



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

**DESARROLLO DE UN MUESTREADOR PASIVO
PARA CARBAMATOS Y TRIAZINAS EN AGUA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTORA EN INGENIERÍA

(Ingeniería Ambiental, Agua)

P R E S E N T A :

M. en C. IQ MARISELA BERNAL GONZÁLEZ

TUTORA

DRA. ING. MARÍA DEL CARMEN DURÁN DOMÍNGUEZ DE BAZÚA



México D.F. 2008

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Federico Alfredo García Jiménez
Secretario: Dra. María Leticia T. Rosales Hoz
Vocal: Dra. María del Carmen Durán Domínguez
1^{er}. Suplente Dra. Mabel Vaca Mier
2^{do}. Suplente Dra. María Teresa Orta Ledesma

Sitio de realización de la investigación: Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, Edificio E, Lab. 302, Facultad de Química

TUTOR DE TESIS:
DRA. ING. MARÍA DEL CARMEN DURÁN DOMÍNGUEZ DE BAZÚA



FIRMA



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

VOTO APROBATORIO

DR. JOAN GENESCÁ LLONGUERAS
COORDINADOR DEL PROGRAMA DE MAESTRÍA Y
DOCTORADO EN INGENIERÍA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
P R E S E N T E

Por este conducto nos permitimos comunicar que, en nuestra calidad de jurados para examen de grado de la estudiante de Doctorado en Ingeniería (Ingeniería Ambiental, Agua), Maestra en Ciencias e Ingeniera Química MARISELA BERNAL GONZÁLEZ, hemos leído y revisado la tesis cuyo título es

DESARROLLO DE UN MUESTREADOR PASIVO PARA CARBAMATOS Y TRIAZINAS EN AGUA

y consideramos que ésta cubre los requisitos señalados en los lineamientos académicos del Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería; por lo tanto, la estudiante puede continuar con los trámites académico-administrativos para solicitar fecha de examen de grado. Quedamos enterados de que formaremos parte del jurado en la fecha y hora en que se nos cite posteriormente.

Atentamente,
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D.F.

	Voto Aprobatorio	FIRMA	FECHA
Presidente: Dr. Federico García Jiménez	(SÍ) ✓ (NO)		24/Enero/08
Secretario: Dra. María Tomasa Leticia Rosales Hoz	(SÍ) ✓ (NO)		30/01/08
Vocal: Dra. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa	(SÍ) ✓ (NO)		03/Dic/07
Primer Suplente: Dra. Mabel Vaca Mier	(SÍ) ✓ (NO)		24/ene/08
Segundo Suplente: Dra. María Teresa Orta Ledesma	(SÍ) ✓ (NO)		23 Enero 2008

*No hay en el mudo más bello exceso que el de la gratitud
J. La Bruyère*

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, que a través de la Facultad de Ingeniería y la Facultad de Química me brindaron la oportunidad y las facilidades para la realización de esta investigación.

A la Dra. María del Carmen Durán Domínguez, por su apoyo durante la realización de la investigación

A los integrantes del H. jurado:

Dr. Federico Alfredo García Jiménez

Dra. María Leticia T. Rosales Hoz

Dra. Mabel Vaca Mier

Dra. María Teresa Orta Ledesma

Por sus valiosas aportaciones y su continua colaboración en el escrito

Al personal de los laboratorios 301-303, del Conjunto E, de la Facultad de Química de la UNAM

A todos mis hermosos sobrinos: Rafael, Ricardo, Guadalupe, Guillermo, Daniel, Luis, Susana, Sebastián, Adrián, Fernando, Silvia y Daniela, por darme su cariño.

y muy especialmente a mi madre Celia, por luchar todos los días de su vida

Índice

	Pág.
Resumen/Abstract	12
Glosario	13
Capítulo 1. Problemática	
1.1 Introducción	16
1.2 Problemática en México	17
1.3 Objetivos	18
1.4 Hipótesis	18
Capítulo 2. Antecedentes	
2.1 Muestreo de agua	19
2.2 Muestreo pasivo	19
2.3 Muestreo pasivo versus sistemas de bio-seguimiento monitorio	22
2.4 Teoría	22
2.5 Diseño de muestreo pasivo	25
2.5.1 Muestreo pasivo que utiliza solventes	25
2.5.1.1. Dispositivos de membranas semipermeables (DMSP)	27
2.5.1.2. Concentración pasiva <i>in situ</i> / muestreo por extracción (DCPIS)	28
2.5.2 Dispositivo que utiliza líquido contenido en una membrana limitante (DLM)	29
2.5.3. Muestreo pasivo en dispositivos llenos con adsorbentes	30
2.5.3.1 Microextracción en fase sólida (MEFS)	30
2.5.3.2 Muestreo pasivo usando discos C ₁₈ Empore	32
2.6 Plaguicidas en estudio	35
2.6.1 Carbamatos	35
2.6.1.1 Degradación de plaguicidas carbámicos	36
2.6.1.2 Preconcentración	37
2.6.2 Triazinas	37
2.6.2.1 Extracción y preconcentración de triazinas	38
Capítulo 3. Zona en estudio	
3.1 Áreas hortiflorícolas	42
3.2 Estado de México	43
3.2.1 Localización	43
3.2.2 División por cuencas hidrográficas	43
3.2.3 Agua	44
3.2.4. Suelo	44
3.3 Villa Guerrero	45
3.3.1 Localización	45
3.3.2 Hidrografía	45
3.3.3 Clima	46
3.3.4 Geomorfología	47
3.3.5 Actividad económica	47
3.3.6 Uso de agroquímicos	47
Capítulo 4. Fundamentos y metodología	
4.1 Diseño del muestreador	48
4.1.1 Factores clave	49
4.1.2 Fundamentos	50
4.1.2.1 Acumulación para C _w constante	51
4.1.2.2 Acumulación para C _w variable	52

	Pág.
4.2 Materiales	53
4.3 Equipo analítico	54
4.4 Diseño de experimento	54
4.4.1 Isotermas de adsorción	54
4.4.2 Determinación de la degradación de los plaguicidas	54
4.4.3 Calibración del dispositivo	55
4.4.4 Validación del dispositivo mediante un modelo matemático	55
4.4.5 Modelos de flujo de agua subterránea y superficial	59
4.5 Metodología	65
4.5.1 Isotermas de adsorción	65
4.5.2 Degradación de plaguicidas	65
4.5.3 Calibración del sistema	65
4.5.3.1 Preparación del dispositivo	65
4.5.3.2 Procesamiento la fase receptora del dispositivo	66
4.5.3.3 Procesamiento del agua en el sistema de calibración	66
4.5.4 Obtención de los parámetros asociados al modelo	66
4.5.5 Modelación del flujo de agua subterránea y superficial	70
4.5.5.1 Desarrollo del modelo conceptual	71
4.5.5.2 Construcción del modelo	71
4.5.5.3 Evaluación del sitio de estudio	71
Capítulo 5. Resultados y discusión	
5.1 Determinación y cuantificación de plaguicidas	74
5.2 Curvas de calibración	74
5.3 Degradación de plaguicidas	76
5.3.1 Degradación de plaguicidas en metanol	76
5.3.2 Degradación de plaguicidas en agua	77
5.4 Calibración del Sistema	81
5.4.1 Dispositivo con membrana C ₁₈	81
5.4.1.1 Eficiencia de extracción de una mezcla de plaguicidas usando una membrana C ₁₈	83
5.4.1.2 Eficiencia de extracción de plaguicidas individuales usando una membrana C ₁₈	84
5.4.2 Dispositivo con membrana C ₁₈ y barrera limitante de policarbonato PC/polisulfonatoPS	85
5.4.3 Determinación de los coeficientes de acumulación	91
5.4.4 Determinación del coeficiente de difusión	92
5.4.5 Coeficiente de transferencia de masa	96
5.4.6 Isotermas de adsorción	97
5.4.7 Validación del modelo matemático	
5.5 Experimentos finales	
Capítulo 6. Conclusiones	
6.1 Conclusiones	99
6.2 Recomendaciones	101
Bibliografía	
Anexo 1. PROPIEDADES DE LOS PLAGUICIDAS EN ESTUDIO	114
Anexo 2. ESPECTROS DE MASAS DE LOS PLAGUICIDAS EN ESTUDIO	120
Anexo 3. CURVAS DE CALIBRACIÓN DE LOS PLAGUICIDAS EN ESTUDIO	123
Anexo 4. VELOCIDAD DE DEGRADACIÓN K (d ⁻¹)	129
Anexo 5. CURVAS DE COEFICIENTE DE ACUMULACIÓN R_s (L d ⁻¹) Y LA VELOCIDAD DE DISMINUCIÓN k_e (d ⁻¹) DE LOS PLAGUICIDAS EN ESTUDIO	134
Anexo 6. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	141
Anexo 7. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS UTILIZADAS	157
Anexo 8. DESARROLLO DEL MODELO CONCEPTUAL	165
Anexo 9. MEMORIA DE CÁLCULOS	

Índice de tablas y figuras		Pag.
Tabla 2.1.	Clasificación de técnicas de muestreo pasivo (Górecki y Namiésnik, 2002)	20
Tabla 2.2.	Especificaciones generales de un DMSP (Huckins <i>et al.</i> , 1990)	27
Tabla 2.3.	Adsorbentes comercialmente disponibles de cadenas de sílice (López-Ávila, 1999)	32
Tabla 2.4.	Recobro de plaguicidas en muestras de agua contaminada (Viana <i>et al.</i> , 1996)	33
Tabla 2.5.	Propiedades fisicoquímicas de los carbamatos	35
Tabla 2.6.	Factores que afectan la degradación de los plaguicidas carbámicos	36
Tabla 2.7.	Tipos de fases utilizadas para la extracción de carbamatos	37
Tabla 2.8.	Propiedades fisicoquímicas de las triazinas	38
Tabla 2.9.	Tipos de fases utilizadas para la extracción de triazinas	39
Tabla 2.10.	Frecuencia de herbicidas y sus productos de degradación en agua subterránea y superficial (Sabik <i>et al.</i> , 2000)	40
Tabla 2.11.	Factores que afectan la degradación de los plaguicidas tipo triazinas	41
Tabla 3.1.	Principales cultivos del Estado de México (INEGI, 2000)	44
Tabla 4.1.	Niveles de los factores A, B, C, D y E para el experimento de degradación	55
Tabla 4.2.	Niveles de los factores A, B, C, D y E para la calibración del dispositivo	55
Tabla 4.3.	Modelos de tamizado para la evaluación de la movilidad de plaguicidas (extraído y modificado de Shukla <i>et al.</i> , 1996)	60
Tabla 4.4.	Modelos numéricos del flujo de agua subterránea	64
Tabla 5.1.	Tiempos de retención (t_r) y masa/carga (m/z) de los plaguicidas	75
Tabla 5.2.	Degradación individual del plaguicida en metanol (7 días)	77
Tabla 5.3.	Degradación individual del plaguicida en agua a pH = 4	79
Tabla 5.4.	Degradación individual del plaguicida en agua a pH = 7	80
Tabla 5.5.	%Contribución de los 5 factores en la degradación de las triazinas	80
Tabla 5.6.	%Contribución de los 5 factores en la degradación de los carbamatos	80
Tabla 5.7.	Porcentajes de recobro, %R, de la extracción de la fase C ₁₈ (4 semana)	81
Tabla 5.8.	Eficiencia de extracción de plaguicidas en mezcla e individual usando una membrana C ₁₈	83
Tabla 5.9.	Porcentajes de recobro, %R, de la extracción de la fase C ₁₈ + PC (4 semana)	85
Tabla 5.10.	Porcentajes de recobro, %R, de la extracción de la fase C ₁₈ + PS (4 semana)	85
Tabla 5.11.	Coefficientes de acumulación R _s (L d ⁻¹) (Sistema con C ₁₈ , C ₁₈ +PC y C ₁₈ +PS), sin degradación	86
Tabla 5.12.	Coefficientes de acumulación R _s (L d ⁻¹) (Sistema con C ₁₈ , C ₁₈ +PC y C ₁₈ +PS), con degradación	86
Tabla 5.13.	Coefficiente de difusión, D (m ² d ⁻¹) (Sistema con C ₁₈ , C ₁₈ +PC y C ₁₈ +PS)	89
Tabla 5.14.	Resistencia (1/k _o) a la transferencia de masa (Sistema con C ₁₈ , C ₁₈ +PC y C ₁₈ +PS)	92
Tabla 5.15.	Parámetros de isoterma de adsorción en la membrana C ₁₈	93
Tabla 5.16.	Coefficiente de transferencia de masa k _o experimental y modelado (Sistema con C ₁₈)	97
Tabla 5.17.	Determinación de la concentración promedio en el tiempo utilizando el MP	98
Tabla A1.1.	Características fisicoquímicas de los compuestos en estudio	114
Tabla A1.2.	Características fisicoquímicas y estructura de los compuestos en estudio	115
Tabla A2.1.	Tiempos de retención (t_r) y masa/carga (m/z) de los plaguicidas	120
Tabla A3.1.	Datos de la curva de calibración para concentraciones de (0.001 a 0.005 mg L ⁻¹)	123
Tabla A4.1.	Degradación individual del plaguicida en agua	129
Tabla A9.1.	Factores de difusión (Sistema con membrana de policarbonato) a N _{Re} = 140 a 22°C	167
Tabla A9.2.	Factores de difusión (Sistema con membrana de policarbonato) a N _{Re} = 1745 a 22°C	167
Tabla A9.3.	Factores de difusión (Sistema con membrana de policarbonato) a N _{Re} = 140 a 13°C	168
Tabla A9.4.	Factores de difusión (Sistema con membrana de policarbonato) a N _{Re} = 1745 a 13°C	168
Tabla A9.5.	Factores de difusión (Sistema con membrana de polisulfonato) a a N _{Re} = 140 a 22°C	169
Tabla A9.6.	Factores de difusión (Sistema con membrana de polisulfonato) a a N _{Re} = 1745 a 22°C	169
Tabla A9.7.	Factores de difusión (Sistema con membrana de polisulfonato) a a N _{Re} = 140 a 13°C	170
Tabla A9.8.	Factores de difusión (Sistema con membrana de polisulfonato) a a N _{Re} = 11745 a 13°C	170
Tabla A9.9.	Parámetros asociados al modelo de porosidad a 13°C	172
Tabla A9.10.	Parámetros asociados al modelo de porosidad a 22°C	173

	Pag.
Tabla A9.11 Balance de materia en el sistema del MP para plaguicidas profán, 3OH-carbofurán, carbaril	174
Tabla A9.12 Balance de materia en el sistema del MP para plaguicidas propoxur, clorprofán y atrazinadesetil	175
Tabla A9.13 Balance de materia en el sistema del MP para plaguicidas simazina, atrazina, propazina	176
Tabla A9.14 Balance de materia en el sistema del MP para plaguicidas terbutilazina, metribuzin y prometrín	177
Tabla A9.15 Balance de materia en el sistema del MP para plaguicidas terbutrín, cianazina y metamitrón	178
Fig. 2.1. Diagrama esquemático: (a) Tipo-tubo para muestreo por difusión y (b) Tipo-bolsa para muestreo por permeación (Górecki y Namiésnik, 2002)	21
Fig. 2.2. Diagrama esquemático de un sistema continuo para el desarrollo de muestreo pasivo acorde con Peterson <i>et al.</i> (1995)	26
Fig. 2.3. Muestreador pasivo lleno con solvente orgánico desarrollado por Kot <i>et al.</i> (2000)	26
Fig. 2.4. Diagrama esquemático de un dispositivo de concentración pasiva <i>in situ</i> , DCPIS, de acuerdo con Litten <i>et al.</i> (1993)	29
Fig. 2.5. Muestreo pasivo en un dispositivo lleno con solvente desarrollado por Di Giano <i>et al.</i> (1998)	30
Fig. 2.6. Extracción directa e indirecta por MEFS (Zygmunt <i>et al.</i> , 2001)	31
Fig. 2.7. Disco Empore (Hermens <i>et al.</i> , 1996)	34
Fig. 2.8. Muestreador pasivo (Gillet <i>et al.</i> , 2000)	34
Fig. 2.9. Estructura de los carbamatos (Soriano <i>et al.</i> , 2001)	35
Fig. 3.1. Estado de México, México (INEGI, 2001)	43
Fig. 3.2. División por cuencas hidrográficas (INEGI, 2001)	43
Fig. 3.3. Localización de Villa Guerrero (INEGI, 2001)	45
Fig. 3.4. Principales ríos de Villa Guerrero (INEGI, 2001)	46
Fig. 4.1. Sección transversal del muestreador pasivo: 1. Malla protectora, 2. Membrana limitante porosa de difusión, 3. Membrana receptora, 4. Disco de soporte de polipropileno, 5. Cuerpo de polipropileno y 6. Tapa de polipropileno	48
Fig. 4.2. Secciones del muestreador pasivo: 1. Malla protectora, 2. Membrana limitante porosa de difusión, 3. Membrana receptora, 4. Disco de soporte de polipropileno, 5. Cuerpo de polipropileno y 6. Tapa	48
Fig. 4.3. Estructura de una membrana de polisulfonato (Je <i>et al.</i> , 1999)	49
Fig. 4.4. Estructura de una membrana de policarbonato (Sang <i>et al.</i> , 2004)	50
Fig. 4.5. Obtención del valor de la dispersión axial a partir de correlaciones experimental (Levenspiel, 1999)	67
Fig. 4.6. Diagrama del experimento para calibrar el muestreador pasivo con membrana C ₁₈	72
Fig. 4.7. Diagrama del experimento para calibrar el muestreador pasivo con membrana C ₁₈ +PC o C ₁₈ +PS	73
Fig. 5.1. Mezcla de 15 plaguicidas y un plaguicida como estándar interno (EI). Columna DB-5 (5% fenil-metilsiloxano) de 30 m x 0.25 mm d.i; 0.25 µm. Gas acarreador helio (He 1.5 mL min ⁻¹); Temperatura del inyector: 250°C; Rampa de temperatura en el horno: 80°C (2min), aumenta a 300°C a una velocidad de 10°C min ⁻¹ ; donde permanece por 2 minutos. El tiempo de la corrida: 26 min	75
Fig. 5.2. Porcentajes de recobro versus log K _{ow}	82
Fig. 5.3. Coeficiente de distribución membrana limitante/agua <i>log K_{MW}</i> como función del log K _{ow} ; ○ membrana de policarbonato, ■ membrana de polisulfonato	88
Fig. 5.4. Correlación de los parámetros transferencia de masa en la membrana (K _{MW}), la velocidad de acumulación R _s (L d ⁻¹) y log K _{ow} , para un sistema con C ₁₈ sin barrera limitante	90
Fig. 5.5. Correlación de los parámetros transferencia de masa en la membrana (K _{MW}), la velocidad de acumulación R _s (L d ⁻¹) y log K _{ow} , para un sistema con C ₁₈ más barrera limitante de policarbonato C ₁₈ + PC	90

	Pag.
Fig. 5.6. Correlación de los parámetros transferencia de masa en la membrana (K_{MW}), la velocidad de acumulación R_s ($L d^{-1}$) y $\log K_{ow}$, para un sistema con C_{18} más barrera limitante de polisulfonato $C_{18}+PS$	91
Fig. 5.7. Resultados experimentales isoterma de adsorción de Δ 3OH-carbofurán, \blacktriangle propoxur, \blacksquare carbaril, \bullet clorprofán, \blacklozenge profán; sobre una membrana de octadecilsilíce C_{18} . Se muestran isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales	94
Fig. 5.8. Resultados experimentales isoterma de adsorción de \blacklozenge metamitrón, $-$ cianazina, \bullet metribuzin, \blacksquare simazina, \blacktriangle atrazina; sobre una membrana de octadecilsilíce C_{18} . Se muestran isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales	94
Fig. 5.9. Resultados experimentales isoterma de adsorción de \blacktriangle prometrín, Δ terbutilazina, \square propazina y O terbutrín; sobre una membrana de octadecilsilíce C_{18} . Se muestran las isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales	94
Fig. 5.10 Algoritmo para calcular la difusión en el poro (D_p)	96
Fig. A2.1 Espectros de gases-masas de 6 carbamatos (1) carbofurán; (2) profán; (3) 3OH-carbofurán; (4) carbaril; (5) propoxur; (6) clorprofán, (EI) atrazinadesetil	121
Fig. A2.2 Espectros de gases-masas de 9 triazinas (1) simazina; (2) atrazina; (3) propazina; (4) terbutilazina; (5) prometrín; (6) metribuzin; (7) terbutrín; (8) cianazina; (9) metamitrón	122
Fig. A3.1 Curva de calibración para a) carbofurán; b) profán; c) 3OH-carbofurán	124
Fig. A3.2 Curva de calibración para a) carbaril; b) propoxur; c) clorprofán	125
Fig. A3.3 Curva de calibración para a) simazina; b) atrazina; c) propazina	126
Fig. A3.4 Curva de calibración para a) terbutilazina; b) prometrín; c) metribuzin	127
Fig. A3.5 Curva de calibración para a) cianazina; b) terbutrín; c) metamitrón	128
Fig. A4.1 Curvas típicas de velocidad de degradación K (d^{-1}) a $pH=4$ a) oscuridad b) luz. Los datos presentados son del agua a $13^\circ C$. $*$ prometrín, \square cianazina, O terbutilazina, \diamond simazina, \blacktriangledown metribuzin, \blacktriangle propazina, \blacksquare terbutrín, $*$ atrazina, \bullet metamitrón	130
Fig. A4.2 Curvas típicas de velocidad de degradación K (d^{-1}) a $pH=7$ a) oscuridad b) luz. Los datos presentados son del agua a $13^\circ C$. $*$ prometrín, \square cianazina, O terbutilazina, \diamond simazina, \blacktriangledown metribuzin, \blacktriangle propazina, \blacksquare terbutrín, $*$ atrazina, \bullet metamitrón	131
Fig. A4.3 Curvas típicas de velocidad de degradación K (d^{-1}) a $pH=4$ a) oscuridad b) luz. Los datos presentados son del agua a $13^\circ C$. \square carbofurán, \bullet profán, \blacktriangle 3-OHcarbofurán, \square carbaril, O propoxur, \blacksquare clorprofán	132
Fig. A4.4 Curvas típicas de velocidad de degradación K (d^{-1}) a $pH=7$ a) oscuridad b) luz. Los datos presentados son del agua a $13^\circ C$. \square carbofurán, \bullet profán, \blacktriangle 3-OHcarbofurán, \square carbaril, O propoxur, \blacksquare clorprofán	133
Fig. A5.1. (a). Curvas típicas de acumulación del analito en el sistema C_{18} y (b). Curvas típicas de acumulación del analito en el sistema $C_{18}+degradación$. Los datos presentados son del captador a $13^\circ C$. Las rectas son obtenidas a partir de la Ecuación. (10). \blacklozenge carbofurán, \blacksquare profán, \blacktriangle 3-OH carbofurán, \diamond carbaril, O propoxur, $-$ clorprofán, $+$ simazina, \blacktriangledown atrazina, \blacktriangledown propazina, \blacktriangleleft terbutilazina, \star prometrín, \star metribuzin, \square terbutrín, \triangle cianazina, \bullet metamitrón	135
Fig. A5.2. (a). Curvas típicas de acumulación del analito en el sistema $C_{18}+PC$ y (b). Curvas típicas de acumulación del analito en el sistema $C_{18}+PC+degradación$. Los datos presentados son del captador a $13^\circ C$. Las rectas son obtenidas a partir de la Ecuación (10). \blacklozenge carbofurán, \blacksquare profán, \blacktriangle 3-OH carbofurán, \diamond carbaril, O propoxur, $-$ clorprofán, $+$ simazina, \blacktriangledown atrazina, \blacktriangledown propazina, \blacktriangleleft terbutilazina, \star prometrín, \star metribuzin, \square terbutrín, \triangle cianazina, \bullet metamitrón	136

