Resumen

El río Llobregat es una de las fuentes más importantes de agua de boca para el área metropolitana de Barcelona y es una de las masas de agua superficial más explotada de toda Cataluña. El río recoge una gran cantidad de vertidos contaminantes (desechos humanos, agrícolas, ganaderos e industriales). El otro problema al que se enfrenta, es la presencia de formaciones salinas naturales, lo que causa un aumento de la salinidad. Por tanto, una de las problemáticas que presenta el río Llobregat es la elevada concentración de aniones y cationes. Por este motivo, se debe tener controlada la calidad del agua del río y se plantean diferentes formas de tratamiento.

Actualmente, se han desarrollado materiales como la resina MIEX®, que se basa en la tecnología de intercambio iónico. Este nuevo material, tiene la capacidad de disminuir considerablemente la materia en suspensión y las sustancias disueltas, mejorando el rendimiento de las etapas y por consiguiente, obteniéndose una mejoría global en el proceso de tratamiento convencional de potabilización de aguas.

La resina MIEX®, fabricada por Orica Watercare, presenta una alta efectividad en la reducción de materia orgánica y de aniones, y específicamente en la reducción del ión bromuro. Al poner en contacto la resina MIEX® con el agua, los aniones presentes se intercambian por los iones cloruro en las zonas activas del polímero, dando lugar al intercambio iónico.

El análisis del agua de río Llobregat, se caracterizó mediante la determinación de los parámetros de pH (pH-metro), turbidez (turbidímetro), materia orgánica (espectrofotómetro UV-VIS) y contenido de aniones (cromatógrafo iónico). Para la determinación del contenido de aniones, fue necesario la validación del método analítico en los parámetros de especificidad, linealidad, precisión y exactitud para las concentraciones propias del río Llobregat.

En el presente estudio, la resina MIEX® es capaz de reducir el 40 % de la materia orgánica del agua del río Llobregat, siendo 5 mL/L la dosis óptima de resina MIEX®, 10 minutos el tiempo de contacto óptimo y 30 minutos el tiempo de contacto máximo. Se produce un incremento de la turbidez ya que se desprenden finas partículas que quedan suspendidas. El pH aumenta ligeramente debido a la adsorción de los aniones en disolución y la concentración de los iones fluoruro y bromuro, se reduce en un 10 %, mientras que para los iones nitrato y sulfato, la concentración se reduce un 25 % y un 30%, respectivamente.

SUMARIO

RESUMEN 1

SUMARIO 3

1. GLOSARIO 7

2. INTRODUCCIÓN 9

2.1. Objetivos del proyecto 9

2.2. Alcance del proyecto 9

3. EL RÍO LLOBREGAT Y SU PROBLEMÁTICA 11

4. TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO DE LA PROBLEMÁTICA 15

4.1. Etapas de tratamiento convencional 15

4.1.1. Agua a tratar 15

4.1.2. Pretratamientos 17

4.1.3. Eliminación de materias en suspensión 17

4.1.4. Eliminación de microorganismos 20

4.1.5. Eliminación de sustancias disueltas 21

4.1.6. Agua potable 24

5. INTERCAMBIO IÓNICO 27

5.1. Tecnología de intercambio iónico 27

5.2. Resina magnética de intercambio iónico (MIEX®) 30

5.2.1. Aplicaciones de la resina MIEX® 31

5.2.2. Química del intercambio iónico de la resina MIEX® 32

5.2.3. Descripción de los procesos de la resina MIEX® 33

5.2.4. Certificación 36

6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL 37

6.1. Problemática del análisis de aguas 37

6.1.1. Sistema de cromatografía iónica ICS-1000 37

6.1.2. Espectrofotómetro UV-VIS 43

6.2. Procedimiento experimental 43

6.2.1. Agua del río Llobregat 44

6.2.2. Enfoque experimental general 44

6.2.3. Resina magnética de intercambio iónico 44

6.2.4. Tratamiento MIEX® 45

6.2.5. Métodos analíticos 47

7. VALIDACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO 49
7.1. Por qué debemos validar un método analítico ... 49
7.2. Marco legal ... 50
7.3. Fases del desarrollo analítico ... 50
7.4. Documentación ... 51
7.5. Parámetros fundamentales dentro de una validación analítica ... 52
7.5.1. Selectividad ... 52
7.5.2. Linealidad y rango ... 54
7.5.3. Precisión ... 61
7.5.4. Exactitud ... 64
7.5.5. Sensibilidad ... 68
7.5.6. Prueba de adecuabilidad del sistema ... 72

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS ENSAYOS REALIZADOS CON LA RESINA MIEX® 78
8.1.1. Eliminación de la materia orgánica con la resina MIEX® ... 78
8.1.2. Impacto de la resina MIEX® en la turbidez ... 79
8.1.3. Variación del pH con la resina MIEX® ... 80
8.1.4. Reducción de la concentración de aniones con la resina MIEX® ... 81
8.1.5. Estudio del ión cloruro con la dosis óptima de resina MIEX® ... 82
8.1.6. Resumen ... 89

9. IMPACTO AMBIENTAL 91
9.1. Residuos generados en cada etapa ... 91
9.1.1. Etapa de elaboración del proyecto ... 91
9.1.2. Etapa experimental ... 92

10. ESTUDIO ECONÓMICO 93
10.1. Coste recursos humanos ... 94
10.2. Coste parte experimental ... 94
10.3. Costes genéricos ... 97
10.4. Costes Totales ... 97

CONCLUSIONES 98

AGRADECIMIENTOS 101

BIBLIOGRAFÍA 103
Referencias bibliográficas ... 103
Bibliografía complementaria ... 107
Documentos ... 107

Páginas web 108

1. Glosario

Agua mili-Q	Agua purificada y desionizada.
ANSI	American National Standar Institute.
AS40	Automated Sampler
ASRS	Supresor Aniónico.
BOE	Boletín oficial del estado.
BV	Bed Volume, relación entre el volumen de agua tratada y el volumen de resina utilizada.
CEE	Comunidad Económica Europea.
CSRS	Supresor Catiónico.
CV%	Coeficiente variación.
DBO_5	Demanda bioquímica de oxígeno a los 5 días.
DIONEX®	Fabricante cromatógrafo iónico y columnas cromatográficas.
DMA	Directiva marco del agua.
DOC	Carbono orgánico disuelto.
DQO	Demanda química de oxígeno.
GF/C	Calidad filtro.
HAA	Ácido haloacético.
HP	Hewlett Packard.
ICH Q2A	Harmonised Tripartite Guideline (Text on validation of analytical procedures).
ICH Q2B	Harmonised Tripartite Guideline (Validation of analytical procedures: methodology).
ICS-1000	Sistema cromatográfico iónico modelo 1000.

IONPAC®	Columna para cromatografía iónica.
ISO	International Organization for Standarization.
LOD	Límite de detección, donde la relación S/N > 3.
LOQ	Límite de cuantificación, donde la relación S/N > 10.
MES	Materia en suspensión.
MIEX®	Resina magnética de intercambio iónico.
NCA	Normas de calidad ambiental.
NICNAS	National Industrial Chemical Notification and Assessment Scheme.
NSF	National Science Foundation.
OD	Oxígeno disuelto.
Placebo	Muestra que presenta todos los componentes de la muestra real pero sin analito objeto de estudio y preparada en el laboratorio.
r	Coeficiente de correlación.
r^2	Coeficiente de determinación.
RD	Real Decreto.
s	Desviación Estándar.
S/N	Relación señal / ruido.
THM	Trihalometanos.
TOC	Carbono orgánico total.
Traza	Cantidad minúscula de un analito.
USP	Farmacopea U.S.
UV254	Absorbancia ultravioleta 254 nm.
UV/VIS	Ultravioleta-visible.

2. Introducción

El río Llobregat es una de las fuentes más importantes de agua de boca para el área metropolitana de Barcelona. Es una de las masas de agua superficial más explotada y con más presiones de toda Cataluña (agricultura, urbanización, salinización por la industria minera e intensivo uso de agua para consumo) por lo que fácilmente su estado ecológico se ha visto afectado negativamente a lo largo de la historia. [1]

A lo largo del río, se sitúan importantes industrias que vierten sus aguas residuales al Llobregat después de su correspondiente proceso de depuración. Los valores de carga más elevada de DQO se observan en el tramo final del Llobregat. [1]

Por este motivo se debe tener controlada la calidad del agua del río mediante los parámetros generales (pH, conductividad, oxígeno disuelto, TOC,...), aniones, cationes, orgánicos, metales, disolventes industriales, organohalogenados, hidrocarburos, organofosforados y triazinas. [1]

Tanto las elevadas concentraciones de aniones: fluoruros, cloruros, nitritos, nitratos, sulfatos y bromuros como las elevadas concentraciones de cationes: sodio, calcio, potasio, magnesio y amonio promueven el uso de mecanismos para su reducción.

2.1. Objetivos del proyecto

El objetivo del presente proyecto es el estudio experimental a nivel de laboratorio de la efectividad de eliminación de materia orgánica y aniones de las aguas del río Llobregat, mediante una resina magnética de intercambio iónico (MIEX®). El estudio se realiza a través de la validación del método analítico para la determinación de aniones y cationes de las aguas del río Llobregat por cromatografía iónica y el estudio cinético optimizando los parámetros de tiempo de contacto, dosis de resina y efecto de la cantidad de cloruros.

2.2. Alcance del proyecto

El alcance del proyecto es la validación del método analítico, para la determinación de los principales aniones y cationes de las aguas del río Llobregat por cromatografía iónica desarrollado por Dionex®. El estudio experimental a nivel de laboratorio de la efectividad de eliminación de materia orgánica y los principales aniones mediante la resina MIEX®. Determinando el tiempo de contacto, dosis y efecto de la cantidad de cloruros.

3. El río Llobregat y su problemática

En los sistemas acuáticos se disuelven numerosas sales y sustancias de acuerdo a sus solubilidades. Algunos de estos iones se encuentran en forma mayoritaria, respecto a los demás elementos en todas las aguas continentales: Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, mientras que otros se hallan a niveles de trazas, como los metales pesados. [48]

La contaminación en los ríos se produce, por la presencia de compuestos o elementos que normalmente no estarían sin la acción del hombre, o por un aumento o descenso de la concentración normal de las sustancias ya existentes debido a la acción humana. La minería, los procesos industriales, los residuos domésticos son una fuente importante de contaminación. [48]

La cuenca del río Llobregat está situada en el NE de España y tiene una extensión de 156,5 km cubriendo una zona de influencia de 4948 km^2. Este río tiene un régimen de clima semiárido, caracterizado por un caudal variable que puede ir de los pocos metros cúbicos por segundo en el nacimiento hasta varios cientos de metros cúbicos por segundo en la zona de la desembocadura. Para asegurar un caudal suficiente en épocas de sequía se han construido diversos embalses en la cabecera del río. Aún así, el río presenta crecidas y sequías que llevan a producir modificaciones morfológicas en el cauce del río. [49]

El río Llobregat y sus afluentes presentan captaciones de agua superficial, la más importante es la que se realiza en Sant Joan Despí para el abastecimiento de la ciudad de Barcelona y el área metropolitana. Otra es la que se realiza aguas arriba de la Riera del Morral que sirve para el abastecimiento de los municipios del Vallés Occidental. El área metropolitana de Barcelona es una de las principales regiones industriales de España y de la Comunidad Económica Europea, ubicándose en ella una gran diversidad de industrias (químicas, petroquímicas, metalúrgicas, etc.). [1], [50]

En la siguiente figura se observa los afluentes del río Llobregat junto con las poblaciones que cruza el río y el tipo de suelo.

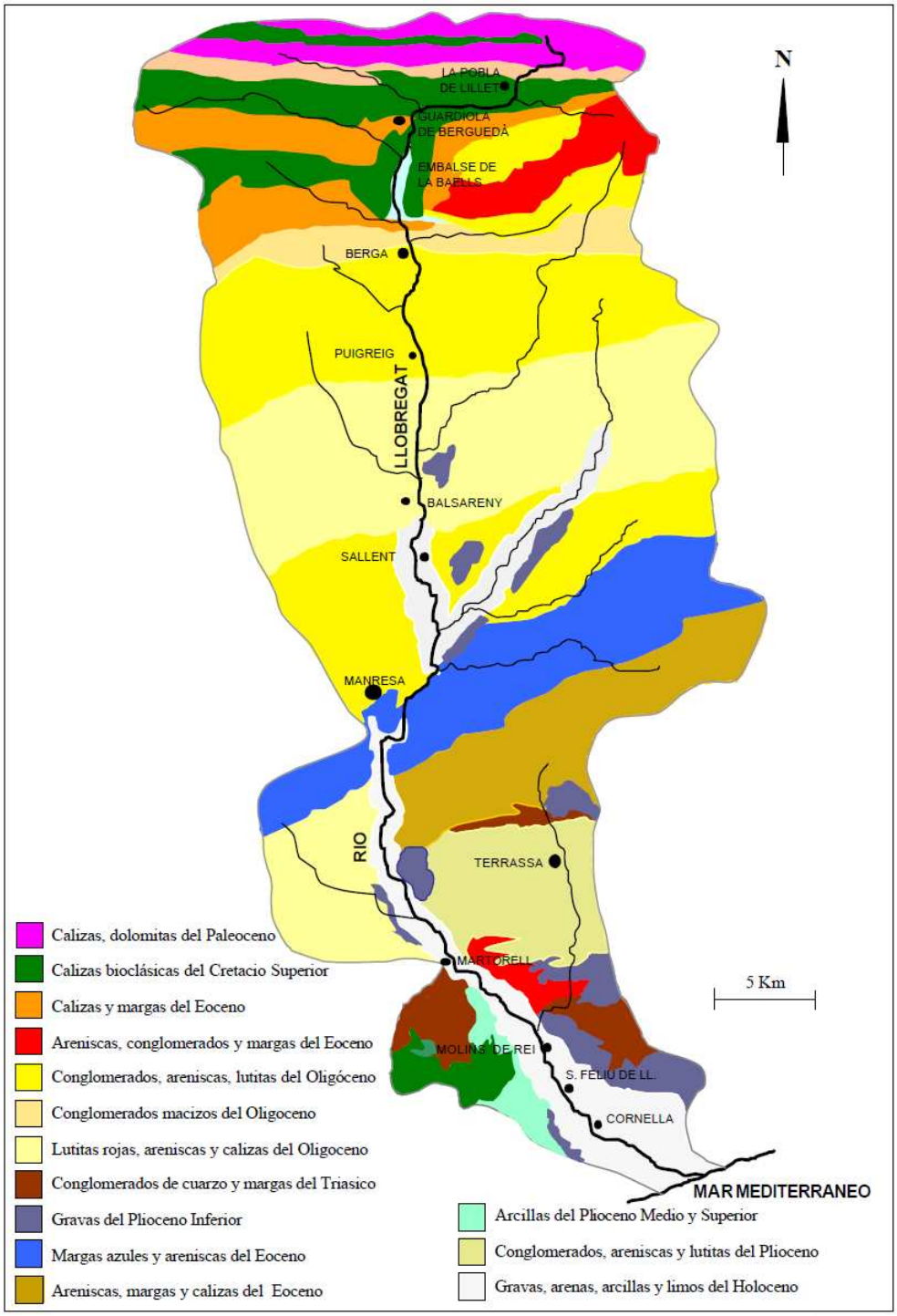

Fig. 3.1. Mapa geológico de la cuenca del río Llobregat. [48]

El río, recoge una gran cantidad de vertidos contaminantes, tanto de forma directa como indirecta a través del propio río y de sus afluentes (Cardener y Anoia). Estos vertidos son desechos humanos, agrícolas, ganaderos y los procedentes de las industrias que en gran número están instaladas en su cuenca. Otro problema al que se enfrenta es la presencia de formaciones salinas naturales, junto con sus correspondientes explotaciones mineras de Cardona, Suria y Sallent, lo que causa un aumento de salinidad en las aguas del río. Los valores de carga mayores de DQO y de vertidos no biodegradables se encuentran en la zona de Martorell y corresponden a una industria de fabricación de vehículos de motor y una industria de preparación y conserva de patatas. El emisor salino de Sallent aporta una concentración de cloruros 20 veces superior a la del mar. Esta aportación, es básicamente de cloruro sódico, también contiene un pequeño porcentaje de cloruro potásico. En muchas ocasiones superándose el límite de potabilidad (250 mg de cloruro/L). [1], [48], [49], [51]

Su estudio tiene un interés especial, por tratarse de una cuenca con agua altamente aprovechada para el consumo en el área metropolitana de Barcelona, que conjuntamente con el agua procedente del río Ter, abastecen a una población de más de 4 millones de habitantes. En los últimos años, ha habido un aumento en la demanda de agua en esta área, debido a un aumento de la población y de las necesidades industriales y agrícolas. [48], [49]

La desembocadura del río y, en algunos casos, el propio cauce fluvial, se halla contaminado de medio a alto grado a causa de los residuos mencionados, con el consiguiente peligro para la población a causa del incremento de los niveles naturales de elementos tóxicos. [50]

El análisis global de las presiones indica, un alto riesgo de incumplimiento de la Directiva Marco del Agua (DMA, Directiva 2000/60/CE, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de política de aguas). El alto grado de presiones es debido a las presiones individuales como son las alteraciones morfológicas, uso del suelo de los márgenes, fuentes de contaminación puntuales, fuentes de contaminación difusa y especies invasoras. [1]

Si bien se ha estudiado el grado de contaminación de las aguas del río Llobregat, no ha ocurrido lo mismo con la materia inorgánica en suspensión, la distribución de los elementos pesados en la misma, la incorporación y el transporte de los mismos por las fases minerales constituyentes de los sedimentos. [50]

Los parámetros asociados a aniones incluyen carbonatos, bicarbonatos, arsénico, antimonio, boro, cianuros, cloruros, fluoruros y sulfatos. Los cationes contemplan concentraciones de aluminio, bario, cadmio, calcio, cobalto, cobre, cromo total y cromo (VI), hierro, magnesio, manganeso, mercurio, molibdeno, níquel, plomo, potasio, selenio, sodio, vanadio y zinc. Tanto cadmio, cobalto, cobre, cromo total, cromo (VI), mercurio, molibdeno, níquel, plomo, vanadio y zinc, éstos no superan los 17 µg/L. [1]

La directiva 2008/105/CE está basada en el impacto admisible sobre ecosistemas e incluye los niveles de aguas superficiales (media anual y concentración máxima permitida) de 33 sustancias prioritarias que se designan como Normas de Calidad Ambiental (NCA). [1]

La problemática del río Llobregat es la elevada concentración de aniones y cationes. El río presenta concentraciones elevadas de cloruros (máximas de 900 mg/L) y sulfatos (máximo 700 mg/L), estos valores presentan mucha variabilidad estacional (pluviosidad, sequía). Presenta valores elevados de calcio (150 – 500 mg/L) y sodio (200 – 700 mg/L) con pautas de variación estacional importante. Las diversas formas de fósforo y nitrógeno pueden permitir la eutrofización. Los valores de nitratos se muestran entre 1 – 10 mg/L, concentración que permitiría la eutrofización del medio acuático. El amonio presenta valores entre 0,4 – 4,0 mg/L, concentración que puede implicar un impacto sobre los ecosistemas acuáticos debido a sus efectos de toxicidad. El nitrito también muestra valores superiores a 0,01 – 0,1 mg/L, concentración que también puede implicar un impacto sobre los sistemas acuáticos debido a sus efectos de toxicidad. Esta problemática debería ser tratada o reducida debido a la importancia del río para su ámbito. Por tanto, se plantean diferentes formas de tratamiento. [1]

4. Tecnologías de tratamiento de la problemática

Existen normativas que actualmente siguen las directrices de la CEE, que exigen que el agua para consumo humano sea potable (Directiva CEE 75/440). Basadas en las características que han de cumplir las aguas para considerarlas potables mediante unos parámetros organolépticos (sabor, color, olor y turbidez), físico-químicos (temperatura, aniones, cationes y gases) y microbiológicos (gérmenes). Estas normativas también indican unos productos no deseables, otros tóxicos y radioactivos que ha de cumplir el agua de consumo humano. [53]

4.1. Etapas de tratamiento convencional

La siguiente figura muestra las etapas dentro de una estación de tratamiento de agua potable desde la captación del agua hasta su distribución.

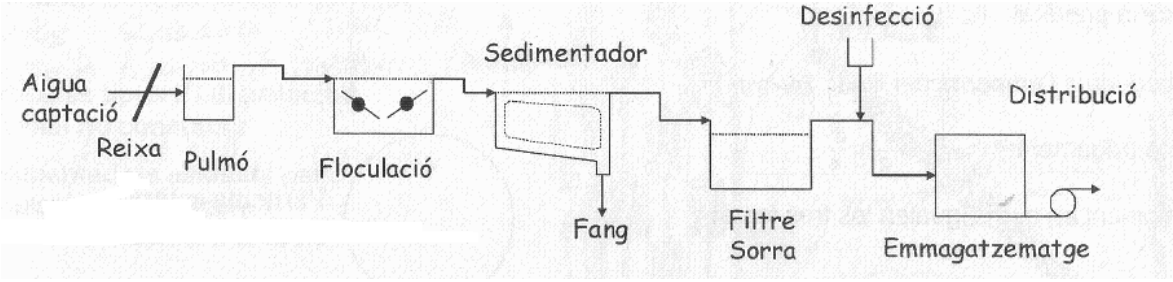

Fig. 4.1. Estación de tratamiento de agua potable [54]

4.1.1. Agua a tratar

Es necesario captar agua de la mayor calidad posible, ya sea superficial o subterránea. Se debe tomar lejos de puntos de contaminación. En las aguas superficiales se debe captar a cierta profundidad para evitar el arrastre de partículas flotantes. Las aguas potabilizables deben cumplir como mínimo las características mostradas en la tabla siguiente: [55]

Parámetro	Agua potabilizable (75/440/CEE)		
	A1	**A2**	**A3**
Temperatura (ºC)	22 (25)	22 (25)	22 (25)
Color (g/m^3, escala Pt)	10 (20)	50 (100)	50 (200)
MES o SS (g/m^3)	25	-	-
Conductividad (µS/cm)	1000	1000	1000
Extractable en $CHCl_3$ (g/m^3)	0,1	0,2	0,5
PH	6,5 - 8,5	5,5 – 9,0	5,5 – 9,0
OD (% Saturación)	> 70	> 50	> 30
DBO_5 (g/m^3)	3	5	7
DQO (g/m^3)	-	-	30
Amonio (NH_4^+)	0,3	1,0 (1,5)	2,0 (4,0)
N y P (g/m^3)	1,0 y 0,4	2,0 y 0,7	3,0 y 0,7
As, Pb, Cr, CN (g/m^3)	(0,05)	(0,05)	(0,05)
Detergentes (g/m^3)	0,2	0,2	0,5
Fenoles (g/m^3)	(0,001)	0,001 (0,005)	0,01 (0,1)
Coliformes totales (u/100 mL)	50	5000	50000
Coliformes fecales (u/100 mL)	20	2000	20000

Tabla. 4.1. Indicadores legales de la calidad del agua. Valores máximos y valores imperativos [54]

Para aguas potabilizables A1, se requiere un tratamiento simple que consiste en una filtración y una desinfección. Para aguas potabilizables A2, se requiere un tratamiento normal que consiste en una precloración, una floculación, una decantación, una filtración y una desinfección. Para aguas potabilizables A3, se requiere un tratamiento avanzado que consiste en una precloración, una floculación, una decantación, una filtración, una desinfección, carbón activo, ozonización, etc. [54]

4.1.2. Pretratamientos

Esta etapa consta de desbaste, tamización y decantación. El desbaste consiste, en hacer pasar el agua a través de rejas para la eliminación de partículas de tamaño grueso de 8 a 10 cm y rejas para la eliminación de partículas de tamaño fino de 2 a 4 cm, en algunos casos se utilizan tamices o filtros para la eliminación de partículas de tamaño de 2 a 5 mm, y según su composición encontramos desarenadores y desengrasadores, y a veces predecantadores. [53], [54]

Los desarenadores basan su funcionamiento en la reducción de la velocidad del agua y de las turbulencias, permitiendo así que el material sólido transportado en suspensión se deposite en el fondo, de donde es retirado periódicamente. [52]

Los desengrasadores, se utilizan para eliminar los aceites y grasas, que pueden causar daños en los procesos de limpieza por su viscosidad, obstruyendo rejillas, conductos o impidiendo la correcta aireación de los sistemas. Este problema se soluciona con tubos horizontales abiertos en la parte superior, situados en la superficie de los tanques, con el fin de captar la película de aceite que flota en el agua. [52]

La etapa de precloración, se utiliza si el agua se transporta a grandes distancias para evitar taponamientos y corrosión, facilitando operaciones posteriores, ya que actúa sobre los microorganismos, materia orgánica, compuestos oxidables e iones hierro y manganeso. La dosis de Cl_2 debe superar el punto de “break point”. [53]

4.1.3. Eliminación de materias en suspensión

Esta etapa consta de sedimentación, coagulación-floculación y filtración. El agua procedente del agitador es sometida a un proceso de floculación y de coalescencia creándose flóculos por la acción de los reactivos empleados. Seguidamente, el agua cargada de flóculos comienza a circular lentamente a través de los decantadores, depositándose progresivamente en el fondo de las cubetas y formando un manto de lodos. Posteriormente, los lodos son tratados y eliminados de la forma adecuada. [54], [55]

La eliminación de la materia en suspensión se realiza por coagulación, floculación y decantación. Estas operaciones permiten eliminar la turbidez, color, olor y sabor. Estas características son provocadas mediante las partículas finamente divididas que permanecen en suspensión (materia coloidal), siendo éstas muy estables. [53], [54]

Los coloides son micelas iónicas, que producen entre si repulsiones electrostáticas y solvatación. Para eliminar los coloides, se debe neutralizar su cargas y agregarse para formar flóculos de más peso, de ese modo caen por gravedad. El mecanismo de

agregación de coloides se produce por los sucesivos choques entre sí, favorecidos por una suave agitación. [53], [54]

4.1.3.1. Sedimentación

Su función básica es separar las partículas suspendidas en el agua. Los sistemas de decantación pueden ser simples. Pueden trabajar con la gravedad, eliminando las partículas más grandes y pesadas, o bien, se pueden utilizar sistemas coagulantes, para atraer a las partículas finas y retirarlas del agua. [52]

La decantación simple trabaja junto con otros factores como son la luz solar, la aireación y la fricción que existe entre los elementos.[52]

Los tanques de sedimentación varían en forma y tamaño, dependiendo de la demanda de agua que tengan que decantar, el tipo de flujo y de los mecanismos de limpieza. Los tanques de decantación tienen un flujo constante, el cual puede provenir de abajo, de arriba o ser horizontal como en algunos tanques rectangulares. Parte del sistema de decantación, está apoyado por canales ubicados en la superficie de los tanques reteniendo los sólidos pequeños. Estos canales pueden colocarse a la entrada del flujo cuando este proviene de la parte superior, o en la salida del tanque cuando el flujo viene de la parte inferior o de manera horizontal. [52]

4.1.3.2. Coagulación-Floculación

La coagulación-floculación se considera un proceso químico. Para eliminar los coloides se utilizan coagulantes (sales de metales trivalentes de Al^{3+} o Fe^{3+}). Su adición al agua provoca los siguientes efectos: [53]

- Neutralización de carga.
- Aglomeración de partículas en suspensión en microflóculos.
- Adsorción de los microflóculos a la superficie del hidróxido precipitado, produciendo flóculos (mayor tamaño).

