E-05
60	1,251	1,2486	0,0024	5,76E-06
				0,00052004 SUMATORIA

Ecuacion de la regresión $y = 0,0205x + 0,0186$ **1**

Intercepto = y_B = 0,0186
Pendiente = b = 0,0205

Definicion de limite de detección = y - y_B = $3S_B$ → $y = 3S_B + y_B$ **2**

Como : **S_B = Sy/x** y por definición :

$$S_y/x = \left\{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y})^2}{n-2}\right\}^{1/2}$$

Obtenemos que: Sy/x = 0,013 → **S_B = 0,013**

A partir de 2 obtenemos que y = 0,058

A partir de este valor de **y**, sustituimos en la ecuación de regresión y calculamos x = LDD

x = 1,9 µg/mL= LDD

DETERMINACIÓN DEL LÍMITE DE DETECCIÓN PARA EL DICLOROBROMOMETANO

Usando el coeficiente de regresión lineal y 95% de intervalo de confianza

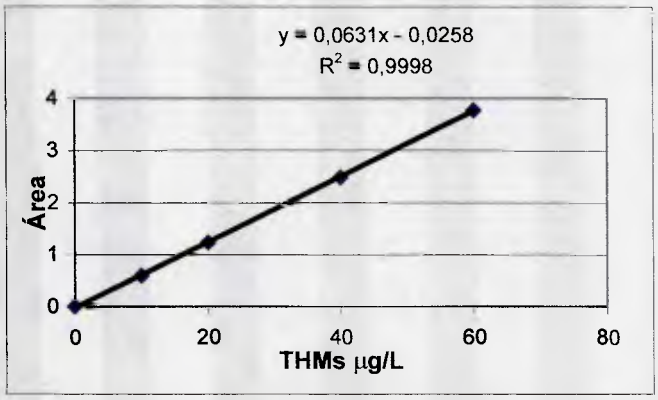


Gráfico de regresión lineal para el diclorobromometano

THMs µg/L	área (y)	área (y^)	y - y^	(y - y^) ^{2}
0	0			
10	0,589	0,6052	-0,0162	0,00026244
20	1,224	1,2362	-0,0122	0,00014884
40	2,485	2,4982	-0,0132	0,00017424
60	3,775	3,7602	0,0148	0,00021904
				0,00080456

Ecuacion de la regresión $\boxed{y = 0{,}0631x - 0{,}0258}$ **1**

Intercepto = y_B = 0,0258
Pendiente = b = 0,0631

Definicion de limite de detección = y - y_B = 3S_B ⟶ $\boxed{y = 3S_B + y_B}$ **2**

Como : **S_B = Sy/x** y por definición : $\boxed{S_y/x = \left\{\frac{\sum (y_i - \hat{y})^2}{n-2}\right\}^{1/2}}$

Obtenemos que Sy/x = 0,016 ⟶ **S_B = 0,016**

A partir de 2 obtenemos que y = 0,0738

A partir de este valor de **y**, sustituimos en la ecuación de regresión y calculamos x = LDD

$\boxed{x = 0{,}8\ \mu g/mL = LDD}$

DETERMINACIÓN DEL LÍMITE DE DETECCIÓN LDD DEL DIBROMOCLOROMETANO

Usando el coeficiente de regresión lineal y 95% de intervalo de confianza

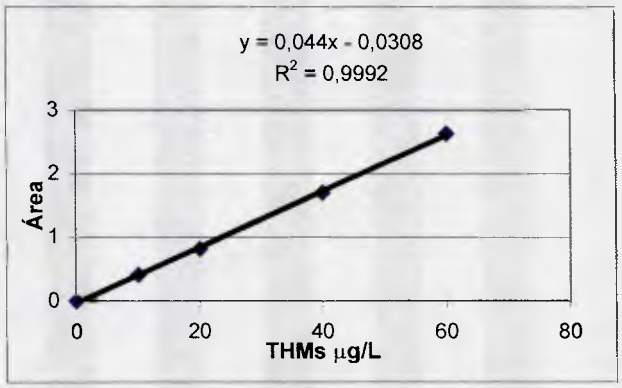


Gráfico de regresión lineal para el diclorobromometano

THMs µg/L	área (y)	área (y^)	y - y^	(y - y^) ^{2}	
0	0				
10	0,408	0,4092	-0,0012	1,44E-06	
20	0,816	0,8492	-0,0332	0,00110224	
40	1,703	1,7292	-0,0262	0,00068644	
60	2,635	2,6092	0,0258	0,00066564	
				0,00245576	SUMATORIA