	Pag.
Fig. A5.3 (a). Curvas típicas de acumulación del analito en el sistema C ₁₈ +PS y (b). Curvas típicas de acumulación del analito en el sistema C ₁₈ +PS+degradación. Los datos presentados son del captador a 13°C. Las rectas son obtenidas a partir de la Ecuación (10). ◆ carbofurán, ■ profán, ▲ 3-OH carbofurán, ◇ carbaril, ○ propoxur, — clorprofán, + simazina, ▼ atrazina, ▽ propazina, ▲ terbutilazina, ☆ prometrín, ★ metribuzin, □ terbutrín, △ cianazina, ● metamitrón	137
Fig. A5.4 (a). Curvas típicas de disminución del analito en el sistema C ₁₈ y (b). Curvas típicas de acumulación del analito en el sistema C ₁₈ +degradación. Los datos presentados son del captador a 13°C. Las rectas son obtenidas a partir de la Ecuación (10). ◆ carbofurán, ■ profán, ▲ 3-OH carbofurán, ◇ carbaril, ○ propoxur, — clorprofán, + simazina, ▼ atrazina, ▽ propazina, ▲ terbutilazina, ☆ prometrín, ★ metribuzin, □ terbutrín, △ cianazina, ● metamitrón	138
Fig. A5.5 (a). Curvas típicas de disminución del analito en el sistema C ₁₈ +PC y (b). Curvas típicas de acumulación del analito en el sistema C ₁₈ +PC+degradación. Los datos presentados son del captador a 13°C. Las rectas son obtenidas a partir de la Ecuación (10). ◆ carbofurán, ■ profán, ▲ 3-OH carbofurán, ◇ carbaril, ○ propoxur, — clorprofán, + simazina, ▼ atrazina, ▽ propazina, ▲ terbutilazina, ☆ prometrín, ★ metribuzin, □ terbutrín, △ cianazina, ● metamitrón	139
Fig. A5.6 (a). Curvas típicas de disminución del analito en el sistema C ₁₈ +PS y Fig. A5.6b. Curvas típicas de acumulación del analito en el sistema C ₁₈ +PS+degradación. Los datos presentados son del captador a 13°C. Las rectas son obtenidas a partir de la Ecuación (10). ◆ carbofurán, ■ profán, ▲ 3-OH carbofurán, ◇ carbaril, ○ propoxur, — clorprofán, + simazina, ▼ atrazina, ▽ propazina, ▲ terbutilazina, ☆ prometrín, ★ metribuzin, □ terbutrín, △ cianazina, ● metamitrón	140
Fig. A6.1. Resultados experimentales a) isoterma de adsorción de ◆profán; sobre una membrana de octadecilsilíce C ₁₈ . Se muestran isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales; b) Gráficas de C/N vs C. Se muestra la recta que mejor se ajusta a los datos para bajas y altas concentraciones	142
Fig. A6.2. Resultados experimentales a) isoterma de adsorción de ◆3-OHcarbofurán sobre una membrana de octadecilsilíce C ₁₈ . Se muestran isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales; b) Gráficas de C/N vs C. Se muestra la recta que mejor se ajusta a los datos para bajas y altas concentraciones	143
Fig. A6.3. Resultados experimentales a) isoterma de adsorción de ◆carbaril; sobre una membrana de octadecilsilíce C ₁₈ . Se muestran isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales; b) Gráficas de C/N vs C. Se muestra la recta que mejor se ajusta a los datos para bajas y altas concentraciones	144
Fig. A6.4. Resultados experimentales a) isoterma de adsorción de ◆propoxur; sobre una membrana de octadecilsilíce C ₁₈ . Se muestran isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales; b) Gráficas de C/N vs C. Se muestra la recta que mejor se ajusta a los datos para bajas y altas concentraciones	145
Fig. A6.5. Resultados experimentales a) isoterma de adsorción de ◆clorprofán; sobre una membrana de octadecilsilíce C ₁₈ . Se muestran isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales; b) Gráficas de C/N vs C. Se muestra la recta que mejor se ajusta a los datos	146
Fig. A6.6. Resultados experimentales a) isoterma de adsorción de ◆atrazinadesetil; sobre una membrana de octadecilsilíce C ₁₈ . Se muestran isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales; b) Gráficas de C/N vs C. Se muestra la recta que mejor se ajusta a los datos para bajas y altas concentraciones	147
Fig. A6.7. Resultados experimentales a) isoterma de adsorción de ◆simazina; sobre una membrana de octadecilsilíce C ₁₈ . Se muestran isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales; b) Gráficas de C/N vs C. Se muestra la recta que mejor se ajusta a los datos para bajas y altas concentraciones	148

	Pag.
Fig. A6.8. Resultados experimentales a) isoterma de adsorción de ♦atrazina; sobre una membrana de octadecilsilice C ₁₈ . Se muestran isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales; b) Gráficas de C/N vs C. Se muestra la recta que mejor se ajusta a los datos para bajas y altas concentraciones	149
Fig. A6.9. Resultados experimentales a) isoterma de adsorción de ♦propazina; sobre una membrana de octadecilsilice C ₁₈ . Se muestran isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales; b) Gráficas de C/N vs C. Se muestra la recta que mejor se ajusta a los datos para bajas y altas concentraciones	150
Fig. A6.10. Resultados experimentales a) isoterma de adsorción de ♦terbutilazina; sobre una membrana de octadecilsilice C ₁₈ . Se muestran isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales; b) Gráficas de C/N vs C. Se muestra la recta que mejor se ajusta a los datos para bajas y altas concentraciones	151
Fig. A6.11. Resultados experimentales a) isoterma de adsorción de ♦metribuzin; sobre una membrana de octadecilsilice C ₁₈ . Se muestran isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales; b) Gráficas de C/N vs C. Se muestra la recta que mejor se ajusta a los datos para bajas y altas concentraciones	152
Fig. A6.12. Resultados experimentales a) isoterma de adsorción de ♦prometrín; sobre una membrana de octadecilsilice C ₁₈ . Se muestran isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales; b) Gráficas de C/N vs C. Se muestra la recta que mejor se ajusta a los dato para bajas y altas concentraciones	153
Fig. A6.13. Resultados experimentales a) isoterma de adsorción de ♦terbutrín; sobre una membrana de octadecilsilice C ₁₈ . Se muestran isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales; b) Gráficas de C/N vs C. Se muestra la recta que mejor se ajusta a los datos para bajas y altas concentraciones	154
Fig. A6.14. Resultados experimentales a) isoterma de adsorción de ♦cianazina; sobre una membrana de octadecilsilice C ₁₈ . Se muestran isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales; b) Gráficas de C/N vs C. Se muestra la recta que mejor se ajusta a los datos para bajas y altas concentraciones	155
Fig. A6.15. Resultados experimentales a) isoterma de adsorción de ♦metamitrón; sobre una membrana de octadecilsilice C ₁₈ . Se muestran isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales; b) Gráficas de C/N vs C. Se muestra la recta que mejor se ajusta a los datos	156
Fig. A7.1. Imagen de la membrana C ₁₈ en un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-5900LV a) antes de usarla b) después de usarla en el muestreador	158
Fig. A7.2. Imagen de la membrana C ₁₈ en un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-5900LV a) utilizando barrera limitante de PS b) utilizando barrera limitante PC	159
Fig. A7.3. Espectro del análisis elemental de la membrana C ₁₈	160
Fig. A7.4. Imagen de la membrana PC en un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-5900LV a) antes de usarla b) después de usarla en el muestreador	161
Fig. A7.5. Espectro del análisis elemental de la membrana PC	162
Fig. A7.6. Imagen de la membrana PS en un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-5900LV a) antes de usarla b) después de usarla en el muestreador	163
Fig. A7.7. Espectro del análisis elemental de la membrana PS	164
Fig. A8.1. Diagrama de flujo para el procedimiento de la modelación	165
Fig. A8.2. Selección del puntodemuestreo con el modelo MODFLOW 4.1	166
Fig. A9.1. Algoritmo para calcular la difusión en el poro (D _p)	172

Resumen/Abstract

En esta investigación se calibra y evalúa un sistema de muestreo pasivo para medir la concentración media ponderada en el tiempo (*Time-Weighted Average, TWA*), de contaminantes orgánicos en ambientes acuáticos. El dispositivo está basado en la difusión del compuesto de interés a través de una membrana limitante y la subsecuente acumulación del contaminante en una fase receptora. Se describen dos sistemas prototipo. Uno es utilizado para el muestro de plaguicidas carbámicos, tales como carbaril, carbofurán, 3-hidroxicarbofurán, propoxur, profán, clorprofán, y el otro para s-triazinas, tales como atrazina, prometrín, propazina, simazina, terbutilazina, terbutrín, metribuzin, cianazina y metamitrón. El sistema utiliza como fase receptora una membrana de octadecilsílice C₁₈ 3M Empore™, la cual está protegida del medio acuoso por una membrana limitante. Se estudiaron dos tipos de materiales como membrana limitante, polisulfonato (PS) y policarbonato (PC). Para los dos sistemas investigados la acumulación del analito de interés fue integrado sobre un periodo de 7 días. La velocidad de acumulación varía desde 0.1323 a 0.0465 L d⁻¹ y los coeficientes de difusión de 8.86E-6 hasta 1.08E-4, además los coeficientes de transferencia de masa se compararon con un modelo matemático obteniendo una desviación estandar entre 0.07 y 2.0. Al realizar la calibración se determinó que las velocidades dependen de la masa molecular del analito, del coeficiente de partición entre el agua contaminada y la membrana receptora y por lo tanto del diseño del muestreador molecular.

Palabras clave: Concentración media ponderada en el tiempo, muestreador pasivo, membranas de policarbonato y polisulfonato.

In this research a calibrated and evaluated passive sampling system has been developed for the measurement of time-averaged concentration (TWA) of organic micropollutants in aquatic environments. The system is based on the diffusion of targeted organic compounds through a rate-limiting membrane and the subsequent accumulation of these species in a bound, hydrophobic solid-phase material. Two separate prototype systems are described. One is suitable for the sampling of carbamates such as carbaryl, carbofuran, 3-hydroxycarbofuran, baygon, prothion, chlorprothion, and the other one for s-triazines such as atrazine, prometryn, propazine, simazine, terbutylazine, terbutryn, metribuzin, cyanazine, and metamitron pesticides. The systems use solid-phase material (47 mm C₁₈ Empore disk) as the receiving phase. Both are fitted with rate-limiting membranes of polysulfone and polycarbonate. For the two designed systems the uptake of all target analytes was investigated integrating over exposure periods of 7 days. The determined sampling rates were from 0.1323 to 0.0465 L d⁻¹ and the diffusion coefficients were between 8.86E-6 and 1.08E-4. Besides, the mass transfer coefficients were compared with a mathematical model in order to obtain the experimental data standard deviation, that were from 0.07 to 2.0. Through calibration it was determined that the diffusion rate depends on the molecular mass of the analyte, the partition coefficient between contaminated water and receiving membrane and, therefore, on the design of the molecular sampler.

Keywords: Time-averaged concentration, sampling system, polysulfone and polycarbonate membranes.

Glosario

A	Sección transversal (cm ²)
AS	Agua superficial
ASU	Agua subterránea
a _p	Área superficial externa por unidad de volumen de la partícula (m ² m ⁻³)
(Bi)m	Número de Biot para la transferencia de materia
[c]	Concentración ambiental del contaminante (g cm ⁻³)
C'	Velocidad de cambio de concentración
C*	Concentración de analito en el líquido en el equilibrio (mg m ⁻³)
C _{DMPS}	Concentración en el lípido contenido
C _{exp}	Concentración experimental de analito en el líquido (mg m ⁻³)
C _i	Concentración de cada analito en el líquido (mg m ⁻³)
C _{i,poros}	Concentración de analito en los poros (mg m ⁻³)
C _{i, poros}	Valor medio de la concentración de analito en los poros (mg m ⁻³)
C ₀	Concentración inicial (mol cm ⁻³)
CPT	Concentración promedio en el tiempo
C _{sim}	Concentración simulada de analito en el líquido (mg m ⁻³)
C _s	Concentración de saturación del analito
C _w	Concentración en agua (mg m ⁻³)
C _{w0}	Concentración en el agua a t = 0 (mg m ⁻³)
D	Coeficiente de difusión (cm ² s ⁻¹)
D _{AB}	Difusión del analito A en B (cm ² s ⁻¹)
DCPIS	Dispositivo de concentración pasiva <i>in situ</i> / muestreo por extracción
$\frac{dc}{dx}$	Gradiente de concentración a través de una distancia x
DEA	Desetilatrazina
DEAH	Desetilhidroxiantrazina
DEDIA	Desetildesisopropilatrazina
DIHA	Desisopropilhidroxiantrazina
DLM	Dispositivo con membrana limitante
D _m	Difusividad molecular (cm ² s ⁻¹)
D _M	Coeficiente de difusión en la membrana (cm ² s ⁻¹)
D _{mp}	Difusividad molecular eficaz (cm ² s ⁻¹)
DMSP	Dispositivo de membrana semipermeable
dp	Diámetro de partícula (m)
D _p	Difusividad de los poros (cm ² s ⁻¹)
D _w	Coeficiente de difusión en la capa acuosa (cm ² s ⁻¹)
E	Coeficiente de dispersión axial (cm ² s ⁻¹)
E _D	Energía de activación de difusión
EFS	Extracción en fase sólida
EFSC	Extracción en fluido supercrítico
ELL	Extracción líquido-líquido
E _p	Energía de activación de permeación
HA	2-Hidroxiatrazina

HAP	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
HT	2-Hidroxiterbutilazina
J	Flujo del contaminante ($\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
J_D	Factor de transferencia de masa
K	Velocidad de degradación (d^{-1})
k_a	Constante de equilibrio para el caso de isotermas de Langmuir
K_{di}	Fracción de volumen accesible entre las partículas del lecho
K_{DW}	Coefficiente de distribución entre la fase receptora/agua
k_e	Tiempo característico
$K_f = k_w$	Coefficiente de transferencia de masa en la película (m s^{-1})
k_M	Coefficiente de transferencia de masa en la membrana (m s^{-1})
K_{MW}	Coefficiente de distribución entre la membrana limitante/agua
$K_m = k_o$	Coefficiente global de transferencia de masa
L	Longitud (cm)
L_M	Espesor de la membrana
$\log K_{ow}$	Coefficiente de partición octanol-agua (w , por <i>water</i> , en inglés)
L_p	Permeabilidad al disolvente
M	Transporte de masa (g s^{-1})
M	Peso molecular
m_c	Masa de la membrana(kg)
m_D	Masa del analito en la fase receptora (kg)
m_{Do}	Masa del analito al inicio en la fase receptora (kg)
MEFS	Microextracción en fase sólida
msnm	Nivel medio sobre el nivel del mar
N	Número de partículas
p_1	Presión parcial
PC	Policarbonato
PD	Producto de degradación
PEB	Polietileno de baja densidad
PS	Polisulfonato
PT	Producto de transformación
PTEF	Politetrafluoroetileno
q	Relación entre la cantidad de soluto adsorbido y la cantidad de sólido (kg/kg)
q^*	Relación entre la cantidad de soluto adsorbido y la cantidad de sólido en el equilibrio (kg/kg)
q_i	Relación entre la cantidad de un soluto adsorbido y la cantidad de sólido (kg/kg)
\bar{q}_i	Valor medio de la relación entre la cantidad de soluto adsorbido y la cantidad de sólido (kg/kg)
q_{\max}	Relación máxima entre la cantidad de soluto adsorbido y la cantidad de sólido (kg/kg)
Re	Número de Reynolds
R_p	Radio de la partícula

R_s	Velocidad de muestreo ($m^3 s^{-1}$)
S	Desviación estándar según la ecuación
S	Coefficiente de permeabilidad ($cm^2 min^{-1}$)
S^o	Coefficiente de permeabilidad estándar
SAX	Resina de intercambio aniónico
Sc	Número de Schmidt
SCX	Resina de intercambio catiónico
Sh	Número de Sherwood
SR	Velocidad de la muestra
T	Temperatura ($^{\circ}C$)
t	Tiempo (s)
t_R	Tiempo de residencia
u	Velocidad de transporte ($mol s^{-1}$)
V	Volumen
V_D	Volumen de la fase receptora (m^3)
x	Longitud de la zona de difusión, en centímetros (cm)
XAD	Amberlita (polímero de acrilato)

Letras griegas

δ_M	Espesor de la membrana (cm)
δ_W	Espesor de la capa acuosa (cm)
ϵ	Porosidad
ϵ_p	Porosidad interna
ϵ_e	Porosidad externa
μ	Viscosidad ($kg m^{-1} s^{-1}$)
ρ	Densidad del fluido ($kg m^{-3}$)
ρ_p	Densidad de partícula ($kg m^{-3}$)
ρ_s	Densidad del sólido ($kg m^{-3}$)
τ	Tortuosidad
ψ	Parámetro de asociación para el disolvente
Γ	Constante de tiempo (s)

Abreviaturas en inglés

HS	<i>Headspace</i>
HPLC	<i>High performance liquid chromatograph</i>
LDPE	<i>Low density polyethylene</i>
LLE	<i>Liquid-liquid-extraction</i>
PISCES	<i>Passive in situ concentration/extraction sampler</i>
SLM	<i>Supported liquid membrane</i>
SPDM	<i>Semipermeable membrane device</i>
SFE	<i>Supercritical fluid extraction</i>
SPE	<i>Solid phase extraction</i>
SPME	<i>Solid phase microextraction</i>

Capítulo 1. Problemática

1.1 Introducción

Las actividades humanas, especialmente la agricultura alrededor de los ecosistemas acuáticos, han generado la presencia de una gran cantidad de contaminantes, entre los que se encuentran los plaguicidas, que usualmente están presentes en mezclas complejas con otros compuestos. Los plaguicidas, específicamente de la familia de los carbamatos y las triazinas, se distinguen por presentar una actividad herbicida e insecticida bastante selectiva, porque tienen una moderada solubilidad en agua (polaridad) y porque como son biodegradables tienden a ser de vida corta cuando están libres en el ambiente. Estas características hacen difícil darles un seguimiento y asociarlos a daños ambientales (Hernández *et al.*, 2001; Kochman *et al.*, 2002; Flalkov *et al.*, 2003; Richter *et al.*, 2003). El método más comúnmente utilizado en los programas de seguimiento de plaguicidas en agua incluye la toma de muestras (momentáneas), seguido por la extracción de los analitos de interés (Barceló y Hennion, 1997; Namiésnik, 2000; Tuzimski y Soczewinsk, 2002) y su posterior análisis usando técnicas avanzadas de cromatografía (Liska, 2000; Colin *et al.*, 2000; Pichon, 2000; Sánchez *et al.*, 2003; Katsumaya *et al.*, 2005). Este método tradicional tiene muchas desventajas desde el punto de vista económico y de eficiencia, además de que solamente refleja la concentración de los analitos de interés en un momento específico. Es por eso que se han desarrollado dispositivos de muestreo pasivo, los cuales son útiles para el análisis del contaminante a lo largo del tiempo, denominando a esta variable **concentración media ponderada en el tiempo** (*Time-Weighted Average, TWA, por su nombre en inglés*). El principio en el que se basan estos dispositivos es la difusión del compuesto de interés a través de una membrana limitante y la subsiguiente acumulación del contaminante en una fase receptora, después de ser expuesto durante un lapso de muestreo, que puede variar desde un par de horas hasta un mes. Finalmente, los dispositivos son llevados al laboratorio, donde se realiza la extracción del o los contaminantes y su análisis cualitativo y cuantitativo. Estos dispositivos están conformados de dos partes: (1) un medio de separación (membrana limitante) y (2) un medio de concentración, que puede ser una fase sólida o líquida. Los muestreadores pasivos fueron introducidos en 1973 y las investigaciones se han ido desarrollando con base en las siguientes necesidades: (1) Miniaturizar el dispositivo de muestreo (Gustavson y Harbin, 2000), (2) Buscar selectividad a los diferentes analitos de interés (Alvarez *et al.*, 2000) y (3) Acoplar el muestreo pasivo a ensayos biológicos, para identificar la presencia de compuestos tóxicos relevantes (Helma *et al.*, 1998). Los primeros modelos fueron usados por Södergren en 1987, los cuales consistían en una bolsa de diálisis hecha de celulosa regenerada llena con hexano. A fines de la década de 1980 aparecieron los dosímetros pasivos (Di Giano *et al.*, 1988) y, posteriormente, las membranas semipermeables denominadas por sus siglas en inglés *SPMD* (*semipermeable membrane devices*) de diferentes materiales (acetato de celulosa, polietileno de baja densidad, polisulfonatos, poliacrilatos, politetrafluoroetileno), con un medio de concentración líquido (hexano, ciclohexano, octanol o lípidos neutros tales como la trioleína). El modelo que describe la acumulación del contaminante en este dispositivo fue desarrollado por Huckins *et al.* (1990), así como la metodología para su calibración (Huckins *et al.*, 1990; Huckins *et al.*, 2002; Bozena *et al.*, 2003; Wania *et al.*,

2003). En esta misma década surgió la microextracción en fase sólida (*SPME, solid phase micro extraction*) desarrollada por el grupo de Pawliszyn (Chen y Pawliszyn, 1995), que se combinó con varias técnicas cromatográficas para el análisis de la muestra (Eisert y Pawliszyn, 1997a, b; Zygmunt *et al.*, 2001). El principal inconveniente es que sólo puede ser utilizada en muestras muy limpias. Para compuestos no polares (Hauser *et al.*, 2004; Verweij *et al.*, 2004; Yiping *et al.*, 2005), los dispositivos utilizados son el llamado *PISCES (passive in situ concentration extraction sampler)*, desarrollado por Litten *et al.* (1993) y el *MESCO (membrane-enclosed sorptive coating)*, con un límite de detección de este último por debajo de 10 ng L^{-1} . Para compuestos químicos orgánicos polares se utiliza el *POCIS (polar organic chemical integrative sampler)* diseñado por Alvarez *et al.*, en 1999 (Alvarez *et al.*, 2000) y, por último, Kingston *et al.* (2000), diseñó un prototipo para el muestreo de compuestos orgánicos no polares, con coeficientes de partición ($\log K_{ow}$) arriba de tres (*Empore discs in situ*) (Kingston *et al.*, 2000; Namiésnik *et al.*, 2005; Vrana *et al.*, 2005a). Sin embargo, hasta el momento no se ha desarrollado algún sistema para el muestreo pasivo de plaguicidas de la familia de las triazinas y compuestos carbámicos, ya que es necesario diseñar experimentos de calibración para caracterizar los efectos de las propiedades fisicoquímicas y cinética de degradación de los compuestos de interés en función de la temperatura ambiental, el pH y el tiempo de exposición, para poder evaluar el intercambio de analitos entre el dispositivo y el agua muestreada y obtener la concentración media ponderada en el tiempo (*TWA*).

1.2 Problemática en México

El cultivo de las flores en México más que una tradición se ha vuelto un negocio con un gran potencial de consumo tanto en el mercado interno como en el externo. Prueba de ello es que a la fecha, se destinan 9 mil 536 hectáreas a su producción, con lo que se coloca entre los seis países con mayor productividad en el mundo, después de Japón, Italia, Colombia, Holanda y Ecuador (Hernández y Mendoza, 2003).

El Estado de México es el principal productor y exportador de flores en México. Al sur del estado se encuentra el llamado corredor hortiflorícola, formado por los municipios de Villa Guerrero, Tenancingo, Coatepec Harinas, Ixtapan de la Sal y Zumpahuacán, en donde se establecieron 15 de las empresas exportadoras más importantes del mundo, destacando por su infraestructura. Dichas empresas manejan aproximadamente un millón 905 mil tallos con un valor de 125 millones de dólares (López y Montiel, 2005). De acuerdo con información de la delegación estatal del Banco Nacional de Comercio Exterior (BANCOMEXT, 2002), el 50% de la producción total se destina a la exportación, de la cual el 57% es de rosa, 10% de clavel y otro 10% de orquídea, crisantemo y margarita y el 23% restante de flor seca. Estas exportaciones van directamente a los Estados Unidos de América donde cubren sólo un 10% del mercado (BANCOMEXT, 2002).

En la industria hortiflorícola se utilizan grandes cantidades de agroquímicos durante todo el año. De los plaguicidas destacan el metomilo, pirimicarb, benomilo, **carbaril**, **propoxur**, **carbofurán**, así como plaguicidas del grupo de las triazinas, lo cual provoca la contaminación tanto de aguas superficiales como subterráneas.

Con base en esta problemática, se hace necesario investigar metodologías analíticas que permitan detectar y cuantificar estos compuestos polares y medianamente polares de manera simple y simultánea en agua superficial, así como realizar un seguimiento en el ambiente utilizando sistemas de muestreo pasivo de bajo costo, fáciles de manejar y que proporcionen resultados confiables.

1.3 Objetivos

Con base en los dos puntos anteriores, el objetivo de esta investigación es:

Calibrar y evaluar un sistema de muestreo pasivo (MP), basado en membranas selectivas para carbamatos y triazinas en agua, utilizando como fase receptora una membrana de octadecilsílice C_{18} y como barrera limitante dos tipos de membranas (policarbonato y polisulfonato)

Los objetivos particulares son:

- Implementar metodologías analíticas que permitan el seguimiento del transporte de masa de los analitos de interés
- Determinar la constante cinética de degradación de cada uno de los compuestos en estudio en un medio acuoso en función de las concentraciones inicial y final, del tiempo de exposición, de la temperatura ambiental y del pH del medio
- Estimar la estabilidad de los compuestos de interés en la fase sólida C_{18} , con base en su degradación
- Medir los factores de acumulación para los compuestos de interés bajo diferentes condiciones de temperatura, tiempo de exposición, tipo de agua y número de Reynolds
- Evaluar los coeficientes de difusión para los compuestos en estudio empleando la teoría de difusión o “Ley de Fick” para el sistema propuesto
- Evaluar los coeficientes de permeación con cada una de las barreras limitantes (membrana de policarbonato y polisulfonato)
- Probar el comportamiento del MP en un ambiente acuoso real comparando los resultados con un muestreo puntual.

1.4 Hipótesis

El sistema MP propuesto es capaz de extraer plaguicidas presentes en agua superficial real para un propósito analítico, utilizando membranas comerciales.