La elección de un coagulante depende de la naturaleza de las aguas, de la economía y las facilidades de adquisición. [53]

Para obtener un buen rendimiento con sales Al^{3+} se debe ajustar el pH del agua de 6,8 a 7,5, utilizándose un tanque agitado y manteniéndolo en agitación durante 5 minutos. [53]

Los coagulantes más utilizados son el $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ en dosis de 5 a 50 g/m^3, el $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ en dosis de 5 a 100 g/m^3 a pH de 5,5 a 8,8, el $Ca(OH)_2$ en dosis de 15 a 100 g/m^3 a pH de 9,0 a 11,0 y el $FeSO_4 \cdot H_2O$ en dosis de 5 a 100 g/m^3 a pH de 5,5 a 8,8. [53]

Otros factores que influyen en la coagulación son la turbidez, composición química del agua y la temperatura. [53]

Además, inicialmente las condiciones de mezcla requieren una agitación fuerte que disperse uniformemente el coagulante y fomente las colisiones entre partículas. Posteriormente es necesaria una agitación suave en la que se produzca el crecimiento del flóculo. [53], [54]

Para ayudar a la coagulación y floculación se utilizan polielectrolitos. Son macromoléculas sintéticas que poseen cargas eléctricas o grupos ionizables. Su acción se debe a su gran longitud y elevada densidad de carga, lo que les permite absorber aquellos coloides que por pequeño tamaño no floculan con rapidez. Los polielectrolitos catiónicos desestabilizan la carga, mientras que los polielectrolitos aniónicos y no iónicos crean puentes entre las partículas por absorción dando lugar a flóculos. Son coadyuvantes de coagulación.[53]

La coagulación-floculación se realiza en decantadores, existen muchas clases de decantadores y su diseño depende del caudal, la materia en suspensión, el volumen de precipitados a evacuar y la densidad del flóculo obtenido. [53]

4.1.3.3. Filtración

La filtración es necesaria, para reducir los flóculos de pequeño tamaño que no han sedimentado. Los filtros más utilizados para aguas municipales, son los filtros rápidos abiertos. El lecho filtrante suele ser arena (a veces arena-gravilla-grava) y si hay mucha contaminación (color, olor y sabor), carbón activo. El carbón activo tiene gran capacidad de adsorción de compuestos como detergentes, cianuros, materia orgánica, compuestos clorados, fenoles, etc., también para la eliminación de restos de Cl_2. La regeneración del carbón activo se realiza por vía térmica en un horno a 900 ºC. A veces el lecho filtrante es arena-carbón activo. Estos filtros funcionan por gravedad. Los filtros se van saturando, aumentan la pérdida de carga y no mantienen el caudal por lo que se deben regenerar a contracorriente con aire y agua. El aire desprende los flóculos y el agua los arrastra. Los parámetros a tener en cuenta en la operación de filtrado son: [53], [54]

- Características del agua a filtrar (tamaño y distribución de partícula).
- Granulometría del lecho (tamaño y distribución de partícula).
- Forma del grano.

- Tipo de material (sílice, antracita, diatomeas, carbón activo, etc.).
- Porosidad del lecho.
- Profundidad del lecho.
- Presión del agua.
- Pérdida de carga y velocidad de paso.

4.1.4. Eliminación de microorganismos

La mayor parte de las aguas, después de la clarificación, se encuentran contaminadas por microorganismos nocivos para la salud, y los cuales se deben eliminar. Para esto se utilizan desinfectantes que en general son fuertes oxidantes. Actúan por los siguientes mecanismos: [53], [54]

- Daños a la pared celular.
- Alteración de la permeabilidad de las células.
- Alteración de la naturaleza coloidal del protoplasma.
- Alteración de la actividad enzimática

Los métodos más utilizados son el Cl_2 y derivados, el O_3, los rayos UV, el Br_2 y las sales de Ag^+.

4.1.4.1. Tratamiento con cloro

El Cl_2 tiene un gran poder oxidante, por lo que es un buen desinfectante. Se utiliza como Cl_2 gas, licuado en bidones de hasta 900 kg. El Cl_2 en contacto con agua, produce hidrólisis e ionización. Uno de los puntos más importantes en el tratamiento con Cl_2, es que éste permanezca como Cl_2 residual libre en el agua para su esterilización, a un pH entre 6 y 8, y un tiempo de contacto mínimo de 20 minutos. La legislación exige como Cl_2 residual libre 0,2 mg a pH neutro. [53], [54], [55]

Los factores que influyen sobre la desinfección por el Cl_2, son el tiempo, la concentración, la temperatura y el pH. [53]

Los derivados del Cl_2 como la lejía (ClONa) lleva un 15 % de Cl_2 activo, se utiliza en pequeñas instalaciones por su fácil manejo. [53]

4.1.4.2. Tratamiento con ozono

El ozono es un gas muy oxidante, de baja solubilidad en agua y muy inestable. Debido al fuerte poder oxidante, la calidad de la desinfección con ozono es muy superior a la que se consigue con un tratamiento con cloro. Su inestabilidad hace que su presencia en el agua no sea muy persistente, lo cual se soluciona con una pequeña cloración que mantiene el Cl_2 residual necesario. [46], [53]

La dosis necesaria, varía según la calidad del agua a tratar. La dosis máxima de utilización establecida por la legislación española es de 10 mg/L. Tiene unas propiedades bactericidas similares o superiores a las del Cl_2, mostrando una mayor eficacia para la eliminación de virus y microorganismos en general cloro-resistentes. [53]

Debido al elevado potencial de oxidación, se consigue precipitar metales pesados y eliminar compuestos orgánicos, pesticidas, y todo tipo de colores, olores y sabores extraños que el agua pudiera contener. Otra de las importantes ventajas del uso del ozono frente al cloro, es la rapidez con la que actúa; lo cual nos permite realizar tratamientos muy efectivos en pocos segundos o minutos. Sus reacciones no producen compuestos residuales, mientas que el Cl_2 produce organoclorados. [46]

En el caso del hierro, el manganeso, y de varios compuestos arsénicos, la oxidación ocurre muy rápidamente, dejando compuestos insolubles que se puede eliminar fácilmente por medio de un filtro de carbón activado. Los iones de sulfuro son oxidados a iones sulfatos, siendo ésta una sustancia inocua. [46]

4.1.4.3. Tratamiento con UV

El tratamiento UV utiliza radiaciones de 2000 a 3000 Å. La penetración de los rayos UV es débil y es necesario que el agua no tenga ningún tipo de impurezas (color, turbidez u otros sólidos). La cantidad máxima de agua que puede tratar son 15 cm. [53], [54]

4.1.5. Eliminación de sustancias disueltas

Esta etapa consta de precipitación, intercambio iónico y ósmosis inversa. La corrección de la dureza del agua, se hace para uso industrial (agua de proceso, de enfriamiento, uso general y calderas). En las etapas anteriores se han eliminado las materias en suspensión, los coloides y los microorganismos, únicamente quedan las sales y los gases disueltos. Los métodos comúnmente utilizados son la precipitación, el intercambio iónico (ciclo sódico) y el intercambio iónico (ciclo hidrógeno). [53], [54]

4.1.5.1. Método de precipitación

En el método de precipitación, los reactivos utilizados deben ser económicos y han de precipitar totalmente y rápidamente en frío. Los reactivos que queden en exceso, no deben perjudicar a los productos que se puedan originar, ni tampoco deben precipitarse. [53], [54]

Todas las condiciones son difíciles de cumplir por lo que hay varios procedimientos. En general, la dureza temporal se elimina con un álcali y la dureza permanente con un carbonato o fosfato. Existen dos procedimientos, el procedimiento de la cal-sosa y el procedimiento del fosfato. [53], [54]

4.1.5.2. Método de intercambio iónico (ciclo sódico)

Este método intercambia los cationes calcio y el magnesio por cationes sodio. Con este método se evitan problemas en instalaciones y equipos. [53], [54]

Normalmente, la resina más utilizada para realizar el intercambio iónico es la permutita. Los parámetros a tener en cuenta en el intercambio iónico son, el poder de intercambio de la resina, la duración del ciclo y la regeneración de la resina. Este método se puede aplicar para calderas a poca presión y circuitos de refrigeración. [53], [54]

Normalmente, se aplica un método mixto, ya que la dureza temporal se elimina por precipitación y la dureza permanente se elimina por intercambio iónico (ciclo sódico).

4.1.5.3. Método de intercambio iónico (ciclo hidrógeno)

El intercambio iónico se realiza mediante el uso de resinas (copolímeros, diestirenos, dimetilbenceno, ...). Estas moléculas poseen varios grupos funcionales ácidos o básicos. Las resinas catiónicas intercambian H^+ por cationes y las resinas aniónicas intercambian OH^- por aniones. [53], [54]

Existen resinas catiónicas y aniónicas fuertes y débiles. Las resinas catiónicas se regeneran con HCl (1 M) mientras que las resinas aniónicas se regeneran con NaOH (1 M). [53], [54]

Se utiliza un lecho mixto donde se ubican una resina aniónica y otra resina catiónica mezcladas en una columna. Las resinas catiónicas fuertes eliminan los iones calcio, magnesio y sodio. Las resinas aniónicas débiles eliminan los aniones Cl^- y SO^{2-}_4 que provienen de ácidos fuertes mientras que las fuertes eliminan los aniones que provienen de ácidos débiles (silicatos). [53], [54]

Con la desmineralización en el lecho mixto se obtiene agua de gran pureza y calidad constante siendo el pH neutro. [53], [54]

4.1.5.4. Tecnología de membranas (semipermeables)

Se define como membrana semipermeable a aquella membrana que permite el paso únicamente de determinadas moléculas, actuando como una barrera selectiva. [53],

Las membranas pueden estar compuestas de nitrato de celulosa o de acetato de celulosa, pueden ser orgánicas, estar constituidas a base de polímeros (poliamidas, polisulfonas) o de materiales cerámicos como el óxido de zirconio. [53]

Las membranas semipermeables permiten obtener una solución diluida y una solución concentrada a partir de una misma solución. De este modo se obtienen aplicaciones como la desalinización, depuración, clarificación, recuperación de metales, desalcoholización de bebidas y concentración de jugos de frutas. [53]

Otras operaciones que se realizan utilizando membranas semipermeables son la microfiltración, ultrafiltración, ósmosis inversa, diálisis y electrodiálisis. La diferencia entre ellas reside en la fuerza impulsora y en el tamaño de partícula que retienen.

Los procesos de separación por membranas se diferencian por los mecanismos de transferencia de materia. Estos mecanismos determinan la permeabilidad, selectividad de las partículas y el tipo de membranas que se debe utilizar, además del estado físico y el rango molecular de las partículas que se han de separar.

4.1.5.4.1 Microfiltración y Ultrafiltración

Esta tecnología funciona de manera similar a la ósmosis inversa, aunque su mecanismo de separación se produce por tamaño de poro y no por difusión. [45]

La fuerza impulsora utilizada en la microfiltración y la ultrafiltración es la diferencia de presión, necesitándose menos presión que en la ósmosis inversa. Éstas son separaciones liquido-liquido y los tamaños de partícula para la microfiltración son < 10 µm, y en la ultrafiltración son < 0,1 µm. Las membranas de microfiltración poseen estructura macroporosa y de ultrafiltración poseen estructura microporosa. [45]

4.1.5.4.2 Ósmosis inversa

La ósmosis inversa es una técnica separativa que permite la retención y concentración de las sustancias de pequeño tamaño, a través del paso del agua por una membrana

semipermeable. Se produce mediante un gradiente de presión osmótica del efluente a tratar. [45]

4.1.5.4.3 Diálisis y Electrodiálisis

La fuerza impulsora utilizada en la diálisis es el gradiente de concentración (diferencia de potencial químico), mientras que en la electrodiálisis es la fuerza electroquímica.

La diálisis y electrodiálisis consisten en la trasferencia a través de una membrana aniónica y otra catiónica por efecto de un gradiente de actividad de especies ionizadas y no en la transferencia de moléculas. Se trata de un fenómeno natural que funciona por la difusión que requiere algún tipo de energía. [56]

La electrodiálisis es un proceso electroquímico en el que se crea un campo eléctrico en una solución iónica. Las especies iónicas en solución: orgánicas, minerales, ácidos, bases o sales, son transportadas a través de una membrana iónica selectiva (unas negativas, permeables a los cationes y otras positivas, permeables a los aniones) bajo la acción de un campo eléctrico. Esta técnica se podría utilizar para desalinizar el agua marina, pero el objetivo real de ésta, no es desalinizar sino recoger las sales, funciona mejor a temperatura alta ya que disminuye la resistencia del electrolito. [45]

En las técnicas de diálisis en general, se utilizan membranas micropososas de materiales celulósicos. [53]

4.1.6. Agua potable

El agua potable es agua dulce, libre de patógenos y contaminantes tóxicos. Apta para el consumo humano y su higiene. Contiene ciertos elementos minerales imprescindibles. [54]

Según el RD 140/2003 del BOE nº 45. El agua de consumo humano deberá ser salubre y limpia. A efectos de este Real Decreto, un agua de consumo humano será salubre y limpia cuando no contenga ningún tipo de microorganismo, parásito o sustancia, en una cantidad o concentración que pueda suponer un riesgo para la salud humana, y cumpla con los requisitos especificados en las tablas mostradas a continuación: [57]

Parámetros microbiológicos	
Parámetro	Valor paramétrico
Escherichia coli	0 UFC en 100 mL
Enterococo	0 UFC en 100 mL
Clostridium prefringens (incluidas las esporas)	0 UFC en 100 mL

Tabla. 4.2. Parámetros microbiológicos. [57]

Parámetros químicos	
Parámetro	Valor paramétrico
Antimonio	5,0 µg/L
Arsénico	10,0 µg/L
Benceno	1,0 µg/L
Benzopireno	0,010 µg/L
Boro	1,0 µg/L
Bromato	10,0 µg/L
Cadmio	5,0 µg/L
Cianuro	50,0 µg/L
Cobre	2,0 µg/L
Cromo	50,0 µg/L
1,2-Dicloroetano	3,0 µg/L
Fluoruro	1,5 mg/L
Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos	0,10 µg/L
Mercurio	1,0 µg/L
Microcistina	1,0 µg/L
Níquel	20,0 µg/L

Parámetros químicos	
Nitrato	50,0 mg/L
Nitritos	0,50 mg/L
Total plaguicidas	0,50 µg/L
Plaguicida individual	0,10 µg/L
Plomo	25 µg/L
Selenio	10 µg/L
Trihalometanos	100 µg/L
Tricloroeteno + Tetracloroeteno	10 µg/L

Tabla. 4.3. Parámetros químicos. [57]

En la actualidad, se han desarrollado materiales basados en la tecnología de intercambio iónico. Estos nuevos materiales tienen la capacidad de disminuir considerablemente la materia en suspensión y las sustancias disueltas mejorando el rendimiento de dichas etapas y por consiguiente obteniéndose una mejoría global en el proceso de tratamiento convencional de potabilización de aguas.

5. Intercambio iónico

El intercambio iónico es un proceso físico-químico que consiste en el intercambio reversible de iones en disolución con los contraiones lábiles de polímeros insolubles. Es decir, un ión en la fase sólida se intercambia por un ión del agua de alimentación. Esta fase sólida es generalmente una resina sintética que ha sido seleccionada para adsorber selectivamente un contaminante concreto. [6], [9], [47]

5.1. Tecnología de intercambio iónico

Existen diferentes tipos de materiales que presentan propiedades de intercambio iónico como son los intercambiadores iónicos sintéticos, intercambiadores iónicos inorgánicos tanto naturales (zeolitas, arcillas, etc.) como sintéticos (sales ácidas, sales de heteropoliácidos, etc.), intercambiadores iónicos basados en sustancias orgánicas naturales (celulosa, dextrano, agarosa, carbón, etc.), intercambiadores iónicos líquidos, membranas de intercambio iónico, etc. [47]

Los intercambiadores iónicos sintéticos son los más utilizados en la mayoría de los procesos debido a las múltiples ventajas que presentan, como su resistencia mecánica y química, elevada capacidad y velocidad de intercambio y posibilidad de adecuar sus características a las necesidades de cada caso. Estos intercambiadores están formados por una matriz polimérica, compuesta por cadenas de hidrocarburos con un cierto grado de entrecruzamiento, a la que se encuentran unidos los diferentes grupos funcionales. [47]

Los intercambiadores iónicos sintéticos se pueden clasificar atendiendo a dos criterios diferentes: estructura de la red polimérica y funcionalización de la matriz polimérica. Según la estructura de la red polimérica, los intercambiadores iónicos se dividen en: [47]

- Intercambiadores iónicos tipo gel. Consiste en una red macroscopicamente homogénea de naturaleza elástica, que contiene una cierta cantidad del disolvente empleado en su síntesis. Este tipo de resina se caracteriza porque la matriz polimérica no contiene poros.

- Intercambiadores iónicos macroporosos. La polimerización se produce con un disolvente que se interpone entre las cadenas poliméricas y que se elimina una vez que se ha formado la estructura rígida del polímero. La matriz polimérica presenta una estructura porosa.

- Intercambiadores iónicos isoporosos. La polimerización se produce de manera que el entrecruzamiento tiene lugar a velocidad lenta y uniforme. La matriz polimérica se caracteriza por tener un tamaño de poro uniforme. Este tipo de resinas presentan una mayor capacidad y efectividad en el proceso de regeneración. El grupo funcional unido a la matriz polimérica es el que determina las principales propiedades de los intercambiadores iónicos a los que también se les conoce como resinas. Según el número de grupos funcionales incorporados, los intercambiadores iónicos se clasifican en monofuncionales (un tipo de grupo), bifuncionales (dos tipos de grupos) y polifuncionales (varios tipos de grupos). Considerando el tipo de grupo funcional unido a la matriz, las resinas se clasifican en: [47]

    - Intercambiadores catiónicos. Contienen grupos fijos aniónicos unidos por fuerzas electrostáticas con cationes, estos pueden ser intercambiados con los cationes en disolución. La ecuación siguiente muestra el intercambio de los cationes en disolución y los cationes unidos a la resina.

$$R^{-}A^{+} + B^{+} \Leftrightarrow R^{-}B^{+} + A^{+} \qquad \text{(Ec. 5.1)}$$

Donde:

R- = grupos fijos aniónicos de la matriz de la resina.

A+ = cationes unidos a la resina que pueden ser intercambiados.

B+ = cationes en disolución que se pueden unir a la resina.

Los intercambiadores catiónicos se clasifican en:

- Intercambiadores catiónicos de ácido fuerte. En este grupo se encuentran las resinas sulfónicas. Se utilizan principalmente en los procesos de descalcificación y desmineralización del agua, extracción de metales pesados de procesos hidrometalúrgicos, etc.

- Intercambiadores catiónicos de ácido débil. El grupo funcional suele ser el grupo carboxílico, unido a una matriz polimérica. Son ácidos débiles, con constantes de disociación entre 10^{-5} y 10^{-7}. Las más importantes son las resinas acrílicas y metacrílicas. Son altamente selectivas a los metales alcalinotérreos y se utilizan para reducir la dureza del agua, etc.

- Intercambiadores catiónicos que contienen fósforo. Son ácidos de fuerza moderada. Contienen grupos de ácido fosfónico, fosfínico o fosfórico. Sus aplicaciones industriales son escasas debido al elevado coste que comporta su síntesis.

- Intercambiadores aniónicos. Los intercambiadores aniónicos contienen grupos fijos catiónicos y aniones unidos por fuerza electrostática que pueden intercambiarse con los aniones de la disolución que les rodea. La ecuación siguiente muestra el intercambio de los aniones en disolución y los aniones unidos a la resina.

$$R^{+}A^{-} + B^{-} \Leftrightarrow R^{+}B^{-} + A^{-} \qquad \text{(Ec. 5.2)}$$

Donde:

R+ = grupos fijos catiónicos de la matriz de la resina.

A- = aniones unidos a la resina que pueden ser intercambiados.

B- = aniones en disolución que se pueden unir a la resina.

Los intercambiadores aniónicos se clasifican en:

- Intercambiadores aniónicos de base fuerte. El grupo funcional son las sales de amonio cuaternario. Este tipo de resinas son muy estables y poseen una elevada capacidad de intercambio.

- Intercambiadores aniónicos de base débil. El grupo funcional son las aminas unidas a la red polimérica. Las aminas pueden ser primarias ($R\text{-}NH_2$), secundarias (R_2NH) o terciarias (R_3N).

- Intercambiadores iónicos quelantes. Son polímeros con grupos funcionales que contienen átomos donadores, capaces de formar complejos quelatos con iones metálicos. Los átomos donadores más frecuentemente utilizados son el nitrógeno, oxígeno, azufre y fósforo. La afinidad de la resina quelante por un determinado ión metálico depende principalmente de la naturaleza del átomo donador. Se caracteriza por su elevada selectividad y apreciable capacidad, lo que hace que sean muy interesantes. Este tipo de resinas presentan numerosas aplicaciones, en campos tan diversos como: hidrometalurgia, tratamiento de efluentes, síntesis y aplicaciones analíticas diversas. Una de las resinas quelantes más utilizadas está basada en el

grupo funcional del ácido iminodiacético y muestra una elevada selectividad por el cobre.

El uso de una resina selectiva de aniones de amplia gamma, estable y con alta capacidad de intercambio, sería una de las mejores opciones ya que asegura la reducción de dichos elementos.

El mercado ofrece un amplio abanico de resinas de intercambio iónico. La resina MIEX®, fabricada por Orica Watercare, presenta una alta efectividad en la reducción de aniones y específicamente en la reducción del ión bromuro. El ión bromuro es uno de los iones más perjudiciales que presenta el río ya que junto con la materia orgánica disuelta forma trihalometanos. Éstos provocan daños hepáticos y son potencialmente cancerígenos.

5.2. Resina magnética de intercambio iónico (MIEX®)

La resina MIEX® fue desarrollada en Australia a mediados de los años 80. Inicialmente, su uso fue destinado para la eliminación de materia orgánica, pero la combinación de sus propiedades magnéticas con las propiedades de intercambio iónico, permiten mejorar los resultados de la calidad del agua comparándolo con otros tratamientos. Fue utilizada por primera vez el año 2001 en una planta de tratamiento de aguas. Actualmente, la resina MIEX® se utiliza en cualquier proceso de tratamiento de aguas en los cuatro continentes. [2]

El nombre de la resina MIEX® proviene de “intercambio iónico magnético”, “Magnetic Ion Exchange”, ya que las partículas de resina de intercambio iónico contienen un componente magnetizado dentro de su estructura que le permite actuar como imanes individuales débiles. [2]

El componente magnético permite la formación de aglomerados, que precipitan rápidamente o fluidifican a altas velocidades de carga hidráulica, permitiendo unidades de proceso pequeñas. Las partículas de resina MIEX® de tamaño pequeño, proporcionan una gran área superficial, permitiendo un rápido intercambio cinético de los iones seleccionados. [2]

Debido a sus propiedades de intercambiador iónico, la resina MIEX® es capaz de eliminar tanto ácidos hidrofóbicos como hidrofílicos. La resina MIEX® combina las propiedades de una base fuerte de intercambio iónico, con un alto contenido del compuesto magnético de óxido de hierro integrado dentro de la estructura, como grupos funcionales de amonio cuaternario. La resina MIEX® se presenta como una estructura poliacrílica de macroporos y su tamaño es de 2 – 5 veces inferior que las resinas convencionales (150 - 180 µm de

diámetro). De este modo, al reducir el tamaño de partícula, se reduce la dependencia con la difusión intraparticular asociada a los centros activos de la resina MIEX®. De ese modo, la tasa de intercambio entre del carbono orgánico disuelto y el ión intercambiable (ión cloruro) aumenta debido al área superficial externa. [3]

5.2.1. Aplicaciones de la resina MIEX®

La resina MIEX® esta disponible para una gran variedad de aplicaciones de intercambio iónico para el tratamiento de aguas. Se utiliza para la disminución del carbono orgánico disuelto, color, nitrato, arsénico, sulfitos, bromuro, cromo (IV) y tratamiento de residuos. [2]

Los estudios realizados indican que la dosis óptima de resina MIEX® oscila de 5 a 10 mL de resina/L de agua, con un tiempo de contacto de 10 a 20 min. Con dosis de 10 mL de resina/L de agua, se consigue una reducción del 75 % de la absorbancia UV254 (la absorbancia UV254 es un parámetro indicativo de la cantidad de materia orgánica disuelta en el agua) en 10 minutos, llegando al 95 % en 20 minutos. En comparación, con dosis de carbón activo de 20 a 40 mg/L, la reducción de la materia orgánica es sólo de un 30 %. [58], [59]

Una de las mejores aplicaciones que presenta, es su utilización como pretratamiento antes de la coagulación, ya que reduce la demanda de coagulante de hasta 30 mg/L (aproximadamente una reducción del 70%). Como pretratamiento antes de la desinfección reduce la materia orgánica presente en el agua, la demanda de cloro en un 50 % y así la formación de trihalometanos y ácido haloacético. [58], [62]

La utilización de la resina MIEX® como pretratamiento antes de la desinfección, también implica una reducción en la demanda de ozono. La resina MIEX® reduce la materia orgánica y el ión bromuro, generándose menos subproductos a partir del ión bromuro durante la ozonización. [63]

El uso de la resina MIEX® mejora la coagulación y mejora la eliminación de subproductos originados en la desinfección. Los subproductos que se originan en la desinfección se forman debido a la presencia de materia orgánica y derivados halogenados como el cloro y el bromo. Estos subproductos son el ácido haloacético (HAA) y los trihalometanos (THM). Los trihalometanos se subdividen en bromodiclorometano, bromoformo, cloroformo y dibromoclorometano. [3], [57], [61]

La resina MIEX® es capaz de reducir en más de un 60 % la cantidad tanto de THM como de HAA, llegándose a una reducción cercana al 90 % en aquellas aguas con más cantidad de materia orgánica. El tratamiento es capaz de eliminar una cantidad aproximada del 30 % de subproductos de ión bromuro, siendo éstos más dañinos que sus homólogos clorados.