Ecuacion de la regresión **y = 0,0440x - 0,0308** **1**

Intercepto = y_B = 0,0308
Pendiente = b = 0,0440

Definicion de limite de detección = y - y_B = 3S_B → **y = 3S_B + y_B** **2**

Como : **S_B = Sy/x** y por definición :

$$S_y/x = \left\{\frac{\sum (y_i - \hat{y})^2}{n-2}\right\}^{1/2}$$

Obtenemos que Sy/x = 0,028 → **S_B = 0,028**

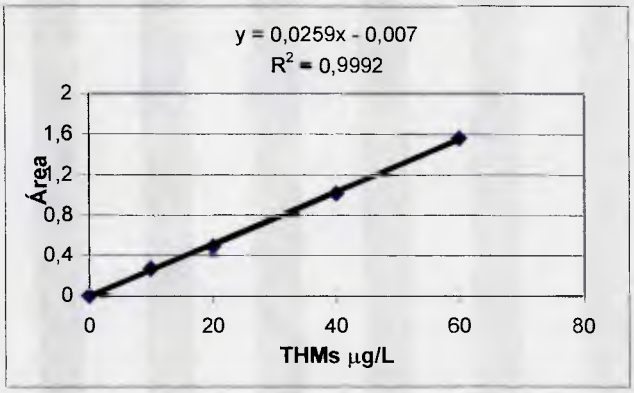
A partir de 2 obtenemos que y = 0,0532

A partir de este valor de **y**, sustituimos en la ecuación de regresión y calculamos x = LDD

x = 1,91 µg/mL= LDD

DETERMINACIÓN DEL LÍMITE DE DETECCIÓN LDD DEL BROMOFORMO

Usando el coeficiente de regresión lineal y 95% de intervalo de confianza



THMs µg/L	área (y)	área (y^)	y - y^	(y - y^) ^{2}
0	0			
10	0,267	0,252	0,015	0,000225
20	0,49	0,511	-0,021	0,000441
40	1,014	1,029	-0,015	0,000225
60	1,563	1,547	0,016	0,000256
				0,001147 SUMATORIA

Ecuación de la regresión $\boxed{y = 0{,}0259x - 0{,}007}$ **1**

Intercepto = y_B = 0,007
Pendiente = b = 0,0259

Definición de limite de detección = y - y_B = 3S_B ⟶ $\boxed{y = 3S_B + y_B}$ **2**

Como : **S_B = Sy/x** y por definición : $\boxed{S_{y/x} = \left\{\frac{\sum (y_i - \hat{y})^2}{n-2}\right\}^{1/2}}$

Obtenemos que: Sy/x = 0,019 ⟶ **S_B = 0,019**

A partir de 2 obtenemos que y = 0,0510

A partir de este valor de **y**, sustituimos en la ecuación de regresión y calculamos x = LDD

$\boxed{x = 2{,}2\ \mu g/mL = LDD}$

CÁLCULO DEL ERROR EN LA PENDIENTE E INTERCEPTO DE LA REGRESIÓN LINEAI

CLOROFORMO

xi	xi^2	yi	^y	yi-^y	$(yi-^y)^2$	(xi-xprom)	$(xi-xprom)^2$
1,2	1,44	1,1	1,57	-0,47	0,22	-17,55	308,00
5,6	31,36	5,4	5,92	-0,52	0,27	-13,15	172,92
9,5	90,25	9,4	9,78	-0,38	0,15	-9,25	85,56
11,1	123,21	11,8	11,37	0,43	0,19	-7,65	58,52
12,4	153,76	12,8	12,65	0,15	0,02	-6,35	40,32
16,3	265,69	17,0	16,52	0,48	0,23	-2,45	6,00
19,6	384,16	21,0	19,78	1,22	1,48	0,85	0,72
26,0	676,00	26,3	26,12	0,18	0,03	7,25	52,56
29,0	841,00	28,5	29,09	-0,59	0,34	10,25	105,06
36,3	1317,69	36,1	36,31	-0,21	0,05	17,55	308,00
39,3	1544,49	39,0	39,28	-0,28	0,08	20,55	422,30

xi prom.18,75 $\Sigma xi^2 = 5429$ **$\Sigma = 3,07$** **$\Sigma = 1560,0$**

DESVIACIONES ESTÁNDAR PARA LA PENDIENTE Y EL INTERCEPTO

$$S_y/x = \left\{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y})^2}{n-2}\right\}^{1/2}$$

$$S_b = \frac{S_y/x}{\left\{\sum_i (x_i - \bar{x})^2\right\}^{1/2}}$$

$$S_a = S_y/x\left\{\frac{\sum_i x_i^2}{n\sum_i (x_i - \bar{x})^2}\right\}^{1/2}$$