Capítulo 2. Antecedentes

2.1 Muestreo de agua

El seguimiento de contaminantes ambientales (orgánicos e inorgánicos) representa un enorme campo de estudio para la química ambiental. Para conocer la calidad de los diferentes ámbitos (atmósfera, agua y suelo) y explicar los fenómenos de transporte de dichos contaminantes, es necesario establecer un muestreo activo que incluye un gran número de muestras tomadas de un solo punto o localidad durante un periodo. Este tipo de muestreo requiere tiempo, personal especializado y materiales especiales, por lo que suele ser muy costoso.

En contraste, como ya se mencionó, el muestreo pasivo involucra la medición de la concentración media ponderada de contaminantes en función del tiempo (*TWA-S, Time-Weighted Average Sampling*), que puede ser de días, semanas o meses. Este muestreo es menos sensible a variaciones de concentraciones extremas (accidentales) y los datos obtenidos proporcionan información más adecuada para un periodo largo de tiempo. El diseño del muestreo activo requiere de una bomba para forzar el flujo de la muestra a través de una trampa, por lo que se debe medir el flujo volumétrico así como la velocidad del fluido muestreado. En el muestreo pasivo, el flujo del analito del medio muestreado hacia el medio receptor es libre (de acuerdo con la primera ley de Fick de difusión), debido a que la fuerza principal del mecanismo de separación está basada en la diferencia de concentración. El equipo usado no es complicado, lo cual es muy importante cuando el sitio de muestreo está alejado del laboratorio. Otra ventaja del muestreo pasivo sobre el muestreo rutinario puntual es que sólo se necesita un dispositivo en un punto definido del sitio; además, los costos se reducen pues se eliminan los pasos de aislamiento y preconcentración de la muestra así como la posibilidad de contaminación, degradación y adsorción durante el transporte pues éstas son minimizadas. En el caso de un muestreo tradicional en el cual las muestras son tomadas de uno o varios puntos del sitio de muestreo y representan las condiciones generales del sitio, el número de muestras colectadas puede ser muy grande, en función de la información que se requiera y del tiempo durante el que se desee evaluar. De cualquier forma, el muestreo pasivo en contraste con la técnica dinámica es muy simple, barato y se puede llevar a cabo en cualquier parte (Kot *et al.*, 2000).

2.2 Muestreo pasivo

El muestreo pasivo es cualquier técnica de muestreo basada en el libre flujo de las moléculas del analito del medio muestreado al medio colector, como resultado de una diferencia de potencial químico; dicho flujo del analito de un medio a otro continúa hasta que se establece el equilibrio en el sistema o hasta que la sesión de muestreo es terminada por el usuario. En ambos casos, la cantidad de analito colectado hasta el equilibrio no cambia con el tiempo. Esta concentración puede determinarse con base en la relación de distribución del analito entre los dos medios involucrados mediante un experimento de calibración del dispositivo. En la Tabla 2.1 se presenta una clasificación de técnicas de muestreo pasivo.

Tabla 2.1. Clasificación de técnicas de muestreo pasivo (Górecki y Namiésnik, 2002)

Número	Clasificación de parámetros	Características	Tipo de dispositivos pasivos
1	Medio usado para muestrear	Dispositivo que incorpora un medio colector	<ul style="list-style-type: none"> • Muestreo pasivo • Microextracción en fase sólida, MEFS (<i>SPME, solid phase microextraction</i>) • Dispositivo con membranas semipermeables, DMSP
2	Tipo de muestra	<ul style="list-style-type: none"> • Organismos vivos • Gaseosa Aire atmosférico Aire ambiental Atmósfera de trabajo • Líquido Agua superficial Agua potable • Sólida Suelo 	<ul style="list-style-type: none"> • Bioindicadores • Biomonitores • Muestreo pasivo • MEFS (<i>SPME</i>) • Bioindicadores • Biomonitores • Muestreo pasivo • MEFS (<i>SPME</i>) • Bioindicadores • Biomonitores • Muestreo pasivo • MEFS (<i>SPME</i>)
3	Tipo de información analítica adquirida	<ul style="list-style-type: none"> • Concentración promedio en el tiempo, CPT (<i>TWA, Time weighted average</i>) • Exposición individual • Concentración de picos • Concentración promedio en 8 horas 	<p>Seguimiento en el área</p> <p>Muestreo personal</p>
4	Manera en la cual se requiere la información analítica	<ul style="list-style-type: none"> • Observación de organismos vivos • Determinación de la cantidad de analito colectado por el dispositivo 	<ul style="list-style-type: none"> • Bioindicadores • Muestreo pasivo • MEFS (<i>SPME</i>) • Biomonitores

Algunos detalles de implementación varían enormemente entre los diferentes tipos de muestreo pasivo, pero todas presentan ciertas características comunes, siendo la más importante la presencia de una barrera entre el medio muestreado y el medio colector. La barrera debe definir la velocidad y el tipo de analitos colectados a una concentración dada, la cual es crucial para un análisis cuantitativo.

Ésta también puede eliminar o minimizar los efectos de factores externos (tales como la velocidad del medio muestreado en las caras del dispositivo, su contenido de humedad y su temperatura), sobre la velocidad de muestreo. En la práctica, las barreras están clasificadas en dos categorías (difusión o permeación), lo cual forma la base de la clasificación más general del muestreo pasivo. En la Fig. 2.1 se presentan los dos tipos de muestreo.

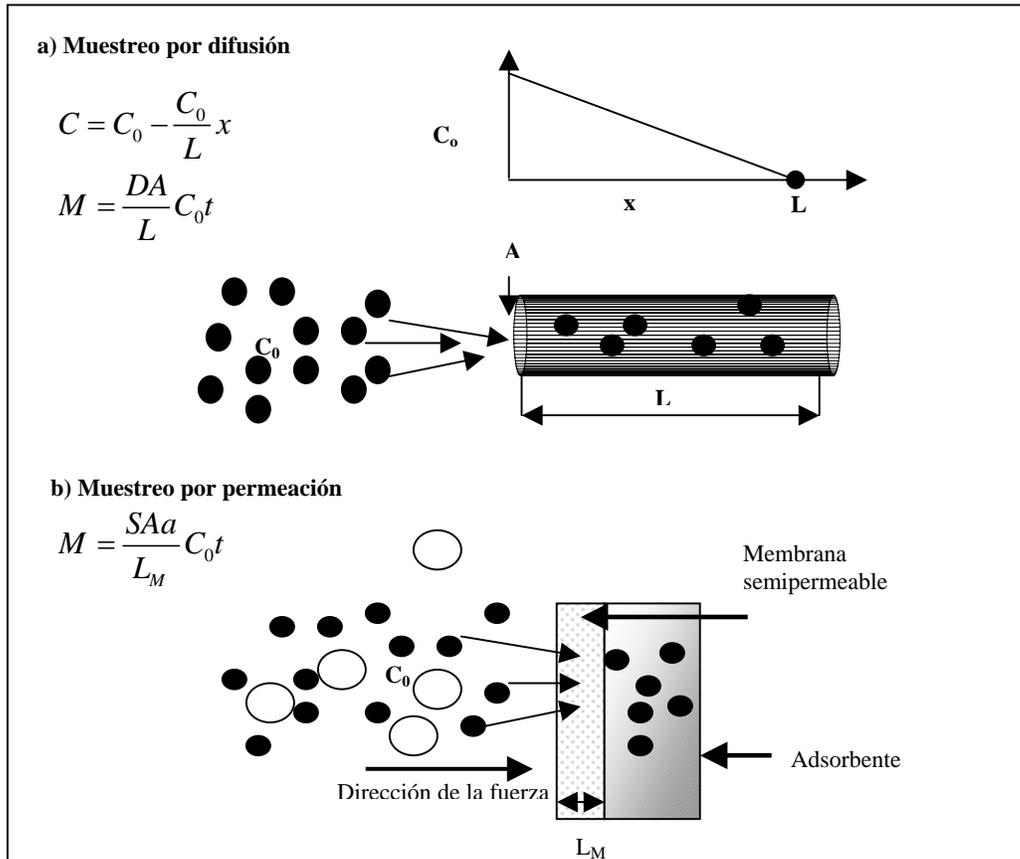


Fig. 2.1. Diagrama esquemático: (a) Tipo-tubo para muestreo por difusión y (b) Tipo-bolsa para muestreo por permeación (Górecki y Namiésnik, 2002)

El proceso de muestreo es similar en ambos tipos de dispositivos. Uno de ellos está expuesto al medio examinado. En él se colectan los analitos pasándolos al medio receptor, por difusión a través de una capa estática en un tubo de paredes bien definidas o por permeación a través de una membrana porosa. En ambos casos, la dirección de las fuerzas para el transporte es la diferencia del potencial químico de los analitos en ambos lados de la barrera. Esta diferencia se manifiesta cuando las moléculas del analito son atrapadas por el medio colector, lo cual resulta en una diferencia de concentración. Un medio colector ideal tiene 100% de eficiencia, esto es, la concentración cerca de la superficie del medio es cero.

La membrana constituye una barrera de difusión para el transporte del analito y es el elemento más importante de la permeación pasiva. Sin embargo, los materiales de fabricación de las membranas pueden provocar condiciones específicas, tales como un alto coeficiente de permeabilidad para los analitos, lo cual está directamente relacionado con el tipo de material, su espesor y su homogeneidad. Sin embargo, la permeación no sólo está determinada por la difusión, sino también por la disolución en las membranas, como por ejemplo:

- Adsorción del analito en la superficie de la membrana

- Disolución y difusión del analito disuelto a través de la membrana, donde la disolución es el coeficiente de partición del analito entre la membrana y el medio muestreado
- Desorción del analito de la superficie inerte de la membrana

La difusión del analito disuelto en el material de la membrana es el paso limitante y éste puede determinar la velocidad de muestreo del analito. Sin embargo, otros parámetros que pueden afectar el muestreo pasivo del analito son: el tipo de agua, la temperatura, las fluctuaciones de la concentración del analito, etc., y estos deben ser evaluados para determinar las bases del trabajo experimental.

2.3 Muestreo pasivo versus sistemas bio- seguimiento monitorio

El muestreo pasivo está diseñado para imitar la parte de los animales que realizan la bio-concentración. Éste es un dispositivo que contiene un medio de adsorción, por ejemplo, aceite contenido en una membrana limitante en donde los contaminantes pueden pasar a través de éstas como ocurre con las membranas celulares de los animales. El adsorbente o aceite en este caso es muy puro y muchos de los contaminantes que pasan a este medio son similares a los que se encuentran en la grasa de los peces. El dispositivo puede colocarse en el agua y coleccionar durante un mes o más una gran cantidad de contaminantes hidrofóbicos como lo hacen los organismos acuáticos. Los contaminantes hidrofóbicos usualmente presentes en agua, pueden estar libremente parcialmente disueltos en ésta o adheridos a partículas, los cuales son menos disponibles a los organismos acuáticos debido a la limitada difusión en las membranas celulares (Górecki y Namiéńnik, 2002). En contraste, el muestreo pasivo no necesita de ser “alimentado”, los sistemas no “comen” o “mueren por inanición”, “predadores” o falta de oxígeno en el agua o por los contaminantes que se tratan de medir. Dicho muestreo se puede usar en casi cualquier ambiente (agua de deshielos o de “montaña”, superficial, subterránea y de mar). La ventaja principal es que se utiliza para calcular la concentración promedio en el tiempo del contaminante ($TWA-S$), la cual no podría calcularse con peces u otros organismos. Por supuesto, no existe un muestreo pasivo tan perfecto como un pez, ya que dichos animales pueden depurar algunos contaminantes mediante su dieta y algunos de estos pueden alcanzar su mayor concentración en animales que se encuentran en la parte superior de la cadena alimenticia (biomagnificación). Una ventaja es que el muestreo pasivo puede modelar la biomagnificación. Se han realizado estudios para comparar los resultados obtenidos usando organismos vivos y dispositivos de muestreo pasivo (Górecki y Namiéńnik, 2002).

2.4 Teoría (Huckins *et al.*, 1990)

El transporte de masa por difusión, en ambos casos a través de una capa estática del medio o a través de una membrana, puede describirse por medio de la primera ley de Fick de difusión. La cantidad, M , del transporte de masa del analito por difusión en un tiempo t (s), cuando el gradiente de concentración es lineal y la eficiencia de colección es del 100%, puede representarse por la siguiente relación:

$$M = u \times t = \frac{DA}{L} C_o t \quad (2-1)$$

donde u es la velocidad de transporte de difusión (mol s^{-1}), D es el coeficiente de difusión molecular del analito ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), A es la sección transversal de la barrera de difusión (cm^2), L es la longitud que recorre el analito (cm) y C_o es la concentración del analito en el medio examinado (mol cm^{-3}). El término DA/L se expresa en $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ (igual que la velocidad de flujo de la muestra en el dispositivo dinámico). Consecuentemente, la velocidad de acumulación para un analito dado R_s , con un dispositivo de una geometría definida y a una temperatura constante, es: $R_s = DA/L$. Por tanto, la longitud y área (geometría exacta) del muestreador (A y L) deben conocerse. Con esto, es posible calcular C_o , con base en valores de la literatura de D . Pero estas aproximaciones son poco confiables ya que D depende de la temperatura y algunos valores son diferentes, dependiendo de la literatura consultada (Kingston *et al.*, 2000).

La primera ley de Fick también se aplica cuando la velocidad de transferencia de masa del analito se controla por permeación a través de la membrana. Para muestreo de gases, la cantidad de analito, M , colectado después de un tiempo t , por un equipo de muestreo mediante un medio colector ideal puede describirse por:

$$M = \frac{SA}{L_M} p_1 t \quad (2-2)$$

donde M y A tiene el mismo significado que en la Ecuación 2-1, S es el coeficiente de permeabilidad de un analito dado ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$), L_M es el espesor de la membrana (cm) y p_1 es la presión parcial del analito cerca de la superficie de la membrana externa. La presión parcial del analito puede ser fácilmente convertida a concentración utilizando la ley de los gases ideales. Tomando esto en cuenta, las unidades de conversión y algunos requerimientos, esto se puede simplificar y escribirse como:

$$p_1 = aC_o \quad (2-3)$$

donde a es una constante, a temperatura constante, S , A , a y L_M son constantes y pueden remplazarse por:

$$\frac{1}{k} = \frac{SAa}{L_M} \quad (2-4)$$

donde k es también llamada constante de calibración. Por tanto, la concentración del analito puede determinarse cuando M y t son conocidos, usando la relación:

$$C_o = \frac{Mk}{t} \quad (2-5)$$

El tiempo de respuesta del muestreo pasivo está determinado por la velocidad de transporte del analito a través de la barrera de difusión o permeación, la cual depende de la magnitud del coeficiente de difusión del analito y el material de la barrera (el medio muestreado y la forma de la membrana semipermeable, en el último de los casos). Para el muestreo pasivo por difusión, el tiempo de respuesta está definido como:

$$t_R = \frac{L^2}{2D} \quad (2-6)$$

donde t_R es el tiempo de residencia de un compuesto en la zona de difusión. Para el muestreo de gases, el tiempo de respuesta es típicamente del orden de segundos. Por tanto, esto es considerablemente pequeño comparado con el tiempo de muestreo. Una relación similar describe el tiempo de respuesta de permeación para el muestreo pasivo:

$$t_R = \frac{L_M^2}{6S} \quad (2-7)$$

La constante de permeabilidad de un compuesto es típicamente algunos órdenes de magnitud más bajos que el coeficiente de difusión del mismo compuesto en el medio muestreado (especialmente en aire); el tiempo de respuesta de la permeación en un muestreador pasivo puede ser muy corto si la membrana es delgada. Para membranas más delgadas de 100 μm , el tiempo de respuesta es del orden de segundos.

La temperatura es también un parámetro importante en el muestreo pasivo. El coeficiente de difusión molecular incrementa con la temperatura. De esta forma puede esperarse un incremento en la velocidad de muestreo para un muestreo por difusión con incrementos de temperatura. Para gases, la teoría cinética predice que los coeficientes de difusión son proporcionales a $T^{3/2}$ (donde T es una temperatura absoluta). Por tanto, entre un intervalo de temperatura de 5-35°C, el coeficiente de difusión (consecuentemente, la velocidad de muestreo) puede cambiar teóricamente en al menos un 16%. Los efectos de la temperatura en la velocidad de muestreo son usualmente mucho más pequeños para la permeación basada en el muestreo pasivo.

La temperatura depende del coeficiente de permeabilidad, S , y puede describirse por la relación:

$$S = S^\circ \exp(-E_p/RT) \quad (2-8)$$

$$E_p = \Delta H + E_D \quad (2-9)$$

donde S° es el coeficiente de permeabilidad estándar y E_p es la energía de activación para la permeación, la cual es la suma del calor de los analitos en la solución en el material de la membrana (ΔH) y la energía de activación por difusión (E_D). El valor de E_p es típicamente pequeño (< 10 kcal/mol).

2.5 Diseño de muestreo pasivo

El muestreo pasivo está basado en los procesos de partición que se llevan a cabo entre el medio y la materia lipofílica limitado por una barrera (membrana polimérica semipermeable). Se han propuesto algunos diseños de dispositivos con diferentes tipos de absorbentes (Vrana *et al.*, 2005b). Ellos incluyen:

- Dispositivos que utilizan solventes
 - Dispositivos de membrana semipermeable, DMSP (*Semipermeable membrane device, SPMD*)
 - Dispositivo de concentración pasiva *in situ*/muestreo por extracción, DCPIS (*Passive in situ concentration/extraction sampler, PISCES*)
- Dispositivo que utiliza líquido contenido en una membrana limitante, DLM (*Supported liquid membrane, SLM*)
- Dispositivo con adsorbente
 - Microextracción en fase sólida, MEFS (*SPME*)
 - Fase sólida como adsorbente C₁₈ (fase receptora)

2.5.1 Muestreo pasivo que utiliza solventes

Södergren (1987), como ya se mencionó, fue el primero en usar una bolsa de diálisis hidrofílica hecha de una celulosa regenerada (1000 Da) llena con hexano para un seguimiento ambiental de contaminantes acuosos no polares. En la diálisis, la difusión de los solutos del sitio donador (agua ambiental) al sitio aceptor de la membrana (en muestreo pasivo) es un resultado del gradiente de concentración. La diálisis a través de un material poroso es el proceso de separación por membranas más antiguo y de ella surgió la relación matemática entre el flujo difusional y un gradiente de concentración, dada por Fick en 1955. Los polímeros hidrofílicos simétricos son los más utilizados como membranas de diálisis, especialmente celulosa regenerada y acetato de celulosa, las cuales son rápidamente manufacturadas en una amplia gama de configuraciones. Son resistentes a algunos modificadores orgánicos y además, pueden ser usadas para un intervalo de pH entre 2-8. Desafortunadamente, estos materiales no son muy estables químicamente, ni térmicamente y son susceptibles a destrucción bacteriológica. Sin embargo, han mostrado que interactúan con algunas clases de solutos orgánicos en solución acuosa. Södergren mostró que el equilibrio aparente del hexano en la bolsa de diálisis se logra en 48 h. Sin embargo, el factor de concentración del hexano para bifenilos policlorados (BPC) fue del orden de 300, lo cual es menos de una décima de lo que mide un factor de bioconcentración reportado para este compuesto en organismos acuáticos en la literatura (Kot *et al.*, 2000).

El uso de películas no porosas, tales como polietileno de baja densidad y polipropileno, para contener solventes, aparentemente tienen ventajas sobre la membrana de diálisis tradicional, porque éstas son hidrofóbicas y más resistentes a solventes y a biodegradación. Los polímeros no porosos de baja densidad tales como el polietileno tienen cavidades en un intervalo de 5-10 Å y sólo pueden difundirse en el solvente, compuestos orgánicos disueltos de bajo peso molecular. Recientemente, se han usado bolsas plásticas no porosas

llenas con algún tipo de solvente, para la concentración de contaminantes orgánicos disueltos en ambientes acuáticos. Las membranas llenas con solventes acumulan contaminantes lipofílicos persistentes en un proceso similar al de los organismos acuáticos.

El muestreo por diálisis puede hacerse con un sistema sencillo (Fig. 2.2). El equipo consiste de un tanque de vidrio rectangular de cuatro compartimentos con una capacidad de 2 L cada uno y una bomba peristáltica de multicanales con cuatro tubos que transfieren la solución a la misma velocidad a los compartimentos individuales.

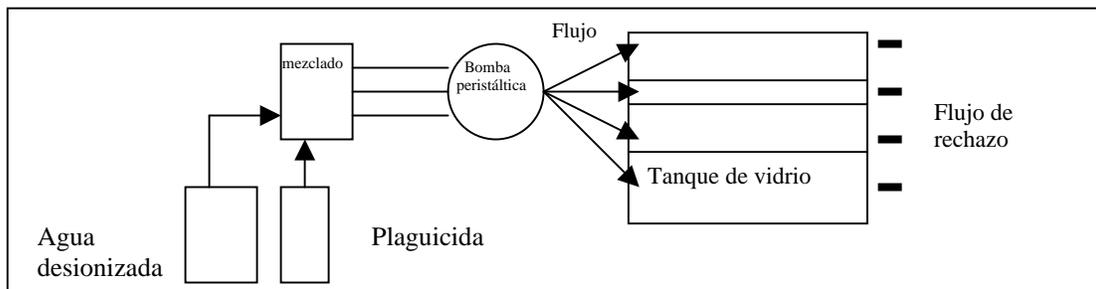


Fig. 2.2. Diagrama esquemático de un sistema continuo para el desarrollo de muestreo pasivo acorde con Peterson *et al.* (1995)

Una nueva aplicación de diálisis fue introducida por Bergqvist *et al.* (1998) con una membrana semipermeable, DMSP, para diálisis selectiva de compuestos orgánicos lipofílicos. Otro tipo de sistemas de muestreo pasivo, lleno con solvente orgánico y equipado con una membrana, fue desarrollado por Kot *et al.* (2000). Se diseñó y construyó un muestreador pasivo de 2 cm de diámetro (Fig. 2.3). La migración de contaminantes a través de la membrana se absorbe en un solvente orgánico (típicamente iso-octano o ciclohexano). Después de que el muestreador pasivo se expone por un cierto tiempo (que puede variar de 30 a 60 días), el contenido del solvente se analiza por cromatografía de líquidos sin algún tipo de pretratamiento.

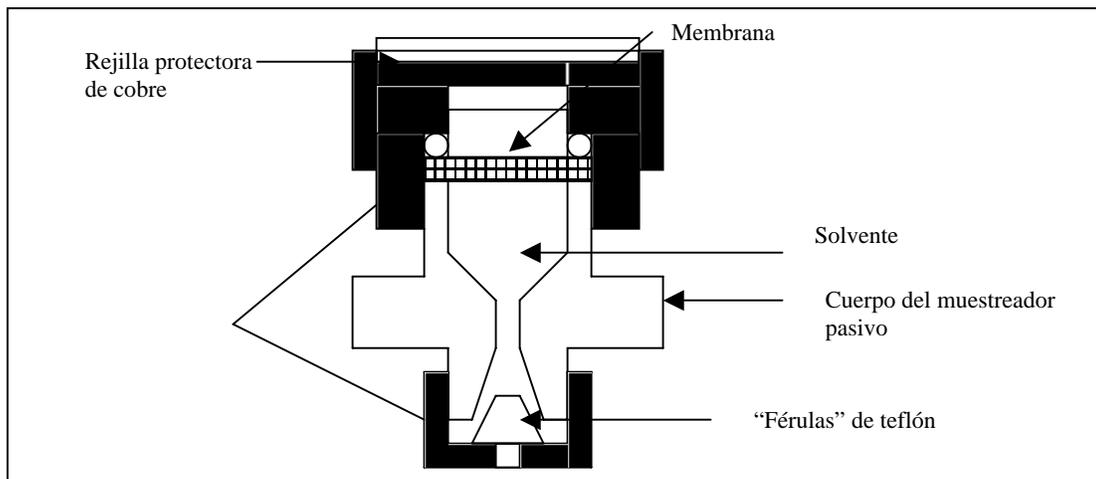


Fig. 2.3. Muestreador pasivo lleno con solvente orgánico desarrollado por Kot *et al.* (2000)

2.5.1.1 Dispositivos de membranas semipermeables, DMSP (*Semipermeable membrane devices SPMD*)

Todos los sistemas pasivos de membrana semipermeable tienen como meta la acumulación de sustancias lipofílicas. Varios agentes químicos pueden concentrarse en DMSP a niveles comparables a los más altos valores de coeficientes de partición o factores de bioconcentración en organismos acuáticos.