La capacidad de eliminar más o menos ión bromuro depende también de la alcalinidad y de la concentración del ión bromuro del agua a tratar. Cuanto más alcalina sea el agua, menos capacidad presenta de reducir el ión bromuro, y cuanta más concentración presente de ión bromuro mayor será su reducción. Sin el tratamiento con la resina MIEX®, la etapa de coagulación, únicamente reduce materia orgánica. La cantidad de ión bromuro tiende a permanecer constante, produciéndose una cantidad superior de subproductos de ión bromuro en la cloración posterior. [3], [61], [62], [63]

Otra aplicación importante sobre la reducción de sustancias disueltas en el agua, es la reducción de un 42 % de nitrato y un 24 % de sulfato con una dosis de 10 mL de resina MIEX® sin un cambio significativo del pH. [58]

Otra característica importante, reside en la hidrofobicidad de la materia orgánica disuelta en el agua. Cuanta más cantidad de materia orgánica hidrofóbica esté disuelta en el agua, menor será el rendimiento de la resina MIEX®. Con un agua hidrofílica, la reducción de materia orgánica permanece constante para cada uso de resina MIEX®. Por otro lado, con un agua hidrofóbica, el contenido de materia orgánica de alto peso molecular es capaz de bloquear las zonas de intercambio iónico, impidiendo la eliminación de los otros residuos. [60]

Sobre la reducción del contenido de pesticidas en aguas de río se realizaron estudios que mostraron, la utilización combinada de carbón activo y la resina MIEX®. Demostrando el estudio una leve mejoría del 5 % en la eliminación de pesticidas, comparándola con la reducción obtenida únicamente con carbón activo. [59]

Otra aplicación importante es la reutilización de la resina MIEX® ya que su saturación se sitúa entre 900 y 2000 BV. Pudiéndose regenerar con una solución de salmuera al 12 %. [58]

5.2.2. Química del intercambio iónico de la resina MIEX®

Orica Watercare proporciona resinas aniónicas y catiónicas para la eliminación de contaminantes en aguas. [2]

5.2.2.1. Intercambio aniónico

La resina MIEX® se pone en contacto con el agua y los aniones del agua se intercambian por los iones cloruro en las zonas activas de la resina MIEX® en un proceso denominado “adsorción”. [2]

Cuando la resina se satura, ésta se separa del agua y se regenera con salmuera (NaCl). Los aniones adsorbidos por la resina MIEX® se extraen con el ión cloruro procedente de la salmuera. Este proceso se denomina regeneración. [2]

La siguiente figura muestra el intercambio aniónico, usado para la adsorción de materia orgánica del agua y la regeneración con salmuera. [2]

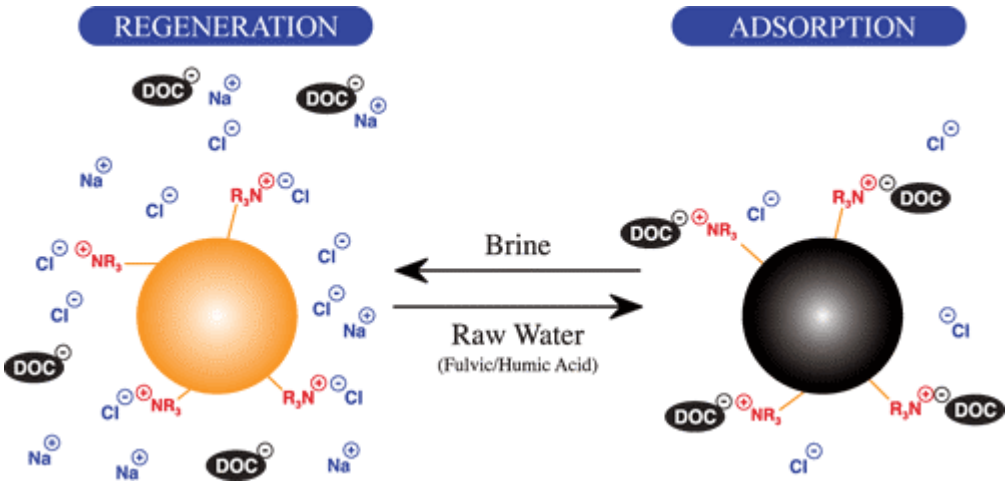

Fig. 5.1. Partículas de resina MIEX® en los procesos de adsorción y regeneración [2]

5.2.2.2. Intercambio catiónico

La resina MIEX® se pone en contacto con el agua y los cationes del agua se intercambian por los iones sodio en las zonas activas de la resina MIEX® en un proceso denominado “adsorción”. [2]

Cuando la resina se satura, ésta se separa del agua y se regenera con salmuera (NaCl). Los cationes adsorbidos por la resina MIEX® se extraen con el ión sodio procedente de la salmuera. Este proceso se denomina regeneración. [2]

5.2.3. Descripción de los procesos de la resina MIEX®

La resina MIEX® se ha diseñado para usarse en procesos en continuo de intercambio iónico. Las partículas de resina MIEX® de gran área superficial facilitan el intercambio iónico en un reactor de lecho mezclado. Esto implica que se usen concentraciones muy bajas de resina MIEX® y se tengan unos tiempos de paro cortos. Con la resina MIEX® se puede aplicar dos tipos de configuraciones de reactor: [2]

5.2.3.1. Configuración del reactor de alto rendimiento

El agua se alimenta por la base del reactor donde se mezcla con la resina MIEX® y el proceso de intercambio iónico se produce dentro un lecho fluido, como se muestra en la figura representada a continuación: [2]

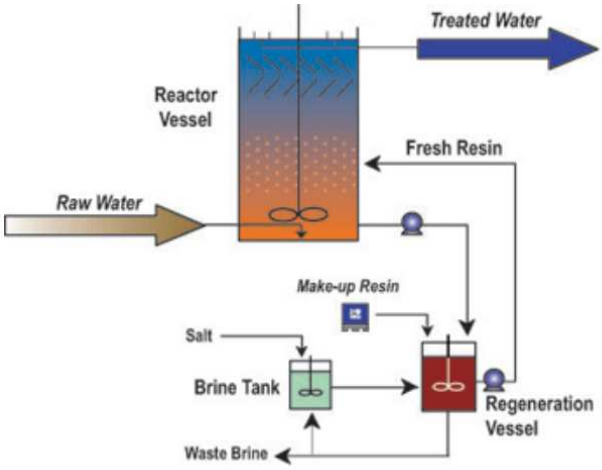

Fig. 5.2. Diagrama de flujo del proceso de alto rendimiento para la resina MIEX® [2]

En el lecho fluido, las partículas magnéticas se atraen unas a otras para formar grandes aglomerados, produciendo una suspensión de resina MIEX® estable a altas cargas hidráulicas. Un agitador que funciona a baja velocidad mantiene uniformemente mezclada la suspensión de agua y resina. A continuación, una corriente pequeña de resina MIEX® se retira del reactor y se regenera con una solución al 12% de NaCl. Posteriormente, la resina MIEX® se retorna al reactor y de ese modo se mantiene la capacidad de intercambio iónico del proceso. [2]

Finalmente, una serie de platos y tubos de contacto en la parte superior del reactor separan la resina MIEX® del agua. Posteriormente, el efluente tratado se clarifica con procesos de tratamiento contracorriente. [2]

5.2.3.2. Configuración del reactor de etapa dual

El intercambio iónico se produce en un tanque mezclador (reactor). En el cual, las partículas de resina MIEX® se dispersan proporcionando una gran área superficial y de ese modo se produce el intercambio iónico, como se muestra en la figura representada a continuación: [2]

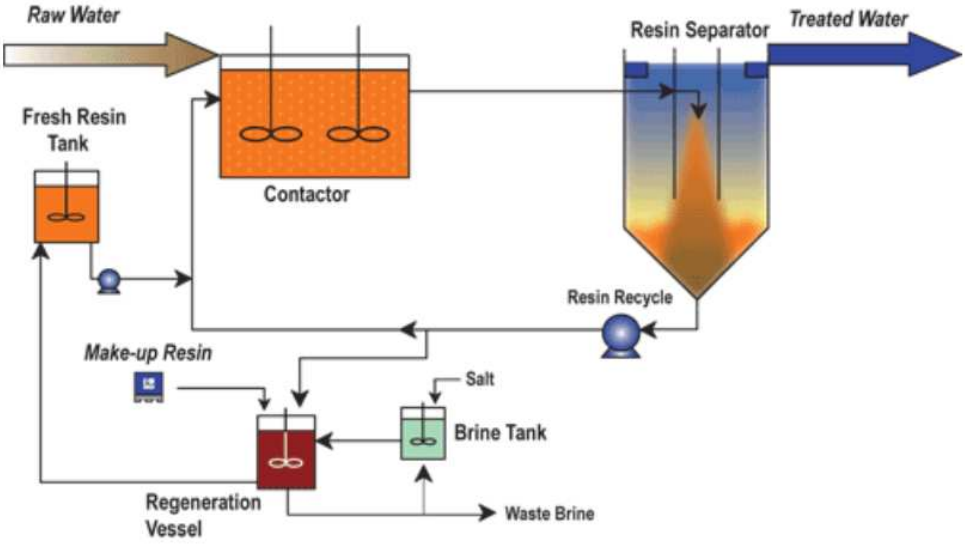

Fig. 5.3. Diagrama de flujo del proceso de etapa dual para la resina MIEX® [2]

Las partículas magnéticas se aglomeran y precipitan rápidamente en un separador gravitatorio. Dentro del separador gravitatorio, parte de la resina MIEX® se recupera, parte se devuelve al reactor y un pequeño flujo se regenera con una solución de 12% de NaCl. Posteriormente, la resina MIEX® se retorna al reactor manteniendo la capacidad de intercambio iónico del proceso. El flujo de agua tratada se separa de la resina MIEX® y sigue el proceso de tratamiento. [2]

5.2.3.3. Proceso de regeneración de la resina MIEX®

Continuamente un pequeño volumen de resina MIEX® se elimina del reactor y se transporta al sistema de regeneración. La resina MIEX® regenerada, se retorna al reactor y de este modo se mantiene la capacidad de intercambio iónico. La continua eliminación de resina MIEX® saturada y resina MIEX® regenerada, aseguran la calidad del agua tratada. Evitando las señales inesperadas, que puedan aparecer con las columnas de cromatografía de intercambio iónico. Las soluciones de salmuera se preparan con NaCl pero también se suelen preparar de otras sales como KCl, $MgCl_2$, Na_2SO_4 o $NaHCO_3$,

siempre y cuando, el sodio o el cloruro no sean necesarios para ser descargados en el residuo. [2]

5.2.4. Certificación

La resina MIEX® está certificada por la NSF (National Science Foundation) para el uso en sistemas de agua de boca en virtud de las disposiciones de la "ANSI/NSF Standard 61: Drinking Water System Components – Health Effects". Además, todas las resinas MIEX® se fabrican dentro de la normativa ISO 9001. [2]

La resina MIEX® fue evaluada por "the National Industrial Chemical Notification and Assessment Scheme" (NICNAS). [4], [5]

La resina MIEX® fue introducida químicamente por NICNAS para proporcionar los datos toxicológicos pero no fue evaluada su eficacia. Normalmente, para las sustancias poliméricas como la resina MIEX®, el organismo NICNAS no obliga a obtener datos toxicológicos. Sin embargo, dado que la resina MIEX® está destinada para el uso en aguas públicas, voluntariamente se proporcionaron tanto datos de contaminantes como de toxicidad genética. La procedimiento adoptado para la obtención de datos fue similar al utilizado en la "NSF Standard 61" y "Australian Standard 4020" para el uso de productos en contacto con agua de boca. El riesgo para la salud se evaluó por comparativa. Las concentraciones de contaminante fueron comparadas con el nivel máximo permitido, especificado en las guías de agua boca de Australia. La comparativa se realizó mediante la lixiviación del contaminante. Ésta fue ensayada in- vitro en una bacteria y en una célula eucariota. Finalmente, el organismo NICNAS certificó que la resina MIEX® cumple con la normativa AS 4020. [4], [5]

6. Metodología experimental

6.1. Problemática del análisis de aguas

El desarrollo de los métodos analíticos, para medir la clase y cantidad de las sustancias disueltas en el agua, ha avanzado paralelamente a los adelantos de la química analítica. Tales métodos son modificaciones de técnicas y procedimientos utilizados para otros propósitos. Además de las consideraciones de precisión, exactitud, facilidad para la toma de muestras y rapidez de respuesta, los costes influyen en la selección de los métodos analíticos que se utilizan en los laboratorios.

Los diferentes métodos analíticos se basan en los procedimientos de gravimetría y volumetría clásica. El calcio se determina por precipitación del oxalato de calcio, seguido de una calcinación y por la cuantificación del peso formado por el óxido de calcio; el magnesio se determina por la precipitación del fosfato de amonio y magnesio, seguido de una calcinación y por la cuantificación del peso formado por el pirofosfato de magnesio; el bario se determina por la formación del sulfato de bario; el potasio se determina por la formación del cloroplatinato de potasio, seguido de la cuantificación del platino metálico después de la reducción con hidrógeno; el sodio se cuantifica indirectamente.

Esta dificultad en el análisis de cada ión por separado queda resuelta con la utilización de la cromatografía iónica. La técnica realiza un análisis iónico mediante la detección de conductividad. El método analítico se ha desarrollado con un cromatógrafo iónico ICS-1000 y una columna característica para aniones. Se necesita la validación del método analítico, debido a que el proveedor no garantiza el buen funcionamiento de la columna cromatográfica a las concentraciones de aniones que contiene el río Llobregat. (Ver anexo)

6.1.1. Sistema de cromatografía iónica ICS-1000

El sistema cromatográfico iónico ICS-1000, realiza el análisis iónico mediante la detección de conductividad. Está compuesto de un compartimiento de eluyente, bomba de alta presión, inyector automático de muestras, columna y precolumna separadora, supresor químico, celda de conductividad y sistema de adquisición de datos. La figura siguiente muestra un esquema del proceso de análisis iónico. [28], [29]

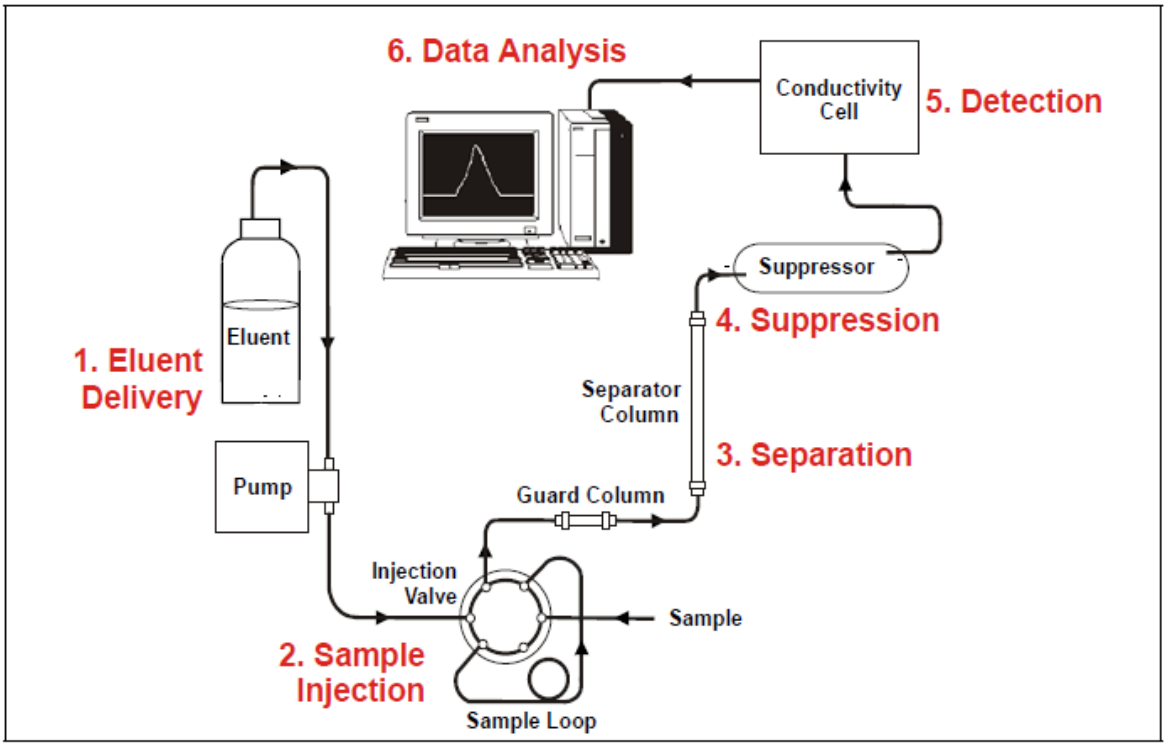

Fig. 6.1. Proceso de análisis iónico [28], [29]

6.1.1.1. Precolumna y columna separadora

Para la determinación de los aniones fluoruro, cloruro, nitrito, bromuro, nitrato y sulfato, se ha seguido el consejo del fabricante DIONEX en cuanto a la elección de una precolumna IONPAC® AG23 y una columna IONPAC® AS23. Por otro lado, para la determinación de los cationes sodio, amonio, potasio, magnesio y calcio, de igual forma se ha seguido el consejo del fabricante DIONEX en cuanto a la elección de una precolumna IONPAC® CG16 y una columna IONPAC® CS16. [28], [29], [33], [34], [35], [36]

6.1.1.1.1 Precolumna IONPAC® AG23 y columna IONPAC® AS23

La columna analítica IONPAC® AS23 y la precolumna IONPAC® AG23 han sido diseñadas para el análisis inorgánico de aniones y oxihaluros como bromato, clorito y clorato. La selectividad obtenida mediante la combinación de la columna analítica IONPAC® AS23 con la precolumna IONPAC® AG23 muestra la capacidad de retener el ión fluoruro e isocráticamente separarlo de aniones y de oxihaluros. La columna IONPAC® AS23 es capaz de soportar eluyentes con un pH de 0 a 14, y eluyentes que contengan solventes orgánicos de concentración de 0 a 100 %. La columna IONPAC® AS23 puede usarse con los supresores de eluyente iónico, que no exceda la capacidad de la autoregeneración aniónica del Supresor ULTRA (ASRS ULTRA II). La columna IONPAC® AS23 presenta una

eficiencia nominal de 9000 platos para el ión sulfato en condiciones de trabajo estándar. [35], [36]

La siguiente tabla muestra las características de la columna seleccionada para el análisis de los aniones en el agua de río Llobregat

Columna	Diámetro partícula (µm)	Sustrato (%)	Eficiencia columna (µeq/columna)	Grupo funcional	Hidrofobicidad
AS23 4 x 250 mm	6,0	55	320	Alquilo/Alcanol Amonio cuaterinario	Bajo
AG23 4 x 50 mm	11,0	55	6,0	Alquilo/Alcanol Amonio cuaterinario	Bajo

Tabla. 6.1.IONPAC® AS23/AG23. Especificaciones [35], [36]

La columna IONPAC® AS23 está compuesta internamente por un polímero reticulado con supermacroporos de polivinilbenzilamonio con divinilbenceno, del mismo modo, la precolumna IONPAC® AG23 está compuesta internamente por un polímero reticulado con microporos de polivinilbenzilamonio con divinilbenceno.

La tabla que se muestra a continuación especifica la presión máxima de trabajo, flujo estándar de trabajo y flujo máximo que soportan tanto la combinación de columna y precolumna como utilizadas por separado.

Columna	Presión de trabajo psi (Mpa)	Flujo de trabajo mL/min	Flujo máximo mL/min
AS23 4 mm columna analítica	≤ 1800 (12,41)	1,0	2,0
AG23 4 mm Precolumna	≤ 300 (2,07)	1,0	2,0
AS23 + AG23 mm columns	≤ 2100 (14,48)	1,0	2,0

Tabla. 6.2.Parámetros de trabajo para aniones [35], [36]

Debido a que el ICS-1000 utilizado para la determinación de iones tiene un flujo óptimo de 0,4 a 2,0 mL/min y que únicamente puede trabajar en el modo isocrático, se opta por la opción de una columna y una precolumna de 4 mm de diámetro interno. La tabla siguiente muestra las condiciones óptimas ensayadas por el proveedor, que se toman como valores de referencia para la validación del método analítico.

Parámetros	
Volumen muestra	4 mm, 25 µL Loop + 0,8 µL volumen muerto
Columna	Ver cromatograma siguiente
Eluyente	4,5 mM Na_2CO_3 / 0,8 mM $NaHCO_3$
Temperatura	30 ºC
Flujo de eluyente	1,0 mL/min (4 mm)
Supresor SRS	Supresor autoregenerante aniónico, ASRS ULTRA II (4 mm)
Supresor MMS	Supresor Micromembrana aniónica, AMMS III (4 mm)
Regenerante MMS	50 mN H_2SO_4
Supresor AES	Supresor electrolítico aniónico AAES
Conductividad	20 – 22 µS
Solución de almacenamiento	Eluyente

Tabla. 6.3.Características del análisis del proveedor con la columna IONPAC® AS23 y precolumna IONPAC® AG23 para la determinación de aniones. [35], [36]

Con las condiciones cromatográficas mostradas en la tabla anterior, el proveedor obtiene el cromatograma y los tiempos de elución de la siguiente figura.

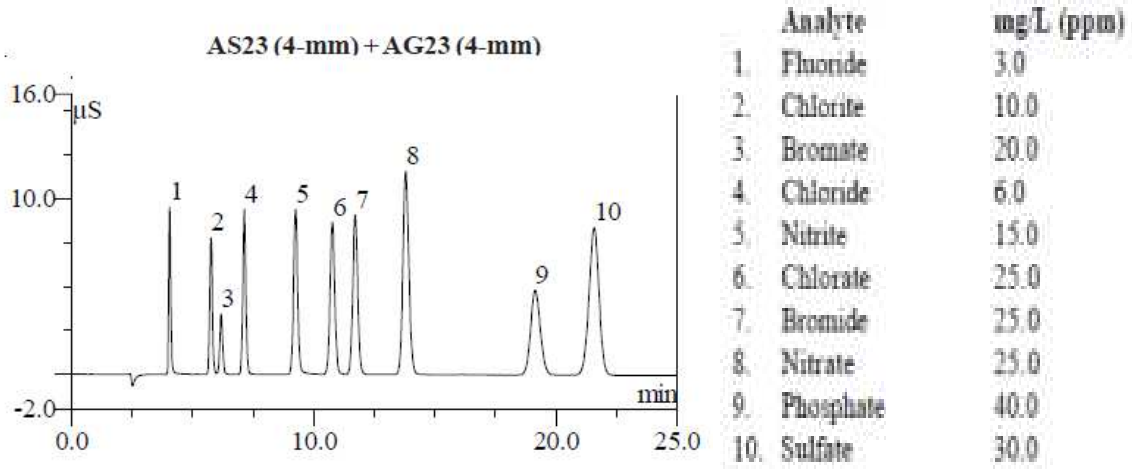

Fig. 6.2. Cromatograma referencia con las condiciones de la tabla 6.3 para aniones [35], [36]

6.1.1.2. Supresor

El supresor reduce la conductividad del eluyente y mejora la conductividad de los iones de la muestra, de ese modo se incrementa la sensibilidad de detección. Con el sistema ICS-1000 se pueden tanto el supresor AES® Atlas Electrolytic, SRS® Self Regenerating Supresor como MMS™ MicroMembrane™. [31], [32]

En el cromatógrafo ICS-1000 se ha utilizado el supresor ASRS® 300 para la determinación de aniones y el supresor CSRS® 300 para la determinación de cationes. El supresor ASRS 300 es capaz de trabajar con eluyentes de hasta 200 mM de NaOH. La gamma de supresores SRS 300 ofrece una alta capacidad de supresión con una mínima adición de volumen muerto en el sistema analítico. [31], [32]

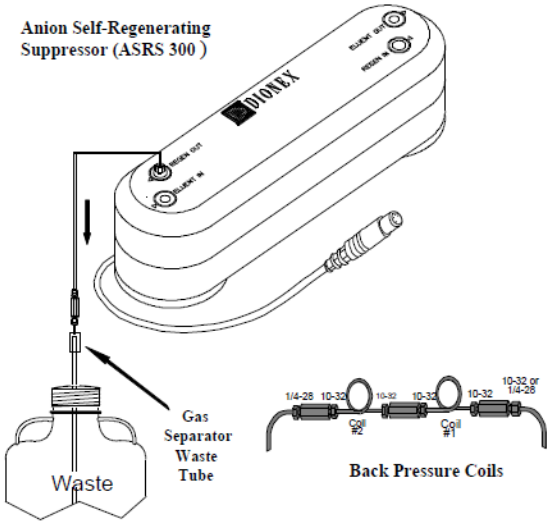

Fig. 6.3. Supresor. [31], [32]

Los supresores SRS 300 constan de dos cámaras regenerativas y una de eluyente, separada por membranas de intercambio iónico. El flujo de eluyente va contracorriente respecto el flujo regenerativo. [31], [32]

Los electrodos se disponen a lo largo de toda la cámara regenerativa. Cuando se aplica un potencial eléctrico en los electrodos, se electroliza el agua de la cámara regenerativa. Se suministran iones hidronio en el supresor ASRS 300 e iones hidroxilo en el supresor CSRS 300 para neutralizar la reacción. La membrana permite que los iones hidronio o los iones hidroxilo pasen a la cámara del eluyente, provocando la electrólisis del eluyente a una forma iónica débil. Los iones del eluyente contrarrestados (intercambio de cationes en

aniones o intercambio de aniones en cationes) son simultáneamente introducidos en la cámara regenerativa para mantener el balance de cargas. [31], [32]

El funcionamiento del supresor ASRS 300 tal como muestra la figura siguiente, se inicia con el agua de regeneración que pasa electrolíticamente a la forma hidrógeno gas e iones hidroxilo en la cámara del cátodo. El oxigeno gas y el ión hidronio se forman en la cámara del ánodo. La membrana de intercambio cationico permite el movimiento de los iones hidronio, desde la cámara del ánodo a la cámara del eluyente para neutralizar los iones hidroxilo. Los iones sodio del eluyente, se separan por el potencial eléctrico aplicado y se mueven a través de la membrana en la cámara del cátodo. De este modo se mantiene la electroneutralidad y se combinan con los iones hidroxilo generados en el cátodo. Por último, se produce el efecto supresivo del eluyente y la conversión del analito a su forma ácida más conductiva. [31], [32]

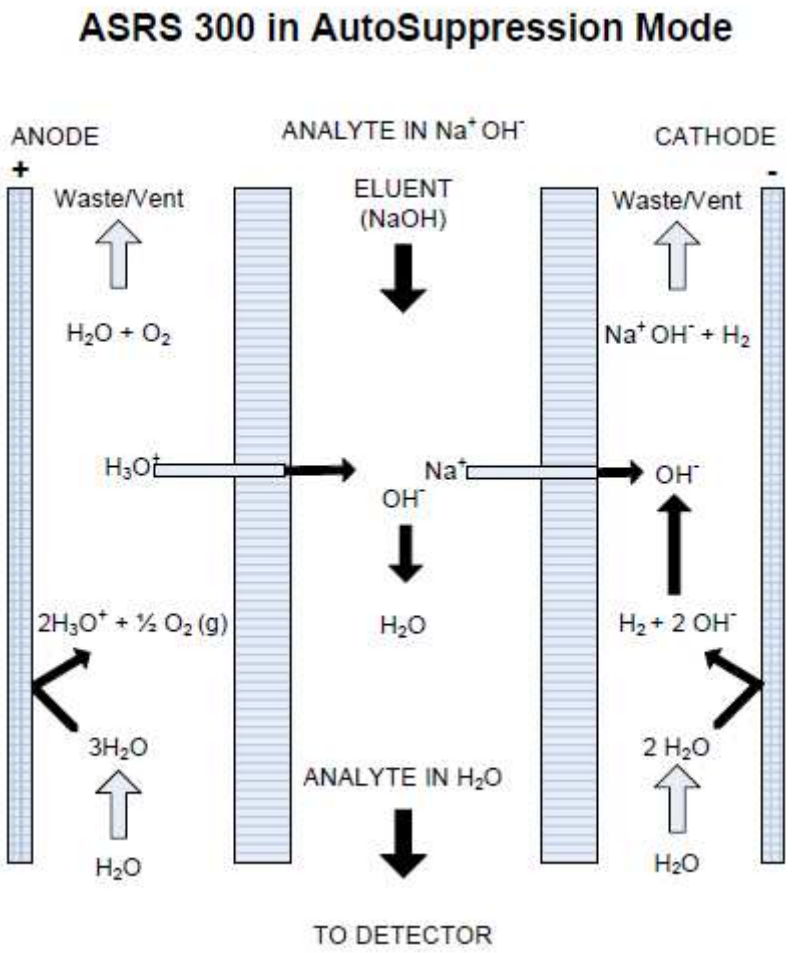

Fig. 6.4. Supresor ASRS 300. Funcionamiento. [31], [32]

6.1.2. Espectrofotómetro UV-VIS

El instrumento utilizado en la espectrometría ultravioleta-visible se llama espectrofotómetro UV-VIS. Este mide la intensidad de luz antes y después de pasar a través de una muestra y además las compara. [19], [20]

Las partes básicas de un espectrofotómetro son una fuente de luz (una bombilla incandescente para las longitudes de onda visibles y una bombilla de arco de deuterio en el ultravioleta), un soporte para la muestra, una rejilla de difracción o monocromador para separar las diferentes longitudes de onda de la luz, y un detector. El detector suele ser un fotodiodo. [19], [20]

Las muestras para espectrofotometría UV-VIS suelen ser líquidas y se suelen colocar en una célula transparente (cubeta). Las cubetas suelen ser rectangulares, con una anchura interior de 1 cm, están hechas con cuarzo de alta calidad, también son comunes las de vidrio o plástico. Tanto el cristal como la mayoría de los plásticos absorben en la franja UV, lo que limita su utilidad en la franja de longitudes de onda visibles. [19], [20]

6.2. Procedimiento experimental

El análisis del agua de río Llobregat, se caracterizó mediante la determinación de los parámetros de pH, turbidez, materia orgánica y contenido de aniones. Tanto la determinación de turbidez como de pH, se realizaron mediante lectura directa en el turbidímetro y pH-metro, respectivamente. A continuación, se determinó el contenido de materia orgánica mediante la lectura directa de la absorbancia a una longitud de onda de 254 nm de la muestra filtrada por filtro de 0,45 µm en el espectrofotómetro UV-VIS. Posteriormente, se determinó el contenido de aniones por cromatografía iónica mediante un método analítico validado filtrando la muestra por filtro de 0,20 µm.

Para la validación del método analítico de determinación de contenido de aniones, se buscaron las concentraciones de aniones que presentaba el agua de río Llobregat. Una vez determinadas y basando la validación en esas concentraciones halladas, se inició la determinación de especificidad, linealidad, precisión y exactitud para el método analítico objeto de ser validado.

Para estudiar la efectividad de la resina MIEX®, fue necesario evaluar diferentes dosis de resina MIEX® junto con diferentes tiempos de contacto. Determinándose para cada uno de ellos los parámetros de pH, turbidez, materia orgánica y contenido de aniones. Todos los cálculos de los realizados de los parámetros se basaron en los resultados obtenidos

inicialmente sin dosis de resina MIEX®. Finalmente, para el estudio de la efectividad de la resina MIEX® en el agua sintética (preparada con una composición y concentración de aniones igual al agua del río Llobregat sin el anión cloruro), de igual modo que con el agua del río Llobregat, se determinaron los parámetros de pH, turbidez y contenido de aniones.

6.2.1. Agua del río Llobregat

El agua se recogió en la planta de tratamiento de Sant Joan Despí y se envió al departamento de Ingeniería Química de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona. El agua se recibió en un bidón de plástico opaco de 30 L de capacidad. Se tomaron volúmenes de 1 L de muestra del bidón de plástico para realizar las determinaciones de los parámetros. Las muestras de agua fueron atemperadas y homogeneizadas antes de la experimentación. Todos los ensayos se completaron antes de un mes de recibir la muestra de agua.