Sy/x = 0,5840 Sb = 0,0150 Sa = 0,3285

Limite de confianza para la pendiente = $\boxed{b \pm tSb}$

Límite de confianza para el intercepto = $\boxed{a \pm tSa}$

Donde t = 2,26 para un intervalo de confianza del 95% y 9 grados de libertad (tabla A.1, Miller and Miller (1))

tSb = 2,26 x 0,0150 = 0,034 tSa = 2,26 x 0,3285 = 0,7424

La ecuación de regresión lineal encontrada en la comparación de los métodos con respecto al cloroformo es:

$$\boxed{y = 0,9899x + 0,3802}$$

$$\boxed{\text{Error en la pendiente} = 0,9899 \pm 0,0340}$$

CÁLCULO DEL ERROR EN LA PENDIENTE E INTERCEPTO DE LA REGRESIÓN LINEAL

DICLOROBROMOMETANO

xi	xi^2	y	^y	yi-^y	$(yi-^y)^2$	(xi-xprom)	$(xi-xprom)^2$
1,0	1,0	1,1	0,6	0,51	0,26	-17,6	311,17
4,0	16,0	3,6	3,7	-0,09	0,01	-14,6	214,33
7,8	60,8	6,7	7,6	-0,92	0,84	-10,8	117,51
9,8	96,0	8,6	9,7	-1,09	1,18	-8,8	78,15
11,1	123,2	11,1	11,0	0,07	0,00	-7,5	56,85
15,7	246,5	16,5	15,8	0,71	0,50	-2,9	8,64
20,0	400,0	21,0	20,2	0,76	0,58	1,4	1,85
27,4	750,8	27,6	27,9	-0,29	0,08	8,8	76,74
29,3	858,5	31,0	29,9	1,14	1,31	10,7	113,64
37,0	1369,0	38,0	37,8	0,18	0,03	18,4	337,09
42,0	1764,0	42,0	43,0	-0,99	0,98	23,4	545,69
							1861,65
xi prom 8,64	**Σ xi^2 = 5686,0**				**Σ = 5,80**		**Σ = 1861,7**

DESVIACIONES ESTÁNDAR PARA LA PENDIENTE Y EL INTERCEPTO

$$S_y/x = \left\{\frac{\sum(y_i-\hat{y})^2}{n-2}\right\}^{1/2}$$

$$S_b = \frac{S_y/x}{\left\{\sum_i (x_i-\bar{x})^2\right\}^{1/2}}$$

$$S_a = S_y/x\left\{\frac{\sum_i x_i^2}{n\sum_i (x_i-\bar{x})^2}\right\}^{1/2}$$

Sy/x = 0,9010 Sb = 0,0220 Sa = 0,4955

Limite de confianza para la pendiente = b ± tSb

Límite de confianza para el intercepto = a ± tSa

Donde t = 2,26 para un intervalo de confianza del 95% y 9 grados de libertad (tabla A.1, Miller and Miller (1))

tSb = 2,26 x 0,0220 = 0,034 tSa = 2,26 x 0,4955 = 0,7424

La ecuación de regresión lineal encontrada en la comparación de los métodos con respecto al cloroformo es:

y = 0,9593x + 0,2035

Error en la pendiente = 0,9593 ± 0,0497

Error en el intercepto = 0,2035 ± 1,1187

CÁLCULO DEL ERROR EN LA PENDIENTE E INTERCEPTO DE LA REGRESIÓN LINEAL

DIBROMOCLOROMETANO

x	x^2	y	^y	yi-^y	$(yi-^y)^2$	(xi-xprom)	$(xi-xprom)^2$
1,0	1,00	1,1	1,60	-0,5	0,25	-17,7	313,29
4,0	16,00	3,6	3,98	-0,4	0,14	-14,7	216,09
7,6	57,76	7,0	7,21	-0,2	0,05	-11,1	123,21
9,8	96,04	9,0	9,12	-0,1	0,01	-8,9	79,21
11,1	123,21	12,3	12,26	0,0	0,00	-7,6	57,76
15,7	246,49	16,1	15,88	0,2	0,05	-3,0	9,00
20,0	400,00	20,6	20,16	0,4	0,19	1,3	1,69
27,4	750,76	27,0	26,25	0,7	0,56	8,7	75,69
29,4	864,36	30,0	29,11	0,9	0,80	10,7	114,49
38,0	1444,00	36,0	34,82	1,2	1,40	19,3	372,49
42,0	1764,00	40,3	38,91	1,4	1,93	23,3	542,89
206,0	**5763,62**				**5,39**		**1905,81**
18,7							**43,6**

DESVIACIONES ESTÁNDAR PARA LA PENDIENTE Y EL INTERCEPTO

$$S_y/x = \left\{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y})^2}{n-2}\right\}^{1/2}$$

$$S_b = \frac{S_y/x}{\left\{\sum_i (x_i - \bar{x})^2\right\}^{1/2}}$$

$$S_a = S_y/x\left\{\frac{\sum_i x_i^2}{n\sum_i (x_i - \bar{x})^2}\right\}^{1/2}$$

Sy/x = 0,7738 Sb = 0,0177 Sa = 0,4037

Limite de confianza para la pendiente = b ± tSb

Límite de confianza para el intercepto = a ± tSa

Donde t = 2,26 para un intervalo de confianza del 95% y 9 grados de libertad (tabla A.1, Miller and Miller (1))

tSb = 2,26 x 0,0177 = 0,034 tSa = 2,26 x 0,4037 = 0,7424

La ecuación de regresión lineal encontrada en la comparación de los métodos con respecto al cloroformo es:

y = 0,9649x + 0,3841 Error en la pendiente = 0,9649 ± 0,0400

Error en el intercepto = 0,3841 ± 0,9124

CÁLCULO DEL ERROR EN LA PENDIENTE E INTERCEPTO DE LA REGRESIÓN LINEAL

BROMOFORMO

x	x^2	y	^y	yi-^y	$(yi-\hat{y})^2$	(xi-xprom)	$(xi-xprom)^2$
1,2	1,44	1,2	1,56	-0,36	0,13	-18,08	326,89
5,0	25,00	4,1	5,13	-1,03	1,05	-14,28	203,92
8,5	72,25	8,0	8,41	-0,41	0,17	-10,78	116,21
11,0	121,00	10,6	10,76	-0,16	0,03	-8,28	68,56
13,4	179,56	14,0	13,01	0,99	0,97	-5,88	34,57
17,5	306,25	17,1	16,86	0,24	0,06	-1,78	3,17
21,6	466,56	21,0	20,71	0,29	0,08	2,32	5,38
26,5	702,25	27,0	25,32	1,68	2,84	7,22	52,13
30,2	912,04	29,5	28,79	0,71	0,50	10,92	119,25
36,2	1310,44	35,2	34,42	0,78	0,60	16,92	286,29
41,0	1681,00	38,0	38,93	-0,93	0,87	21,72	471,76
212,1	**5777,79**				**7,30**		**1688,12**
19,28							**41,1**

DESVIACIONES ESTÁNDAR PARA LA PENDIENTE Y EL INTERCEPTO

$$S_y/x = \left\{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y})^2}{n-2}\right\}^{1/2}$$

$$S_b = \frac{S_y/x}{\left\{\sum_i (x_i - \bar{x})^2\right\}^{1/2}}$$

$$S_a = S_y/x\left\{\frac{\sum_i x_i^2}{n\sum_i (x_i - \bar{x})^2}\right\}^{1/2}$$

Sy/x = 0,800 Sb = 0,0186 Sa = 0,421

Limite de confianza para la pendiente = b ± tSb

Límite de confianza para el intercepto = a ± tSa

Donde t = 2,26 para un intervalo de confianza del 95% y 9 grados de libertad (tabla A.1, Miller and Miller (1))

tSb = 2,26 x 0,0186 = 0,0420 tSa = 2,26 x 0,421 = 0,9515

La ecuación de regresión lineal encontrada en la comparación de los métodos con respecto al cloroformo es:

y = 1,0343x - 0,4486 Error en la pendiente = 1,0343 ± 0,0420

Error en el intercepto = - 0,4486 ± 0,9515