Originalmente, los DMSP fueron desarrollados por Huckins *et al.* (1990) para estudiar la biodisponibilidad de compuestos químicos orgánicos hidrofóbicos en organismos acuáticos. Un DMSP consiste en una película de polietileno de baja densidad, PEBD (*low-density polyethylene, LDPE*) en forma de tubo. La membrana se manufactura sin aditivos y se llena con un lípido de alto peso molecular, típicamente trioleína sintética de alta pureza 1, 2, 3 tris-(*cis*-9ocaceonoil) glicol (>95%). Las especificaciones generales de un DMSP indican que se usa para un periodo de análisis de contaminantes en un medio acuático relativamente largo (más de dos semanas). Las dimensiones generales son 2.5 cm de ancho por 86.4 cm de longitud del tubo (el grosor de las paredes son de 80 μm) y contiene 1 mL (0.915 g) de trioleína como una delgada capa. Sus especificaciones se presentan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Especificaciones generales de un DMSP (Huckins *et al.*, 1990)

Partes de un dispositivo de membrana semipermeable	Material
Membrana: Tubo polimérico no poroso de paredes delgadas (25-250 μm)	<ul style="list-style-type: none"> • Polietileno • Silicón • Polipropileno • Cloruro de polivinilo • Otros
Fase receptora: Líquidos o fluidos no polares de alto peso molecular (>600 Da)	<ul style="list-style-type: none"> • Lípidos neutros • Fluidos de silicón • Otros fluidos orgánicos

El DMSP acumula compuestos orgánicos hidrofóbicos en un ambiente acuático. El PEBD simula una membrana biológica y tiene la habilidad de lograr una difusión selectiva de compuestos orgánicos. La trioleína es uno de los lípidos no polares de mayor abundancia encontrados en organismos acuáticos. El muestreo pasivo de compuestos químicos orgánicos hidrofóbicos está regulado por la partición lípido-agua.

El DMSP como una técnica de muestreo pasivo tiene todas las ventajas sobre los métodos tradicionales de muestreo de agua: Son fáciles de usar, pueden ser estandarizados y son representativos de la termodinámica de la fase orgánica disuelta en la superficie del agua (Gale, 1998). Estos pueden emplearse por largos periodos de tiempo (días a meses) y usar una estimación de la concentración media de los compuestos orgánicos hidrofóbicos en un cuerpo de agua. Para un compuesto químico orgánico no iónico dado, un DMSP puede ser un equipo de muestreo efectivo dependiendo de la hidrofobicidad química (como la

cuantificación de la solubilidad del agua o coeficiente de partición octanol-agua, K_{ow} . La concentración disuelta en el agua (C_w) puede estar basada en la concentración en el lípido contenido en el DMSP (C_{DMSP}), la velocidad de muestreo (R_s) y el tiempo de empleo (t):

$$C_w = \frac{C_{SPDM}}{R_s t} \quad (2-10)$$

La velocidad de muestreo efectivo (R_s) de muchos compuestos hidrofóbicos tiene que ser determinada e investigada para aumentar el número de ellos.

La masa del analito retenida o “secuestrada” en un DMSP depende de los siguientes parámetros:

- Concentración en agua y aire durante el intervalo de exposición
- Temperatura del medio muestreado, ya que una temperatura alta provoca una velocidad de muestreo alta en un DMSP
- Duración de la exposición
- Otros factores, como el área superficial, el diámetro de la sección transversal de la molécula, el coeficiente de partición octanol-agua (K_{ow}), etc.

2.5.1.2 Concentración pasiva *in situ* / muestreo por extracción, DCPIS (*Passive in situ concentration/extraction sampler, PISCES*)

En 1993, apareció una herramienta novedosa de muestreo, el DCPIS, el cual se muestra en la Fig. 2.4. Éste utiliza 200 mL de hexano contenidos en una membrana sellada que se emplea para pocos días de muestreo. Los muestreadores se suspenden en columnas de agua con las membranas hacia abajo. El muestreo ocurre por la difusión molecular de los contaminantes orgánicos del agua que pasan a través de las membranas y se colectan en el solvente. Esta técnica puede aplicarse no sólo a una variedad de muestras ambientales sino también a muestras de origen biológico.

Los solventes de difusión lenta fuera del muestreador a través de la superficie de la membrana prevén efectivamente el desarrollo biológico y el desarrollo de biopelículas sobre la superficie de la membrana. Este proceso no afecta el análisis del agua porque el proceso de difusión es dirigido por el gradiente de actividad entre el analito disuelto en el agua y el solvente. El DCPIS provee un sistema capaz de ser usado para un muestreo a niveles bajos de contaminantes químicos orgánicos en agua (p. Ej., bifenilos policlorados, BPC) y tiene el beneficio adicional de proporcionar una muestra lista en el solvente lo cual elimina la dificultad de muestreo de grandes volúmenes de agua que se tienen que refrigerar y preconcentrar.

2.5.2 Dispositivo que utiliza líquido contenido en una membrana limitante, DLM (*Supported liquid membrane, SLM*)

Un DLM puede transportar iones muy selectivos de una solución de alimentación (el donador) a una solución receptora (el aceptor) por un transporte mecánico facilitado por difusión a través de las membranas).

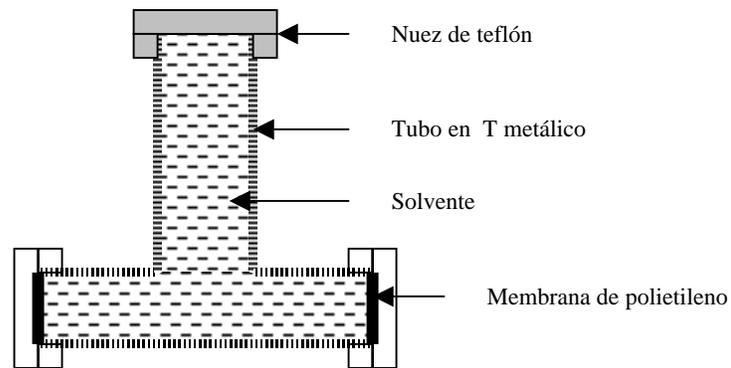


Fig. 2.4. Diagrama esquemático de un dispositivo de concentración pasiva *in situ*, DCPIS, de acuerdo con Litten *et al.* (1993)

El líquido contenido en las membranas se enriquece con las técnicas que involucran el uso de membranas porosas de politetrafluoroetileno (PTFE), separando dos soluciones acuosas. La membrana se impregna con un solvente orgánico y se coloca entre dos hojas delgadas hechas de PTFE. Todo el dispositivo se conecta a un sistema donde fluye una solución acuosa. Los compuestos pueden seleccionarse y extraerse de la solución (el donador) con una membrana líquida orgánica y subsecuentemente extraerse en otra solución (el aceptor).

La técnica de membrana líquida es similar a la diálisis y el equipamiento requerido es similar. Sin embargo, en contraste con la diálisis, donde el analito se diluye primero en solvente puro evaporándolo más tarde, el método de la membrana líquida trae además un enriquecimiento. La selectividad de las dos técnicas es diferente; en la diálisis, el principio es la separación de pequeñas moléculas de analitos de las macromoléculas, mientras que en el DLM se selecciona y enriquece una clase de analitos (tales como aminas o ácidos).

La extracción de membranas se ha aplicado a una variedad de muestras de origen biológico y ambiental. EL DLM tiene tres principales aplicaciones para la selectividad y como método eficiente para el pretratamiento de cierta clase de analitos antes del análisis final por cromatografía y otros métodos:

- Limpieza y enriquecimiento de analitos en matrices complicadas, tales como el plasma de la sangre y orina
- Enriquecimiento de trazas de contaminantes de muestras ambientales
- Trazas de contaminantes

2.5.3 Muestreo pasivo en dispositivos llenos con adsorbentes

Las trazas de contaminantes orgánicos pueden determinarse fácilmente en agua después del muestreo utilizando un muestreo pasivo en dispositivos llenos con adsorbente. Di Giano *et al.* (1998) propusieron una máquina dosificadora de un diámetro de 5 cm con dos discos de acrílico junto con un anillo, como se muestra en la Fig. 2.5, y un difusor que consiste de 72 hoyos con un diámetro de 1 mm y 1 cm de longitud en el centro del disco. En el fondo del disco contiene una sección aproximada de 30-40 g de carbón activado granular. Se coloca una rejilla entre el carbón y disco para evitar la salida del carbón y se expone de 5 a 50 días.

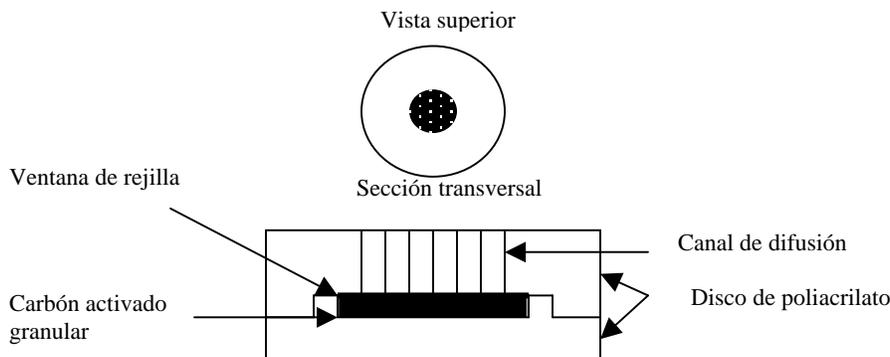


Fig. 2.5. Muestreo pasivo en un dispositivo lleno con solvente desarrollado por Di Giano *et al.* (1998)

En 1997, se presentó un muestreador para contaminantes orgánicos, que colecta compuestos por acumulación en un empaque constituido con C_{18} como fase sólida y resina (XAD amberlita). Los dos tipos de sistemas de difusión presentados se basan en la:

- Acumulación por difusión en estado estable a través de una membrana en un adsorbente (Primera ley de Fick)
- Acumulación en estado dinámico empacado con una cama o lecho de adsorbente (Segunda ley de Fick)

En el primer caso, los analitos se acumulan linealmente con el tiempo; en el segundo caso, la masa acumulada de los contaminantes incrementa con la raíz cuadrada del tiempo. En ambos casos, se supone que el equilibrio entre las fases agua-gas y la cama de adsorbente no se logra. Los adsorbentes probados exhiben una alta polaridad, velocidades de recobro excelentes, buenas propiedades de mojado y diferentes capacidades de sorción. El muestreo pasivo se logró para hidrocarburos aromáticos policíclicos, HAP, en agua (Kot *et al.*, 2000).

2.5.3.1 Microextracción en fase sólida, MEFS (*SPME Solid Phase Microextraction*)

La microextracción en fase sólida puede considerarse como una variante de la basada en la difusión. En efecto, cualquier fibra o empaque para MEFS puede exponerse al agua, realizándose la difusión basada en el muestreo pasivo. En laboratorios establecidos, el transporte de analitos se logra usualmente por agitación de la muestra durante el muestreo. El DMEFS puede también aplicarse mediante su exposición directa al cuerpo de agua de interés. Desde que fue publicado el primer artículo en el año de 1987, ha ido apareciendo

más y más información sobre el uso de la MEFS en análisis rutinarios y también se han ido mostrando nuevas posibilidades de la técnica.

La MEFS puede utilizarse para transformar las siguientes operaciones analíticas: muestreo, aislamiento y enriquecimiento del analito en un solo paso (extracción del analito de un medio investigado), introducción del analito al aparato de medición (desorción del analito). El muestreo del analito está basado en el transporte y sorción en una película delgada de fase estacionaria cubierta con fibras o empaques para MEFS. La cantidad atrapada de un componente dado depende de la partición entre las fases (una muestra y una fase estacionaria sobre la fibra). Un coeficiente de partición se define como la habilidad de la fase estacionaria para extraer el analito del medio analizado (Zygmunt *et al.*, 2001). En el caso de la MEFS, el analito muestreado y la matriz determinan el camino del muestreo. Pueden distinguirse dos métodos básicos de muestreo, que son, el directo y el indirecto. Esto se presenta esquemáticamente en la Fig. 2.6. Los analitos pueden muestrearse **directamente**, como es el caso de mediciones de aire atmosférico, de un ambiente de trabajo, de agua potable, de agua para la industria de alimentos y de agua superficial, por poner algunos ejemplos. La fracción de un analito extraído de un medio depende del coeficiente de partición y de la relación de volúmenes de la fase estacionaria y la muestra. La fibra del DMEFS se inserta en el espacio superior (*headspace*, *HS*) para un muestreo indirecto. Esto es aplicable para el caso de que la muestra líquida tenga una matriz muy compleja o para muestras sólidas. La concentración de la muestra se obtiene de la cantidad extraída de la fibra, determinada por cromatografía de gases. En el muestreo del espacio superior (*headspace*, *HS*), un factor limitante es el transporte de analitos a la fase gaseosa. El análisis **indirecto** es más selectivo que el análisis directo. La alta selectividad es especialmente más importante donde los componentes aislados en matrices complejas son muy grandes. Una ventaja adicional del muestreo en la parte superior es que puede evitarse la contaminación de la columna analítica del cromatógrafo con compuestos de alta masa molecular posiblemente presentes en la muestra (Zygmunt *et al.*, 2001).

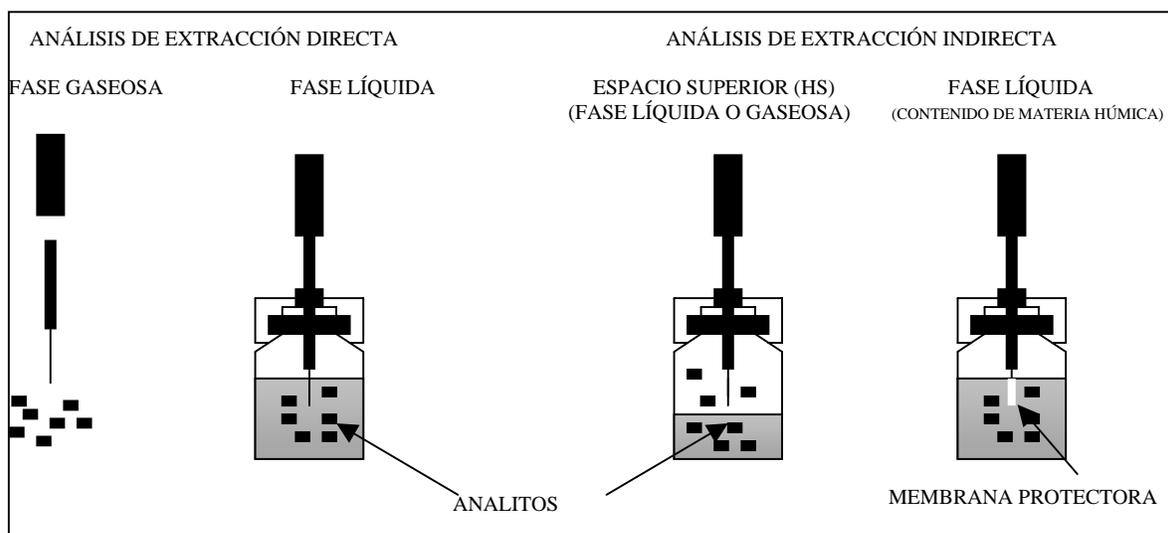


Fig. 2.6. Extracción directa e indirecta por MEFS (Zygmunt *et al.*, 2001)

2.5.3.2 Muestreo pasivo usando discos C₁₈ Empore

La extracción en fase sólida, EFS provee una herramienta útil para extraer plaguicidas del agua. En algunos métodos propuestos por la USEPA se incluye el uso de cadenas de sílice químicamente unidas que aíslan cierto tipo de plaguicidas y otros contaminantes orgánicos. Estas partículas de sílice modificadas son sumergidas en una matriz inerte (discos de membranas) o encerradas en una columna empacada hecha de vidrio o material plástico (Tabla 2.3).

Tabla 2.3. Adsorbentes comercialmente disponibles de cadenas de sílice (Lopez-Ávila, 1999)

Adsorbentes	Fase
Fase no polar	C ₁ , metil C ₈ , octil C ₁₈ , octadecil
Fase polar	Si, sílice CN, cianopropil OH, diol NH ₂ , amino
Fase de intercambio de iones	SCX, ácido bencensulfónico DEA, Amina terciaria, dietilaminopropil SAX, Amina cuaternaria, trimetilaminopropil

El sistema de la extracción en disco está compuesto generalmente de membranas de PTFE (47 o 25 mm de diámetro), soporta una concentración de 500 mg de octil y octadecil sílice con un diámetro de partícula de aproximadamente 8 µm y un tamaño de poro de 60 Å. La principal dificultad encontrada con el tipo de fase enlazada es causada por la presencia de partículas suspendidas en la muestra, las partículas de alquil sílice actúan como un filtro mecánico que retienen las partículas de los sedimentos suspendidos, presentando una pérdida en la velocidad del flujo. Esto es muy inconveniente cuando se procesan grandes volúmenes de muestra (Font *et al.*, 1993). Los discos C₁₈ Empore han sido usados para recuperar plaguicidas organoclorados, triazinas, herbicidas y otros contaminantes de muestras de agua y organoclorados, organofosforados, triazinas y herbicidas neutros de agua potable, como se muestra en la Tabla 2.4 (Viana *et al.*, 1996).

Conociendo los principales factores que gobiernan los procesos de extracción se pueden hacer varias predicciones y optimizar los métodos para estos discos de EFS. Hennion *et al.* (1998) demostraron cómo pueden predecirse los factores de retención de los analitos polares mediante el conocimiento de volumen de la muestra que se requiere para producir un recobro de al menos el 85% por EFS. Para las predicciones del factor de retención es posible seleccionar los mejores tipos de discos para optimizar los procesos de recobro para cualquier analito polar o no polar. Mayer *et al.* (1995) mostraron la posible determinación y caracterización de las propiedades físicas y de retención de los discos de EFS y cartuchos con una amplia gama de analitos. Un uso alternativo de los discos de EFS fue desarrollado por Hermens *et al.* (1996), quienes usaron C₁₈ para EFS en una simulación de bioconcentración de contaminantes en agua. Esto fue hecho para determinar el coeficiente de partición en agua para compuestos clorados, así como la investigación sobre la relación establecida entre estos coeficientes de partición octanol-agua (log K_{ow}).

Tabla 2.4. Recobro de plaguicidas en muestras de agua contaminada (Viana *et al.*, 1996)

Plaguicida	Muestra (Tipo, volumen y concentración adicionada)	Fase sólida	Elusión (por difusión)	Recobros %
Carbofurán	Agua-MilliQ 1000 mL 0.128-0.895 $\mu\text{g L}^{-1}$	Empore C ₁₈ 500 mg 47 mm disco	3 x 10 acetona/metanol (4:1)	107
Carbaril	Agua para beber	Empore C ₁₈	Acetonitrilo-	78
Carbofurán	10 mL	500 mg	metano-agua	95
3OH-Carbofurán	0.2 $\mu\text{g L}^{-1}$	47 mm discos	(40:40:20)	73
1-Naftol				73
Atrazina	Agua superficial	C ₁₈	2x10 mL	n.d
Metolaclor	pH 2.5	poliestirendivinilbenceno	diclorometano-	
Simazina		500 mg	etilacetato (1:1)	
Carbofurán		47 mm disco		
Profán	Agua para beber	C ₁₈ pre-columna	n.e.	101
Clorprofán	1 L, 0.5 $\mu\text{g L}^{-1}$			103
Profán	Agua superficial	C ₁₈ pre-column	n.e.	99
Clorprofán	1L, 0.5 $\mu\text{g L}^{-1}$			108
Metiocarb	Agua destilada	C ₁₈ discos	Diclorometano	95
	1L, 0.5-5 $\mu\text{g L}^{-1}$	47 mm		
Atrazina	Agua para beber	C ₁₈ cartuchos	Acetonitrilo	92
Simazina	1 L			90
Terbutilazina	10 $\mu\text{g L}^{-1}$			94
3OH-Carbofurán	Agua superficial	C ₁₈ cartuchos	Acetonitrilo	43
Simazina	1 L			96
Carbofurán	25 ng L ⁻¹			89
Metiocarb				45
Terbutilazina				99
Terbutrán				89
Carbofurán	Agua destilada	Empore C ₁₈	2 x 5 mL	85.4
Simazina	5 $\mu\text{g L}^{-1}$	500 mg	Diclorometano-	89.2
Atrazina		47 mm disco	etilacetato)	88.5
Propazina			(1:1)	105
Cianazina				82.3
Linurón				92.7
Clorprofán	Agua destilada	C ₁₈ cartuchos	Ethylacetate	81.1
Prometrín	50 mL			79.4
Simazina	3 $\mu\text{g L}^{-1}$			78.1
Simazina	Agua destilada	Cartuchos	Etilacetato-	98
Atrazina	500 mL	(Estireno-divinilbenceno	isooctane	86
Propazina	0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$	copolímero)		83
Terbutilazina		SDB		84
Metribuzin		200 mg		80
Terbutrán				104
Metolaclor				102
Cianazina				131
Metazaclor				76
Atrazina	Agua destilada	C ₁₈ cartuchos	Etilacetato	93
Carbofurán	1 L			112
Linurón				95
Metamitrón				20
Metolaclor				80
Metobromurón				88
Monolinurón				78
Prometrín				73
Simazina				87
Terbutilazina				75

n.e., no eluidos; n.d., no determinado

Ellos usaron el disco Empore (C_{18} fase sólida, 47 mm diámetro, 90% C_{18} , 10% fibra de teflón, contenido de carbón C_{18} : 17%. También usaron una funda (RITOX) (Fig. 2.7). Ésta fue construida de acero inoxidable de un espesor de 0.6 mm.

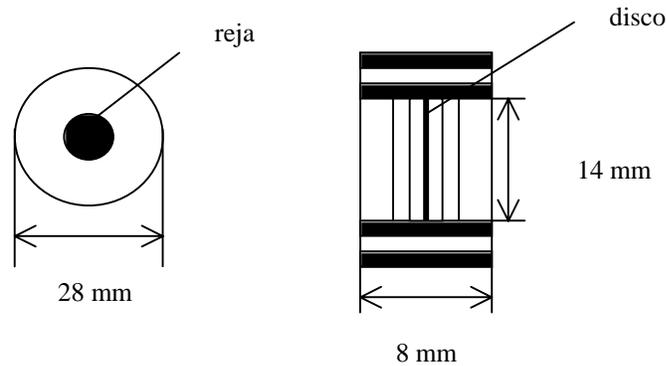


Fig. 2.7. Disco Empore (Hermens *et al.*, 1996)

Gillet *et al.* (2000) usan la técnica de muestreo pasivo para medir la concentración de gas del formaldehído en interiores. La construcción del muestreador pasivo en este trabajo se basó en los trabajos de Ferm y Svanberg (1996). El muestreador consiste de un anillo de polipropileno con un diámetro interno de 20.5 mm como se muestra en la Figura 2.8.

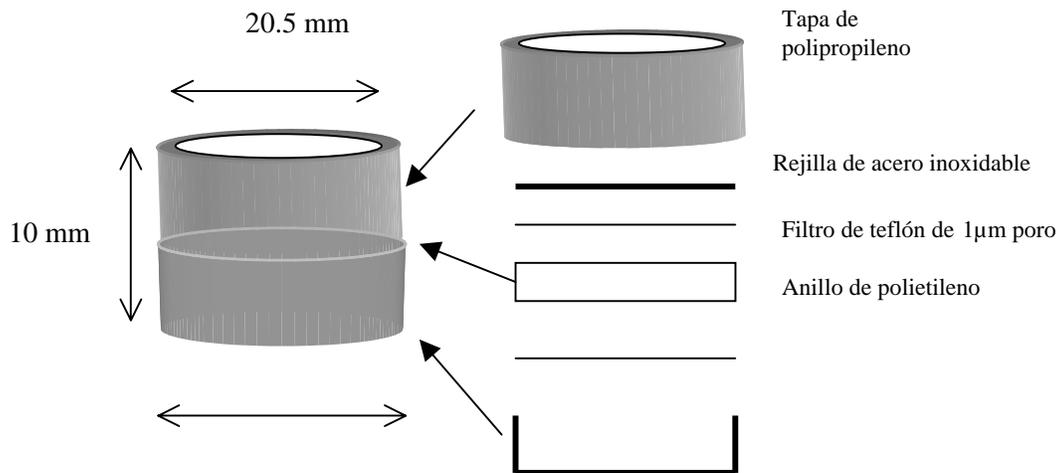


Fig. 2.8. Muestreador pasivo (Gillet *et al.*, 2000)

La muestra se coloca en un filtro y con un anillo de polietileno de baja densidad. La parte superior del muestreador consiste de un filtro de teflón y una rejilla de acero inoxidable (0.125 mm de diámetro).

2.6 Plaguicidas en estudio

2.6.1 Carbamatos

Estos plaguicidas se introdujeron alrededor de 1950, son muy usados en el control de plagas debido a su efectividad y amplio espectro de actividad biológica (insecticidas, fungicidas y herbicidas). Su estructura es un N-ácido estérico sustituido ($R_3OCONR_1R_2$). Los tiocarbamatos ($R_3SONR_1R_2$) también se incluyen en este grupo. Para muchos carbamatos el grupo R_3 incluye un grupo fenilo o un anillo aromático heterocíclico. También se comercializan los carbamatos tipo enol y oxima. El grupo R_2 es usualmente un metilo y el R_3 puede ser un hidrógeno o un metilo o un grupo más complejo (Fig. 2.9). La alta polaridad, solubilidad en agua y descomposición térmica son características típicas de los plaguicidas carbámicos. Sin embargo, estos atributos no pueden generalizarse a todo el grupo de plaguicidas carbámicos porque sus propiedades varían de unos a otros (por ejemplo, la N-metil oxima y el sulfóxido son muy polares, mientras que el N-metil aril carbamato es mucho menos polar (Soriano *et al.*, 2001).