El agua del río Llobregat se caracterizó mediante los parámetros de turbidez, pH, absorbancia ultravioleta a 254 nm (UV254) y concentración de los aniones fluoruro, cloruro, bromuro, nitrito, nitrato y sulfato.

6.2.2. Enfoque experimental general

Debido a las resultados obtenidos de otros estudios mostrados en el apartado 5.2.1 Aplicaciones de la resina MIEX®, se decide determinar la variación de los parámetros de pH, turbidez, materia orgánica y contenido de aniones en un litro de agua del río Llobregat con una dosis variable de resina MIEX® a diferentes tiempos de contacto según se muestra en la figura 6.5.

6.2.3. Resina magnética de intercambio iónico

La resina MIEX® fue suministrada en forma de lodos en un recipiente de plástico. Éste contenía 500 mL de resina y 100 mL de agua. El contenido del recipiente de plástico se vació, se mezclo y se guardó en un recipiente de vidrio topacio de 2,5 L de capacidad con 400 mL de agua mili-Q (agua purificada y desionizada). El recipiente de vidrio topacio de 2,5 L de capacidad disponía de un grifo en la base para retirar más cómodamente la resina.

La dosis de la resina MIEX® se preparó agitando enérgicamente el recipiente de vidrio topacio. Se llenó una probeta graduada de vidrio de 10mL capacidad con la resina MIEX®. Se esperó un tiempo de 10 min para que la resina MIEX® precipitara. Posteriormente, se preparó la dosis específica por adición o eliminación de resina MIEX® de la probeta con una pipeta de vidrio y finalmente, se utilizó un volumen de 10 mL de agua mili-Q para transferir la resina MIEX® al agua a tratar.

6.2.4. Tratamiento MIEX®

6.2.4.1. Agua del río Llobregat

La determinación de absorbancia UV254 se utilizó para obtener la dosis de resina MIEX® y el tiempo de contacto óptimos para el agua del río Llobregat a tratar. La absorbancia UV254 es un indicador de la cantidad de materia orgánica. La dosis óptima de resina MIEX® fue seleccionada basándose en la absorbancia UV254 del agua del río Llobregat antes y después del tratamiento.

Se tomó como muestra, 1 L de agua del río Llobregat con una probeta graduada de 1L de capacidad de polipropileno, clase B. El agua se colocó en un vaso en vidrio de 1 L de capacidad de borosilicato Pyrex® de forma baja (105 mm de diámetro exterior y 145 mm de altura). Se introdujo una barra magnética (25 mm de longitud y 8 mm de diámetro) y se agitó a 300 rpm con un agitador magnético para recipientes, similar a Agitador SBS de velocidad hasta 1500 rpm. El recipiente con la muestra de agua sin tratar se tomó como muestra control. Mientras la muestra se agitaba, se tomaron alícuotas con una pipeta de vidrio de 20 mL de un solo aforo clase A, a tiempos de 0, 5, 10, 20, 30 y 60 min para la medición de los parámetros de pH, turbidez, absorbancia UV254 y determinación de aniones. Las alicuotas fueron guardadas en tubos de 25 mL de vidrio Pyrex® con rosca de fondo redondo. Después de los 60 min de agitación y los 30 min posteriores de sedimentación, se tomó la misma cantidad de muestra para los mismos ensayos. [17]

Los ensayos se realizaron con volúmenes de resina MIEX® de 1,25 mL, 2,5 mL, 5,0 mL y 10 mL medidos con probeta graduada de 10 mL de capacidad vidrio borosilicato Pirex ®. Se obtuvieron valores de absorbancia UV254, pH, turbidez y concentración de aniones para cada uno de los volúmenes de resina MIEX®. Se representó gráficamente la absorbancia UV254 en función del tiempo de contacto para cada dosis de resina MIEX®. Posteriormente, se determinó la dosis de resina MIEX® y el tiempo de contacto óptimos. Una vez determinado la dosis de resina MIEX® óptima, se representó gráficamente el pH en función del tiempo de contacto, la turbidez en función del tiempo de contacto y la reducción de la concentración de cada anión en función del tiempo de contacto.

6.2.4.2. Diagrama análisis agua de río

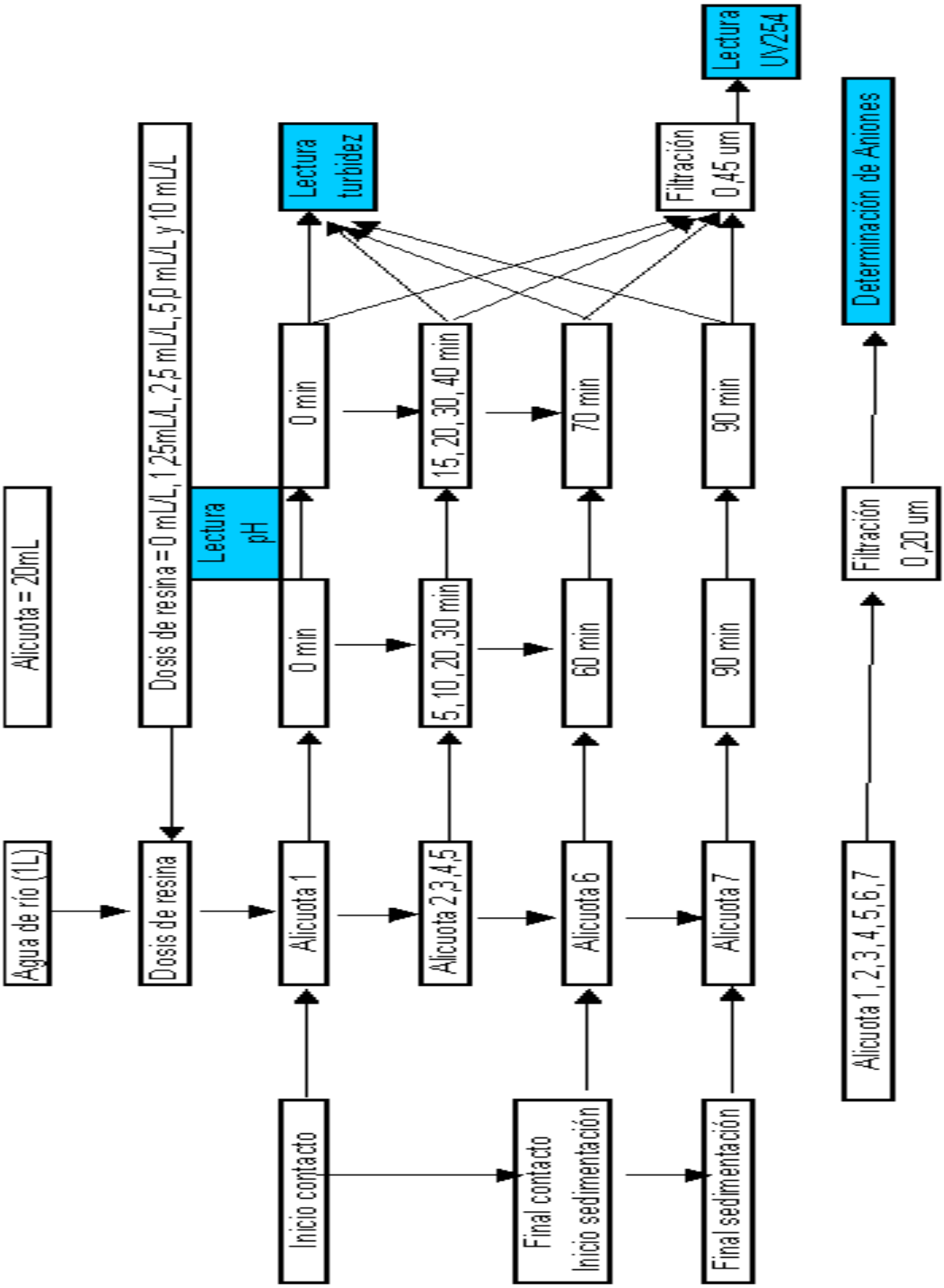

Fig. 6.5. Diagrama de flujo del análisis del agua de río Llobregat

6.2.4.3. Agua sintética

Posteriormente al análisis del agua del río Llobregat y según los resultados obtenidos en el ensayo de determinación de aniones, se diseñó una serie de experimentos mediante la generación de un agua sintética. El objetivo es ver la posible variación en el comportamiento de la resina MIEX® al ensayarla con el agua sintética, y observar las diferencias respecto al ensayo de determinación de aniones del agua de río Llobregat.

El agua sintética contenía una composición y concentración de aniones igual al agua de río Llobregat sin el anión cloruro. A continuación, se fue modificando la concentración del anión cloruro del agua sintética de 150 mg/L, 280 mg/L y finalmente 450 mg/L.

El agua sintética se preparó con los siguientes reactivos: Fluoruro Sódico (Panreac), Cloruro Potásico (Panreac), Nitrito Sódico (Panreac), Bromuro Sódico (Panreac), Nitrato Sódico (Panreac) y Sulfato Sódico (Panreac).

Se tomó como muestra, 1 L de agua sintética con una probeta graduada de 1L de capacidad de polipropileno, clase B. El agua se colocó en un vaso en vidrio de 1 L de capacidad de borosilicato Pyrex® de forma baja (105 mm de diámetro exterior y 145 mm de altura). Se introdujo una barra magnética (25 mm de longitud y 8 mm de diámetro) y se agitó a 300 rpm con un agitador magnético para recipientes, similar a Agitador SBS de velocidad hasta 1500 rpm. El recipiente con la muestra de agua sin tratar se tomó como muestra control. Mientras la muestra se agitaba, se tomaron alícuotas con una pipeta de vidrio de 20 mL de un solo aforo clase A, a tiempos de 0, 5, 10, 20, 30 y 60 min para la medición de los parámetros de pH, turbidez y determinación de aniones. Las alícuotas fueron guardadas en tubos de 25 mL de vidrio Pyrex® con rosca de fondo redondo. [17]

Se utilizó la dosis de resina MIEX® óptima obtenida para el agua del río Llobregat en los ensayos con el agua sintética. De estos ensayos se obtuvieron valores de pH, turbidez y concentración de aniones. Finalmente, se representaron gráficamente los valores de pH, turbidez y reducción de la concentración de cada anión en función del tiempo de contacto.

6.2.5. Métodos analíticos

6.2.5.1. Absorbancia UV

Las mediciones de Absorbancia UV254 se realizaron usando cubetas de cuarzo Suprasil 300 de 10 mm y un espectrofotómetro Agilent HP 8452 UV / VIS (Hewlett Packard). Las muestras fueron primeramente filtradas con filtros de 0.45 µm GF/C. Se utilizó agua mili-Q para realizar la medida de blanco en el instrumento. [17], [18], [19], [20]

6.2.5.2. Turbidez

Las mediciones de turbidez se realizaron usando un turbidímetro de laboratorio LP 2000-11(Hanna Instruments). Las soluciones de calibración AMCO-AEPA-1 a 0 NTU y AMCO-AEPA-1 a 10 NTU se utilizaron para la calibración diaria del instrumento. [21], [22]

6.2.5.3. pH

Las mediciones de pH se realizaron con un pH-metro de laboratorio Basic Laboratory pH-meter (Crison) con un electrodo de pH con cabezal roscable S7 (Crison). Las soluciones de calibración de pH = 4, pH = 7 y pH = 9 (Crison) se utilizaron para la calibración diaria del instrumento. [23], [24], [25], [26]

6.2.5.4. Determinación de aniones

La concentración de aniones se determinó usando un sistema cromatográfico iónico ICS-1000 (Dionex), equipado con una columna cromatográfica IONPAC® AS23 (Dionex), una precolumna IONPAC® AG23 (Dionex), un inyector automático AS40 Automated Sampler (Dionex), una bomba sin gradiente, un supresor químico ASRS 300 para aniones (Dionex) y un método analítico para la determinación de los principales aniones y cationes. El método analítico fue desarrollado por Dionex, validándolo en este proyecto debido a las características del agua del río Llobregat en estudio, siguiendo la guía ICH de validación de métodos analíticos. [27], [28], [29], [30], [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37], [38], [39], [40], [41]

6.2.5.5. Garantía de calidad

Todos los instrumentos fueron calibrados según las especificaciones de calibración recomendadas por el fabricante del instrumento. Se realizaron lecturas simples como resultado del ensayo, en el no se obtenían diferencias significativas entre dos lecturas de una misma muestra, tanto para la absorbancia UV254, pH y turbidez. En el ensayo para la determinación de la concentración de iones, se realizaron lecturas simples, ya que en la validación del método analítico, la repetibilidad presentaba un valor de CV% ≤ 2 %. [19], [20], [22], [24], [26], [28], [38], [39]

7. Validación del método analítico

Se llama validación a la obtención de pruebas, convenientemente documentadas, demostrativas de que un método de fabricación, medición o cuantificación es lo suficientemente fiable como para producir el resultado previsto dentro de los intervalos definidos. (O.M. de 19-IV-1985, B.O.E. nº103 de 30-IV-1985. [42]

Toda validación implica unos requisitos previos de: [42]

- Buenas prácticas del laboratorio.
- Procedimiento analítico desarrollado, probado y documentado.
- Equipo calibrado.
- Personal formado.
- Protocolo de validación.

7.1. Por qué debemos validar un método analítico

Se debe validar un método analítico para demostrar que es adecuado para realizar el análisis propuesto en sus condiciones definidas. La utilización de un método validado ofrece seguridad y confianza en los resultados analíticos obtenidos, para conocer las prestaciones del método, permite una disminución de costes debido a la disminución del número de fallos y repeticiones y para cumplir las normativas. Su utilización nos asegura la calidad y eficacia del producto ensayado. La validación es el paso previo para la transferencia de un método analítico. [43]

Si una vez realizada la validación, vemos que alguno de los parámetros no cumple las especificaciones establecidas en el protocolo de validación, se debe documentar y modificar el método para mejorarlo (y volver a realizar la validación), o bien aceptar los resultados y acotar el campo de aplicación del método. La siguiente figura muestra los pasos a realizar si la validación no sale bien. [43]

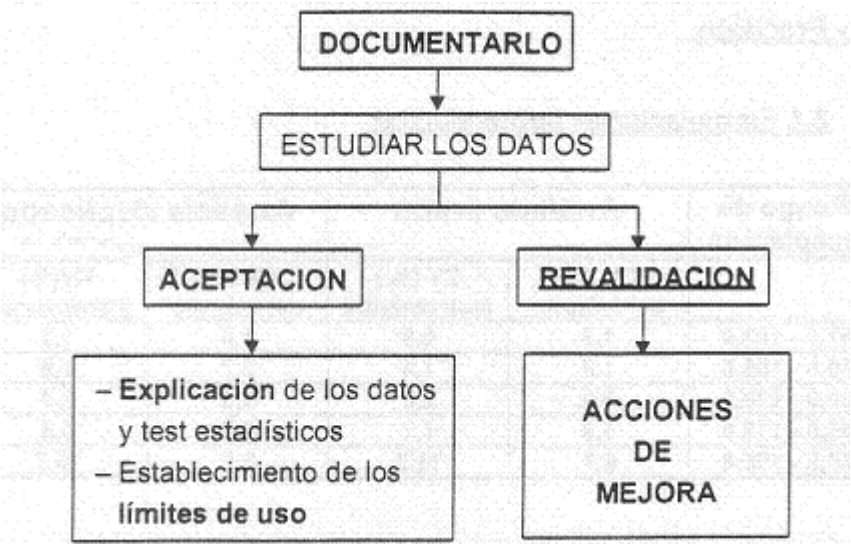

Fig. 7.1. Pasos a seguir cuando la validación sale mal. [42]

7.2. Marco legal

En el registro de productos de la Unión Europea, vigente en España desde 1986 se contempla la necesidad de validación de los métodos analíticos, en el mismo documento se indica que se debe resumir los datos relativos a la validación de los métodos de análisis. Comentando la forma en que los controles propuestos garantizan la propiedades químicas, físicas y organolépticas. [43]

7.3. Fases del desarrollo analítico

Se deben evaluar los parámetros de practicabilidad del método analítico como la precisión, sensibilidad, selectividad, tiempo, coste, tipo de equipo e instrumentación. La estabilidad de la muestra se evalúa durante la fase de desarrollo del método, junto con la robustez. La puesta a punto del método, va desde los primeros estudios con patrones hasta la utilización del método con muestra real. La robustez sirve para optimizar y ver los parámetros críticos antes de iniciar la validación. Posterior al estudio de robustez, se definirán las características de idoneidad del sistema. La comprobación de la idoneidad del sistema debe realizarse cada día al inicio del análisis y durante este a intervalos de tiempo, para comprobar su correcto funcionamiento. La última fase del desarrollo analítico son las características de fiabilidad del método para su aplicación rutinaria, éstas demuestran la

capacidad del método para mantener a lo largo del tiempo los parámetros de la validación. [38], [39], [40], [41], [43], [44]

La necesidad de determinar unas características u otras dependerá del tipo de ensayo, pudiéndose resumir según la siguiente tabla de la guía ICH Q2A, la tabla mostrada a continuación nos muestra que parámetros se deberán cumplir para considerar que un método analítico de identificación, impurezas o valoración, está validado: [38], [43]

Parámetros	**Identificación**	**Impurezas**		**Valoración:**
		Cuantitativo	**Test Límite**	- **Disolución** - **Contenido**
Exactitud	No	Si	No	Si
Precisión				
- Repetibilidad	No	Si	No	Si
- Precisión intermedia	No	Si	No	Si
Selectividad	Si	Si	Si	Si
Límite detección	No	No	Si	No
Límite cuantificación	No	Si	No	No
Linealidad	No	Si	No	Si
Rango	No	Si	No	Si

Tabla. 7.1. Resumen guía ICH Q2A. [43]

7.4. Documentación

Cualquier validación empieza desde un método aprobado. La validación demostrará que tanto el método de análisis como su sistema analítico producen resultados según las exigencias establecidas. Toda validación presentará un protocolo de validación donde se recoge el objetivo, definición del sistema, identificación de los parámetros, el diseño del plan experimental y los criterios de aceptación. Debe ser específico, firmado y fechado por las personas responsables de la validación y aprobación. La realización y evaluación de los resultados en una validación deben poder ser auditables. En los informes de validación se deberá incluir los resultados de las determinaciones de cada parámetro, hacer referencia al protocolo en el que se escribe el procedimiento, referenciar la calibración y cualificación de instrumentos, discusión de resultados y conclusiones. [38], [39], [40], [41], [43], [44]

7.5. Parámetros fundamentales dentro de una validación analítica

7.5.1. Selectividad

Se define la selectividad como la capacidad de un método analítico para medir y/o identificar simultánea o separadamente los analitos de interés de forma inequívoca, en presencia de otras sustancias químicas que puedan estar presentes en la muestra. [38], [39], [41], [43], [44]

La existencia de interferencias, puede imposibilitar la identificación del analito y distorsionar su respuesta. [38], [39], [41], [43], [44]

La selectividad de un método analítico, se determina antes del estudio de cualquier otro parámetro dentro de la validación, ya que debemos conocer que grado de respuesta tenemos respecto ese analito sin interferencias de otro. [38], [39], [41], [43], [44]

7.5.1.1. Ámbito de aplicación

El estudio de la selectividad es uno de los parámetros más importantes dentro de la validación de un método analítico. El método ha de permitir distinguir entre todas las posibles especies químicas existentes o que puedan generarse. Los resultados de los estudios de selectividad se vinculan al origen de la muestra, su preparación, lo especifica que sea la medida y las condiciones experimentales. [43]

7.5.1.2. Objetivo del análisis

El método debe ser capaz de diferenciar sin interferencias entre el analito, sustancias de composición similar y otros productos presentes en la muestra. En el control rutinario de una sustancia, únicamente bastará con la comparación del analito con una sustancia de referencia. Se debe garantizar la pureza del analito objeto de estudio, por comparación con una sustancia de referencia. El método debe evitar las interferencias en la respuesta proporcionada por el compuesto, objeto de la evaluación analítica. [43]

7.5.1.3. Determinación de la selectividad

El procedimiento habitual para la determinación de la selectividad, es comparar el resultado del análisis de una muestra con y sin el analito a estudio. Las alternativas existentes para la demostración de la selectividad de un método, resultan de la adición de interferencias

conocidas. La elección de la concentración en la que se realiza el estudio podría ser la de trabajo para el analito y del límite máximo establecido para las interferencias. [43]

7.5.1.4. Resultados selectividad

Para ensayar la determinación de selectividad, se preparó una solución de las sales correspondientes para obtener la concentración de los siguientes aniones: Fluoruros (10 mg/L), Cloruros (350 mg/L), Nitritos (10 mg/L), Bromuros (10 mg/L), Nitratos (20 mg/L) y Sulfatos (200 mg/L). La siguiente figura muestra el resultado de la selectividad, representando el cromatograma de la solución preparada con los aniones, junto con los tiempos de retención para cada uno ellos.

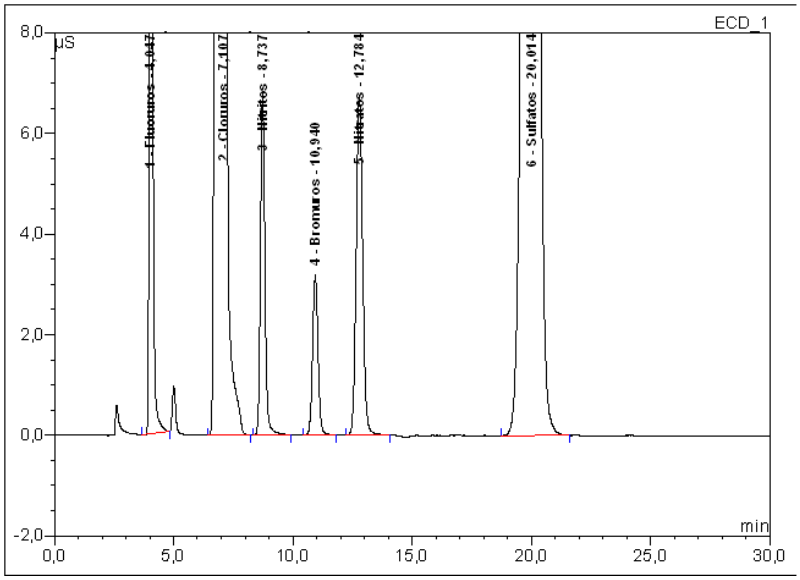

Fig. 7.2. Cromatograma aniones

La siguiente tabla resume los resultados de tiempo de retención y resolución obtenidos en el cromatograma anterior para los aniones Fluoruros, Cloruros, Nitritos, Bromuros, Nitratos y Sulfatos.

Componente	Tiempo de retención (min)	Resolución
Fluoruros	4,09	4,37
Cloruros	7,18	4,41
Nitritos	8,82	6,10
Bromuros	11,08	4,20
Nitratos	12,98	11,55
Sulfatos	20,33	------

Tabla. 7.2. Tiempos de retención de aniones y resolución

En el cromatograma mostrado en la figura 7.2., se observa que no hay picos que interfieren y presenta una resolución buena ya que para cada uno de los iones, el resultado de la resolución es ≥ 1,5. Por tanto, el resultado de selectividad para el método analítico propuesto es conforme.

7.5.2. Linealidad y rango

La linealidad es la capacidad del método analítico para proporcionar resultados que son directamente proporcionales a la concentración del analito en la muestra dentro de un rango establecido. Se pretende que la respuesta obtenida sea de tipo lineal, de este modo obtendremos una mejor interpolación y una mejor interpretación. [38], [39], [41], [43], [44]

No es necesario efectuar todas las pruebas estadísticas relacionadas con la linealidad, pero las que si son obligatorias son la ecuación de la recta de regresión, su representación gráfica, determinación del coeficiente de correlación “r”, caracterización de la varianza residual y análisis de varianza comprobando que se cumple la homogeneidad de varianzas y normalidad de residuales. [38], [39], [41], [43], [44]

7.5.2.1. Ámbito de aplicación

La guía ICH Q2A recomienda estudiar la linealidad en todos los métodos analíticos cuantitativos. Si el ensayo se realiza a partir de un solo patrón al 100%, la linealidad debe cubrir desde el límite de cuantificación hasta el 150% del valor del patrón. [43]

7.5.2.2. Determinación de la linealidad

Se recomienda estudiar al menos 5 puntos de concentración dentro del rango de estudio. Siendo el número de repeticiones de cada muestra, dependiente de la precisión del sistema instrumental utilizado. Las muestras a analizar pueden prepararse a partir de estándares de analito de concentración conocida. [43]

7.5.2.2.1 Evaluación estadística

El tratamiento estadístico de la linealidad se realiza dependiendo de si se cumple la homogeneidad de varianzas y se tratará por mínimos cuadrados o si no se cumple la homogeneidad de varianzas que entonces se tratará por el test factor de respuesta. [43]

El estudio de la linealidad implica una representación gráfica y una comprobación estadística. [43]

Ecuación de la recta:

En la recta de regresión $Y = B \cdot X + A$, X es la concentración, Y la respuesta, B el valor de la pendiente y A el término independiente. [43]

B se relaciona con la sensibilidad del método, de forma que a mayor pendiente se tendrá una mayor respuesta frente a los cambios de la concentración del analito. A es el valor indicativo del error sistemático, no difiriendo estadísticamente de cero. [43]

La figura siguiente muestra la relación de la concentración frente la respuesta, el límite de detección (LOD es la mínima cantidad de analito que se puede detectar) junto con su valor mínimo de S/N (el término S/N corresponde a la relación señal-ruido de la respuesta del analito), el límite de cuantificación (LOQ es la mínima cantidad de analito que se puede cuantificar) con su valor mínimo de S/N, su valor máximo de CV% (el CV% relaciona la desviación estándar con el valor medio) y el rango de linealidad que empieza desde el LOQ hasta la pérdida de una respuesta lineal.

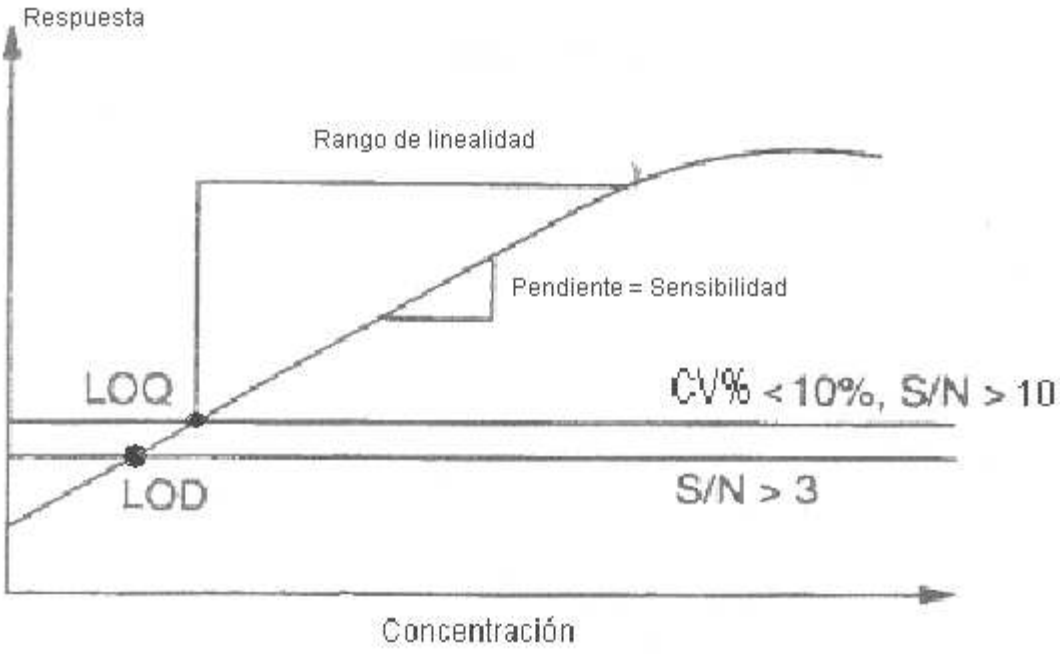

Fig. 7.3. Representación gráfica rango de linealidad. [42]

Coeficiente de correlación (r):

El coeficiente de correlación indica el grado de relación entre la variable X y la variable Y. Si es cercano a 1 significa que existe correlación con una probabilidad elevada. Si es cercano a 0, indica la ausencia de relación lineal entre las variables. El valor recomendado para el coeficiente de correlación es ≥ 0.999, siendo en algunos casos ≥ 0.990. A continuación se muestra como realizar el cálculo del coeficiente de correlación, donde las variables X y $\overline{X}$ corresponden a los valores individuales y al valor medio de la concentración, y las variables Y e $\overline{Y}$ corresponden a los valores individuales y al valor medio de la respuesta. [43]

$$r = \frac{\sum (X - \overline{X})(Y - \overline{Y})}{\sqrt{\sum (X - \overline{X})^2 \sum (Y - \overline{Y})^2}} \qquad \text{(Ec. 7.1)}$$

Varianza residual constante:

Se representan los valores residuales frente a los valores estimados. La distribución de los puntos debería ser aleatoria y no reflejar ninguna tendencia. Para determinar del valor residual, se calcula el valor estimado para X_i (ψ_i) según se indica a continuación: [43]

Una vez se encuentra el valor ψ_i, se busca el valor residual de la siguiente forma:

$$\psi_i = B \cdot X_i + A \qquad \text{(Ec. 7.2)}$$

$$\text{residual\%} = \frac{(\psi_i - Y)}{\psi_i} \cdot 100 \qquad \text{(Ec. 7.3)}$$

Prueba de homogeneidad de varianzas:

Para poder realizar un análisis de varianza, se debe cumplir la homogeneidad de varianzas aplicando el test de Cochran, éste indica si el factor de concentración tiene alguna influencia en la variabilidad de los resultados. Si la homogeneidad de varianzas no se cumple, se puede corregir acortando uno de los extremos de mayor variabilidad del rango, cuando los márgenes de las especificaciones lo permitan. También se puede corregir planteando el análisis a otro nivel de concentraciones que nos favorezca en menor variabilidad. [43]

Prueba de linealidad:

Se puede verificar la linealidad por medio de los coeficientes de variación de los factores de respuesta. Expresa la relación entre la respuesta y la concentración. Es una expresión aproximada de la sensibilidad de calibrado. [43]

Prueba de ordenada en el origen o test de proporcionalidad:

Permite evaluar si la recta pasa por el origen, determinando si la variable independiente es significativamente distinta de cero. Suele aceptarse que el valor de la ordenada sea ≤ 1 % de la respuesta del analito. [43]

7.5.2.3. Resultados linealidad

A partir de las respuestas obtenidas en las 7 soluciones de distintas concentraciones de Fluoruros, Cloruros, Nitritos, Bromuros, Nitratos y Sulfatos, se calcula la recta de regresión lineal por mínimos cuadrados. Cada solución se lee por duplicado.

La siguiente tabla resume los resultados de recta de regresión, coeficiente de correlación e intercepción con el eje de ordenadas obtenidos en la prueba de linealidad para cada uno de los aniones estudiados.

	Ecuación de la curva de regresión	**r**	**Intercepción**
Fluoruros	Área = 0,3069·[ ] – 0,0206	0,9994	-0,11/+0,07
Cloruros	Área = 0,2773·[ ] – 1,6339	0,9997	-3,99/+0,72
Nitritos	Área = 0,1267·[ ] – 0,0106	0,9996	-0,05/+0,03
Bromuros	Área = 0,0838·[ ] – 0,0057	0,9996	-0,03/+0,02
Nitratos	Área = 0,1079·[ ] – 0,0418	0,9994	-0,11/+0,02
Sulfatos	Área = 0,1838·[ ] – 1,4706	0,9987	-3,02/+0,08

Tabla. 7.3. Ecuación de la curva, R e intercepción.

Como ejemplo representativo del resultado de linealidad de la validación, la figura siguiente muestra los valores individuales que relacionan las señales obtenidas (µS·min) frente a sus concentraciones (mg/L). Obteniéndose la curva de regresión y el coeficiente de determinación (r^2). Finalmente, se calcula el rango de linealidad mediante la curva de regresión, el límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ) determinado en el apartado 7.5.5.4.

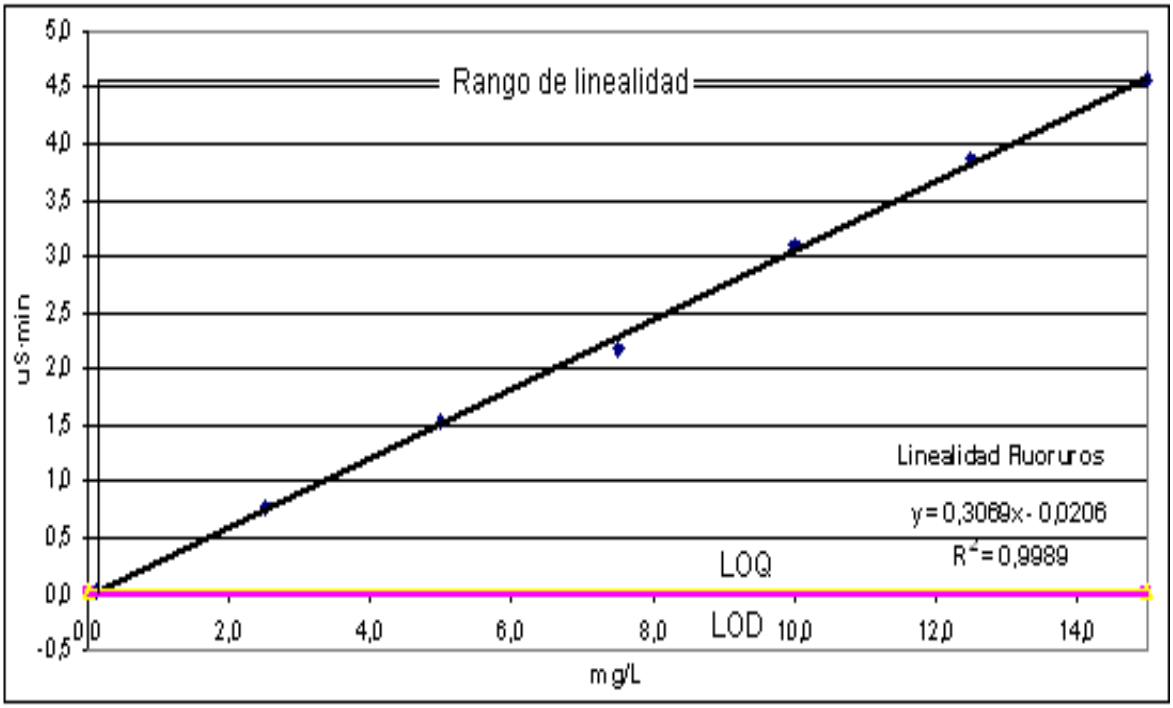

Fig. 7.4. Representación gráfica para ión fluoruro.

Una vez obtenidos los resultados individuales de cada concentración para cada ión y calculada su curva de regresión, se calcula el valor de los residuales. La tabla siguiente muestra los valores residuales de cada anión en cada punto de concentración.

Tabla de residuales						
Estándar	**Fluoruros**	**Cloruros**	**Nitritos**	**Bromuros**	**Nitratos**	**Sulfatos**
25%	2,7	-3,6	2,2	7,5	2,7	-3,8
	2,6	-3,6	2,6	8,5	2,3	-3,5
50%	0,4	-1,6	0,3	-4,1	-1,6	-5,8
	0,2	-1,4	0,2	-4,1	-1,8	-5,6
75%	-5,1	-1,2	-4,7	-3,1	-3,7	-3,7
	-4,9	-1,2	-3,8	-2,8	-4,1	-3,6
100%	1,6	0,6	-0,4	1,0	-1,1	-0,4
	1,7	0,8	3,0	0,6	-1,2	-0,3

Tabla de residuales						
Estándar	**Fluoruros**	**Cloruros**	**Nitritos**	**Bromuros**	**Nitratos**	**Sulfatos**
125%	-1,0	-3,2	0,4	-1,9	-1,8	-2,9
	2,9	-0,5	-0,2	2,5	2,0	1,2
150%	-0,1	1,2	2,2	0,1	1,4	2,4
	-0,3	1,2	2,6	0,8	1,7	2,3

Tabla. 7.4. Tabla de residuales.

Para verificar la validez del modelo de concentraciones, se representa el parámetro de varianza residual. Una distribución de los puntos aleatoria y sin tendencia demuestra la varianza residual constante y esto verificaría la validez del modelo. En el caso del ión fluoruro, tal como se muestra a continuación, se puede observar la validez del modelo, ya que hay una distribución aleatoria y no presenta tendencia.

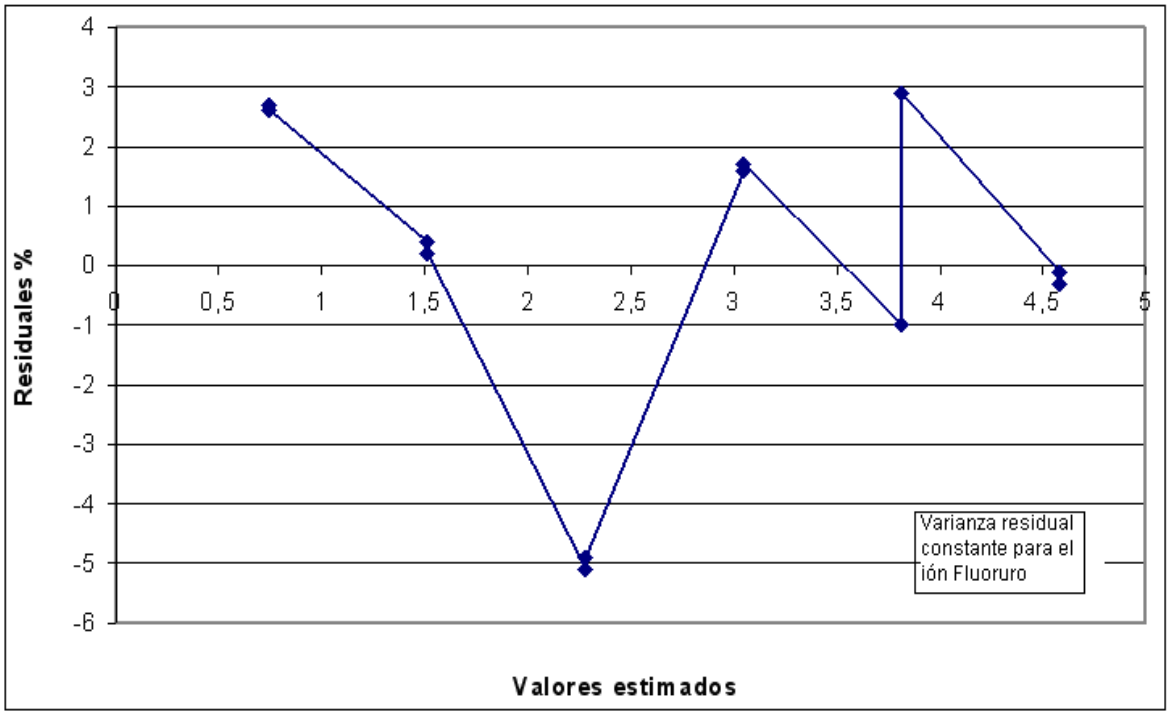

Fig. 7.5. Varianza residual constante para el ión Fluoruro.

7.5.3. Precisión

7.5.3.1. Definición

El término precisión expresa el grado de dispersión entre una serie de resultados a partir de una misma muestra en las condiciones del método en estudio. La precisión se puede ensayar a partir de muestras reales o de muestras preparadas en el laboratorio. Su objetivo es el estudio de la variabilidad del método analítico. La variabilidad se debe a errores aleatorios. Debido a estos errores, en condiciones iguales, y muestra idéntica, no se obtienen resultados idénticos. Las posibles fuentes de error son analistas, instrumentos, reactivos, tiempo y entorno. La precisión engloba repetibilidad, precisión intermedia y reproducibilidad. La siguiente figura muestra que pasos se deben seguir para cumplir el parámetro de precisión. [38], [39], [41], [43], [44]

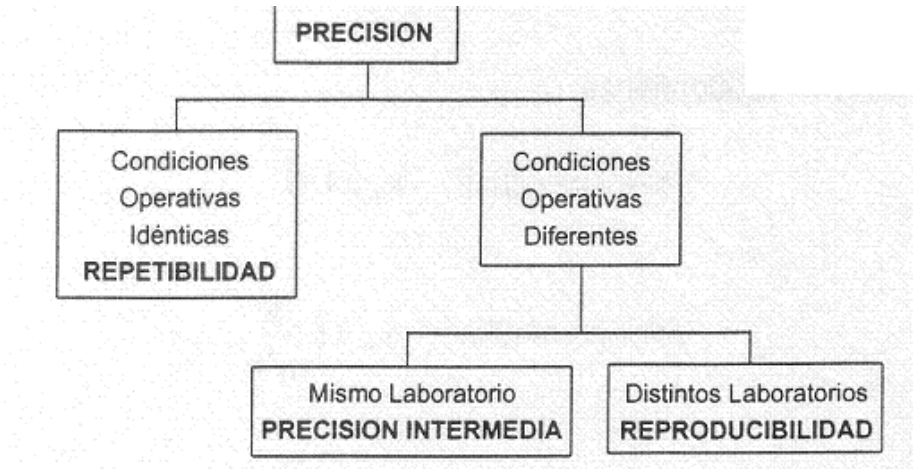

Fig. 7.6. Esquema de pasos a seguir para evaluar la precisión. [42]

7.5.3.2. Ámbito de aplicación

Según la ICH Q2B, el estudio de la precisión debe realizarse para la determinación cuantitativa de sustancias. [43]

7.5.3.3. Repetibilidad

La repetibilidad se expresa por el coeficiente de variación de una serie de medidas. Este parámetro se ve afectado por la concentración de analito. El valor aceptado del coeficiente

de variación depende del intervalo de aceptación especificado. Con la ecuación siguiente se puede calcular la desviación estándar (s): [43]

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}\left(X_i - \overline{X}\right)^2}{N}} \qquad \text{(Ec. 7.4)}$$

Posteriormente al cálculo de la desviación estándar, se calcula el coeficiente de variación (CV%) para caracterizar la repetibilidad.

$$CV\% = \frac{s}{\overline{X}} \cdot 100 \qquad \text{(Ec. 7.5)}$$

7.5.3.3.1 Repetibilidad instrumental

Estudia la variabilidad debida al instrumento, y se determina analizando repetidamente una misma muestra de forma consecutiva de 5 a 10 veces. Normalmente se estudia a partir de la concentración nominal (se considera concentración nominal a aquella concentración que tomamos como valor de 100 %). [43]

7.5.3.3.2 Repetibilidad del método

Se efectúa sobre una serie de una muestra homogénea, que se analiza desde la preparación de la muestra hasta la obtención de resultados por el mismo instrumento y el mismo analista. [43]

7.5.3.4. Precisión intermedia

Se determina la variabilidad del método, efectuando una serie de análisis sobre la misma muestra, en un mismo laboratorio pero en condiciones operativas diferentes. Se debe considerar aquellas circunstancias en las que se pretende desarrollar el método. Los factores típicos a evaluar sus efectos son el día, el analista y el instrumento. [43]

7.5.3.5. Reproducibilidad

Es el estudio de la variabilidad de los resultados entre laboratorios. Su objetivo es demostrar que se obtienen los mismos resultados entre laboratorios. [43]

7.5.3.6. Resultados precisión

Para ensayar la determinación de precisión, se realizaron 6 preparativas de una misma muestra (solución de las sales correspondientes para obtener la concentración de los siguientes aniones: Fluoruros (10 mg/L), Cloruros (350 mg/L), Nitritos (10 mg/L), Bromuros (10 mg/L), Nitratos (20 mg/L) y Sulfatos (200 mg/L)). Para obtener un resultado de precisión, se calcula el contenido de cada anión y su coeficiente de variación. Los resultados obtenidos por un mismo analista en un solo día son los siguientes:

N = 6	Fluoruros	Cloruros	Bromuros	Nitratos	Sulfatos
mg/L	0,99	81,78	7,31	44,86	71,87
CV%	6,0	0,4	1,0	0,4	0,1
CV% Aceptado	≤ 15	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5

Tabla. 7.5. CV% de los aniones para repetibilidad analista 1

Se aceptan los resultados de CV% según la siguiente la relación mostrada a continuación:

- Para concentraciones comprendidas LOQ ≤ X <10·LOQ se acepta un valor límite de CV% ≤ 15 %.

- Para concentraciones comprendidas 10·LOQ ≤ X <20·LOQ se acepta un valor límite de CV% ≤ 10 %.

- Para concentraciones comprendidas 20·LOQ ≤ X se acepta un valor límite de CV% ≤ 5 %.

Posteriormente, en otro día diferente, una segunda persona realizó 6 preparativas nuevas de una misma muestra (solución de las sales correspondientes para obtener la concentración de los siguientes aniones: Fluoruros (10 mg/L), Cloruros (350 mg/L), Nitritos (10 mg/L), Bromuros (10 mg/L), Nitratos (20 mg/L) y Sulfatos (200 mg/L)). Para obtener un resultado de precisión intermedia, se calcula el contenido de cada anión y su coeficiente de variación junto con el coeficiente de variación de los 12 resultados. Los resultados obtenidos por el segundo analista son los siguientes:

N = 6	Fluoruros	Cloruros	Bromuros	Nitratos	Sulfatos
mg/L	1,00	80,35	7,26	44,43	70,94
CV%	8,5	0,3	1,0	0,3	0,4
CV% Aceptado	≤ 15	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5

Tabla. 7.6. CV% de los aniones para precisión intermedia analista 2

La siguiente tabla muestra los valores de coeficiente de variación de la precisión intermedia.

N = 12	Fluoruros	Cloruros	Bromuros	Nitratos	Sulfatos
CV%	7,1	1,0	1,0	0,6	0,7
CV% Aceptado	≤ 15	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5

Tabla. 7.7. CV% de los aniones para precisión intermedia

Con los resultados obtenidos de repetibilidad y precisión intermedia, se concluye que el método es preciso dentro de las concentraciones estudiadas e independientemente del día y del analista.

7.5.4. Exactitud

7.5.4.1. Definición

Expresa la proximidad entre el valor de referencia aceptado y el valor experimental encontrado. Cuando se dispone de patrones de referencia , el valor de dicho patrón es el que se acepta como valor verdadero y la exactitud puede evaluarse aplicando el método sobre dicho patrón, o bien analizando muestras de placebo o de problema a las que se ha añadido una cantidad conocida de patrón. También se acepta la comparación de los resultados con un método de referencia validado del que ya se ha demostrado su exactitud. [38], [39], [41], [43], [44]

7.5.4.2. Ámbito de aplicación

Según la guía ICH Q2A, debe evaluarse la exactitud en métodos de análisis de cuantificación. [43]

7.5.4.3. Determinación de la exactitud

Se debe determinar la exactitud en todas las concentraciones estudiadas o, como mínimo, en la concentración central y en las concentraciones de los extremos del rango estudiado. Se debe demostrar todo el rango especificado para el método analítico. [43]

7.5.4.3.1 Muestra de concentración conocida

Para evaluar la exactitud de una muestra de concentración conocida, se prepara a partir de un placebo cargado con cantidades conocidas de analito, cuando es difícil de obtener un placebo que no contenga el analito en cuestión, se puede usar el método de adición de patrón sobre el problema. [43]

Método de placebo cargado:

Se prepara un placebo del problema que contiene todos los ingredientes excepto el analito a determinar. Se añaden cantidades conocidas de un analito patrón a tres niveles de concentración dentro del rango a estudiar. Se realiza con tres replicados para cada nivel. [43]

Método de adición de patrón:

Esta aproximación se utiliza, cuando no es posible preparar un placebo de la muestra que no contenga el analito. Se añaden sobre una o varias muestras, cantidades conocidas de un analito patrón a tres niveles de concentración dentro del rango a estudio. Se realizan como mínimo 3 replicados para cada nivel y se analizan las muestras adicionadas y no adicionadas calculando la recuperación. El método tiene la ventaja de utilizar muestras reales y no requiere de la preparación especial del placebo cargado. [43]

7.5.4.3.2 Comparación con un método de referencia validado

Se comparan los resultados obtenidos con el método analítico que se quiere validar con los obtenidos con un método de referencia. Ambos métodos deben ser independientes. [43]

7.5.4.4. Criterios de aceptación

La recuperación esperada depende de la matriz de la muestra, del procedimiento de preparación de la muestra y de la concentración del analito. Se desea alcanzar el 100 % de recuperación, pero en según que tipos de muestras no es posible alcanzar ese resultado. [43]

Si hay desviación de la exactitud por exceso, ésta se produce cuando existen interferencias y la selectividad del método no es adecuada, entonces se obtienen resultados superiores al valor verdadero. Si es posible, se deberían modificar las condiciones del método para optimizar la selectividad o cambiar a otro que sea más selectivo. [43]

Si hay desviación de la exactitud por defecto, se produciría cuando la matriz de la muestra es compleja y la extracción del analito requiere varios pasos obteniendo recuperaciones más bajas. Se debería intentar optimizar la preparación para mejorar el factor de recuperación. Si no es posible pero la exactitud es precisa se debería aplicar un factor de corrección para compensar las pérdidas del analito. [43]

7.5.4.5. Resultados exactitud

Se preparan muestras con Fluoruros, Cloruros, Nitritos, Bromuros, Nitratos y Sulfatos de manera que contengan el 80, 100 y 120 % del valor teórico. Se realizarán tres preparaciones de cada una de las concentraciones.

Se calcula el porcentaje de recuperación para cada uno de los compuestos en cada una de las muestras. Para el caso del ión fluoruro, los resultados obtenidos se muestran en la tabla siguiente:

Fluoruros	Área	Concentración exp (mg/L)	Concentración Teórica (mg/L)	Recuperación ind (%)	Recup Media (%)
80-1	2,001	6,65	8,00	83,07	91,4
80-2	2,301	7,64		95,52	
80-3	2,302	7,65		95,57	
100-1	2,959	9,83	10,00	98,27	96,7
100-2	2,945	9,78		97,81	
100-3	2,829	9,40		93,96	

Fluoruros	Área	Concentración exp (mg/L)	Concentración Teórica (mg/L)	Recuperación ind (%)	Recup Media (%)
120-1	3,474	11,54	12,00	96,15	97,0
120-2	3,534	11,74		97,81	
120-3	3,507	11,65		97,06	
				% Recuperación total	95

Tabla. 7.8. Cálculo recuperación de ión fluoruro

Conociendo la concentración teórica que presenta la muestra, se obtiene una concentración experimental mediante el análisis de esa misma muestra con el método analítico. La recuperación relaciona la concentración experimental obtenida frente a la concentración teórica. Esto nos indica, lo lejos que esta nuestro valor experimental del valor verdadero. Para el caso del ión fluoruro, se observa que en el rango de concentraciones estudiado, existe una recuperación del 95 %. Seguidamente, en la tabla 7.9 muestra las recuperaciones de los demás iones, observándose que la exactitud del método en el caso más desfavorable es del 95 %, ya que si nuestra muestra tiene 10 mg/L del ión fluoruro, nosotros seremos capaces de recuperar con el método analítico 9,5 mg/L de ión fluoruro.

Anión	% Recuperación
Fluoruros	95
Cloruros	98
Nitritos	98
Bromuros	100
Nitratos	96
Sulfatos	98

Tabla. 7.9. % Recuperación aniones

7.5.5. Sensibilidad

La sensibilidad es la capacidad de un método analítico de registrar ligeras variaciones de concentración. [38], [39], [41], [42], [43], [44]

Para expresar la sensibilidad se suelen utilizar los parámetros:

- Límite de detección (LOD) se define como la mínima cantidad de analito presente en la muestra que se puede detectar aunque no cuantificar bajo las condiciones experimentales del método objeto de estudio (ICH, Q2A). [42], [43]

- Límite de cuantificación (LOQ) se define como la mínima cantidad de analito presente en la muestra que se puede cuantificar con una adecuada precisión y exactitud. [42], [43]

El límite de cuantificación es un término cuantitativo y el límite de detección es un término cualitativo. Estos límites son la relación entre el ruido y la señal debida al analito. [43]

7.5.5.1. Ámbito de aplicación

La guía tripartita ICH establece como necesaria la determinación del LOD en métodos para la evaluación de trazas límite, se determina si la cantidad de traza es superior o no al límite establecido sin dar un valor numérico. Se necesario establecer el LOQ en ensayos en los que se determina la cantidad numérica. Siempre que al método de análisis se le deba dar un valor numérico total de trazas, se reconoce la necesidad de determinar no solo el límite de detección sino también el límite de cuantificación para cada una de ellas. [43]

Cuando el método siempre que trabaje en rangos muy alejados de la mínima cantidad detectable o cuantificable, no sería necesaria la determinación de estos parámetros. [43]

7.5.5.2. Determinación del LOD y LOQ

7.5.5.2.1 Relación señal / ruido

Procedimiento en el que se requiere que el método de análisis sea instrumental, que proporcione una señal blanco y una línea de base. El procedimiento se basa en establecer la señal ruido que proporciona la solución del blanco. En el caso de métodos cromatográficos, el LOQ será igual a la concentración de analito que proporcione una señal 10 - 20 veces superior a dicho ruido de fondo, y el LOD será igual a la concentración de analito que proporcione una señal 3 veces superior a dicho ruido de fondo, tal como

muestra la figura siguiente. Estos valores fueron justificados de acuerdo a los intervalos de confianza de una distribución normal (Long, 1983). [43]

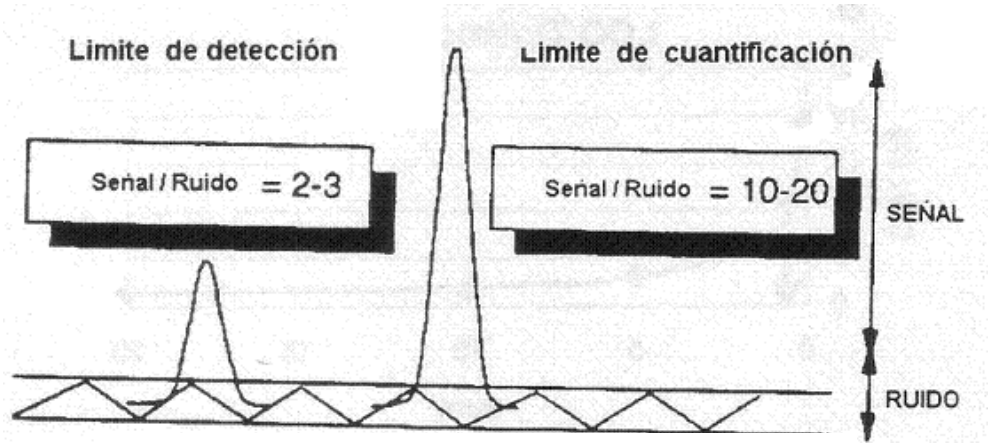

Fig. 7.7. Relación señal / ruido para LOD y LOQ. [42]

7.5.5.2.2 Cálculo de LOQ (Método EURACHEM)

Cuando no se posee muestra placebo y cuando se especifica un criterio concreto de precisión y exactitud, el método EURACHEM (Eurachem, 1993) es apropiado para el cálculo de LOQ, donde preparamos una serie de muestras con cantidades decrecientes, analizables cada una de ellas seis veces, representando CV% de la precisión frente a la concentración de cada muestra. De este modo, se obtiene la concentración de LOQ en función del CV% máximo aceptado para el método estudiado según muestra la figura siguiente. [43]

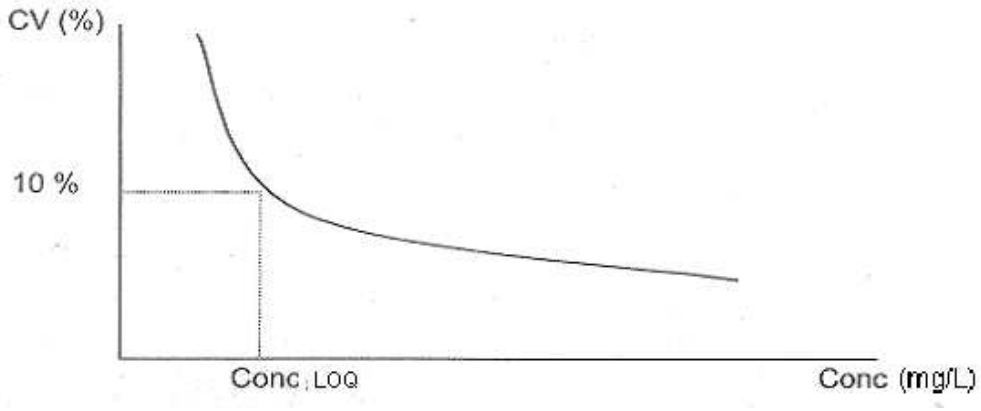

Fig. 7.8. Determinación del CV% respecto la concentración LOQ. [42]

Habitualmente se fija un criterio de precisión con un CV% = 10 % para el LOQ aunque se acepta hasta valores de 20 %, en función del método. [43]

7.5.5.3. Resultados LOD y LOQ

Para determinar la concentración límite se prepara una solución de concentración conocida de Fluoruros, una solución de Cloruros, una solución de Nitritos, una solución de Bromuros, una solución de Nitratos y una solución de Sulfatos. A partir de esta solución concentrada se realizan sucesivas diluciones hasta obtener un resultado de S/N > 3 para LOD y un resultado de S/N > 10 para LOQ.