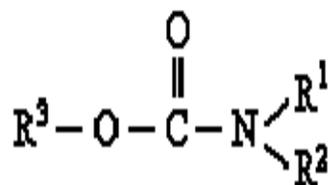


Fig. 2.9. Estructura de los carbamatos (Soriano *et al.*, 2001)

La toxicidad de los insecticidas carbámicos es igual que la de los compuestos organoclorados. Inhiben la enzima acetilcolinesterasa, pero con los carbamatos la inhibición es reversible y, por tanto, es menos tóxico para los mamíferos. Algunos carbamatos son altamente tóxicos, por ejemplo, aldicarb y carbofurán, que tienen una LD_{50} para ratas con la ingestión de 1 a 8-14 $mg\ kg^{-1}$, respectivamente. El carbaril es conocido por su gran uso como un insecticida y por su baja toxicidad a los mamíferos (LD_{50} para ratas por ingestión = 850 $mg\ kg^{-1}$) (De Bertrand y Barceló, 1991). Las propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas en estudio se presentan en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5. Propiedades fisicoquímicas de los carbamatos

	Compuesto	Fórmula	P.M.	p.e. (°C)	log K_{ow}	S_{H_2O} ($mg\ L^{-1}$)	LD_{50} ($mg\ kg^{-1}$)	$t_{(1/2)}$ (d)
1	Propoxur	$C_{11}H_{15}NO_3$	209	84-7	2.15	200	100	20
2	Carbofurán	$C_{12}H_{15}NO_3$	221.3	150-2	1.44	0.07%	8-14	16
3	3OH-Carbofurán	$C_{12}H_{15}NO_4$	237	257.1	1.94	350	11	65
4	Carbaril	$C_{12}H_{11}NO_2$	201	142	2.41	120	233-850	45
5	Profán	$C_{10}H_{13}NO_2$	179	89	2.60	32	1000	15
6	Clorprofán	$C_{10}H_{12}NClO_2$	213.5	41	2.2	89	3000-7500	32

P.M., peso molecular; p.e., punto de ebullición; K_{ow} , coeficiente de reparto octanol-agua; S, solubilidad en agua; DL o LD_{50} , dosis letal para el 50% de organismos de prueba; $t_{1/2}$, tiempo de vida media. Datos recolectados de la literatura (Lartiges y Garrigues, 1995)

2.6.1.1 Degradación de plaguicidas carbámicos

También debe considerarse la importancia de la presencia de los plaguicidas carbámicos y sus productos de transformación (PT) en agua. Los productos de transformación pueden formarse como consecuencia de algunos procesos tales como hidrólisis, biodegradación, oxidación, fotólisis, biotransformación, reacciones metabólicas en organismos vivos, etc. (Tabla 2.6). De esta forma, es de vital importancia poder establecer formas de medir dichos compuestos en un medio acuático. Por ello, la detección a niveles trazas de plaguicidas se refleja en el programa de “monitoreo” que realiza el National Pesticide Survey Program (Munich y Frebis, 1992) y la National Water Quality Assessment (Kolpin *et al.*, 1998) de los EEUU.

Tabla 2.6. Factores que afectan la degradación de los plaguicidas carbámicos

Compuesto	T (°C)	t _{1/2}	pH	Tipo de agua	Condiciones de luz	Referencia
Carbaril	6	45	7.3	Agua de río filtrada	Oscuridad	Lartiges y Garrigues,1995
	9	20	7.5-7.8	Agua de pozo	N.d.	Szeto <i>et al.</i> , 1979
	10	22	7.9-8.1	Agua de río filtrada	Oscuridad	Starner <i>et al.</i> , 1999
	10	16	7.3-7.7	Agua de río filtrada	Oscuridad	
	22	<2	7.3	Agua de río filtrada	Oscuridad	Lartiges y Garrigues,1995
	24	1	7.9	Agua de mar	Oscuridad	Armbrust y Crosby, 1991
	24	1	8.2	Agua de mar	Oscuridad	
	25	2	7.9-8.1	Agua de río filtrada	Oscuridad	Starner <i>et al.</i> , 1999
	25	1	7.3-7.7	Agua de río filtrada	Oscuridad	
	25	12.1	7	Agua natural	Oscuridad	Carpenter, 1990
	25	3.2 h	9	Agua natural	Oscuridad	
27	1500	5	Agua natural	Oscuridad		
Carbofurán	25	16.4 A	5.5	Agua des-ionizada	Oscuridad	TOXNET. 1988
	25	35	7	Agua des-ionizada	Oscuridad	
	25	6	8	Agua des-ionizada	Oscuridad	
	25	6 h	9	Agua des-ionizada	Oscuridad	
	25	10	7	Agua de arrozal	N.d.	Sieber <i>et al.</i> , 1978
25	13.9 h	8.7	Agua de arrozal	N.d.		
Propoxur	20	407 h	5	Agua des-ionizada	Oscuridad	Sun y Lee, 2003
		322 h	5		Luz artificial	
		175 h	5		Luz natural	
		326.8 h	6		Oscuridad	
		261.5 h	6		Luz artificial	
		160.9 h	6		Luz natural	
		318.2 h	7		Oscuridad	
		250.2 h	7		Luz artificial	
		53.3 h	7		Luz natural	
Propoxur		3.07 h	8.5		Oscuridad	Sun y Lee, 2003
		2.1 h	8.5		Luz artificial	
		1.43 h	8.5		Luz natural	
		60 h	10.5		Oscuridad	
		52 h	10.5		Luz artificial	
		45 h	10.5		Luz natural	
Clorprofán	25	32	4.7	Agua estéril	Oscuridad	EPA,1987
		2208	7-9	Agua des-ionizada	Oscuridad	
		121	7	Agua destilada	Luz natural	
Profán	25	20-60 meses	7	Agua des-ionizada	oscuridad	

T = Temperatura; t_{1/2} = Vida media; h = horas; N.d. = no descritas

2.6.1.2 Preconcentración

En muestras reales es importante tener una adecuada técnica de preconcentración y un buen método cromatográfico para el seguimiento de plaguicidas carbámicos en agua. Las técnicas más comunes para la extracción de plaguicidas son la extracción en fase sólida (Tabla 2.7), EFS (*SPE*), la microextracción en fase sólida MEFS (*SPME*), la extracción líquido-líquido, ELL (*LLE*) y la extracción en fluido supercrítico, EFSC (*SFE*). Los métodos cromatográficos con líquidos, gases, electrocinética micelar capilar, fluidos supercríticos y los de cromatografía en capa fina también se usan para analizar residuos de carbamatos en agua (Soriano *et al.*, 2001). Esto se debe a su estructura química y la del medio empleado:

Tabla 2.7. Tipos de fases utilizadas para la extracción de carbamatos

Tipo de plaguicida	Material utilizado	% Recobro	Referencia
Carbaril	Cartucho con 500 mg C18	91.9	Nogueira <i>et al.</i> , 2003
Carbofurán		122	
Carbaril	Cartucho con 250 mg C18	68.3	
Carbofurán		101.1	
Carbaril	Cartucho 100 mg C18	59.5	Hernández <i>et al.</i> , 2001
Carbofurán		77.8	
Carbofurán	Cartucho 500 mg C18	100	
Carbofurán	Disco de extracción Empore C ₁₈ (47 mm de d. i. y 0.5 mm de espesor) 500 mg de C ₁₈	107 (Acetona/metanol) 4:1	Soriano <i>et al.</i> , 2001
Carbofurán	Cartucho con 360 mg C18	89-119 AcN	Soriano <i>et al.</i> , 2001
Carbaril	Cartucho C18	95	
Carbofurán		102	
Profán		92	
Propoxur		99	
Carbofurán	Cartucho C8	78-102%	Natangelo <i>et al.</i> , 1999
Carbaril			
Carbaril	Columna de C8 500 mg	90-99	Font <i>et al.</i> , 1993
Carbofurán		52-61	
Carbaril	Disco de extracción Empore C ₁₈ (47 mm de d. i. y 0.5 mm de espesor)	78	Chiron <i>et al.</i> , 1993
Carbofurán		95	
3-OH carbofurán	500 mg de C ₁₈	73	

2.6.2 Triazinas

Las propiedades de las triazinas se descubrieron en 1952 por un grupo de investigadores a cargo de J. R. Geigy, en Basel, Suiza (Sabik *et al.*, 2000). Las primeras aplicaciones de las patentes fueron realizadas en 1954 (Noblet *et al.*, 1996). Debido al crecimiento de algunas plantas, la acción selectiva de estos compuestos y sus propiedades fueron comparados por primera vez en 1955 y se introdujeron al mercado hace 40 años. Estos compuestos representan el mayor grupo de plaguicidas utilizados en áreas de cultivos; las triazinas simétricas pueden ser divididas en tres grupos: cloro-, metoxi- y metiltiotriazinas-. Dichos plaguicidas son sólidos con una baja presión de vapor a temperatura ambiente y la solubilidad en agua se encuentra entre 5-750 ppm. La solubilidad en agua de cada compuesto depende del sustituyente en la posición 2, por ejemplo el prometrón (-OCH₃) tiene una solubilidad de 750 ppm; el prometrín (-SCH₃) de 33 ppm; la propazina (-Cl) de 5 ppm. En la Tabla 2.8 se presentan las propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas en estudio.

2.6.2.1 Extracción y preconcentración de triazinas

La extracción y preconcentración de atrazina, terbutrín y clortolurón por extracción en fase sólida, EFS (*SPE*), se logra usando C_{18} (Tabla 2.9). Sin embargo, se ha observado que este adsorbente no es muy útil para extracciones y preconcentraciones de los productos de degradación de estos plaguicidas. Para estos metabolitos otros adsorbentes han sido propuestos tales como carbón, resinas de intercambio catiónico (*SCX*), cartuchos con fuerte intercambio aniónico (*SAX*), discos con base de estireno-divinilbenceno combinado con C_{18} , adsorbentes que contienen un mezcla de estireno-divinilbenceno y resinas macroporosas de metacrilato (Carabias *et al.*, 2002).

Tabla 2.8. Propiedades fisicoquímicas de las triazinas

	Compuesto	Fórmula	P.M.	p.e. (°C)	log K_{ow}	S_{H_2O} ($mg\ L^{-1}$)	LD_{50} ($mg\ kg^{-1}$)	$t_{(1/2)}$ (d)
1	Simazina	$C_7H_{12}N_5Cl$	201.7	228	2.10	5	5000	29-49
2	Atrazina	$C_8H_{14}ClN_5$	215.7	175-9	2.20	35	3080	130
3	Propazina	$C_9H_{16}ClN_5$	229.71	210-212	3.02	8.6	5000	25
4	Terbutilazina	$C_9H_{16}ClN_5$	229.71	177-9	3.21	8.5	N.d.	76-331
5	Metribuzin	$C_8H_{14}N_4OS$	214.29	125	1.70	1050	N.d.	60
6	Prometrín	$C_{10}H_{19}N_5S$	241.36	118-20	2.78	40	2500	60
7	Terbutrín	$C_{10}H_{19}N_5S$	241.36	104-5	3.65	58	N.d.	75
8	Cianazina	$C_9H_{13}N_2Cl$	240.69	165-167	2.20	171	400	40-60
9	Metamitrón	$C_{10}H_{10}N_4O$	202	168-169	1.8	1700	N.d.	55

P.M., peso molecular; p.e., punto de ebullición; K_{ow} , coeficiente de reparto octanol-agua; S, solubilidad en agua; DL o LD_{50} , dosis letal para el 50% de organismos de prueba; $t_{(1/2)}$, tiempo de vida media. Datos recolectados de la literatura; N.d. no descrita, (Widmer *et al.*, 1993; Navarro *et al.*, 2004)

Las triazinas son compuestos relativamente móviles que pueden tener efectos nocivos sobre los ecosistemas acuáticos, ingresando a los mismos principalmente por escurrimiento de aguas pluviales provenientes de áreas cultivadas tratadas.

Así, en aguas de escurrimiento directo adyacente a campos tratados con triazinas se han detectado concentraciones comprendidas entre $0.002-136\ \mu g\ L^{-1}$ (Sabik *et al.*, 2000). Ver Tabla 2.10.

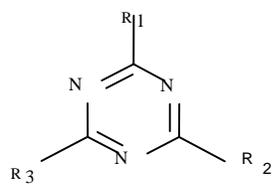
Dicha presencia está influenciada por factores como la naturaleza del material sedimentario, el crecimiento de macrófitas y la actividad microbiana, por lo cual las triazinas están sujetas a degradación por vía biológica, química y fotoquímica habiéndose reportado tiempos de vida media que varían entre 29-130 días según el compuesto (Tabla 2.11).

Son resistentes al ataque microbiano debido a la estructura de anillo que presentan y, por lo tanto, esto indica una menor importancia de los mecanismos biológicos respecto de los químicos. La aplicación por periodos largos de triazinas en el control de la maleza genera productos de degradación, principalmente análogos hidroxilados, que pueden permanecer en el suelo durante al menos doce meses posteriores a la aplicación.

Tabla 2.9. Tipos de fases utilizadas para la extracción de triazinas

Tipo de plaguicida	Material utilizado	% Recobro	Referencia
Atrazina Simazina Propazina	Cartucho C ₁₈	89 98 90	Jiang <i>et al.</i> , 2005
Metribuzin Metamitrón Simazina Propazina Cianazina Terbutrín	Cartucho C ₁₈	>85	Tuzimski y Soczewiski, 2002
DEA (desetilatrazina)	Cartucho C ₁₈	94 ACN 86 MeOH	Carabias <i>et al.</i> , 2002
Metribuzin	Columna C ₁₈ 100 X 2.2 mm 3.5 µm tamaño de partícula	73-93 MeOH/H ₂ O	Henriksen <i>et al.</i> , 2002
Atrazina Clorprofán Cianazina Desetilatrazina Metamitrón Metazaclor Metribuzin Prometrín Propazina Profán Simazina Terbutilazina Terbutrín	Columna C ₁₈ 5 µm tamaño de partícula	100 99 103 105 104 99 96 99 94 93 97 91 100	Hochleitner y Hans, 2001
DEA Simazina Atrazina Propazina Terbutilazina Metribuzin Terbutrín Cianazina	Cartucho de 200 mg (SDB) Copolimero de estirenidibinilbenceno	95 98 86 83 84 80 104 131	Quintana <i>et al.</i> , 2001
Terbutrín Prometrín Terbutilazina Propazina	SPME (Microextracción en fase sólida) Fibra de polidimetilsiloxano (PDMS) 100 µm	>80	Zambonin y Palmisano, 2000
Cianazina	Disco de extracción Empore C ₁₈ (47 mm de d. i. y 0.5 mm de espesor), 500 mg de C ₁₈	80-125	Sabik <i>et al.</i> , 2000
Cianazina	Cartucho C ₁₈ Cartucho de PLRP-S	105 105	Ferrer <i>et al.</i> , 2000
Triazinas	Disco de extracción Empore C ₁₈ (47 mm de d. i. y 0.5 mm de espesor), 500 mg de C ₁₈	101-110	Ferrer <i>et al.</i> , 2000
DEA Atrazina Terbutilazina Propilatrazina	Cartucho de (SDB) 200 mg Estireno dibinilbenceno	102 124 103 96.3	Loos y Niessner, 1999
Simazina	Disco de extracción Empore C ₁₈ (47 mm de d. i. y 0.5 mm de espesor), 500 mg de C ₁₈	95	Hennion <i>et al.</i> , 1998
Simazina	Disco de extracción (PS-DVB)	90	Hennion <i>et al.</i> , 1998
Atrazina Prometrín Propazina	Disco de extracción Empore C ₁₈ (47 mm de d. i. y 0.5 mm de espesor), 500 mg de C ₁₈	66 67 67	Viana <i>et al.</i> , 1996
Atrazina	Disco de extracción Empore C ₁₈ (47 mm de d. i. y 0.5 mm de espesor) 500 mg de C ₈	87 93 97	Viana <i>et al.</i> , 1996
Clorprofán Prometrín Simazina	Cartucho de SDB	96.7 Acetona 97.7 Acetona 101 Acetona	Tanabe <i>et al.</i> , 1996
Atrazina Simazina Propazina Prometrín Cianazina	Disco de extracción Empore C ₁₈ (47 mm de d. i. y 0.5 mm de espesor) 500 mg de C ₁₈	80.6 73.5 87.7 80.5 78.6	Albanis <i>et al.</i> , 1998
Triazinas	Disco de extracción Empore C ₁₈ (47 mm de d. i. y 0.5 mm de espesor) 500 mg de C ₁₈	80-125% LC-UV y MS	Barceló <i>et al.</i> , 1993
Atrazina Simazina DEA	Disco de extracción Empore C ₁₈ (46 mm de d. i. y 0.5 mm de espesor) 500 mg de C ₁₈	85-92 84-87 48-55 LC-UV y LC- fluorescencia	Chiron <i>et al.</i> , 1993

Tabla 2.10. Frecuencia de herbicidas y sus productos de degradación en agua subterránea y superficial (Sabik *et al.*, 2000)

Nombre	Naturaleza	Posición			Niveles de contaminación ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
		R ₁	R ₂	R ₃	AS	ASU
						
Atrazina	T	Cl	NHC ₂ H ₅	NHC ₃ H ₇ (iso)	0.003-136	0.003-10
ADHT	PD	OH	OH	NH ₂	N.d.	N.d.
AEHT	PD	OH	NHC ₂ H ₅	NH ₂	0.86	N.d.
AIHT	PD	OH	NHC ₃ H ₇	NH ₂	N.d.	N.d.
CAADT	PD	Cl	NH ₂	NHCOCH ₃	N.d.	N.d.
CADEAT	PD	Cl	NHCOCH ₃	NHC ₂ H ₅	N.d.	N.d.
CADIT	PD	Cl	NHC ₃ H ₇	NHCOCH ₃	N.d.	N.d.
CAHT	PD	Cl	OH	NH ₂	N.d.	N.d.
CDADT	PD	Cl	NHCOCH ₃	NHCOCH ₃	N.d.	N.d.
CDHT	PD	Cl	OH	OH	N.d.	N.d.
Clorodiamino-s-triazina	PD	Cl	NH ₂	NH ₂	N.d.	N.d.
Ácido cianúrico	PD	OH	OH	OH	N.d.	N.d.
DAHT	PD	OH	NH ₂	NH ₂	N.d.	N.d.
DEA	PD	Cl	NH ₂	NHC ₃ H ₇ (iso)	0.001-7-50	0.01-2.20
DIA	PD	Cl	NHC ₂ H ₅	NH ₂	0.008-7.37	1.17
EDHT	PD	OH	OH	NHC ₂ H ₅	N.d.	N.d.
HA	PD	OH	NHC ₂ H ₅	NHC ₃ H ₇ (iso)	3.72	N.d.
Cianazina	T	Cl	NHC(CN)(CH ₃) ₂	NHC ₂ H ₅	0.005-0.976	0.30
Cianazina Amida	PD	Cl	NHC(CNOH)(CH ₃) ₂	NHC ₂ H ₅	N.d.	N.d.
Dietilcianazina amida	PD	Cl	NHC(CNHOH)(CH ₃) ₂	NH ₂	N.d.	N.d.
Dietilcianazina	PD	Cl	NHC(CN)(CH ₃) ₂	NH ₂	N.d.	N.d.
Metamitrón	TO	CH ₃	NH ₂	C ₆ H ₅	N.d.	N.d.
Metribuzin	TO	SCH ₃	NH ₂	C(CH ₃) ₃	N.d.	N.d.
DAM	PD	SCH ₃	H	C(CH ₃) ₃	N.d.	N.d.
DKM	PD	=O	NH ₂	C(CH ₃) ₃	N.d.	N.d.
DADKM	PD	=O	H	C(CH ₃) ₃	N.d.	N.d.
Pometrín	T	SCH ₃	NHC ₃ H ₇ (iso)	NHC ₃ H ₇ (iso)	0.005-0.075	N.d.
Propazina	T	Cl	NHC ₃ H ₇ (iso)		0.01-0.07	N.d.
Hidroxipropilazina	PD	OH	NHC ₃ H ₇	NHC ₃ H ₇ (iso)	N.d.	N.d.
Sebutilazina	T				N.d.	N.d.
Simazina	T	Cl	NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	0.02-1.1	0.01-1.12
Terbutilazina	T	Cl	NHC ₂ H ₅	NHC(CH ₃) ₃	0.004-2.27	N.d.
Terbutrín	T	SCH ₃	NHC ₂ H ₅	NHC(CH ₃) ₃	0.005-0.518	0.005-0.6

T = Triazina, PD = Producto de degradación; AS = Agua superficial; ASU = Agua subterránea; N.d., no determinados

Tabla 2.11. Factores que afectan la degradación de los plaguicidas tipo triazinas

Compuesto	T (°C)	t _{1/2} (d)	pH	Tipo de agua	Condiciones de luz	Referencia
Atrazina	6	180 ^a	7.3	Agua de río filtrada	Oscuridad	Lartiges y Garrigues, 1995
	4	133 ^a	7.8	Agua de pozo	Oscuridad	Widmer <i>et al.</i> , 1993
	22	130 ^a	7.3	Agua de río filtrada	Oscuridad	Lartiges y Garrigues, 1995
	30	133 ^a	7.8	Agua de pozo	Oscuridad	Widmer <i>et al.</i> , 1993
	40	43 ^a	8.0	Agua destilada	Nd	Noblet <i>et al.</i> , 1996
Simazina	40	43 ^a	8.0	Agua destilada	Nd	Noblet <i>et al.</i> , 1996
Cianazina		40-60				
Metamitrón		55				
Metribuzin		60				
Prometrín		60				
		28 días				
Propazina		60	5-9	Agua superficial	Luz natural	Ciba-Geigy, 1979
Terbutilazina		70				
Terbutrín		75				

^a =No existe degradación después de los días mostrados; T = Temperatura; t_{1/2} = Vida media; h = horas; Nd = no descritas

Capítulo 3. Zona en estudio

3.1 Áreas hortiflorícolas

Como ya se mencionó, la floricultura es una rama de la horticultura que tiene como finalidad el cultivo, la producción masiva, la comercialización y la exportación de flores. La producción mundial de flores asciende aproximadamente a 20.8 millones de dólares. Los principales productores son: Japón, Holanda y Estados Unidos y aquellos con mayor número de hectáreas de producción son China, India y Japón. México basa su potencial florícola en las ventajas climáticas y su cercanía con Estados Unidos, segundo consumidor mundial de flor (Villarreal y Ramos, 2001). Además, este sector representa una oportunidad para los productores agrícolas en el país, pues la poca explotación florícola y la baja inversión inicial que representa, hace que se profile como una actividad económica con potencial estatal y nacional.

El cultivo de flores en México ocupa una superficie agrícola inferior a 0.5%; sin embargo, su participación nacional ha aumentado, conjuntamente con las hortalizas (Grammount *et al.*, 1999). La exportación empezó aproximadamente en 1976 y el estado de México se ubica como uno de los principales productores de flores a nivel nacional. Cuenta con el 25% de la superficie total nacional dedicada a la floricultura, que concentra 4,055 hectáreas cultivadas de flores, la mayoría flor de corte y muchas de ellas a cielo abierto. Dicha actividad sustituyó a la agricultura tradicional y las antiguas haciendas se han convertido, hoy en día, en importantes empresas florícolas, que podrían considerarse como la industria de mayor pujanza en la entidad, estableciéndose grandes empresas, como Visafloor, Cosmofloor, Coxfloor, Lusitania y Flores de San Francisco, entre otras. Hace dos décadas se tenía poca diversidad de fertilizantes, poca conciencia de la agricultura sustentable o sostenible, desconocimiento de nutrición en flores, poca diversidad de especies y variedades, además de que el mercado tenía pocos requerimientos de calidad, no existía un desarrollo en sistemas de riego y no se utilizaba el sistema de ferti-riego. Por lo tanto, los factores que afectaban la competitividad internacional de la flor mexicana estaban directamente relacionados con el escaso desarrollo de tecnologías (Vázquez y Mondragón, 1996).

En la actualidad, la calidad de la producción florícola define su destino. La producción obtenida a cielo abierto se destina en su mayoría al mercado nacional, primordialmente a la Ciudad de México.

En cuanto a las exportaciones, el estado de México aporta 80% del total de ornamentales, cuyo destino principal son los Estados Unidos, de allí que sólo participa con el 1% en el mercado mundial de flores, en contraste con Holanda el principal país exportador del mundo con un 48.9%, seguido por Colombia con un 7.6%, Italia 3%, Dinamarca 3.7%, Estados Unidos 3.6%, Bélgica 3.1%, Israel 2.9%, Costa Rica 2.3% y otros con 8.2%. La Comunidad Económica Europea concentra el 65% de las importaciones totales, seguida por Estados Unidos con un 12.2% y Japón con el 4.6% (Vázquez y Mondragón, 1996).