Patrón	Concentración LOD (mg/L)	S/N LOD	Concentración LOQ (mg/L)	S/N LOQ
Fluoruros	0,05	4,1	0,1	11,9
Cloruros	0,01	4,4	0,1	11,9
Nitritos	0,05	3,7	0,1	11,8
Bromuros	0,05	3,5	0,1	9,2
Nitratos	0,05	3,5	0,1	10,4
Sulfatos	0,05	3,9	0,1	10,1

Tabla. 7.10. Concentración de aniones y S/N

Con los resultados obtenidos, somos capaces de detectar todos los iones estudiados a una concentración de 0,05 mg/L, excepto el ión cloruro que se detecta a una concentración de 0,01 mg/L. Para poder cuantificar la concentración obtenida experimentalmente, se necesita un mínimo de 0,1 mg/L de concentración de cada ión.

La figura siguiente muestra el cromatograma obtenido para el ión fluoruro con una concentración de 0,05 mg/L, correspondiente a la concentración obtenida para obtener el parámetro de LOD.

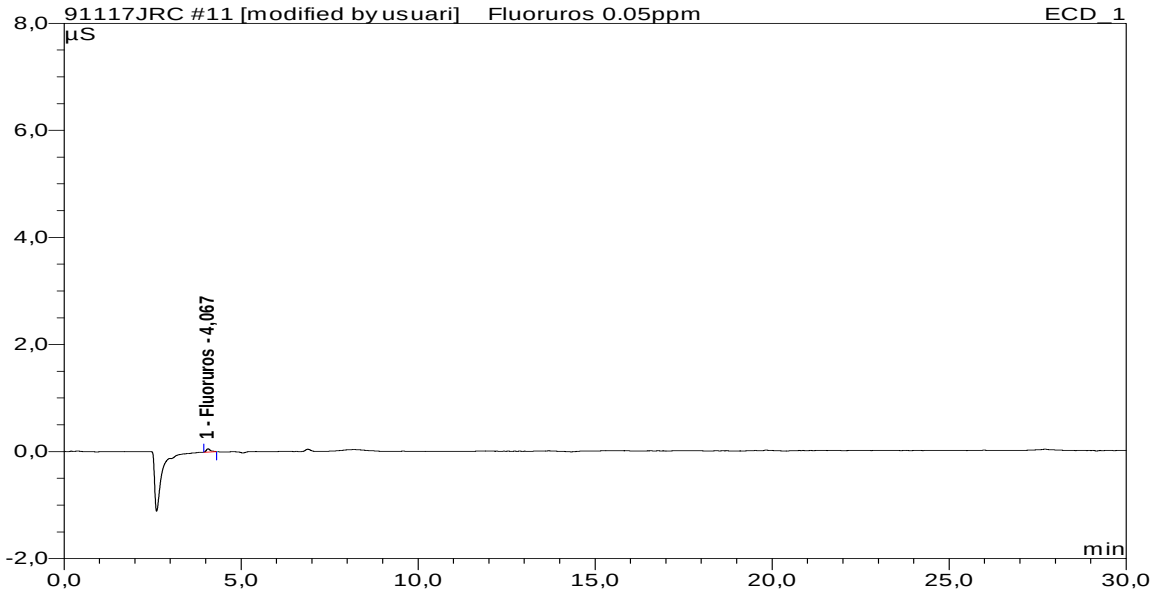

Fig. 7.9. Cromatograma del ión fluoruro en la concentración de LOD

La figura siguiente muestra el cromatograma obtenido para el ión fluoruro con una concentración de 0,1 mg/L, correspondiente a la concentración obtenida para obtener el parámetro de LOQ.

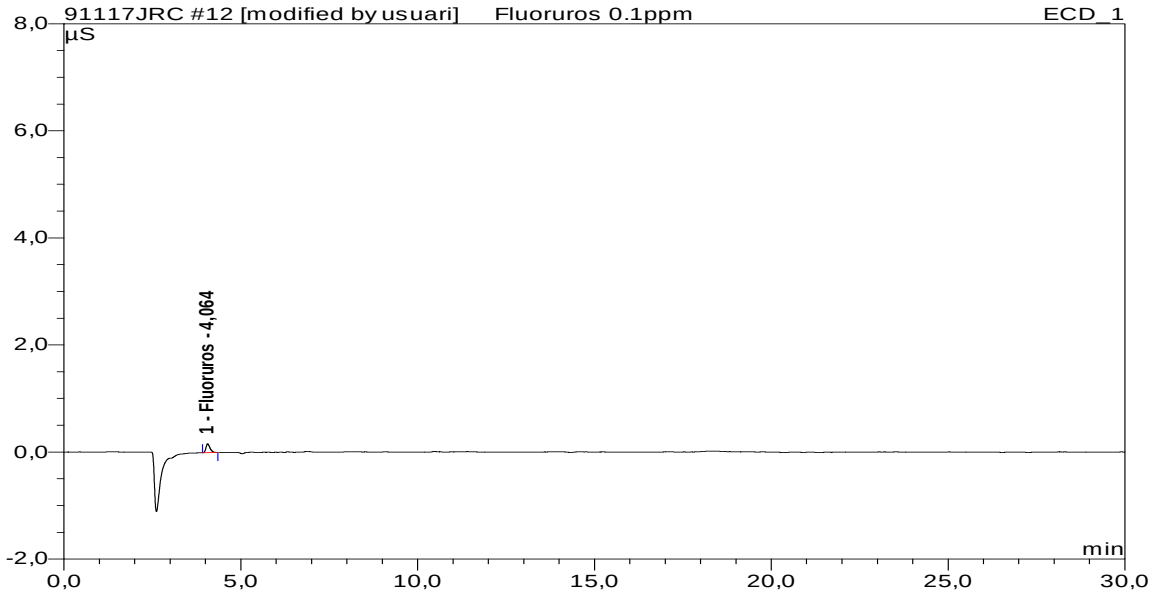

Fig. 7.10. Cromatograma del ión fluoruro en la concentración de LOQ

7.5.6. Prueba de adecuabilidad del sistema

7.5.6.1. Definición

La prueba de adecuabilidad del sistema consiste en un conjunto de ensayos que permiten comprobar en el momento de utilización del método, que el sistema es adecuado para llevar a cabo la determinación para la que se ha establecido y validado dicho método. Es la comprobación efectuada en un sistema cromatográfico validado para verificar que la resolución y la reproducibilidad del sistema es adecuada para el análisis que se va a realizar. [38], [39], [40], [41], [42], [43], [44]

La prueba es requisito previo al procedimiento de análisis, se ha de realizar cada día antes de iniciar el trabajo en rutina para comprobar el correcto funcionamiento del sistema cromatográfico. Dicha prueba proporciona la seguridad de que en el momento de iniciar el ensayo, el conjunto del sistema continúa siendo válido para el propósito para el que fue realizado. [38], [39], [40], [41], [42], [43], [44]

7.5.6.2. Ámbito de aplicación

Se debe emplear en cualquier procedimiento de medida en el que las condiciones analíticas puedan estar sometidas a variación de las condiciones operacionales. [43]

7.5.6.3. Determinación de la idoneidad

La prueba se encuentra vinculada de forma directa a las características del método analítico, debiendo reflejar su viabilidad en el momento de su uso. Los ensayos de idoneidad del sistema vendrán dados por el conocimiento adquirido del método y la viabilidad de su empleo en rutina debiendo corresponderse con los valores mínimos para los que los parámetros estudiados permanecen dentro de las especificaciones establecidas. Estos ensayos demuestran que el sistema esta en plenas condiciones para la realización de análisis y permiten establecer el criterio por el que modificar las condiciones analíticas en el procedimiento para alcanzar la idoneidad. Estas modificaciones vendrán marcadas por el estudio de robustez. El procedimiento de realización de la prueba de idoneidad, sus criterios de aceptación deben encontrarse dentro del método analítico. [43]

7.5.6.4. Parámetros de evaluación

Las pruebas de idoneidad encuentran su mayor difusión dentro de las técnicas separativas, siendo principalmente de carácter cromatográfico. La prueba de idoneidad del sistema contendrá como mínimo dos tipos de parámetros, precisión y resolución o precisión. [43]

7.5.6.4.1 Precisión de la prueba del sistema

Se evalúa mediante el cálculo del coeficiente de variación de los resultados obtenidos tras el análisis de una serie de replicados de una muestra. La USP 24 (Farmacopea de Estados Unidos) establece como criterio de aceptación un CV% ≤ 2 % en la inyección de 5 replicados (y si es superior al 2 % se realiza sobre 6 replicados). La precisión es el parámetro de más amplia aplicación para la evaluación de la idoneidad del sistema. Habitualmente se estudia sobre el área del pico cromatográfico, también puede evaluarse sobre altura o tiempo de retención. [43]

7.5.6.4.2 Parámetros cromatográficos

Número de platos teóricos (N):

Mide la eficacia del sistema cromatográfico, que expresa el número de picos que pueden aparecer en el cromatograma por unidad de tiempo y de la capacidad del sistema de proporcionar bandas de elución estrechas. Su cálculo se basa en la relación entre el tiempo de retención y la anchura del pico cromatográfico. El número de platos teóricos depende del tiempo de elución y se recomienda que sea superior a 2000. [43]

$$N = 5{,}54 \cdot \left(\frac{R_t}{W_{50\%}} \right)^2 \qquad \text{(Ec. 7.6)}$$

Según Farmacopea Europea y Japonesa y tal como muestra la figura siguiente.

R_t = Tiempo de retención

$W_{50\%}$ = Anchura del pico al 50 % de la altura

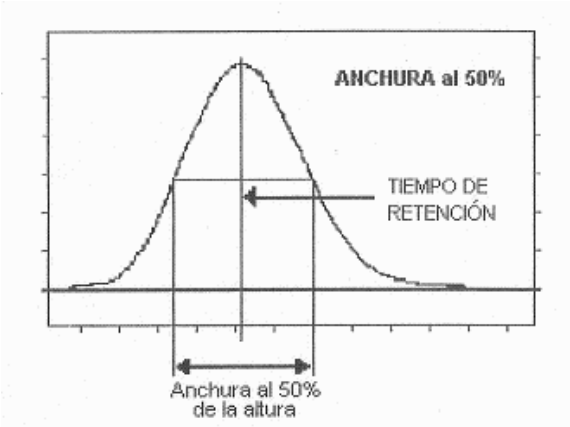

Fig. 7.11. Representación gráfica de un pico cromatográfico con las diferentes determinaciones. [43]

Factor de asimetría:

Es una medida de la asimetría de la señal generada por el analito. Un aumento del factor de asimetría provoca una pérdida de resolución y una disminución de la precisión de la integración, tal como muestra la figura anterior. [43]

$$T = \frac{W_{5\%}}{2F} \qquad \text{(Ec. 7.7)}$$

Donde:

$W_{5\%}$ = Anchura del pico al 5 % de la altura del pico

F = Distancia entre la perpendicular trazada desde el máximo del pico y el frente al 5 % de la altura del pico

Un pico perfectamente simétrico tendrá un factor de asimetría de 1,0. Un pico que presente ensanchamiento por el inicio del pico tendrá valores inferiores a la unidad, mientras que si presenta cola, el factor será superior a la unidad. Como norma general, el factor de asimetría debe encontrarse entre 0,8 y 1,5, aunque se aceptan valores de hasta 3,0. [43]

Resolución:

Mide la separación entre dos picos. Se calcula entre la pareja de picos más difícil de separar o entre el analito y sus impurezas. Se calcula tal como se indica en la ecuación siguiente siguiendo la indicaciones de la figura 7.13. [43]

$$R_S = 1{,}18 \cdot \frac{t_{R1} - t_{R2}}{W_1 - W_2} \qquad \text{(Ec. 7.8)}$$

Donde:

t_{R1} y t_{R2} = Tiempo de retención, $t_{R1} < t_{R2}$

W_1 y W_2 = Anchura del pico a media altura

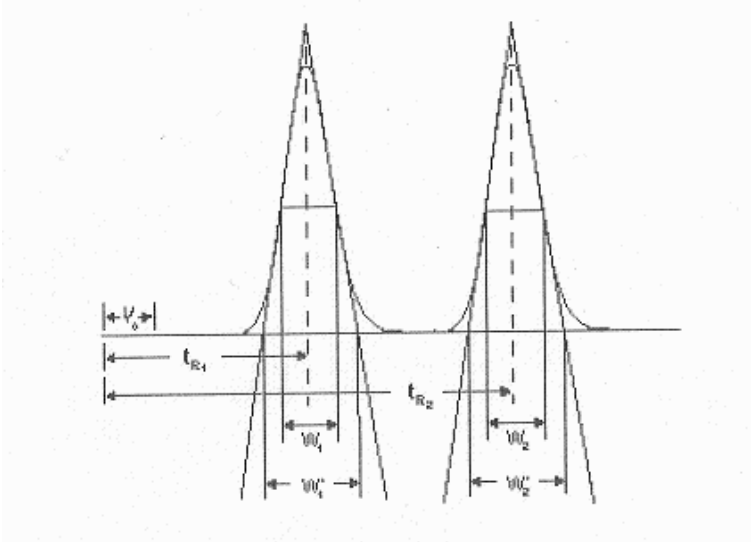

Fig. 7.12. Representación gráfica de un pico cromatográfico con las diferentes determinaciones. [43]

Para picos de tamaño similar se alcanza una resolución a línea de base con valores de 1,5, es deseable fijar una resolución mayor de 2,0 si se espera la aparición de interferencias. [43]

7.5.6.5. Resultados de la prueba de adecuabilidad del sistema

La prueba de adecuabilidad del sistema permite verificar que el equipo se encuentra estabilizado y se realiza siempre antes de iniciar el análisis. Consiste en la inyección de 5 veces una misma muestra. Con ello se verifica que el tiempo de retención coincida con el teórico, que el área del analito a determinar permanezca dentro de unos límites de precisión de CV% ≤ 2,0, que la asimetría del pico este entre 0,8 y 1,5 y que los platos teóricos sean superiores a 2000. La tabla siguiente muestra los resultados obtenidos antes de iniciar un análisis.

	Tiempo de retención	Área	Asimetría	Platos
1	4,054	2,920	1,25	5734
2	4,050	3,031	1,25	5832
3	4,050	3,021	1,24	5709
4	4,050	3,019	1,24	5739
5	4,050	3,014	1,24	5816
Media	4,05	3,00	1,2	5766
CV%	0,0	1,5	0,4	0,9

Tabla. 7.11. Prueba de adecuabilidad del sistema para ión fluoruros en análisis de exactitud

Se observa que el tiempo de retención permanece constante, el CV% de las áreas del analito es 1,5, este valor es inferior al valor máximo aceptado del 2,0 %. El factor de asimetría tiene un valor de 1,2, este se encuentra dentro del intervalo aceptado de 0,8 a 1,5 y el número de platos teóricos presenta un valor de 5766, este valor es superior al establecido como valor mínimo aceptado.

Una vez se verifica que los valores de la prueba de adecuabilidad del sistema están dentro de límites, se inicia el análisis. Para asegurar que el sistema permanece constante en el tiempo, se verifica la no variación de áreas. Se introduce una solución patrón al final del análisis y se calcula la variación relativa entre la solución patrón inyectada al inicio frente la inyectada al final. La variación relativa no debe ser superior al 2,0 %.

Según se muestra en la siguiente tabla, todos los resultados de variación relativa son inferiores al 2,0 %, por tanto, se puede asegurar que el análisis realizado ha permanecido invariante en el tiempo, concluyendo que los resultados obtenidos a lo largo de toda la analítica son fiables.

	Std Calibración (mg/L)	**Std Final (mg/L)**	**Variación relativa %**
Fluoruros	10,000	9,855	1,45
Cloruros	350,000	350,238	0,07
Nitritos	10,000	10,031	0,31
Bromuros	10,000	10,150	1,50
Nitratos	20,000	19,697	1,52
Sulfatos	200,000	198,172	0,91

Tabla. 7.12. Verificación std final en análisis de exactitud

8. Resultados y discusión de los ensayos realizados con la resina MIEX®

8.1.1. Eliminación de la materia orgánica con la resina MIEX®

En la figura 8.1. se muestra la reducción de la materia orgánica presente en el agua del río Llobregat (medida como absorbancia UV254) en función del tiempo de contacto para cada una de las dosificaciones de resina MIEX®.

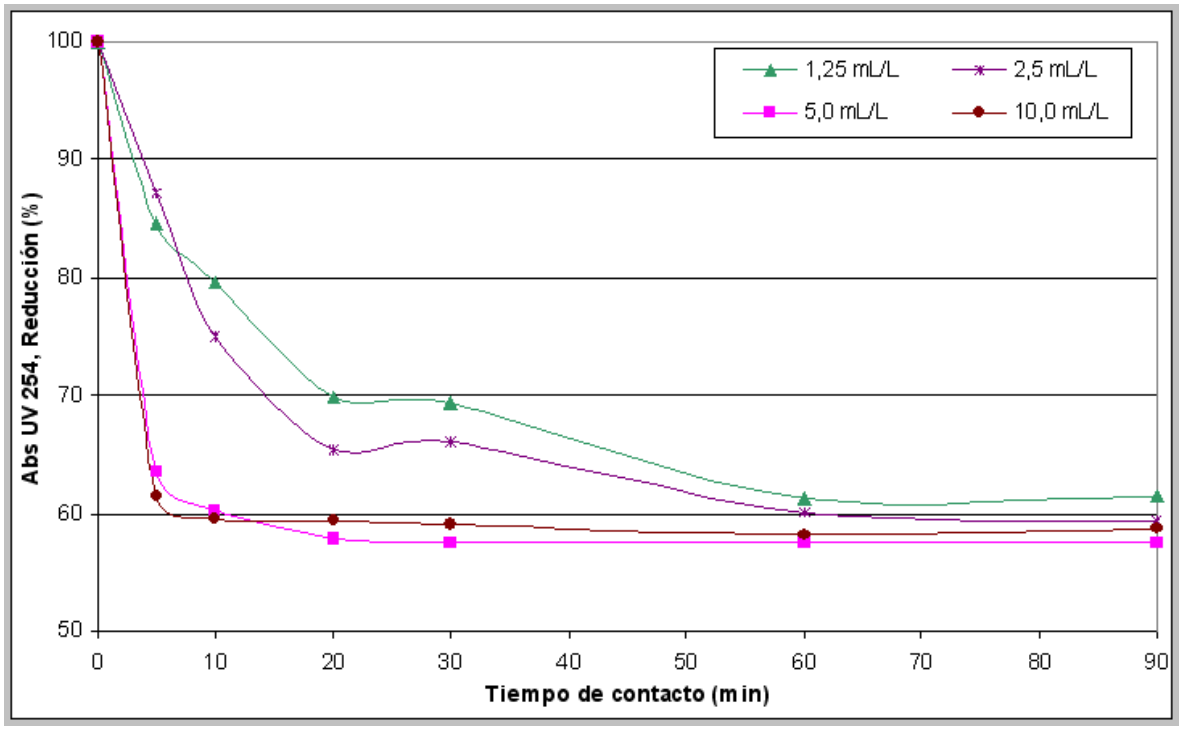

Fig. 8.1. Reducción de la absorbancia UV254 en función del tiempo de contacto para diferentes dosis de resina MIEX®

En las cuatro dosis de resina MIEX® estudiadas, la absorbancia UV254 se reduce un 40 % a los 90 min de tiempo de contacto.

La dosis de resina MIEX® de 5,0 mL/L se considera óptima ya que se comporta igual que la dosis de resina MIEX® de 10,0 mL/L, y es capaz de reducir más rápidamente la absorbancia UV254 que las dosis de resina MIEX® de 2,5 mL/L y 1,25 mL/L.

La absorbancia UV254 no disminuye de manera proporcional al aumento de la dosis de resina MIEX®. Con un incremento de dosis por encima de la dosis óptima de resina MIEX®, este incremento no implica más adsorción de materia orgánica. El aumento de las

zonas de intercambio con este incremento no produce la disminución de materia orgánica esperada.

Orica Watercare aconseja 30 min como tiempo de contacto para reactores a gran escala. Este tiempo permite reducir fácilmente la materia orgánica y evita que se produzca una adsorción perjudicial por parte de la resina MIEX®. De este modo, la resina MIEX® puede ser regenerada más fácilmente. [3]

8.1.2. Impacto de la resina MIEX® en la turbidez

La cantidad de coagulante requerido para eliminar la turbidez del agua, se reduce con la utilización de la resina MIEX®.

Tal como se observa en la figura 8.2., la utilización de la resina MIEX® incrementa la turbidez del agua del río Llobregat. Cuando la resina MIEX® se mezcla con el agua, se desprenden partículas finas de resina MIEX® que quedan suspendidas y contribuyen al aumento de la turbidez. Cuando finaliza la agitación a los 60 minutos, la turbidez empieza a disminuir y finalmente, a los 30 minutos de reposo, la turbidez del agua tratada con la resina MIEX® es inferior a la turbidez del agua del río Llobregat sin tratar,

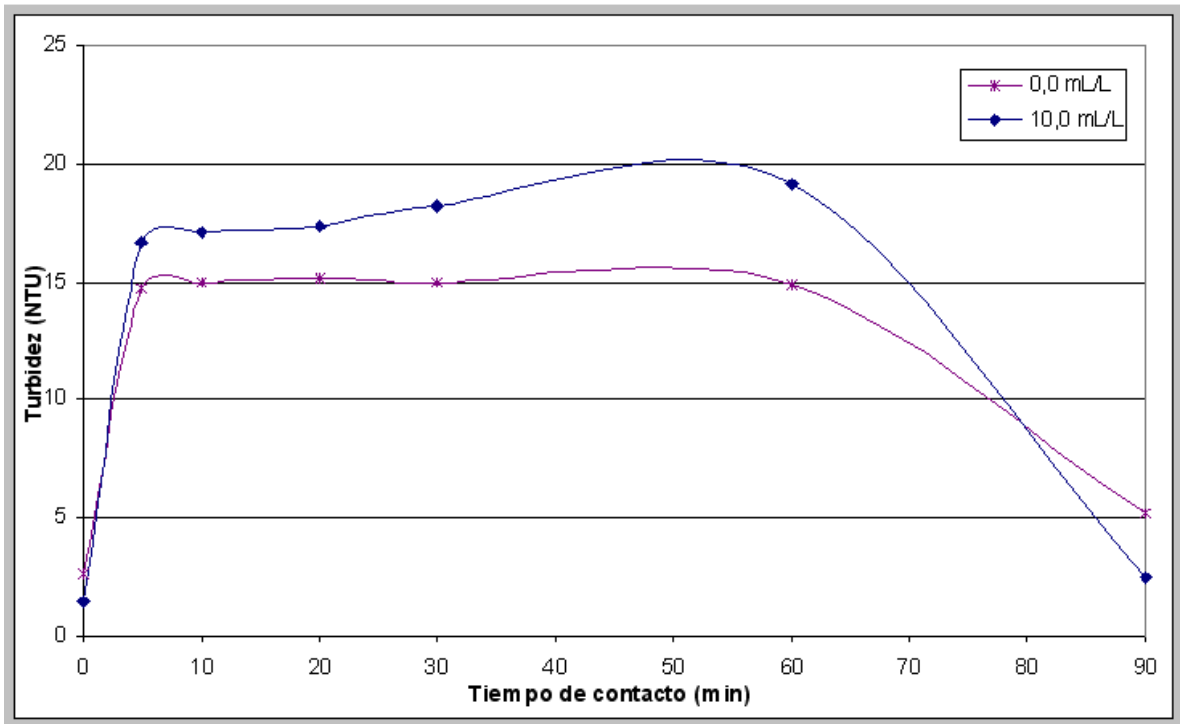

Fig. 8.2. Turbidez en función del tiempo de contacto para el tratamiento con la resina MIEX®

La turbidez del agua del río Llobregat sin el tratamiento con resina MIEX® tiende a aumentar, ya que se realiza una agitación durante 60 minutos. Las partículas, que inicialmente estaban en reposo, quedan suspendidas en el agua y provocan un aumento en la turbidez. Cuando el tiempo de agitación finaliza a los 60 min, la turbidez disminuye, debido a que todas aquellas partículas que estaban suspendidas en el agua, vuelven a precipitar.

8.1.3. Variación del pH con la resina MIEX®

En la figura que se muestra a continuación, se observa que tanto con el tratamiento con la resina MIEX® como sin el tratamiento con la resina MIEX®, el pH del agua del río Llobregat se mantiene entre 7,3 y 7,8. Por tanto, tal como indica la figura 8.3. hay una variación no significativa de pH con la dosis más elevada de resina MIEX®.

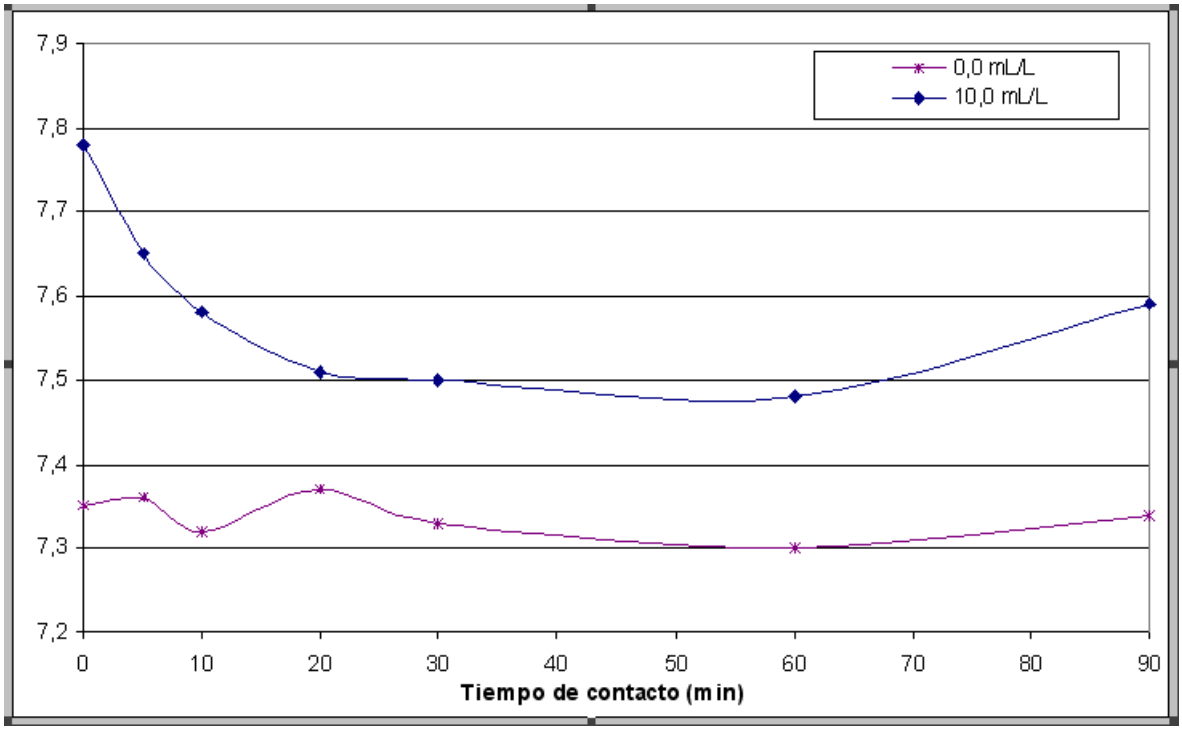

Fig. 8.3. Variación del pH en función del tiempo de contacto para el tratamiento con la resina MIEX®

El pH del agua del río Llobregat sin la adición de la resina MIEX® permanece constante durante los 90 minutos de tiempo de contacto. Mientras que, con la adición de la resina MIEX®, el pH aumenta ligeramente, debido a la adsorción de los aniones en disolución.

8.1.4. Reducción de la concentración de aniones con la resina MIEX®

La resina MIEX® es capaz de reducir la concentración de los aniones fluoruro, bromuro, nitrato y sulfato, presentes en el agua del río Llobregat. La figura siguiente muestra la relación entre la variación de la concentración de aniones y el tiempo de contacto con la dosis óptima de resina MIEX®.

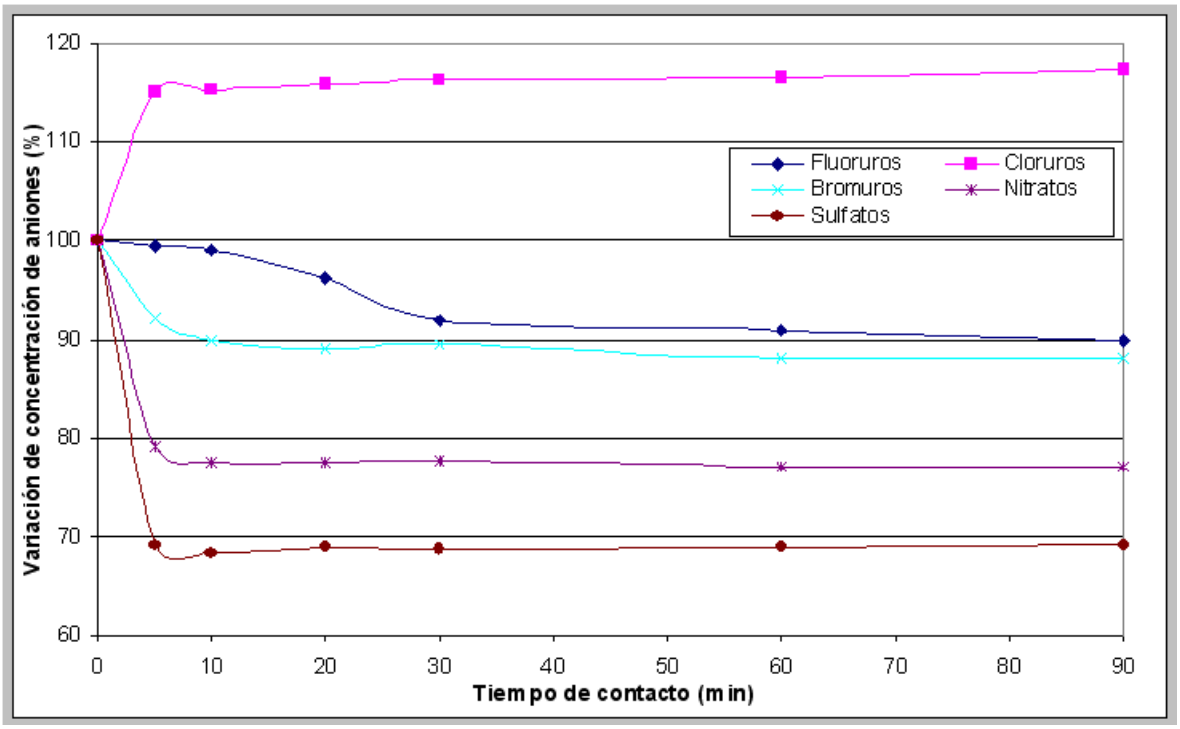

Fig. 8.4. Variación de la concentración de aniones en función del tiempo de contacto con la dosis óptima de resina MIEX®

Tal como muestra la figura anterior, la resina MIEX® elimina los aniones fluoruro y bromuro del agua del río Llobregat. La concentración de los iones fluoruro y bromuro se redujo un 10 % con la dosis óptima de resina MIEX®. El porcentaje de reducción de estos dos iones se considera una reducción baja. Esta baja reducción se debe a la baja concentración inicial de estos dos iones y a la incapacidad que tienen estos dos iones de competir por las zonas de intercambio iónico con las otras especies aniónicas disueltas.

La resina MIEX® desprende iones cloruro al agua del río Llobregat. La resina MIEX® al ser un intercambiador aniónico se componen de grupos fijos catiónicos y grupos aniónicos unidos por fuerzas electrostáticas que se intercambian con los aniones en disolución que les rodea. En el caso de la resina MIEX®, el grupo aniónico que se intercambia es el ión

cloruro. Por este motivo, la concentración del ión cloruro aumentó un 15 % con la dosis óptima de resina MIEX®.

La reducción de la concentración de los iones nitrato y sulfato fue del 25 % y 30 %, respectivamente. Este porcentaje de reducción de los dos iones es superior al porcentaje de reducción de los iones fluoruro y bromuro. Esta mayor reducción se debe a su mayor concentración inicial respecto a las otras especies iónicas en disolución.

8.1.5. Estudio del ión cloruro con la dosis óptima de resina MIEX®

Debido al aumento de la concentración de los iones cloruro, se decide estudiar el efecto de este ión en muestras de agua sintética. Se preparan cuatro muestras de agua sintética que presentan la misma concentración de aniones que el agua del río Llobregat y presentan una concentración variable de ión cloruro según se muestra a continuación en la tabla siguiente:

Ión (mg/L)	**Agua sintética**			
	1	**2**	**3**	**4**
Cloruro	0,00	150,0	280,0	450,0
Fluoruro	2,00	2,00	2,00	2,00
Nitrito	2,00	2,00	2,00	2,00
Bromuro	2,00	2,00	2,00	2,00
Nitrato	20,0	20,0	20,0	20,0
Sulfato	200,0	200,0	200,0	200,0

Tabla. 8.1. Concentraciones de los iones en las diferentes aguas sintéticas

8.1.5.1. Impacto de la concentración del ión cloruro en la turbidez

La concentración del ión cloruro no afecta a la turbidez de las cuatro aguas sintéticas. Las diferencias de turbidez entre un agua sintética y otra, se debe a variación de partículas de resina MIEX® que están suspendidas en el agua. La figura siguiente muestra la turbidez en función del tiempo de contacto para cada una de las concentraciones del ión cloruro.

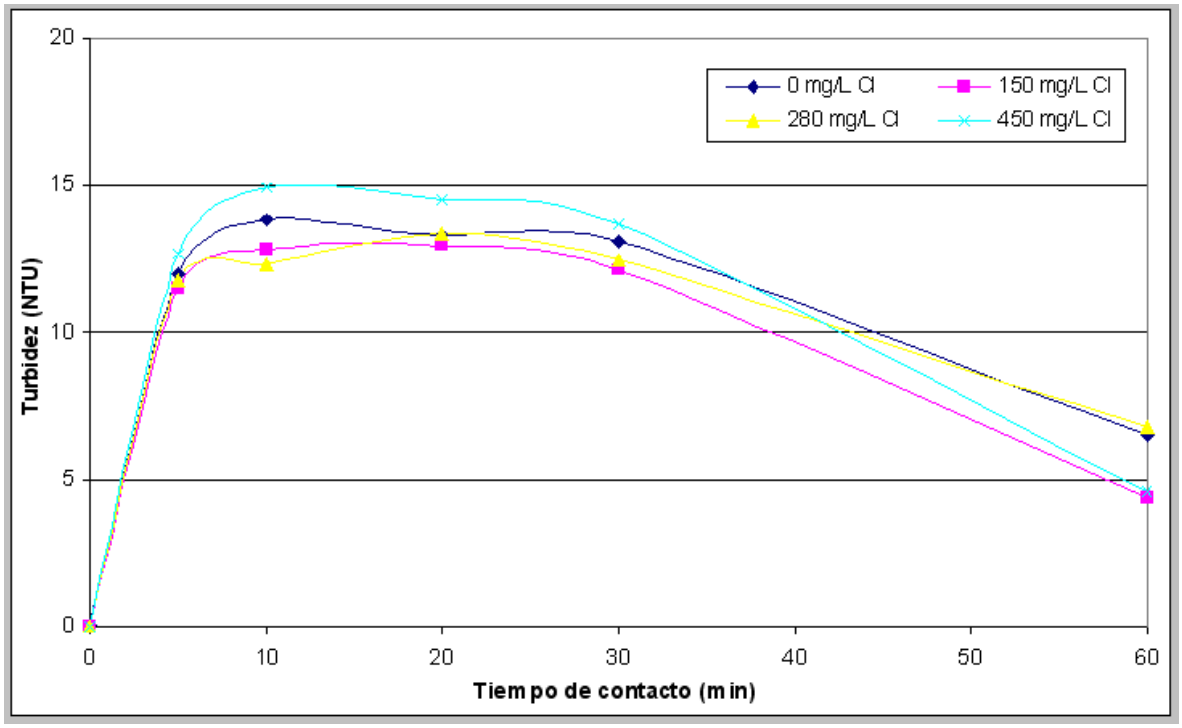

Fig. 8.5. Variación de la turbidez en función del tiempo de contacto para las diferentes concentraciones de ión cloruro

8.1.5.2. Variación del pH en función de la concentración del ión cloruro

La concentración del ión cloruro no afecta significativamente al pH en las cuatro aguas sintéticas. El pH del agua sintética varía de 6,8 a 7,6. El valor de pH de 7,6 pertenece al agua sintética sin ión cloruro, mientras que las demás aguas sintéticas presentan unos valores de pH que varían de 6,8 a 7,2. La diferencia de 0,4 unidades de pH entre el valor de 7,6 y 7,2 no es significativa y se debe a la presencia de ión cloruro.

En la figura siguiente se muestra la variación del pH en función del tiempo de contacto para cada una de las concentraciones de ión cloruro.

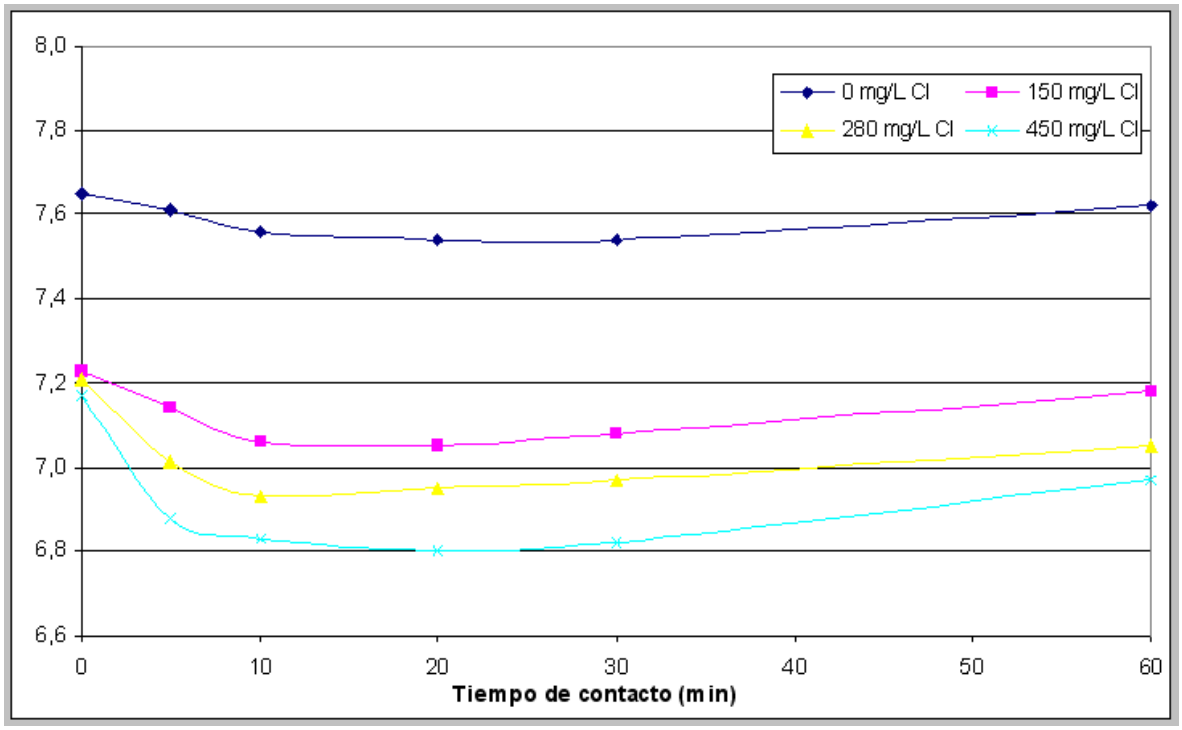

Fig. 8.6. Variación del pH en función del tiempo de contacto para diferentes las concentraciones de ión cloruro

8.1.5.3. Reducción de aniones en función de la concentración del ión cloruro

El agua sintética contiene una concentración inicial tal como indica la tabla 8.1, de 2 mg/L para cada uno de los iones fluoruro, bromuro y nitrito, y una concentración de 20 mg/L para el ión Nitrato y 200 mg/L para el ión Sulfato.

Tal como muestran las siguientes figuras, la presencia del ión cloruro en disolución, afecta a la capacidad de adsorción que posee la resina MIEX®. En todos los casos, el porcentaje de reducción de la concentración de aniones, fue superior sin la presencia del ión cloruro.

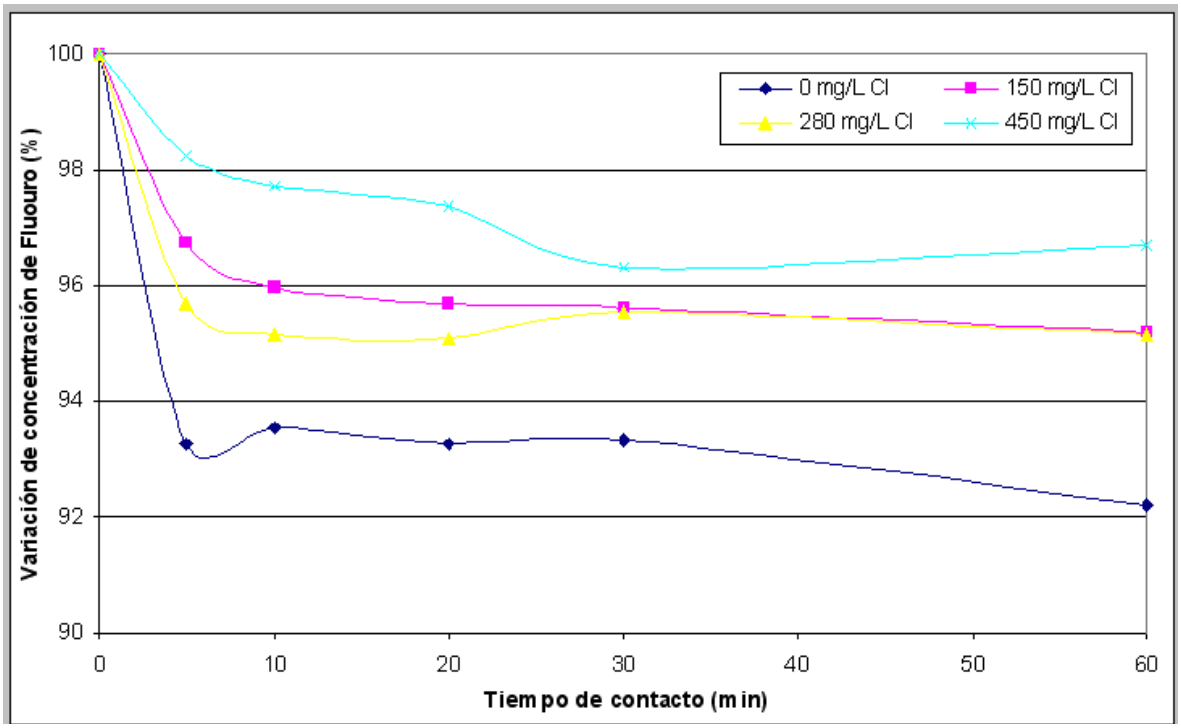

Fig. 8.7. Variación de la concentración de ión fluoruro en función del tiempo de contacto para cada una de las cuatro aguas sintéticas.

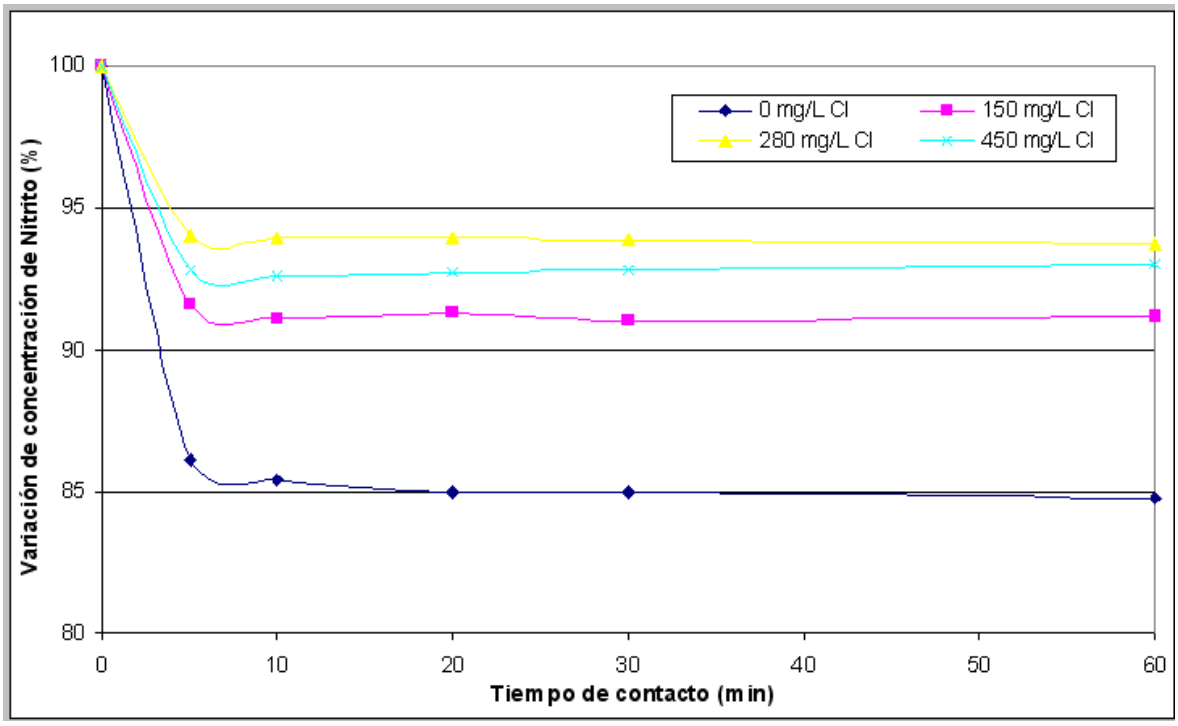

Fig. 8.8. Variación de la concentración de ión nitrito en función del tiempo de contacto para cada una de las cuatro aguas sintéticas.

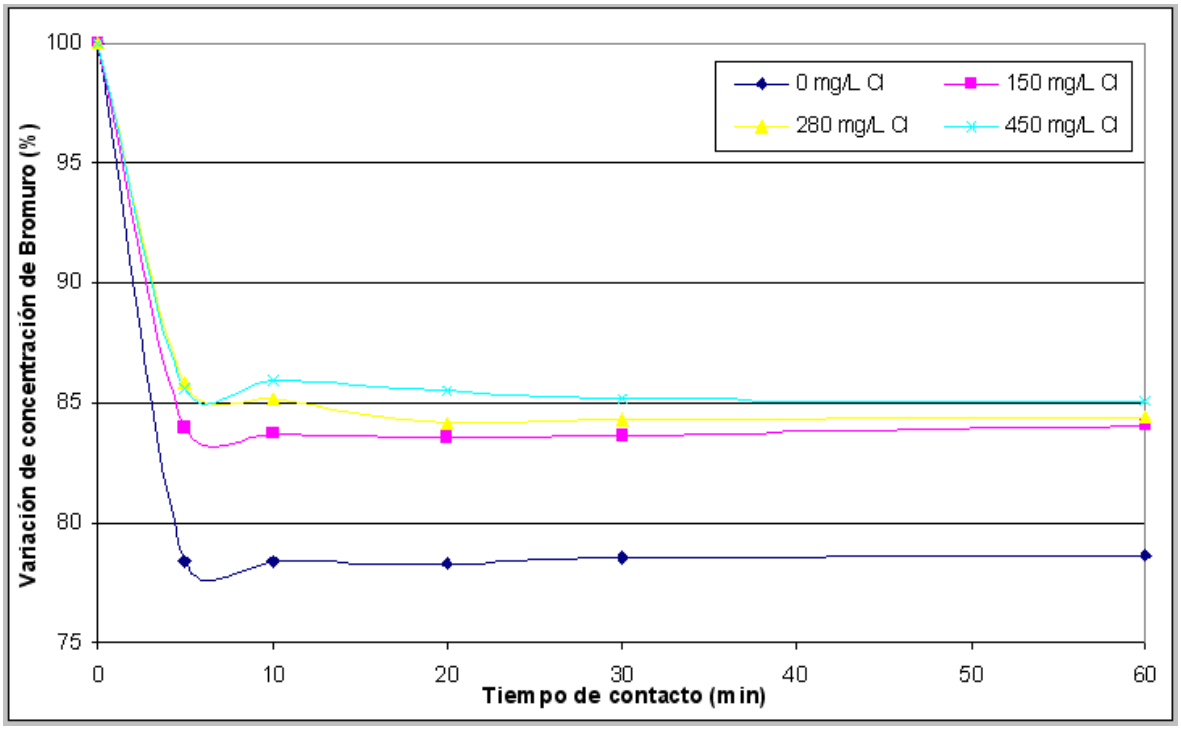

Fig. 8.9. Variación de la concentración de ión bromuro en función del tiempo de contacto para cada una de las cuatro aguas sintéticas.

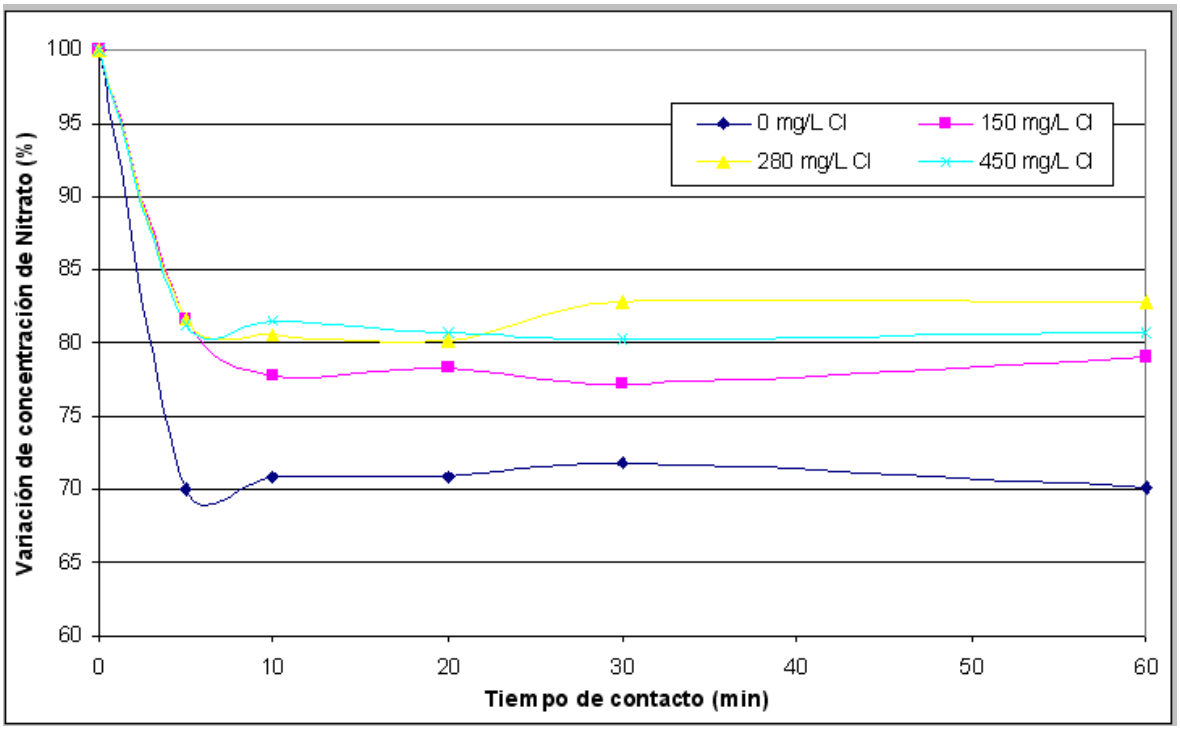

Fig. 8.10. Variación de la concentración de ión nitrato en función del tiempo de contacto para cada una de las cuatro aguas sintéticas.

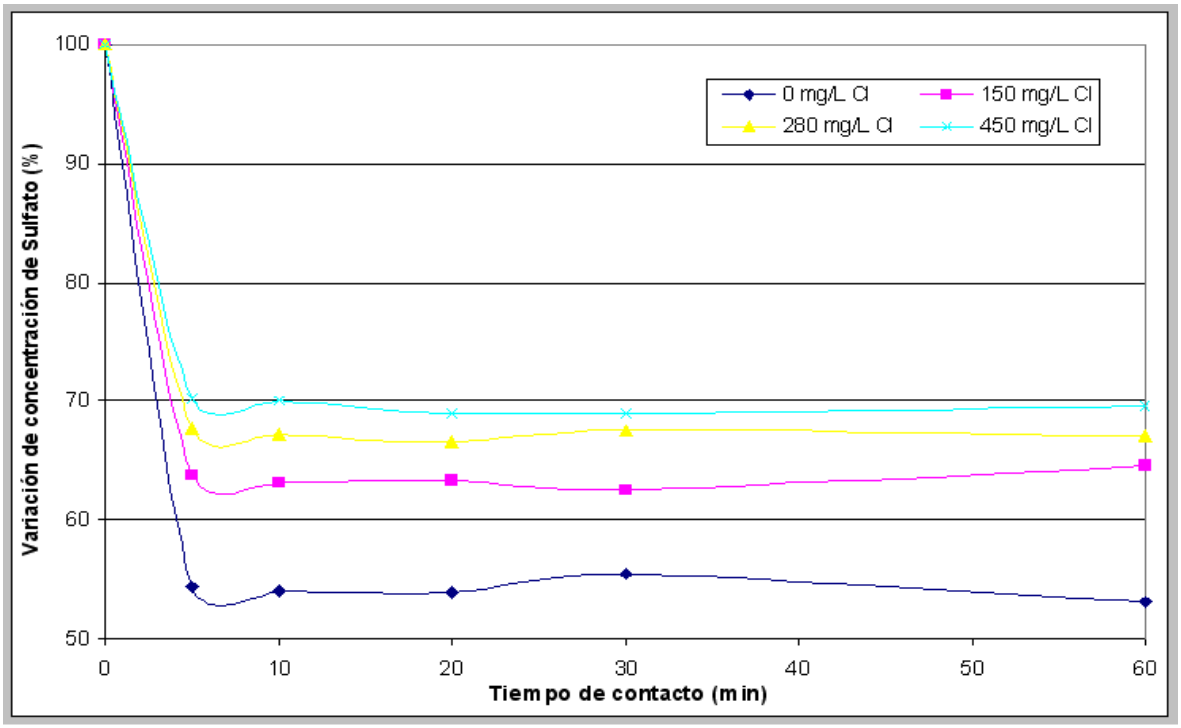

Fig. 8.11. Variación de la concentración de ión sulfato en función del tiempo de contacto para cada una de las cuatro aguas sintéticas.

La siguiente tabla presenta de forma resumida la reducción de la concentración de iones en función de la concentración del ión cloruro.

Concentración ión Cloruro (mg/L)	Reducción concentración iones				
	Fluoruro (%)	Nitrito (%)	Bromuro (%)	Nitrato (%)	Sulfato (%)
0	7	15	22	30	45
150	5	9	16	21	35
280	5	6	15	17	33
450	3	7	15	19	31

Tabla. 8.2. Reducción de la concentración de iones en función de la concentración del ión cloruro

8.1.5.4. Comportamiento del ión cloruro

Las cuatro aguas sintéticas contienen una concentración inicial de ión cloruro de 0 mg/L, 150 mg/L, 280 mg/L y 450 mg/L, tal como muestra la tabla 8.1.. En la figura siguiente, se

observa el aumento en la concentración de ión cloruro. Este aumento en la concentración del ión cloruro se produce por la uso de la resina MIEX® ya que el grupo aniónico que intercambia es el ión cloruro.

También se puede observar en la figura que se muestra a continuación, que cuanta más concentración inicial de ión cloruro posea el agua sintética, menor es el intercambio de iones cloruro por parte de la resina MIEX®. Por tanto, la resina MIEX® tiene menor capacidad de intercambio con otros aniones presentes en el agua sintética.