3.2 Estado de México

3.2.1 Localización

Se localiza en la parte central de la República Mexicana, entre los 18°22' y 20°17' de latitud norte y 98°36' y 100°37' de longitud oeste. Colinda con los estados de Michoacán, Hidalgo, Tlaxcala, Puebla, Morelos, Guerrero, Querétaro y el Distrito Federal (Fig. 3.1).

Tiene una superficie territorial de 22,499.95 km², que representa el 1.15% del territorio nacional. La división político-administrativa corresponde a 124 municipios, de los cuales los municipios de Luvianos y San José del Rincón son de reciente creación (diciembre de 2001). La altitud promedio de las cabeceras municipales es de 2,320 msnm, con una variación que va de los 1,330 a los 2,800 msnm.

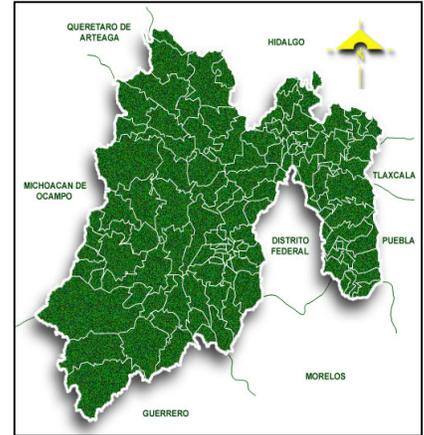


Figura 3.1. Estado de México, Mexico (INEGI, 2001)

3.2.2 División por cuencas hidrográficas

Para los efectos de una regionalización que considere la concentración de las actividades productivas, los efectos de las zonas conurbanas, el potencial de los recursos naturales, la capacidad competitiva y complementación regional, se adoptó la división en tres cuencas hidrográficas del Estado: Pánuco, Lerma y Balsas. De esta forma la división política-administrativa de los municipios queda constituida por 59, 33 y 32 municipios para cada región, respectivamente (Fig. 3.2).

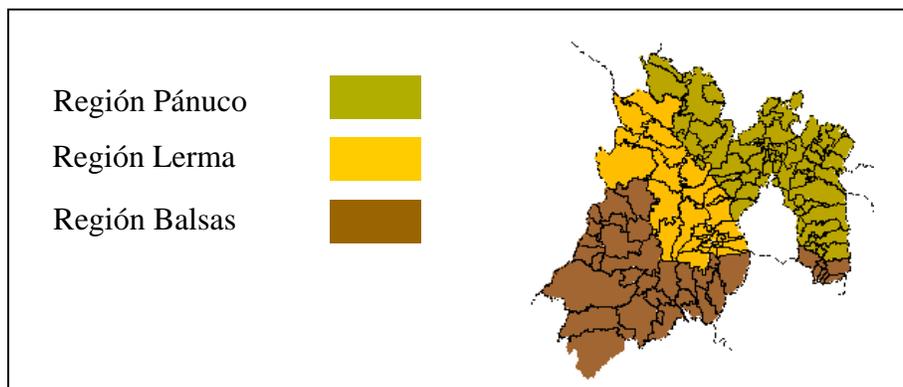


Fig. 3.2. División por cuencas hidrográficas (INEGI, 2001)

3.2.3 Agua

El Estado de México tiene una precipitación anual de 999 mm ($712 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$), de los cuales escurren $117 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ y se infiltran $34 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Sus aprovechamientos ascienden a $104 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ y, de éstos, el 44% son de origen superficial y 56% de origen subterráneo. A pesar de que el volumen disponible es positivo, existe una gran sobreexplotación subterránea. En la región del Pánuco se tiene un déficit de $11.9 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, ya que $12.1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, no son aprovechables como agua potable debido a la contaminación. De la región Lerma se exportan $6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ de origen subterráneo, el 17% se conducen a los municipios del Valle de México y 83% al Distrito Federal. En la región Balsas existe una disponibilidad de $46 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ de los cuales el 31% se conduce a la región Pánuco, el 5% a la región Lerma y el 64% al Distrito Federal (INEGI, 2001).

3.2.4 Suelo

Respecto a los tipos de suelo, por su origen y formación en la entidad, predomina el feozem (23.7%), andosol (20.4%) y regosol (11.7%). El suelo tipo Feozem se caracteriza por ser apto para la agricultura, asimismo, aquellos localizados en laderas o pendientes se emplean en actividades pecuarias. El andosol es suelo que se ha formado a partir de ceniza volcánica; su textura es muy suelta por lo que tiene una gran susceptibilidad a la erosión eólica e hídrica; su uso en la ganadería y agricultura es poco redituable. El regosol es suelo formado por material suelto, con frecuencia es somero y pedregoso; su aptitud para la agricultura es moderada, se localizan en zonas montañosas y lomeríos (INEGI, 2000). En las regiones Lerma y Pánuco, se tiene la mayor superficie de suelo feozem y se emplea para las actividades agrícolas (Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Principales cultivos del Estado de México (INEGI, 2000)

Principales cultivos	% Respecto al total nacional	Lugar nacional	Toneladas
Cíclicos			
Crisantemo	100	1° de 1	13120874 b
Azucena	100	1° de 2	437500b
Avena forrajea	18.2	1° de 22	535144
Maíz grano	14.3	1° de 32	2283802
Maíz forrajeo	14.3	2° de 22	1038420
Tomate	7.8	5° de 28	45874
Papa	7.5	6° de 25	105916
Perennes			
Clavel	100	1° de 1	8683002 b
Rosa	98.2	1° de 3	2395887 b
Tuna	48.2	1° de 15	187958
Caña fruta	33.3	1° de 12	48500
Durazno	15.7	3° de 25	27542

b/ Gruesa 144 tallos (12 docenas)

Las actividades pecuarias se efectúan mayoritariamente en las regiones del Balsas y Pánuco, en los municipios que cuentan con pastizales naturales, cultivados e inducidos. La mayor concentración y diversidad forestal se encuentra en el interior de la Cuenca del Río

Balsas; en los sistemas montañosos de la Cuenca del Río Lerma: Sierra de las Cruces, Sierra de Monte Alto y Sierra de Monte Bajo; y en la Cuenca del Pánuco, sobre las sierras Nevada y Río Frío. En la región Balsas se encuentra la zona productora de flores más grande del país, la cual participa con el 85% de la superficie de invernaderos y el 90% de la superficie florícola a la intemperie a nivel estatal, siendo los municipios más importantes Villa Guerrero, Coatepec Harinas, Tenancingo, Zumpahuacán, Malinalco e Ixtapan de la Sal, como ya se mencionó en el Capítulo 1. Dentro de estos municipios, el de mayor tradición, mayor productividad, alcance de mercado y comercialización interna y externa es el de Villa Guerrero (INEGI, 2001).

3.3 Villa Guerrero (Zona de estudio)

3.3.1 Localización

Su territorio municipal se ubica aproximadamente entre los 18°34' y 19°05' de latitud norte; y los 99°36' y 99°46' de longitud occidental. El asentamiento urbano principal es la Villa Guerrero, considerada oficialmente como cabecera y sede del gobierno municipal; se localiza a los 18°57'36" de latitud norte, y a los 99°38'30" de longitud occidental. Colinda hacia el norte con Zinacantepec, Toluca, Calimaya y Tenango del Valle; hacia el oriente, con los municipios de Tenancingo y Zumpahuacán; al sur con Ixtapan de la Sal y, al occidente, con el mismo Ixtapan de la Sal y con Coatepec Harinas (Fig. 3.3).



Fig. 3.3. Localización de Villa Guerrero (INEGI, 2001)

3.3.2 Hidrografía

El municipio da origen en su territorio a numerosos arroyos y ríos que, en su conjunto, forman parte de la cuenca del Alto Balsas; destacan por su importancia el Río Tintojo que pasa por el poblado de Santiago Oxtotitlán y se conoce popularmente como Río Santiago, mismo que tiene su desembocadura en el Río Balsas y el Río Texcaltenco segundo en

importancia. El río Grande o Texcaltenco destaca por su importancia con una extensión aprox. de 47 km lineales al cual confluyen dos importantes afluentes: el río Chiquito de Santa María, con aprox. 5 km de longitud y el río Tenancingo o de la Fábrica, con una extensión de casi 20 km. Este río forma en su trayecto profundos acantilados de roca basáltica andesítica que llegan a medir hasta 120 metros de profundidad. El río Tintojo o Juirogo con una extensión aprox. de 20 km, al cual confluyen los arroyos El Zacatonal de 2 km, Los Cuervos de 9 km y Cuajimalpa con 4 km, para desembocar en la famosa barranca de Calderón. El río San Gaspar con una extensión aproximada de 25 km, al cual confluyen los arroyos los Tizantes de 20 km, Tequimilpa de 9 km, para unirse al río Cruz Colorada o San Mateo con 9 km de longitud y juntos desembocar en el río Calderón con 28 km de extensión, el cual se une a su vez al río Grande o de Texcaltenco (Secretaría de Desarrollo Urbano y Obras Públicas, 1999).

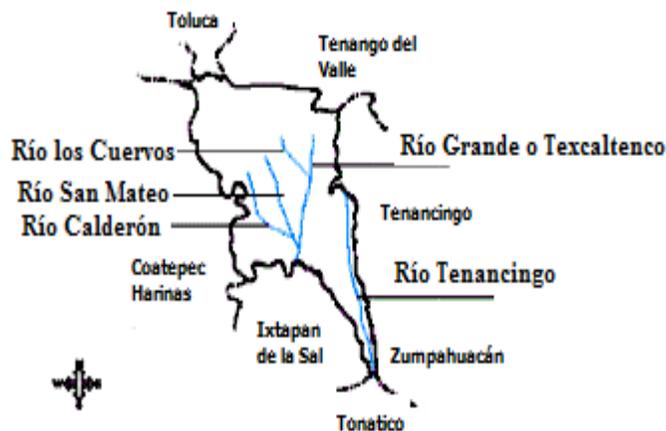


Fig. 3.4. Principales ríos de Villa Guerrero (INEGI, 2001)

3.3.3 Clima

En términos muy generales, Villa Guerrero posee un extraordinario clima en el que predomina el templado, subhúmedo con lluvias en verano y un invierno benigno. Su temperatura máxima es de 39°C y la mínima es de 2°C. Su temperatura media en el mes más frío es inferior a 13°C pero superior a -3°C. Su temperatura media anual, oscila alrededor de los 18.8°C. Por lo general, la temporada de lluvias inicia a finales del mes de abril, pero suele interrumpirse durante el mes de mayo, continúa durante los meses de junio y julio y se agudiza en los de agosto y septiembre. La precipitación promedio anual es de 1,242.53 mm. El territorio municipal presenta tres variables de precipitación pluvial, la parte noreste tiene una precipitación entre 900 y 1,000 mm. Una franja diagonal que corre de noroeste a sureste con precipitación media entre 1,000 y 1,100 mm, y el resto del territorio con una precipitación entre 1,100 y 1,200 mm (Secretaría de Ecología, 2000).

3.3.4 Geomorfología

El Municipio de Villa Guerrero se encuentra conformado por pequeños valles, cerros, barrancas y lomas. Las principales elevaciones montañosas son el Cerro Cuate o de Cuaximalpa (lugar de astillas), con una altitud de 3,760 msnm, seguido por el Cerro Cuexcontepec (lugar de trojes) con una altitud de 3,330 msnm. Hacia el occidente se localiza una larga cordillera con pendientes mayores de 10%, las cuales descienden desde Chignahuitécatl y se prolonga de norte a sur hasta Ixtapan y Tonatico, dividiendo a su transcurso a los municipios de Coatepec Harinas e Ixtapan de la Sal con el de Villa Guerrero. Lo más importante de su región son las profundas barrancas con pendientes de hasta 45% en acantilados rocosos. Al norte del territorio municipal se localizan como elevaciones en el relieve con pendientes de 5 a 25% en los Cerros Cuate, el más alto del municipio, La Pípila y la Loma de los Ranchos. Al noroeste se localiza la sierra de Escalerillas con pendientes de entre 10 y 25%, la Loma de las Cruces, la Loma Seca, Loma Larga y una cadena cerril denominada Loma de Potrerillos; cerca de la comunidad de La Finca, el paraje denominado los Cerritos; hacia el centro del territorio municipal se ubican las Lomas de los Sapos, los Estrada y El Oyamel; el resto del municipio se conforma por llanuras y valles (Secretaría de Ecología, 2000).

3.3.5 Actividad económica

El municipio de Villa Guerrero cuenta con una superficie total de 20,772.58 hectáreas. El total de superficie se destina al uso forestal es de 11,068 ha; de las cuales comparten área boscosa y especies arbustivas. El suelo para el desarrollo de las actividades agropecuarias comprende un total de 8,746 hectáreas. Dentro de los principales productos que se cultivan en este municipio destacan: las flores de ornato que se cultivan, clavel, crisantemo, gladiolo, ave del paraíso, pospón, margarita, polar, rosas, bugambilias, nardos, tulipanes, lirios, alcatraz, entre las más importantes. Además se cultiva la fresa, frijol, maíz, garbanzo, haba, lenteja, manzano, nogal, trigo, papa, zanahoria, alfalfa, avena y cebada.

La floricultura en el municipio (Tabla 3.1), ha alcanzado niveles de gran calidad, produce cerca del 80% de la flor que exporta el país y se calcula que existen aproximadamente 5 mil 536 floricultores, además de que se estima que la floricultura del estado genera alrededor de 75 mil fuentes de empleo, de los cuales 25 mil son directos y 50 mil son indirectos.

3.3.6 Uso de agroquímicos

El consumo de fertilizantes en el municipio en 1990 fue de 270 mil ton/año y pasó a 143 mil ton/año en 1995. Los fertilizantes de mayor consumo son: el sulfato de amonio, el superfosfato triple, la urea y el fosfato de amonio. En cuanto a los plaguicidas de mayor consumo destacan: **atrazina**, 2-4 amina, paratión, bentazón, malatión, oxiclورو de cobre y azufre, **carbaril**, **carbofurán** y **propoxur** (COPLADEM, 2005).

Existe un mercado negro de plaguicidas restringidos o prohibidos, quedando fuera de control desde su fabricación, distribución y utilización, lo que representa un riesgo a la salud y al ambiente, debido al manejo inadecuado por parte del agricultor o floricultor.

Capítulo 4. Fundamentos y metodología

Para llevar a cabo los objetivos que se han fijado en este trabajo, es necesario realizar una serie de experimentos. En este capítulo se va a desarrollar la metodología experimental que se ha seguido para la realización de esos experimentos. También, se efectuará una descripción de los reactivos, equipos experimentales y técnicas analíticas utilizadas.

4.1 Diseño del muestreador

El dispositivo es una innovación con respecto a los presentados en el Capítulo 2, obtenido de experimentos preliminares (Bernal-González y Durán-de-Bazúa, 2006). Comprende una membrana receptora delgada con un área superficial bien definida separada del ambiente acuático por una membrana limitante de difusión. El dispositivo del muestreador pasivo es un cuerpo de polipropileno de dos componentes los cuales se unen para contener a la membrana receptora, membrana de difusión y una malla protectora de acero inoxidable. El diseño se presenta en las Figuras 4.1 y 4.2. La membrana receptora (3), la cual es de 47 mm de diámetro, se soporta en un disco de polipropileno (4), la membrana porosa de difusión (2) se coloca directamente sobre la membrana receptora (3) y éstas se protegen por una malla de acero inoxidable para evitar daño mecánico.

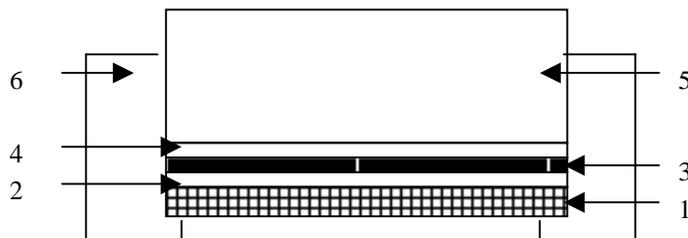


Fig. 4.1. Sección transversal del muestreador pasivo: 1. Malla protectora, 2. Membrana limitante porosa de difusión, 3. Membrana receptora, 4. Disco de soporte de polipropileno, 5. Cuerpo de polipropileno y 6. Tapa de polipropileno

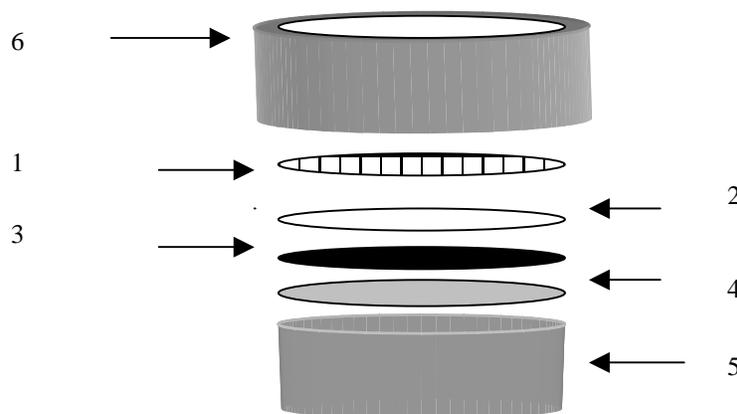


Fig. 4.2. Secciones del muestreador pasivo 1. Malla protectora, 2. Membrana limitante porosa de difusión, 3. Membrana receptora, 4. Disco de soporte de polipropileno, 5. Cuerpo de polipropileno y 6. Tapa

4.1.1 Factores clave

Elección del adsorbente: El funcionamiento del muestreador depende de la selección y uso del adsorbente adecuado el cual debe tener una eficiencia de adsorción elevada para el contaminante que se quiera medir (Fernández-Alba *et al.*, 1998; Lopez-Ávila, 1999; Wells y Zhou, 2000). En el caso particular de las triazinas, se han reportado numerosos trabajos utilizando la fase C₁₈, en diferentes presentaciones, una de ellas son los cartuchos que logran un porcentaje de recobro arriba del 90% (Albanis *et al.*, 1998; Chiron *et al.*, 1993; Ferrer *et al.*, 2000; Hennion *et al.*, 1998) y los discos de extracción Empore C₁₈ que están usualmente compuestos de una membrana de PTFE (Politetrafluoroetileno) de 47 o 25 mm de diámetro que soportan 500 mg de octadecil-sílice con un diámetro de partícula aproximadamente de 8 μm y un tamaño de poro de 60 Å (Mayer *et al.*, 1995); los cuales han sido utilizados para la extracción de algunos plaguicidas por diferentes autores (Du Prez *et al.*, 2005; Jiang *et al.*, 2005).

Membrana limitante: La membrana constituye una barrera de difusión para el transporte del analito y su efecto más importante es el de permeación pasiva. Sin embargo, los materiales de los cuales están hechos pueden provocar condiciones específicas, tales como altos coeficientes de permeabilidad para los analitos, los cuales están relacionados directamente con el tipo de material, espesor y homogeneidad de dicha membrana. Las membranas que se utilizan son de polisulfonato (PS), que se caracteriza por tener una estructura de difenil-sulfonas (Fig. 4.3), con las siguientes características:

1. Amplios límites de temperatura, arriba de 75°C y pueden ser usadas hasta 125°C
2. Amplio intervalo de tolerancia de pH, de 1-13
3. Buena resistencia a la concentración, 200 mg L⁻¹ de compuestos clorados, para periodos cortos y de 50 mg L⁻¹, para periodos largos de almacenamiento
4. El tamaño de poro de 10 a 200Å (1 a 20 nm) son utilizados para pesos moleculares de 1000 hasta 500,000 en modelos comerciales
5. La principal desventaja de la membrana, es que no resiste presiones mayores de 687 kPa.

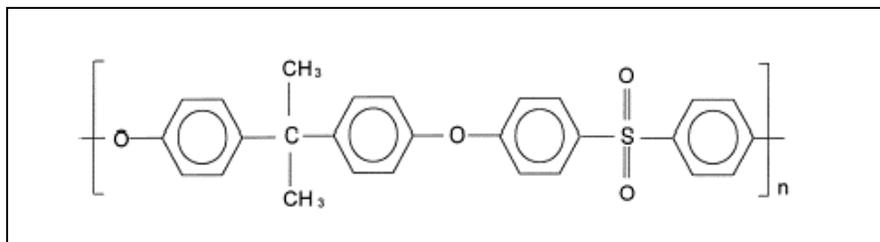


Fig. 4.3. Estructura de la membrana de polisulfonato (Je *et al.*, 1999)

Además, el otro tipo de membrana que será utilizada como barrera limitante es de un material conocido como policarbonato (PC), cuya estructura se presenta en la Fig. 4.4 y tiene las siguientes características:

1. Es una membrana simétrica con poros cilíndricos los cuales pueden tener un tamaño desde 0.2 hasta 8.0 μm
2. Tiene una superficie rugosa lo cual la hace susceptible a ser atacada por microorganismos que se le adhieren
3. Tiene buena estabilidad mecánica
4. Posee buena estabilidad térmica
5. Resiste altas presiones, a diferencia de las membranas de polisulfonato

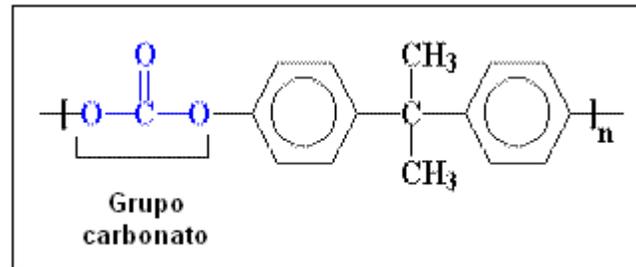


Fig. 4.4. Estructura de la membrana de policarbonato (Sang *et al.*, 2004)

Geometría del muestreador: Es un factor clave que afecta al coeficiente de captación efectiva (S), tal como se muestra en la ecuación (9), por lo cual es un parámetro fijo que puede ser únicamente alterado con cambios en el tamaño o forma de los sistemas.

Efecto de los factores ambientales, tales como cambios bruscos de presión y temperatura, así como, la hidrólisis, fotólisis, pH y agitación de la muestra.

4.1.2 Fundamentos

El captador pasivo se rige por la primera ley de Fick que relaciona el flujo de un analito que se difunde desde una región de alta concentración a una de menor concentración. Este gradiente de concentraciones producido es la fuerza que mueve al contaminante por difusión a través del captador hasta llegar al adsorbente, donde la concentración del contaminante es cero.

La ley de Fick se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$J = D \frac{dc}{dx} \quad (4-1)$$

donde:

- J = Flux del contaminante ($\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
 D = Coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
 $[c]$ = Concentración ambiental del contaminante (g cm^{-3})
 x = Longitud de la zona de difusión (cm)

$\frac{dc}{dx}$ = Gradiente de concentración a través de una distancia x

La transferencia de masa en un sistema de muestreo pasivo con una concentración constante de analito puede describirse por las ecuaciones (4-3 y 4-4) partiendo de la ecuación diferencial (4-2) (Vrana *et al.*, 2006):

$$\frac{dC_s}{dt} = \frac{k_o A}{V_D} \left(C_w - \frac{C_s}{K_{DW}} \right) \quad (4-2)$$

$$C_s = C_0 + (C_w K_{DW} - C_0) \left[1 - \exp\left(-\frac{k_o A}{K_{DW} V_D} t\right) \right] \quad (4-3)$$

$$m_D = m_{D_0} + (C_w K_{DW} V_D - m_{D_0}) \left[1 - \exp\left(-\frac{k_o A}{K_{DW} V_D} t\right) \right] \quad (4-4)$$

donde C_s [kg m⁻³] es la concentración del analito en la fase receptora, m_D [kg] masa del analito en la fase receptora, C_0 [kg m⁻³] es la concentración del analito al inicio del experimento, m_{D_0} [kg] es la masa del analito al inicio del experimento, C_w [kg m⁻³] representa la concentración del agua durante el tiempo de exposición del dispositivo, K_{DW} coeficiente de distribución entre la fase receptora/agua, V_D [m³] es el volumen de la fase receptora, k_o [m s⁻¹] es el coeficiente de transferencia de masa, A [m²] es el área superficial de la membrana y t [s] es el tiempo. El coeficiente de transferencia de masa k_o se ve afectado por la difusión del analito en las barreras individuales. La contribución de la fase receptora a la resistencia total es considerada despreciable. La resistencia total a la transferencia de masa ($1/k_o$) está dada por la suma de las resistencias de cada una de las barreras como se presenta en la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{k_o} = \frac{1}{k_w} + \frac{1}{k_M K_{DW}} = \frac{\delta_w}{D_w} + \frac{\delta_M}{D_M K_{DW}} \quad (4-5)$$

donde k_w y k_M son los coeficientes de transferencia de masa, D_w y D_M son los coeficientes de difusión y δ_w y δ_M es el espesor de la barrera; todos en la capa acuosa y en la membrana, respectivamente. La ecuación (4-4) muestra que la resistencia a la transferencia de masa se incrementa cuando aumenta el espesor de la barrera δ y disminuye con los coeficientes de difusión y de partición D y K , respectivamente.

4.1.2.1 Acumulación para C_w constante

Cuando la concentración del agua es constante y la masa del analito al inicio del experimento es cero, la ecuación (4-4) se escribe:

$$m_D = (C_w K_{DW} V_D) \left[1 - \exp(-k_e t) \right] \quad (4-6)$$

El coeficiente en la función exponencial de la ecuación (4-4), está referido a un tiempo característico k_e :

$$k_e = \frac{k_0 A}{K_{DW} V_D} \quad (4-7)$$

y, cuando el término exponencial es muy pequeño ($\ll 1$), la ecuación (4-6) se reduce a:

$$m_D = C_w K_{DW} V_D \quad (4-8)$$

Cuando se tiene la ecuación (4-4), considerando C_s y el volumen V_D , queda para una medición en un tiempo t y con el coeficiente k_e :

$$m_D = C_s V_D = k_e C_w K_{DW} V_D t \quad \text{y si} \quad k_e K_{DW} V_D = k_0 A \quad \text{queda} \quad m_D = C_w k_0 A t \quad (4-9)$$

Si R_s [$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$] es la velocidad de muestreo del dispositivo y representa el volumen de agua equivalente muestreado por unidad de tiempo:

$$R_s = k_0 A = k_e K_{DW} V_D \quad (4-10)$$

$$m_D = C_w R_s t \quad (4-11)$$

4.1.2.2 Acumulación para C_w variable

En experimentos a nivel de laboratorio es muy difícil que la concentración del agua sea constante, por lo que una solución a la ecuación (4-2), puede obtenerse cuando C_w varía linealmente con el tiempo:

$$C_w = C_{w0} + C' t \quad (4-12)$$

donde C_{w0} es la concentración del analito en el agua a $t = 0$, y C' es la velocidad con la cual cambia la concentración. Combinando la ecuación 4-2 y 4-12 se obtiene:

$$C_s = \left(C_{w0} - \frac{C'}{k_e} \right) K_{DW} [1 - \exp(-k_e t)] + C' K_{DW} t \quad (4-13)$$

Cuando $C' = 0$ y para un largo tiempo de exposición ($k_e t \rightarrow \infty$), la ecuación (4-13) puede reducirse a:

$$C_s = K_{DW} \left(C_{w0} + C' \left[1 - \left(\frac{1}{k_e t} \right) \right] \right) \approx K_{DW} (C_{w0} + C' t) \quad (4-14)$$

Por lo tanto, conociendo el coeficiente de acumulación R_s del captador pasivo, la cantidad en moles que se ha difundido a través del captador m_D y el tiempo de exposición t , se conocerá la concentración ambiental promedio del contaminante (TWA), durante el periodo muestreado (Galan *et al.*, 2001). Las ecuaciones obtenidas de la Ley de Fick suponen que el proceso se produce en condiciones estacionarias. Sin embargo, normalmente la

concentración de contaminantes en el ambiente varía ampliamente a lo largo del tiempo, por lo que el tiempo de muestreo total debe ser como mínimo diez veces superior que la constante de tiempo del captador pasivo, la cual se define como el tiempo que necesita una molécula para difundirse a través del captador en condiciones estacionarias. La constante de tiempo (Γ) del captador pasivo se obtiene:

$$\Gamma = L^2 / D \quad (4-15)$$

Mientras que la primera ley expresa el flujo en términos del gradiente de concentración, la segunda ley de Fick va a permitir encontrar la dependencia espacio-temporal de c , y constituye la ecuación de difusión de c . La variación temporal del número total de N partículas en el volumen V es igual al flujo total de partículas a través de la superficie:

$$\frac{dN}{dt} = -\oint_s \vec{J} d\vec{a} \xrightarrow{N = \int_V c dv} \int_V \frac{\partial c}{\partial t} dv = -\oint_s \vec{J} d\vec{a} \quad (4-16)$$

Según el teorema de la divergencia:

$$\oint_s \vec{J} d\vec{a} = \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{J} dv \quad (4-17)$$

$$\int_V \frac{\partial c}{\partial t} dv = -\oint_s \vec{J} d\vec{a} = \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{J} dv \quad (4-18)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} \xrightarrow{J = -D \cdot \text{grad}c = -D \cdot \nabla c} \frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla c) \quad (4-19)$$

Si se considera D constante y que, por simplicidad, se está en una dimensión (x):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4-20)$$

La ecuación de difusión o segunda ley de Fick permite calcular $c(x, t)$.

4.2 Materiales

Discos C₁₈ Empore

Las membranas C₁₈ son 3M Empore™ (con soporte PTFE), de Varian, Scantec Lab. El tamaño de poro es de 60Å (6 nm) y el tamaño de partículas aproximado es de 12 µm.

Membranas limitantes

Membranas de policarbonato (PC), número de referencia GTTP04700 de 47 mm de diámetro y 0.20 µm de tamaño de poro y polisulfonato (PS), número de referencia TCMF04700, de 47 mm de diámetro y de 0.22 µm de tamaño de poro distribuidas por Millipore.

Mezcla de plaguicidas (Estándar)

Mezcla de plaguicidas con número de referencia (Mix 18003400) (Atrazina, cianazina, metamitrón, metribuzín, prometrín, propazina, simazina, terbutilazina y terbutrín, tomados por ser los más usados en la zona de estudio, incisos 1.2 y 3.3.6) en una concentración de 100 mg L^{-1} y mezcla de plaguicidas carbámicos con número de referencia (Mix 18005400) (carbaril, carbofurán, 3OH-carbofurán, propoxur, profán y clorprofán, por las mismas razones que los del grupo de las triazinas) en una concentración de 100 mg L^{-1} distribuidas por Dr. Ehrenstorfer Laboratory (Alemania), con una pureza de 95.5-99.5%. Reactivos: Acetona (Merck), etil acetato (J.T. Baker), isooctano (Fluka), metanol (J.T Baker) y acetonitrilo, grado cromatográfico (HPLC).

4.3 Equipo analítico

La cantidad de los compuestos acumulados durante la exposición del dispositivo se determinan por cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM), en un equipo cromatografico marca Fisson MD800, usando el modo de ion selectivo. La columna empleada para el análisis es de 5% fenil-metilsiloxano (DB-5) de 30 m x 0.25 mm i.d. con un espesor de 0.25 μm . Se utiliza un rampa de temperaturas para llevar a cabo la separación de todos los compuestos: La temperatura inicial en el horno es de 80°C (2 min), y se aumenta a 300°C a una tasa de cambio de $10^\circ\text{C min}^{-1}$; donde permanece por 2 min.

4.4 Diseño experimental

4.4.1 Isotermas de adsorción

Como etapa previa a la experimentación parece oportuno realizar un análisis del adsorbente (membrana C_{18}). El análisis más clásico y a la vez el más empleado suele ser el estudio de la isoterma de adsorción-desorción. Se realizó un experimento en discontinuo para la obtención de isotermas de adsorción. En un tanque completamente agitado la adsorción tiene lugar poniendo en contacto el adsorbente con el líquido que tiene distintas relaciones de concentración de la mezcla de plaguicidas. El objetivo de esta experimentación en discontinuo es obtener curvas de equilibrio que relacionen la cantidad de analito en el líquido, C_w , frente a la cantidad de analito en el sólido, C_s . La cantidad de analito que pasa a la fase sólida se obtendrá mediante un sencillo balance, conociendo la cantidad de analito inicial y final para cada relación, de forma que cada relación proporcione un punto de equilibrio de la curva buscada.

4.4.2 Determinación de la degradación de los plaguicidas

De los factores que afectan directamente la degradación del plaguicida se seleccionaron cinco: Hidrólisis (A), fotólisis (B), pH (C), temperatura (D) y tiempo de exposición (E). Una vez seleccionados los factores, el siguiente paso es determinar los niveles para cada uno de ellos, obteniéndose como resultado los niveles que se muestran en la Tabla 4.1. Esto permite definir un diseño factorial de 2^5 . Para cada una de las corridas presentadas se realizan dos réplicas, con el fin de facilitar el análisis y una mejor estimación del error experimental. Con los resultados obtenidos, se procede a realizar un análisis de varianza

para determinar la significancia de los factores analizados. Esto se realiza en un sistema en lote o intermitente (*batch*, en inglés)

Tabla 4.1. Niveles de los factores A, B, C, D y E para el experimento de degradación

Factor	Nivel	
	1	2
A: Hidrólisis	Agua	Metanol
B: Fotólisis	Luz	Oscuridad
C: pH	4	7
D: Temperatura	13°C	22°C
E: Tiempo	1 día	28 días

4.4.3 Calibración del dispositivo

El dispositivo se expone bajo diferentes condiciones, para determinar el coeficiente de difusión (D) y la capacidad de adsorción de la fase receptora. Se seleccionaron cinco factores: Tipo de matriz (A), temperatura (B), agitación (C), tiempo de exposición (D) y tipo de membrana (E). Una vez seleccionados los factores, el siguiente paso es determinar los niveles para cada uno de los factores, obteniéndose como resultado los niveles que se muestran en la Tabla 4.2, lo que permite definir un diseño factorial de $2^3 \cdot 3^2$. Para cada una de las corridas presentadas, se realizan dos réplicas, con el fin de facilitar el análisis y mejorar la estimación del error experimental. El dispositivo se expone durante 7 y 28 días, bajo condiciones controladas de temperatura, flujo laminar de acuerdo al número de Reynolds (N_R) y una concentración inicial dada del contaminante. Esto se realiza en un sistema en lote o intermitente (*batch*, en inglés).

Tabla 4.2. Niveles de los factores A, B, C, D y E para la calibración de dispositivo

Factor	Nivel		
	1	2	3
A: Matriz	Agua destilada		
B: Temperatura	13°C	22°C	
C: N_R	140	1745	
D: Tiempo	0 días	7 días	28 días
E: Tipo de membrana	C_{18}	$C_{18}+PS$	$C_{18}+PC$

4.4.4 Validación del dispositivo mediante un modelo matemático

Descripción general del modelo

Uno de los objetivos de este trabajo ha sido la obtención de un modelo matemático que consiga describir el dispositivo de estudio. Para ello el primer paso será analizar el proceso de adsorción en sí con los fenómenos de transferencia de materia que implica y las posibles resistencias que aparecen a esta transferencia de materia de la fase líquida, a la fase sólida (membrana de octadecil-sílice). Así mismo, se evaluarán todos los parámetros que afectan al proceso ya sea mediante correlaciones encontradas en la bibliografía, a partir de los resultados experimentales obtenidos en el laboratorio y finalmente se procederá a la comprobación del modelo obtenido para predecir los resultados experimentales obtenidos.



Para el transporte de un adsorbato desde el seno de un fluido hasta el interior de una partícula sólida antes de que la adsorción en sí tenga lugar, aparece la transferencia de materia entre las partículas, en la interfase y en la partícula. Un estudio general de la transferencia de materia puede comenzarse con el balance de materia al soluto para un diferencial de volumen del lecho (membrana C₁₈).

$$\varepsilon_e \frac{\partial C_i}{\partial t} + K_{di}(1-\varepsilon_e)\varepsilon_p \frac{\partial \bar{C}_{i,poro}}{\partial t} + \rho_s(1-\varepsilon_e)(1-\varepsilon_p) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} + \varepsilon_e \frac{\partial(uC_i)}{\partial z} = \varepsilon_e(E+D_m) \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad (4.21)$$

Para la ecuación 4.21, se han hecho las siguientes hipótesis

- El empaquetamiento de la membrana es homogéneo
- No hay gradiente de concentración radial
- No hay más reacción química o cambios de fase que la adsorción

Los distintos términos de la ecuación representan:

- El primer término es la acumulación de soluto en el fluido móvil
- El segundo término es la acumulación en el fluido que está en los poros
- El tercer término es la acumulación de soluto adsorbido en el sólido
- El término cuarto es el debido al movimiento del fluido
- El término quinto indica la dispersión axial y la difusión, aunque $E \gg D_m$

Los términos, ε_e es la porosidad externa, C_i [mg kg⁻¹] es la concentración de cada analito en el líquido, t [s] es el tiempo, K_{di} es la fracción de volumen accesible entre las partículas del lecho; ε_p es la porosidad interna, ρ_s [kg m⁻³] es la densidad del sólido, u [m s⁻¹] es la velocidad, $\bar{C}_{i,poro}$ [kg m⁻³] es la concentración media de analito en los poros y \bar{q}_i [kg kg⁻¹] es el valor medio de la relación entre la cantidad de analito adsorbido y la cantidad de sólido, E [m² s⁻¹] es el coeficiente de dispersión axial, D_m [m² s⁻¹] es la difusividad molecular.

$$\bar{C}_{i,poro} = \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} C_{i,poro} r^2 dr \quad (4.22)$$

$$\bar{q}_i = \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} q_i r^2 dr \quad (4.23)$$

El término $3/R_p^3$ viene del volumen de una partícula esférica. Para usar la ecuación (4.21) es necesario relacionar la cantidad media adsorbida \bar{q}_i con la concentración en el fluido C_i . Se han propuesto diferentes formas de hacer esto (Ruthven 1984); según la más habitual, la concentración de fluido en los poros $C_{i,poro}$ se calcula y q_i se supone que está en equilibrio con la concentración local en el poro. La transferencia de materia dentro de las partículas, como ya se ha mencionado puede deberse a la combinación de fenómenos de difusión en los poros y difusión superficial. Para partículas esféricas la ecuación normal para la difusión en los poros es la ecuación 4.24

$$\frac{\partial C_{i,poro}}{\partial t} = D_{mp} \left[\frac{\partial^2 C_{i,poro}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{i,poro}}{\partial r} \right] \quad (4.24)$$

donde D_{mp} [$m^2 s^{-1}$] es la difusión molecular eficaz en los poros, mientras que D_m [$m^2 s^{-1}$] se refiere a la difusividad molecular. Algunos autores relacionan ambos términos mediante el factor τ o tortuosidad (Ruthven 1984).

$$D_{mp} = \frac{D_m}{\tau} \quad (4.25)$$

La concentración del fluido en la pared de los poros $C_{i,poros}(R_p)$ puede relacionarse con la concentración del fluido fuera de los poros C_i mediante la ecuación de transferencia de materia a través de la película líquida ecuación 4.26.

$$K_{dt} \varepsilon_p (1 - \varepsilon_e) \frac{\partial \bar{C}_{i,poro}}{\partial t} + \rho_s (1 - \varepsilon_p) (1 - \varepsilon_e) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = K_f^* a_p [C_i - C_{i,poro}(R_p)] \quad (4.26)$$

En esta ecuación K_f [$m s^{-1}$] es el coeficiente de transferencia de materia en la película líquida, R_p [m] radio de la partícula y a_p [$m^2 m^{-3}$] es el área superficial externa por unidad de volumen de partícula. Para partículas esféricas a_p toma el siguiente valor:

$$a_p = \frac{3}{R_p} \quad (4.27)$$

El término de la izquierda de la ecuación 4.6, representa la acumulación de soluto en la partícula, mientras que el de la derecha representa la transferencia a través de la película. Las ecuaciones 4.21 y 4.26, deben ser resueltas simultáneamente con la apropiada isoterma de adsorción, que relaciona la concentración del sólido y del líquido en equilibrio, así como las condiciones iniciales y de frontera. Algunos autores, como Rosen (1952, 1954), proporcionan una solución numérica aproximada, frecuentemente se suele suponer que una expresión de parámetros agrupados como la ecuación 4.28, es apropiada.

$$K_{dt} \varepsilon_p (1 - \varepsilon_e) \frac{\partial C_i^*}{\partial t} + \rho_s (1 - \varepsilon_p) (1 - \varepsilon_e) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = K_m a_p [C_i - C_i^*] \quad (4.28)$$

En esta ecuación la partícula entera es tratada como si tuviera una cantidad constante adsorbida \bar{q}_i , y se supone que el fluido que está dentro de los poros está en equilibrio con el sólido. De este modo, C_i^* , que es la concentración del líquido en equilibrio con \bar{q}_i , reemplaza a $C_{i,poro}$. En la ecuación 4.28, $(K_m a_p)$ es el coeficiente de transferencia de materia eficaz.

El modelo más ampliamente usado es el denominado “*single porosity model*” o modelo de porosidad única (Wankat, 1994). En él, el balance de materia del soluto se muestra en la ecuación 4.29

$$\varepsilon_e \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_p (1 - \varepsilon_e) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} + \varepsilon_e \frac{\partial (u \bullet C_i)}{\partial z} = \varepsilon_e (E + D_m) \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad (4.29)$$

donde C_i incluye la concentración en el fluido y en los poros y \bar{q}_i en este caso incluye tanto al soluto adsorbido como al soluto en el fluido situado en los poros. Los dos primeros términos son de acumulación, el tercero es de convección y el cuarto incluye la dispersión axial (E) y la difusión molecular (D_m). La ecuación acoplada para la transferencia de materia a través de la película ecuación 4.26, se transforma en la ecuación 4.30

$$\rho_p (1 - \varepsilon_e) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = K_f a_p [C_i - C_{i,poro}(r = R_p)] \quad (4.30)$$

Cuando se usa la expresión para la transferencia de materia en parámetros agrupados, poseerá la forma que muestra la ecuación 4.31, sustituyendo a la ecuación 4.28

$$\rho_p (1 - \varepsilon_e) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = K_m a_p [C_i - C_i^*] \quad (4.31)$$

Adicionalmente a este sistema de ecuaciones acopladas es necesario definir las condiciones iniciales y de frontera del sistema:

Condiciones iniciales:

$$C(z, 0) = C_0$$

$$q(z, 0) = q^*(C_0)$$

Condiciones de frontera para $t > 0$

$$\text{En } z = 0, C = C_0$$

$$\text{En } z = L, \partial C / \partial z = 0$$

En la definición del modelo anterior se supone que:

- Se trata de un proceso isotérmico, ya que en caso contrario el modelo estaría incompleto y debería de incluir los correspondientes balances de energía
- Las partículas de sólido pueden ser modeladas como esferas
- Combinación lineal de resistencia a la transferencia de materia.

4.4.5 Modelos de flujo de agua subterránea y superficial

La contaminación por plaguicidas de las aguas subterráneas y superficiales es un fenómeno que ocurre en diferentes medios, a través de procesos múltiples con efectos potenciales en la salud de todas las especies vivientes. La evaluación de una potencial contaminación en este tipo de aguas depende del resultado, tanto de estudios de modelado como de datos reales de seguimiento monitorio o “monitoreo” (Shukla *et al.*, 1996).

Dado que el monitoreo de agua para plaguicidas es una propuesta costosa, requiere una distribución óptima de recursos con el fin de minimizar costos y maximizar el retorno de información. Los análisis de laboratorio de las muestras de agua para todos los plaguicidas comprende la mayor parte del costo total de cualquier proyecto de monitoreo. Se hace necesaria, entonces, una cuidadosa selección de los plaguicidas que se van a investigar. Idealmente cada plaguicida utilizado debería ser estudiado, aún si tuviera un bajo potencial de difusión, porque la geología específica de sitio, el clima y las características del suelo podrían interactuar de una forma que reduzca significativamente el tiempo de difusión del plaguicida hacia el agua subterránea convirtiéndose en materia de interés. Sin embargo, debido a los cientos de formulaciones en uso, el monitoreo de todos los plaguicidas no es económicamente factible. De ahí la gran importancia de predecir la difusión de los plaguicidas mediante modelos que pueden clasificarse en:

- Modelos de tamizado (*screening*)
- Modelos matemáticos

Los primeros estiman simplemente el potencial de un plaguicida para percolar hacia el acuífero en una base relativa y no intentan, en su mayoría, cuantificar la cantidad o tasa de percolado del plaguicida hacia la capa saturada.

Los modelos matemáticos, por su parte, intentan simular los procesos físicos, químicos y biológicos que ocurren en la naturaleza con representaciones matemáticas simplificadas y son capaces de cuantificar masas y tasas de percolado del plaguicida al acuífero.

Modelos de tamizado (*screening*)

Los modelos de *screening*, según la definición de Wagenet y Rao en 1990, son soluciones analíticas que se intentan usar para evaluar y comparar el comportamiento de los plaguicidas bajo condiciones limitadas. El propósito de estos modelos no es simular el movimiento subsuperficial de los plaguicidas sino estimar su potencial de percolado bajo determinadas condiciones climáticas e hidrogeológicas, describiendo el comportamiento de un químico con relación a otro. Algunos de los modelos de "screening" disponibles se muestran en la Tabla 4.3. La aplicación de modelos implica en la mayoría de los casos, suponer algunos factores y despreñar otros, motivo por el cual los resultados obtenidos no deben considerarse como exactos para las condiciones reales de campo y en ausencia de información local las predicciones sólo pueden ser consideradas como meras aproximaciones.

Tabla 4.3 Modelos de tamizado para la evaluación de la movilidad de plaguicidas (extraído y modificado de Shukla *et al.*, 1996)

MODELO	Parámetros considerados	Referencias
AF =Factor de atenuación	Plaguicida (degradación, volatilización y adsorción) y características hidrológicas del suelo	Roa <i>et al.</i> , 1995
RF =Factor de retardo	Plaguicida (adsorción y volatilización) y características del suelo	Roa <i>et al.</i> , 1995
LPI = Índice potencial de percolado	Plaguicida (degradación y adsorción) y características hidrológicas del suelo	Meeks y Dean, 1990
t_c = Tiempo de viaje para flujos convectivos	Plaguicidas (adsorción) y características hidrológicas del suelo	Jury <i>et al.</i> , 1983
GUS	Plaguicidas (adsorción y degradación)	Gustafson, 1989
LEACH = Percolado	Plaguicida (degradación adsorción y volatilización)	Laskowski <i>et al.</i> , 1982
VOLAT = Volatilización	Plaguicida (degradación adsorción y volatilización)	Laskowski <i>et al.</i> , 1982

Modelos matemáticos

Los modelos son, por definición, aproximaciones y simplificaciones de un sistema natural. Las suposiciones y las soluciones están en función de las limitaciones en la capacidad de cómputo, la precisión del proceso de solución y la insuficiencia de los datos de entrada, pueden matizar los resultados y las predicciones.

Las cuatro categorías de información de entrada necesarias para la construcción de un modelo son 1) las condiciones iniciales y de frontera; 2) la geometría del acuífero; 3) los parámetros del acuífero; y 4) la historia de recarga y descarga en el acuífero (Luckey *et al.*, 1986). Las limitaciones en los datos de entrada afectan la precisión y aplicabilidad de los modelos. Una quinta categoría importante de información pudiera ser la arquitectura del modelo: el código, el tamaño de la malla y el número de capas. El modelo de Claborn *et al.* (1970), que fue el pionero en el uso del modelado numérico, es muy limitado porque su código es desconocido. Los primeros modelos regionales estaban limitados por la capacidad de cómputo y la poca disponibilidad de información hidrogeológica; el tamaño de la malla era grueso y los datos eran limitados. Hoy en día, el tamaño de las celdas puede ser mucho más pequeño debido a que el costo de la memoria de las computadoras se ha reducido considerablemente. Sin embargo, la información hidrogeológica no ha aumentado a la misma velocidad que la capacidad de simular la presencia y el movimiento del agua subterránea utilizando celdas muy pequeñas. Hoy en día, el tamaño de la celda está limitado más bien por el objetivo del modelo y los datos hidrogeológicos, y no por el tiempo de cómputo. Los parámetros utilizados por diferentes modelos se describen a continuación:

1. Condiciones iniciales y de frontera

Los modelos numéricos resuelven la ecuación general del flujo de aguas subterráneas utilizando condiciones de frontera y condiciones iniciales específicas (una condición de frontera en un tiempo específico). Las condiciones de frontera incluyen los seis lados o flancos del acuífero modelado, aunque también se pueden aplicar límites internos como ríos o drenajes. Todos los modelos regionales consideran como un límite, aquel a través del cual no hay flujo. Las diferencias más importantes entre los modelos son las condiciones de frontera laterales, los límites laterales pueden colocarse en tres lugares: 1) en límites físicos, como el borde de una formación o un río; 2) en límites hidráulicos como parteaguas y cauces de aguas subterráneas; y 3) en límites artificiales arbitrariamente colocados lejos del área de interés, al otro lado de cauces. Las fronteras físicas pueden ser representadas por una variedad de condiciones, dependiendo del tipo de límite. Los límites hidráulicos son representados por fronteras a través de las cuales no hay flujo, mientras que los límites artificiales generalmente son representados por fronteras de carga constante. De los tres tipos de límites, los límites físicos e hidráulicos son preferibles porque son los que representan de manera más fiel los límites verdaderos en un sistema natural. Los límites artificiales se usan generalmente para delimitar el área aguas arriba o aguas abajo del modelo en función del área de interés y son más apropiados para modelos de estado estacionario. Son apropiados también para modelos transitorios, pero solamente cuando la variación de los niveles de agua en el límite sea mínima en el tiempo y el área de interés se encuentre a una distancia suficiente del límite.