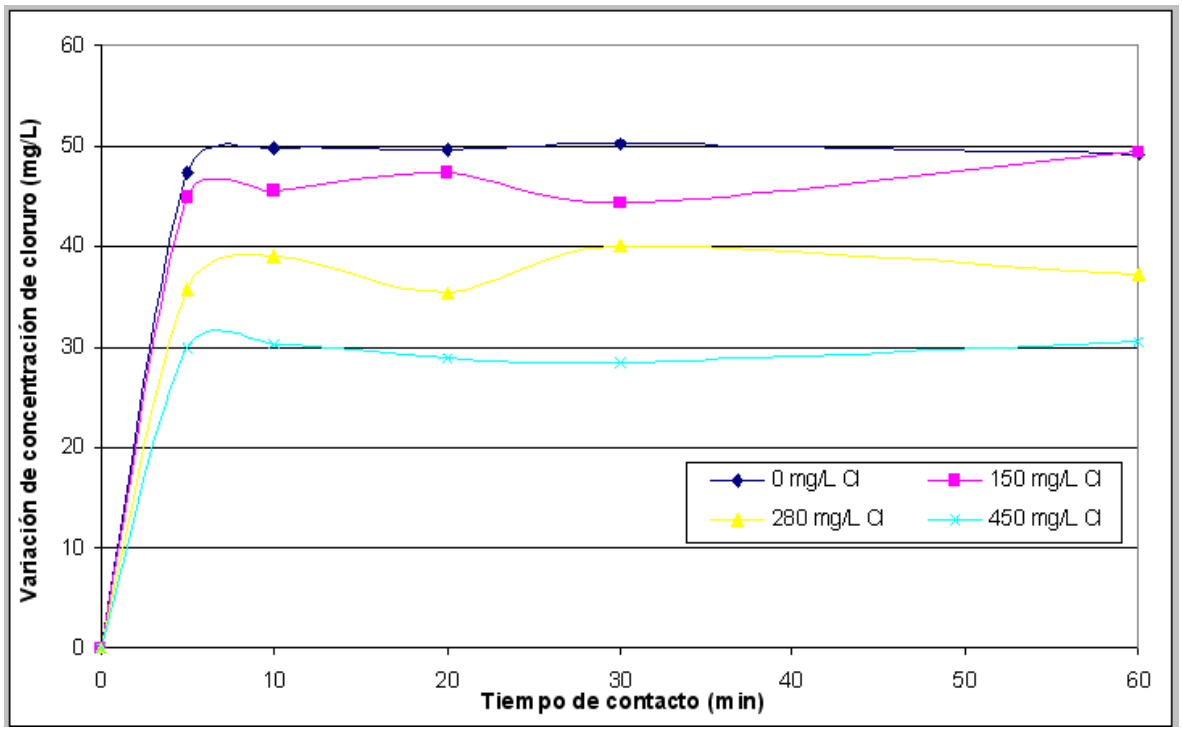

Fig. 8.12. Variación del ión cloruro en función del tiempo de agitación para el tratamiento con MIEX®

8.1.6. Resumen

En la tabla siguiente se muestran las características iniciales del agua del río Llobregat:

Ensayo	Valor	Unidad
pH	7,6	
Turbidez	0,9	NTU
UV254	0,08	1/cm
Fluoruro	0,20	mg/L
Cloruro	275,4	mg/L
Nitrito	-	mg/L
Bromuro	0,62	mg/L
Nitrato	16,7	mg/L
Sulfato	193,8	mg/L

Tabla. 8.3. Valores de los parámetros estudiados del agua del río Llobregat

Con la resina MIEX® se realizaron ensayos cinéticos de reducción de materia orgánica. Donde se obtienen, la dosis optima de resina MIEX® de 5,0 mL/L y el tiempo óptimo de contacto de 10 minutos, tal como muestra la figura 8.1.

Con la dosis óptima de resina MIEX® y el tiempo óptimo de contacto se obtiene un 40 % de reducción de materia orgánica.

Inicialmente, la turbidez del agua del río Llobregat aumenta con el uso de la resina MIEX® y con el uso de agitación magnética. Este aumento en la turbidez se debe a las pequeñas partículas residuales suspendidas de la resina MIEX®. Una vez finalizo el tiempo de agitación, se obtienen valores de turbidez inferiores a los valores iniciales gracias a la utilización de la resina MIEX®.

La resina MIEX® no produce una variación significativa en el pH del agua del río Llobregat, ya que se mantiene entre 7,3 y 7,8.

Con la dosis óptima de resina MIEX® se realizaron ensayos de reducción de la concentración de aniones en el agua del río Llobregat. Obteniéndose los resultados siguientes:

Anión	% reducción concentración
Fluoruros	10
Bromuros	10
Nitratos	25
Sulfatos	30

Tabla. 8.4. Reducción de concentración de aniones con la dosis óptima de MIEX® en el agua del río Llobregat

Con el uso de la resina MIEX®, la concentración del ión cloruro aumenta, ya que el grupo aniónico que intercambia la resina MIEX® es el ión cloruro.

Finalmente, se prepararon cuatro aguas sintéticas con diferente concentración de ión cloruro. Con estas cuatro aguas sintéticas se realizaron ensayos de reducción de concentración de aniones con la dosis óptima de resina MIEX®. En estos ensayos se determina que la resina MIEX® tiene menor capacidad de intercambio con otros aniones en función del aumento de la concentración del ión cloruro.

9. Impacto ambiental

El presente proyecto se basa en la utilización de una resina de intercambio iónico (MIEX®) para la reducción de materia orgánica e iones presentes en el agua de río Llobregat. Su objetivo es la reducción de la materia orgánica y concentración de aniones provocadas por industrias y poblaciones adyacentes al río Llobregat.

Se han considerado 2 fases en el impacto ambiental:

- Etapa de elaboración del proyecto.
- Etapa experimental.

Los principales impactos originados por el presente proyecto van ligados al trabajo de oficina y las posibles afectaciones a personas y al medio ambiente debidos a una mala protección individual y a una mala gestión de residuos.

9.1. Residuos generados en cada etapa

Toda actividad humana lleva inherente una generación de residuos debido a la imposibilidad de conseguir un ciclo cerrado donde se reciclen todos estos residuos.

Debido a que generamos residuos, éstos deben ser tratados para evitar posibles impactos en el medio ambiente.

9.1.1. Etapa de elaboración del proyecto

Esta etapa envuelve todo el trabajo de oficina, los residuos serán los usuales generados en cualquier tipo de oficina y su tratamiento se realiza según marca la normativa de la UPC.

Residuos	Actuación
Papel, cartón	Enviar a contenedor azul
Plástico	Enviar a contenedor amarillo
Consumibles informáticos	Enviar a puntos de recogida habilitados

Tabla. 9.1. Residuos generados en la etapa de elaboración del proyecto

9.1.2. Etapa experimental

La etapa experimental implica aquellos experimentos realizados en el laboratorio. Los residuos generados serán los típicos de un laboratorio de análisis físico-químico, utilizándose para aquellos residuos especiales, recipientes específicos según marca la normativa de la UPC y recogidos por el responsable del laboratorio para su posterior tratamiento.

Residuos	Actuación
Residuos sólidos procedentes de reactivos	Almacenar en depósito para posterior tratamiento por gestor autorizado
Residuos sólidos de resinas de intercambio iónico	Almacenar en depósito para posterior tratamiento por gestor autorizado
Residuos acuosos básicos	Almacenar en depósito o bidón para posterior tratamiento por gestor autorizado
Residuos acuosos ácidos	Almacenar en depósito o bidón para posterior tratamiento por gestor autorizado
Disolventes halogenados / no halogenados	Almacenar en depósito o bidón para posterior tratamiento por gestor autorizado
Vidrio procedente del material de laboratorio	Enviar a puntos de recogida habilitados
Vidrio procedente de botellas de reactivo	Enviar a puntos de recogida habilitados
Plástico procedente de botellas de reactivo	Enviar a puntos de recogida habilitados
Cartón procedente del embalaje	Enviar a contenedor azul

Tabla. 9.2. Residuos generados en etapa experimental

10. Estudio económico

Se presenta un presupuesto general del proyecto, teniendo en cuenta los costes de recursos humanos, los costes de la parte experimental y otros costes.

Para el cálculo del coste de recursos humanos, se ha asignado un coste de 30 € por hora trabajada. Realizándose el computo de horas dedicadas a las diferentes actividades realizadas en el proyecto, obteniéndose un coste total de recursos humanos.

El coste de la parte experimental, se ha dividido en tres partes: coste de uso del laboratorio, coste de reactivos y coste de adquisición de equipos de laboratorio:

- Uso del laboratorio: Se ha asignado un coste adicional a la utilización del laboratorio por hora (balanzas, agitadores,...).

- Reactivos, material de vidrio y material fungible: Se ha cuantificado el coste de adquisición de cada uno de los reactivos necesarios para la parte experimental, aunque no se hayan consumido en su totalidad. De la misma manera, se ha cuantificado tanto el material de vidrio como el material fungible.

- Adquisición de equipos de laboratorio: Para la realización de la parte experimental de este proyecto se han adquirido equipos específicos. Se conoce que estos equipos seguirán siendo utilizados para otros estudios y por este motivo, se ha asignado una vida útil de 2, 5 y 10 años, dependiendo del instrumento, calculándose la parte amortizada según se muestra en la siguiente ecuación:

$$Parte\ amortizada = \frac{Valor\ \ amortizable(€)}{Vida\ útil \cdot \frac{365\ días}{1\,año}} \cdot periodo\ amortización(días) \qquad \text{(Ec. 10.1)}$$

Finalmente, se ha tenido en cuenta otros costes, como material de oficina, material informático y costes generales de agua, luz, etc..

10.1. Coste recursos humanos

Desglose de las principales actividades y costes asociados, caracterizados en el grupo de recursos humanos.

Actividad	Cantidad (h)	Coste unitario (€/h)	Coste total (€)
Búsqueda y estudio bibliográfico	50	30,00	1500,00
Trabajo en laboratorio	250	30,00	7500,00
Análisis de datos	70	30,00	2100,00
Redacción de memoria	450	30,00	13500,00
Costes totales			24600,00

Tabla. 10.1. Actividades y costes asociados a RRHH

10.2. Coste parte experimental

El trabajo de laboratorio presenta una serie de costes asociados a material fungible, material de vidrio, reactivos y equipos.

El coste asociado a la resina MIEX® es 0,00 €, ya que ha sido facilitada por la empresa fabricante.

Uso del laboratorio			
	Cantidad	Coste unitario (€/ud)	Coste total (€)
Uso instalaciones laboratorio UPC	250	8,00	2000,00
Subtotal uso del laboratorio			2000,00

Tabla. 10.2. Costes asociados al uso del laboratorio

Reactivos, material de vidrio y material fungible			
Reactivos	Cantidad	Coste unitario (€/ud)	Coste total (€)
Fluoruro sódico	500 g	53,20	53,20
Cloruro potásico	500 g	25,70	25,70
Nitrito sódico	500 g	25,90	25,90
Bromuro sódico	500 g	59,70	59,70
Nitrato sódico	500 g	25,10	25,10
Sulfato sódico	500 g	15,30	15,30
Carbonato sódico	500 g	25,60	25,60
Bicarbonato sódico	500 g	25,60	25,60
Agua desionizada	50 L	1,00 € /L	50,00
Cloruro Sódico	500 g	13,70	13,70
Cloruro amónico	500 g	22,40	22,40
Cloruro magnésico	500 g	30,30	30,30
Cloruro cálcico	1000 g	69,70	69,70
Ácido metasulfónico	250 mL	26,80	26,80
Material fungible			400,00
Material de vidrio			300,00
Subtotal reactivos, material vidrio y material fungible			1169,00

Tabla. 10.3. Costes asociados a reactivos, material de vidrio y material fungible

Equipos de laboratorio				
Instrumento	Valor amortizable (€)	Vida útil (años)	Periodo de uso (días)	Amortización (€)
Cromatógrafo iónico	15000,00	10	60	246,58
Inyector automático	4000,00	10	60	65,75
Columna aniónica	1500,00	2	40	82,19
Columna catiónica	1500,00	2	20	41,10
Precolumna aniónica	500,00	2	40	27,40
Precolumna catiónica	500,00	2	20	13,70
Supresor aniónico	2500,00	5	40	54,79
Supresor cationico	2500,00	5	20	27,40
pH-metro	440,00	10	20	2,41
Turbidímetro	1100,00	10	20	6,03
Espectrofotómetro	9000,00	10	20	49,32
Subtotal equipos de laboratorio				616,66

Tabla. 10.4. Costes asociados al equipo del laboratorio

Costes	Valor (€)
Subtotal uso del laboratorio	2000,00
Subtotal reactivos, material vidrio y material fungible	1169,00
Subtotal equipos de laboratorio	616,66
Coste Total parte experimental	3785,66

Tabla. 10.5. Costes totales de la parte experimental

10.3. Costes genéricos

Como costes genéricos identificamos costes de material de oficina, iluminación, agua y sistemas informáticos.

Actividad	Coste (€)
Material de oficina	50,00
Sistemas informático	300,00
Gastos generales (agua, electricidad,...)	250,00
Coste total	600,00

Tabla. 10.6. Costes asociados a gastos genéricos

10.4. Costes Totales

Seguidamente, se muestran los costes totales teniendo en cuenta los costes anteriores juntamente con los costes asociados e imprevistos.

Coste	Valor (€)
Recursos Humanos	24600,00
Experimentación laboratorio	3875,66
Costes genéricos	600,00
Imprevistos (10 %)	1598,07
IVA (16%)	4907,80
Costes totales del proyecto	**35581,53**

Tabla. 10.7. Costes totales del proyecto

Por tanto, el coste total de realización del proyecto es de 35600 €.

Conclusiones

Para poder ofrecer resultados fiables de concentración de aniones presentes en el agua del río Llobregat, se valida el método analítico para la determinación del contenido de los aniones fluoruros (10 mg/L), cloruros (350 mg/L), nitritos (10 mg/L), bromuros (10 mg/L), nitratos (20 mg/L) y sulfatos (200 mg/L) en aguas, concluyendo que el método analítico validado es específico, lineal, repetitivo y exacto dentro de los rangos de concentraciones estudiados.

La validación del método analítico comporta la obtención de resultados fiables, disminución de fallos, disminución de repeticiones, y por tanto, la reducción de costes. Asegurando que el análisis de una misma muestra de agua del río Llobregat, sea repetitiva y exacta independientemente del analista y del día.

Para el agua del río Llobregat, la dosis óptima de resina MIEX® y el tiempo óptimo de contacto son 5 mL/L y 10 minutos, respectivamente.

Con estas condiciones de dosis óptima y tiempo óptimo de contacto, la resina MIEX® es capaz de reducir el 40 % de la materia orgánica del agua del río Llobregat, siendo 30 minutos el tiempo de contacto máximo que permite reducir fácilmente la materia orgánica sin que se produzca una adsorción perjudicial por parte de la resina MIEX®.

La materia orgánica no disminuye de manera proporcional con el aumento de la dosis de resina MIEX® ya que con un incremento por encima de la dosis óptima, este incremento no implica una mayor adsorción de materia orgánica.

La resina MIEX® es capaz de reducir la concentración de iones presentes en el agua del río Llobregat. La dosis óptima de resina MIEX® reduce la concentración de los iones fluoruro y bromuro en un 10 %, y los iones nitrato y sulfato en un 25 % y 30 %, respectivamente. La reducción de los iones nitrato y sulfato es superior ya que su concentración inicial es mayor en comparación a otras especies iónicas en disolución.

La resina MIEX® desprende iones cloruro al agua del río Llobregat ya que el grupo aniónico que intercambia es el ión cloruro. La resina MIEX® tiene menor capacidad de intercambio con otros aniones en función del aumento de la concentración del ión cloruro. Por tanto, la presencia del ión cloruro afecta negativamente en la reducción de la concentración de otros aniones que están presentes en disolución.

La resina MIEX® es efectiva como tratamiento complementario en una estación de tratamiento de agua potable. Su utilización comporta una reducción del cloro en la etapa de

desinfección, una reducción del coagulante en la etapa de coagulación y un aumento del rendimiento en la etapa de reducción de sustancias disueltas.

Para finalizar, el proyecto presentado pretende sentar una base para futuros estudios relacionados con la efectividad de la resina MIEX® para la reducción de aniones y materia orgánica de las aguas del río Llobregat. Estudios experimentales tales como la modificación del pH del agua, el efecto en la reducción de coagulante en la etapa de coagulación y la capacidad de regeneración de la resina MIEX®. Del mismo modo, se debería estudiar un sistema de regeneración dinámica para su uso en un sistema continuo en el tratamiento de aguas potables e integrar la tecnología de membranas (nano-filtración o ultra-filtración) al tratamiento con la resina MIEX®.

Agradecimientos

En primer lugar, quisiera dar las gracias al profesor César Valderrama, director de este proyecto por su compresión y su apoyo a lo largo de estos últimos meses y sin cuya ayuda, este trabajo no hubiera podido realizarse.

Quisiera también agradecer a José Luis Cortina, Sandra Casas y Neus Pagés, que durante estos meses me han mostrado su apoyo y me han solucionado los problemas propios de un laboratorio analítico.

Para finalizar, quisiera también agradecer a todos aquellos que durante estos meses me han mostrado su apoyo y han sabido escuchar, aún sin entender lo que decía , con todo lo relacionado con el presente proyecto.

Bibliografía

Referencias bibliográficas

[1] CTM, CENTRE TECNOLÓGIC. *Desarrollo y validación de plataformas integradas de vigilancia biológica y químicamente optimizadas económicamente*. Barcelona. 2009.

[2] MIEX® *Advanced ion exchange treatment solutions* Orica Watercare [www.miexresin.com visitada en Diciembre 2009]

[3] SINGER, PHILIP; BILYK, KATYA. *Enhanced coagulation using a magnetic ion exchange resin*. Water Reserach. USA. 2002

[4] Australian Government. *National Health and Medical Research Council* [www.nhmrc.gov.au visitada en Diciembre 2009]

[5] DREW, ROGER; FRANGOR, JOHN. *Overview of National and International Guidelines and Recommendations on the Assessment and Approval of Chemicals used in the Treatment of Drinking Water.* Australia. 2003.

[6] LARA CAETANO, MICHELLE. *Aplicación de proceso de adsorción en base a resinas poliméricas en la eliminación de microcontaminantes orgánicos de efluentes industriales*. UPC. Barcelona. 2008.

[7] MARCZEWSKA, A. *Efect of adsorbate structure on adsorption from solutions. Applied Surface Science.*Vol 196. 2002

[8] BUNGAY, H. *Adsortion.* (2004).[www.rpi.edu visitada en Diciembre 2009]

[9] DARDEL, F. *Ion Exchangers.* Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 1989.

[10] MARIJUAN DE SANTIAGO, L. *Cinética de adsorción de compuestos fenólicos en disolución acuosa sobre carbón activo.* Universidad complutense de Madrid. 1988.

[11] SUZUKI, M. *Adsorption Engineering.* Tokio and Elsevier Science Publishers. Amsterdam. 1990.

[12] DUTTA,N. *A novel process for recovery of phenol from alkaline wastewater: laboratory study and pre-design cost estimate.* Water Enviromental Reseach. 1998.

[13] HELFFERICH, F. *Ion Exchange.* Mc Graw-Hill, USA. 1962.

[14] SERRAROLS FONT, J. *Adsorció d'or i zinc amb resinas impregnades XAD-2. Superficie d'Equilibri, un nou concepte per a l'adsorció.* Universidad de Gerona. 2001.

[15] CORTINA, JL. *Kinetics of goldcyanide extraction using ion-exchange resins containg peperazine functionality. Reactive and Functional Polymers.* 2003.

[16] LEVENSPIEL, O. *Ingenieria de las reacciones químicas. Reverté. Barcelona. 1986.*

[17] AFORA. Fabricación y distribución de vidrio cientifico, material plástico e instrumentación para laboratorios [www.afora.es visitada en Diciembre 2009]

[18] Agilent Technologies [www.chem.agilent.com visitada en Diciembre 2009]

[19] Agilent Technologies. *Temperature control. Accesory for Agilent 8453 UV-visible spectrofotometer*. Alemania. 2004.

[20] Agilent Technologies. *Sistema de espectroscopia UV-visible Agilent 8453 Manual usuario.* Alemania. 2004.

[21] HANNA Instruments [www.hannainst.es [visitada en Diciembre 2009]

[22] HANNA INSTRUMENTS. *Turbidimetro microprocesado de sobremesa LP 2000.* Hanna Instruments. 2000

[23] CRISON. [www.crison.es visitada en Diciembre 2009]

[24] CRISON. *Basic laboratory pHmeter*. Crison. 2004

[25] CRISON. *Medida de pH*. Crison. 2004

[26] CRISON. *Electrodo combinado de pH*. Crison. 2004

[27] DIONEX [www.dionex.com visitada en Octubre 2009]

[28] DIONEX. *ICS-1000 Ion cromatography system. Operator's manual.* USA. 2005.

[29] DIONEX. *Installing the ICS-1000 Ion Chromatography System.* USA. 2005.

[30] DIONEX. *AS40 Automated sampler. Operator manual.* USA. 1994.

[31] DIONEX. *Anion self-regenerating suppressor 300. Product manual.* USA. 2007.

[32] DIONEX. *Cation self-regenerating suppressor 300. Product manual.* USA. 2007.

[33] DIONEX. *IONPAC CG16 Guard column. Product manual.* USA. 2005.

[34] DIONEX. *IONPAC CS16 Analytical column. Product manual.* USA. 2005.

[35] DIONEX. *IONPAC AG23 Guard column. Product manual.* USA. 2006.

[36] DIONEX. *IONPAC AS23 Guard column. Product manual.* USA. 2006.

[37] DIONEX. *Chromeleon. Chromatography Management Systems. Tutorial and User Manual.* USA. 2006.

[38] ICH. *Guide line for industry. Text on validation of analitycal procedures.* ICH-Q2A. 1995.

[39] ICH. *Guidedance for industry. Q2B Validation for analitical procedures: Methodology. 1996*.

[40] EUROPEAN PHARMACOPEIA. *Chromatographic separation techniques.* F.E. 2009.

[41] PHARMAEUROPA. *Validation of analytical methods: methodology. ICH topic Q2B.* PHARMAEUROPA. 1996

[42] DIAZ MAROT, ANTONI; *Validación de métodos y equipos de análisis químico*. Institut Químic de Sarrià. Barcelona. 2002.

[43] AGUIRRE ORTEGA, LETICIA; GARCÍA JUNCÀ, TERESA.*Validación de métodos analíticos.* Monografias de AEFI. Barcelona. 2001.

[44] ARTIGES, A. *Harmonisation internationale.* Japan. 1995.

[45] HUERGA PEREZ, EFRAIN. *Desarrollo de alternativas de tratamiento de aguas residuales industriales mediante el uso de tecnologías límpias dirigidas al reciclaje y/o valoración de contaminantes.* Valencia. Universidad Valencia. 2005

[46] Hidritec. *Tecnología y gestíón de recursos hídricos.* [www.hidritec.com visitada en Abril 2010]

[47] NOGUEROL ARIAS, JOAN. *Tecnologías limpias para la reducción de contaminantes y la recuperación de solutos de fuentes hidrominerales mediante resinas de intercambio iónico.* Bellaterra. UAB. 1996

[48] ROSAS RODRIGUEZ, HERMÓGENES. *Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del río Llobregat.* Barcelona. UPC.2001

[49] VIECO. *Desarrollo y validación de plataformas integradas de vigilancia biológica y química optimizadas económicamente.* [www.proyectovieco.com visitada en Abril 2010]

[50] BALLBE, E. *Mineralogía y elementos pesados de los sedimentos actuales del río Llobregat (Barcelona).* Bacelona. Acta geológica hispánica. 1989.

[51] BADIA, ENRIC. *El agua del Llobregat está cada vez más salinizada.* El país. Manresa. 2004.

[52] Universidad de Mejico. *Tratamiento de aguas residuales.* [http://catarina.udlap.mx visitada en Abril 2010]

[53] GARCÉS, ADOLFO. *Química industrial.* EUETIB. Barcelona. 2001.

[54] ARNALDOS, JOSEP. *Transparències de medi ambient.* UPC. Barcelona. 2006

[55] Consorcio de aguas. Gobierno del principado de Asturias [http://www.consorcioaa.com visitada en Abril 2010]

[56] Grupo aguas de Valencia. [http://www.aguasdevalencia.es visitada en Mayo 2010]

[57] BOLETIN OFICIAL DEL ESTADO. *Real decreto 140/2003 por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.* BOE nº45.. España. 2003

[58] MEHMET, KITIS; HARMAN, ILKER. *The removal of natural organic matter from selected Turkish source waters using magnetic ion exchange resin (MIEX®).* Elsevier. Australia. 2007.

[59] HUMBERT, HUGUES; GALLARD, HERVE. *Natural organic matter (NOM) and pesticides removal using a combination of ion exchange resin and powdered activated carbon (PAC).* Elsevier. Francia. 2007

[60] MERGEN, MAX; JEFFERSON BRUCE. *Magnetic ion-exchange resin treatment:Impact of water type and resin use.* Elsevier. UK. 2007.

[61] BOYER, TREAVOR. *Bench-scale testing of a magnetic ion exchange resin for removal of disinfection by-product precursors.*Elsevier. USA. 2005.

[62] BOYER, TREAVOR. *A pilot-scale evaluation of magnetic ion exchange treatment for removal of natural organic material and inorganic anions.* USA. Elsevier. 2006

[63] CLAYTON, JOHNSON. *Impact of a magnetic ion exchange resin on ozone demand and bromate formation during drinking water treatment.* Elsevier. USA. 2004

Bibliografía complementaria

Documentos

- AIGÜES DE BARCELONA. *Aigua etap de Sant Joan Despí, filtrada carbó.* Barcelona. 2009.
- AIGÜES DE BARCELONA. *Aigua etap de Sant Joan Despí, filtrada sorra.* Barcelona. 2009.
- AIGÜES DE BARCELONA. *Aigua etap de Sant Joan Despí, ozonitzada.* Barcelona. 2009.
- AIGÜES DE BARCELONA. *Aigua etap de Sant Joan Despí, preclorada.* Barcelona. 2009.
- ORICA, WATERCARE. *Jar testing protocol for MIEX® resin.* Australia. 2007.
- DIARIO OFICIAL DE LA UNION EUROPEA. *Directiva 2008/105/CE.* Unión Europea. 2008.
- STOTZ, ROBERT. *Electronic records and signatures: The FDA perspective.* Journal of Validation Technology. USA. 1997
- WHIPPLE, ALAN. *Validation resources on the internet.* Cell Therapeutics, Inc. Journal of Validation Technology. USA. 2002.
- HUBBER, L.; *Validating Computer-Controlled. Analytical Systems for Pharmeceutical Laboratories.* LC-GC INT. USA. 1995.
- LC-GC INT. *Funtion Control of HPLC Instruments. According to Quality Standards. LC-GC INT.* USA. 1994.
- MALDENER, G. *Requeriments and Tests for HPLC Apparatus and Methods in Pharmaceutical Quality Control.* Frankfurt. 1989.
- ENGELHARDT, H. *Means of Validation of HPLC Systems and Components.* Saarbrüchen. 1996.

- PELLERIN, F. *Substances de reference d'origine chimique. Raport d'une commisision SFSTP*. S.T.P. Pharma Practiques. 1992.

- HUBER, LUDWIG. *Validation of Analytical Methods: Review and Strategy.* Hewlett-Packard. Waldbronn. 1998.

- CDER. Guidedance for industry. *Analitycal procedures and methods validations* USA. 2000

- BRITISH PHARMACOPEIA. *Chromatographic separation techniques*. F.B. 2003.

- ORICA Watercare.*Avanzada de intercambio iónico. Soluciones para el tratamiento.*Orica Watercare

- CARDONA, SALVADOR; JORDI, LLUÏSA. *Magnituds i unitats.* ETSEIB. Barcelona 1999

- BEIGBEDER ATIENZA, FEDERICO. *Diccionario técnico Inglés-Español.* Díaz de Santos. Madrid. 1996

- GREENPEACE. *La industria del cloro: contaminación silenciosa.* Greenpeace. España. 2008

Páginas web

- Panreac [www.panreac.com visitada en Octubre 2009]

- Scharlau [www.scharlau.com visitada en Octubre 2009]

- IVT, Instutute of Validation Technology. IVT Conferences and Journals. [www.ivthome.com visitada en Noviembre 2009]

- FDA. U.S. Food and Drug Administration [www.fda.gov visitada en Noviembre 2009]

- ANSI. American National Standards Institute. [www.ansi.org visitada en Noviembre 2009]

- ASTM International. Standards Worldwide. [www.astm.org visitada en Noviembre 2009]

- Validation and Compliance for FDA and other Agencies [www.labcompliance.com visitada en Diciembre 2009]

- Universia. Red de universidades, red de oportunidades. [www.univesia.es visitada en Abril 2010]

- TDX. Tesis doctorals en xarxa. [www.tesisenxarxa.net visitada en Abril 2010]