2. Geometría del acuífero

La geometría del acuífero consiste en las dimensiones físicas del acuífero: la topografía de la cima y la base, así como la localización de los flancos del acuífero. De todos los datos de entrada, la geometría del acuífero se puede probablemente caracterizar de la mejor manera cuando: la estructura de la cima y la base del acuífero están definidas por un gran número de pozos, los niveles de agua son medidos regularmente por los distritos de aguas subterráneas para definir la cima del acuífero y los mapas geológicos muestran la extensión lateral del acuífero. Aunque el espesor de la formación no está definido con precisión en cada punto del acuífero, esa incertidumbre es aceptable y no se espera que afecte significativamente los resultados de un modelo. La mayor incertidumbre reside en la distribución de los niveles freáticos en el acuífero.

3. Parámetros del acuífero

La conductividad hidráulica (o la transmisividad) y el coeficiente de almacenamiento, son parámetros que se deben incluir en los modelos utilizados para simulaciones transitorias. Los datos para estos parámetros siempre son escasos y por eso, en grandes áreas de los modelos se estiman sus valores.

4. Recarga

La cima de un modelo es tratado generalmente como un límite de volumen de flujo especificado para representar la recarga al acuífero. La mayoría de los autores consideran un volumen de flujo uniforme o un volumen de flujo zonificado hacia el acuífero. Mullican *et al.* (1997), demostraron que el hecho de distribuir la recarga de manera discrecional, zonificada o uniforme tenía poco impacto en las predicciones numéricas de los niveles de agua en el modelo a escala regional. La verdadera cantidad de recarga que se aplica al límite de volumen de flujo especificado es importante, porque afecta los niveles de agua y la calibración del modelo.

4.1 El bombeo y otros esfuerzos en el acuífero

Las estimaciones de la extracción de agua por bombeo han resultado ser datos muy importantes para el modelado, especialmente para las predicciones de la reducción de nivel (Konikow, 1986). Otros esfuerzos potenciales en el acuífero incluyen el flujo de retorno por irrigación, la recarga artificial y la descarga por manantiales. El bombeo afecta la calibración del modelo y las predicciones de los niveles de agua en el futuro. Como no existen mediciones directas del régimen histórico de extracciones para irrigación, éste debe estimarse indirectamente y pudiera ser una fuente importante de errores de calibración en los modelos numéricos.

5. Arquitectura del modelo

La arquitectura del modelo incluye: el código, el tamaño de las celdas y el número de capas utilizadas en el modelo. La selección del código es importante para asegurar que todos los procesos importantes en el acuífero sean representados de manera adecuada. La Tabla 4.4 muestra una lista en orden cronológico de los modelos matemáticos elaborados. Cada uno de los modelos tiene sus fortalezas y debilidades específicas. Cuatro de ellos (Tabla 4.4, modelos 1, 2, 5, 11) examinan problemas de recursos hidrológicos. Nueve de los modelos que aparecen en la Tabla 4.4 (modelos 4, 6, 9, 10, 12, 14, 15, 16, y 17) fueron desarrollados por universidades y agencias estatales y federales entre las que se cuentan la Comisión para el Desarrollo Hidrológico de Texas (Texas Water Development Board, TWDB), el Servicio Geológico de los Estados Unidos (U.S. Geological Survey, USGS) y la Oficina de Geología Económica (Bureau of Economic Geology, BEG). Después de su desarrollo inicial, el modelo del TWDB (modelo 4) ha sido actualizado (modelo 10) y se ha convertido de un modelo PLASM (Prickett y Lonquist, 1971; Knowles, 1981) a un modelo MODFLOW (McDonald y Harbaugh, 1988) (Tabla 4.4, modelos 12, 14). El modelo MODFLOW (Modelo modular de flujo subterráneo por diferencias finitas, por su nombre en inglés), es un código muy utilizado que incluye una variedad de preprocesadores y postprocesadores amigables para el usuario. Dos de los modelos (7, 8) se construyeron como parte de un estudio para evaluar la hidrología de formaciones más profundas (Andrews, 1984; Wirojanagud *et al.*, 1986). Los autores concluyeron que los modelos numéricos podrían ser una herramienta valiosa para la administración del acuífero, pero que carecían de datos de alta calidad y, en particular, de estimaciones de descarga artificial exactas. Las debilidades de este modelo eran su extensión limitada, datos de calibración limitados, el gran tamaño de las celdas y los límites (no hidrológicos) artificiales. Knowles

(1984) y Knowles *et al.* (1982, 1984), construyeron modelos utilizando un código PLASM modificado (Prickett y Lonquist, 1971), que permitieron minimizar el número de celdas en cada modelo y de ese modo reducir el tiempo de cómputo, reflejando así las limitaciones en la capacidad de cómputo. Las dos ventajas de los modelos del TWDB son que utilizan parámetros basados en datos hidrogeológicos y estimaciones actualizadas de las tasas de recarga y descarga artificial. El modelo de Harkins (1998) sigue siendo la actualización más reciente del modelo del TWDB, entre sus debilidades se encuentran las limitaciones continuas en los datos de entrada, las proporciones no realistas entre las aguas superficiales y las aguas subterráneas, y el mallado relativamente grueso (el ancho de la celda es de 4.66 km). En el caso de los modelos más antiguos, se necesitaban celdas más grandes con el fin de minimizar el número de cálculos, para que las computadoras de la época pudieran producir soluciones en un tiempo razonable. Dutton *et al.* (2000, 2001b) y Stovall *et al.* (2001) utilizaron el ancho de celda de 1.6 km especificada por el TWDB en el año 2000 como un estándar de los modelos sobre recursos de agua. Algunos modelos tratan al acuífero como una sola capa. El hecho de tratarlo como una sola capa presupone que las propiedades hidráulicas son uniformes en todo el espesor del acuífero y simplifican el proceso de modelado numérico porque tienen menos celdas, lo que permite que los modelos sean resueltos más rápido. A menos que existan variaciones sistemáticas que sean uniformes en todo el acuífero, probablemente no habrá suficiente información para justificar un enfoque de modelo multicapa.

Los modelos numéricos del flujo de agua subterránea son importantes para integrar los datos hidrológicos y predecir de qué manera el agua en un acuífero respondera a la extracción y contaminación. Los primeros modelos fueron desechados y remplazados por modelos nuevos que utilizaban un código de aceptación más universal y una discretización mucho más fina, gracias al abaratamiento del costo de la memoria de las computadoras. El modelo MODFLOW es la opción prevalente y lógica para la mayoría de las situaciones de modelado. Estos modelos han sido construidos con base en los mejores atributos de los modelos anteriores, pero reconociendo límites físicos e hidráulicos cuando ha sido posible; utilizando la mejor información disponible sobre la conductividad hidráulica, la recarga y la extracción y empleando una discretización más fina para incluir datos de entrada más detallados y permitir predicciones más detalladas de la reducción en los niveles freáticos. El modelo MODFLOW usa la aproximación por diferencias finitas para simular el flujo transitorio o variable con el tiempo en tres dimensiones en un medio poroso heterogéneo y anisótropo. Simula también las condiciones estacionarias. Los ejes principales de conductividad hidráulica se alinean con las coordenadas direccionales asumiendo que el agua tiene densidad constante. Se evalúa la derivada temporal utilizando la aproximación diferencial. Pozos, ríos, drenes, evapotranspiración y recarga son simulados y representados dependientes de la carga y de los términos por los que el usuario ha especificado la carga exterior al modelo. Los acuíferos se representan por aproximación tridimensional. Los nodos de esta aproximación pueden cambiar de confinados a no confinados y recíprocamente, en el desarrollo del proceso informático. La entrada de datos se corresponde con la estructura de malla. La salida primaria del modelo es la carga en cada tipo de nodo. En adición se calcula un balance hídrico y el flujo en cada celda del modelo que se almacena en un archivo.

Tabla 4.4. Modelos numéricos del flujo de agua subterránea

Número de referencia	Propósito del modelo	Entidad	Código numérico
1	Primer modelado	Universidad de Texas Tech	Modelo de poligonal de diferencias finitas (E.M. Weber, Dpto. de Recursos Hidrológicos de California)
2	Recurso hidrológico	Departamento de Recursos Hidrológicos de Texas	Desconocido
3	Evaluar una zona de disolución de sal	Oficina de Geología Económica	FLUMP, elementos finitos (Neuman y Narasimhan, 1977)
4	Recurso hidrológico	Departamento de Recursos Hidrológicos de Texas	PLASM modificado (Knowles, 1981)
5	Recurso hidrológico	Servicio Geológico de los Estados Unidos	Modelo de diferencias finitas (Trescott <i>et al.</i> , 1976)
6	Recurso hidrológico	Servicio Geológico de los Estados Unidos	Modelo de diferencias finitas construido para el estudio (Luckey <i>et al.</i> , 1986, p. 8)
7	Análisis del sistema de flujo regional en la parte profunda de la cuenca	INTERA, Inc., Houston, Texas	SWENT, modelo de diferencias finitas (INTERA, 1983)
8	Evaluar el flujo entre formaciones y en la parte profunda de la cuenca	Oficina de Geología Económica	TRAVEL (Charbeneau y Street, 1978)
9	Sensibilidad del tamaño de la malla	Servicio Geológico de los Estados Unidos	Modelo de diferencias finitas construido para el estudio (Luckey <i>et al.</i> , 1986)
10	Recurso hidrológico (modificación del modelo de Knowles [1984] y Knowles <i>et al.</i> [1984])	Comisión para el Desarrollo Hidrológico de Texas	PLASM modificado (Knowles, 1981)
11	Impacto de un campo de pozo propuesto	Distrito No. 3 de Conservación de Aguas Subterráneas en el Panhandle	MODFLOW (McDonald y Harbaugh, 1988)
12	Recurso hidrológico (conversión del modelo de Knowles [1984] y Knowles <i>et al.</i> [1984] a MODFLOW)	Universidad de Texas Tech (Tesis de Maestría)	MODFLOW (McDonald y Harbaugh, 1988)
13	Evaluar las tasas de recarga y el transporte advectivo	Oficina de Geología Económica	MODFLOW (McDonald y Harbaugh, 1988)
14	Recurso hidrológico (conversión del modelo de Knowles [1984] y Knowles <i>et al.</i> [1984] a MODFLOW)	Universidad de Texas Tech (Tesis de Doctorado)	Versión modificada de MODFLOW (McDonald y Harbaugh, 1988)
15	Recurso hidrológico	Servicio Geológico de los Estados Unidos	MODFLOW (McDonald y Harbaugh, 1988)
16	Recurso hidrológico	Oficina de Geología Económica	MODFLOW (Harbaugh y McDonald, 1996); Processing Modflow (Chiang y Kinzelbach, 2001)
17	Recurso hidrológico	Universidad de Texas Tech	MODFLOW (Harbaugh y McDonald, 1996); Ground-water Vistas (Environmental Solutions, Inc., 1998)

4.5 Metodología

4.5.1 Isotermas de adsorción

El trabajo se inicia preparando 250 mL de la mezcla de plaguicidas con las siguientes concentraciones; 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Posteriormente, se toma una alícuota de 100 mL, de cada una de las concentraciones medidas con exactitud, se colocan en diez matraces de 125 mL y en cada uno de ellos se expone una membrana C_{18} . Estas disoluciones se dejan reposar durante un día. Las disoluciones se cuantifican al inicio y al final del experimento por cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM), para determinar la concentración de equilibrio C_s .

4.5.2 Degradación de plaguicidas

Para conocer la degradación y/o transformación de los plaguicidas en estudio bajo las condiciones presentadas en la Tabla 4.1, fue necesario preparar 7 muestras de una solución de concentración conocida de cada uno de los plaguicidas (1 mg L^{-1}), en un volumen de 125 mL. Se analizó cada sistema diariamente hasta completar 7 días. Se determinó la concentración inicial (C_0) y final (C), mediante una extracción en fase sólida descrita en el punto 4.5.3.3.

4.5.3 Calibración del sistema

Para llevar a cabo los primeros experimentos (Tabla 4.2), el dispositivo del muestreo pasivo se expone a una solución de concentración conocida de contaminantes en un reservorio de 3L (Fig. 4.5 y 4.6). El experimento se realiza de la siguiente manera:

4.5.3.1 Preparación del dispositivo

Antes de utilizar el dispositivo es necesario el acondicionamiento de la membrana receptora de octadecil-sílice C_{18} . Las condiciones que se obtuvieron de experimentos preliminares, indican que se debe mantener la membrana en metanol durante 10-20 minutos y enjuagar con agua ultrapura por 5 min. Durante el paso de acondicionamiento las membranas aparecen traslúcidas. Una vez acondicionada, la membrana se coloca sobre el disco soporte de polipropileno del dispositivo, se ensambla el dispositivo del muestreo pasivo se expone a una solución de concentración conocida de contaminantes en un reservorio de 3 L. La preparación de la solución se lleva a cabo con agua destilada a una concentración de 1 ng mL^{-1} de cada uno de los plaguicidas (la mezcla de plaguicidas se prepara en 30 mL de metanol grado reactivo a una concentración de 100 ng mL^{-1}), antes de adicionarse al agua para facilitar la disolución, la concentración de metanol en agua no debe ser mayor 0.01%(v/v). El dispositivo se expone durante 7, 14, 21 y 28 días, bajo condiciones controladas de temperatura y flujo laminar de acuerdo al número de Reynolds ($N_R < 2100$). Para este primer experimento no se utiliza ningún tipo de barrera limitante, para el segundo y tercer experimento, se coloca enseguida de la membrana receptora la membrana limitante de policarbonato o polisulfonato bajo las condiciones establecidas en la Tabla 4.2.

4.5.3.2 Procesamiento de la fase receptora del dispositivo

Una vez terminado el tiempo de exposición se retira la fase receptora C_{18} del dispositivo y se realiza una extracción mediante baño ultrasónico por 5 minutos usando 5 mL de acetona, seguida por otra extracción de 5 minutos utilizando 50:50 (v/v) de acetato de etilo:isooctano; ambos extractos se mezclan alcanzando un volumen aproximado de 10 mL, el volumen total se reduce hasta 1 mL mediante una corriente de nitrógeno y se transfiere a un vial para su análisis y cuantificación. La concentración de cada uno de los plaguicidas se determina simultáneamente en un cromatógrafo de gases con detector de masas (CG-EM), de acuerdo con las condiciones descritas en el punto 4.3.

4.5.3.3 Procesamiento del agua en el sistema de calibración

La concentración de plaguicida en el agua del sistema de calibración se determina mediante una extracción en fase sólida (*solid-phase extraction, SPE*), utilizando un cartucho de 500 mg de ENVI-Carb, acondicionado con 25 mL de metanol seguido por 25 mL de agua, teniendo cuidado que los cartuchos no se sequen. Se utilizan 125 mL de muestra que se pasan a través de los cartuchos a una velocidad de 60 gotas por minuto. La elusión de los analitos se hace mediante 5 mL de metanol obteniendo un extracto 1 y 25 mL de cloruro de metileno para obtener un extracto 2. Ambos extractos se juntan y se evaporan mediante una corriente de nitrógeno y se redisuelven en un vial adicionando 1 mL de acetona. La cuantificación se realiza mediante CG-EM.

4.5.4 Obtención de los parámetros asociados al modelo

El modelo de porosidad única descrito anteriormente, requiere para su completa aplicación del cálculo de unos parámetros adicionales que serán los siguientes:

- Difusividad molecular, D_m
- Coeficiente de dispersión axial, E
- Coeficiente global de transferencia de materia, K_m
- Coeficiente de transferencia de materia en la fase líquida, K_f
- Difusividad en los poros D_p

A continuación se procederá a detallar la obtención de cada uno de estos parámetros para el caso concreto del presente estudio.

Difusividad molecular

La difusividad molecular o coeficiente de difusión molecular en fase líquida puede estimarse mediante una serie de correlaciones. Para el caso que nos ocupa, la ecuación más general es la obtenida por Wilke-Chang en 1955 (Alvarez *et al.*, 1982), quedando de la siguiente forma:

$$D_{AB} = \frac{7.4 \times 10^{-8} (\psi_B M_B)^{1/2} T}{2.3 \mu_{AB} V_{bA}^{0.6}} \quad (4.32)$$

donde:

D_{AB} se refiere a la difusión del soluto A en el disolvente B ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

ψ_B es un parámetro de asociación para el disolvente. Su valor es 1.0 para el caso de disolventes no asociados (Reid *et al.*, 1987)

M_B es el peso molecular del disolvente B (g mol^{-1}). Su valor para el agua es de 18 g mol^{-1}

T es la temperatura (K)

μ_{AB} es la viscosidad (centipoises). El valor del agua a 10°C es de 1.3097 cp (Reid *et al.*, 1987)

V_{bA} es el volumen molar del soluto A a su temperatura normal de ebullición ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)

Teniendo en cuenta los valores detallados previamente, se obtiene el valor de difusividad de cada uno de los plaguicidas en agua.

Coefficiente de dispersión axial

Para el caso de flujo de líquidos que circulan con una velocidad axial media o a través de lechos de relleno está ampliamente reconocida la Fig. 4.5, tomada de Levenspiel (1999) y construida a partir de los datos de Bischoff (1961). Mediante ella se puede obtener el valor del coeficiente de dispersión axial en función de:

-Número de Reynolds $Re = d_p u \rho / \mu$

-Modelo de dispersión $E^* \varepsilon / u^* d_p$

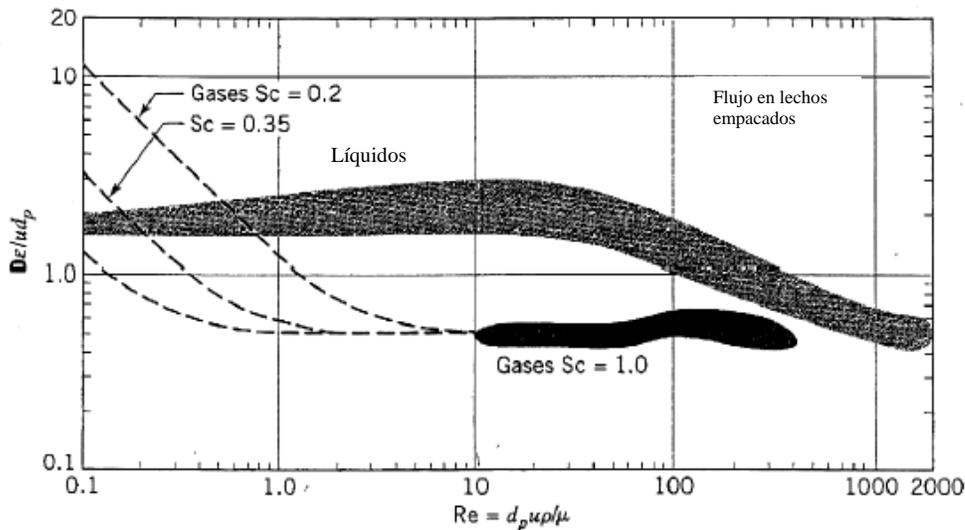


Fig. 4.5 Obtención del valor de la dispersión axial a partir de correlaciones experimental (Levenspiel, 1999)

Como la dispersión axial es función de la velocidad del fluido, se obtendrán diferentes valores para cada velocidad utilizada en la experimentación.

Coefficiente global de transferencia de materia

En la ecuación 4.31 aparece el coeficiente global de transferencia de materia. Si se expresa como combinación de las resistencias individuales a la transferencia de materia en la película líquida y en los poros aparece como se muestra en la ecuación 4.33.

$$K_m a_p = \frac{1}{\frac{R_p}{3K_f} + \frac{R_p^2}{15\varepsilon_p D_p}} \quad (4.33)$$

donde:

K_m es el coeficiente global de transferencia de materia (m s^{-1})

K_f es el coeficiente de transferencia de materia en la película líquida (m s^{-1})

a_p es el área superficial externa por unidad de partícula ($\text{m}^2 \text{m}^{-3}$). Para partículas esféricas a_p toma el valor $a_p = 3/R_p$

R_p es el radio de partícula del sólido

ε_p es la porosidad del sólido

D_p es la difusividad en los poros ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

Existe una relación que proporciona una medida de la relación entre la resistencia externa e interna, definida mediante el número de Biot para materia

$$(Bi)_m = \frac{K_f R_p}{3\varepsilon_p D_p} \quad (4.34)$$

o en función de Sherwood:

$$(Bi)_m = \frac{Sh}{6} \frac{D_m}{\varepsilon_p D_p} \quad (4.35)$$

Como $Sh > 2$ y $D_p > D_m/\tau$, incluso bajo las condiciones límite, el gradiente de concentración interna es mayor que el gradiente externo, luego en la mayor parte de las situaciones prácticas, la resistencia en la partícula es más importante que la resistencia en la película a la hora de determinar la velocidad de transferencia de materia (Needham et al., 1966; Carter y Barreto, 1973; Chantong y Massoth, 1983; Ruthven, 1984; Teo y Ruthven, 1986 y Tie, 1994).

Coefficiente de transferencia de materia en la fase líquida

La resistencia en la película líquida viene determinada por las condiciones hidrodinámicas del proceso. Cada partícula en el lecho está rodeada de una película en la que tiene lugar la transferencia de materia y es el grosor de esta capa lo que viene determinado por las

condiciones hidrodinámicas (Ruthven, 1984) Para evaluar la velocidad de transferencia de materia es conveniente emplear un coeficiente de transferencia de materia, K_f .

El número adimensional apropiado para caracterizar este tipo de transferencia de materia es el número de Sherwood, que se define según la expresión 4.36

$$Sh = \frac{K_f d_p}{D_m} \quad (4.36)$$

Este número adimensional es análogo al número de Nusselt para la transmisión de calor. Un análisis de la conducción de calor desde una partícula esférica rodeada de un fluido lleva a la conclusión de que el valor límite mínimo, para bajos valores de Reynolds, es 2.0; luego, por analogía, éste debería ser también el límite inferior para el número de Sherwood. Para números de Reynolds mayores, los efectos convectivos comienzan a ser significativos y se hace necesario el uso de correlaciones del tipo $Sh = f(Sc, Re)$. Estas correlaciones se derivan de estudios experimentales, luego cada una de ellas tendrá un intervalo de aplicación determinado.

Otra expresión que también se emplea para caracterizar la transferencia de materia en la película es la ecuación 4.37.

$$J_D = \frac{K_f}{u} (Sc)^{2/3} \quad (4.37)$$

donde

J_D es el factor de transferencia de materia (adimensional)

Sc es el número de Schmidt ($Sc = \mu/\rho_f D_m$)

Difusividad en los poros

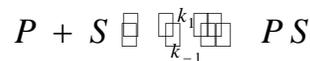
El parámetro que caracteriza la difusión en los poros es la difusividad en los poros, D_p que es similar a la difusividad molecular D_m , en el caso del seno de una dilución. Ambos parámetros conllevan el movimiento de moléculas de adsorbato en fases fluidas. Pero hay considerables diferencias entre ellos. Hablando de un modo genérico la difusión en una fase fluida es el resultado de las colisiones entre moléculas y superficies. En la difusión molecular las colisiones están restringidas a las moléculas de los fluidos lo que también es cierto en el caso de la difusión en los poros, en el caso de que estos sean lo suficientemente grandes. Pero por otro lado, si el tamaño de poro es pequeño, las colisiones entre las moléculas del fluido y la superficie de los poros comienza a ser significativa. Este parámetro puede ser obtenido experimentalmente a partir de experimentos realizados en discontinuo en los que se siga la evolución de la concentración en la fase líquida en función del tiempo.

La forma apropiada para la ecuación que describe la difusión en un sistema controlado por la resistencia en los poros puede ser obtenida a partir de un balance diferencial de materia:

$$(1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon_p \frac{\partial C}{\partial t} = \varepsilon_p D_p \left(\frac{\partial^2 C}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial C}{\partial R} \right) \quad (4.38)$$

donde se ha tomado la difusividad en los poros, D_p , como independiente de la concentración, lo que generalmente es una buena aproximación. En este trabajo se utiliza un modelo de adsorción-desorción tipo Langmuir.

Generalmente se utilizan modelos simplificados para describir las complejas interacciones entre el soluto y el adsorbente de afinidad. En estos modelos se utiliza una expresión cinética reversible de segundo orden, donde se supone que el soluto interacciona en forma monovalente con el adsorbente.



donde: P es el soluto de la solución, S es el sitio de adsorción y PS es el complejo soluto ligando. La velocidad de adsorción de este tipo de interacción se representa frecuentemente por la expresión de Langmuir,

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_1 c_i (q_m - q_i) - k_{-1} q_i \quad (4.39)$$

donde: q_m es la capacidad máxima de adsorción del adsorbente; k_1 y k_{-1} , son las constantes cinéticas de adsorción y desorción, respectivamente. Al inicio de la operación la concentración de plaguicidas en el seno del líquido es C_0 y el sistema se encuentra libre de soluto, por tanto se utiliza las condiciones iniciales siguientes:

$$\begin{aligned} t = 0 & \quad c = c_0 \\ t = 0 & \quad c_i = 0 \quad 0 \leq r \leq r_m \\ t = 0 & \quad q_i = 0 \quad 0 \leq r \leq r_m \end{aligned}$$

Debido a la simetría de la partícula, se consideran las condiciones de frontera siguientes:

$$r = 0, \left. \frac{\partial c_i}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad t > 0$$

4.5.5 Modelación del flujo de agua subterránea y superficial

La zona de estudio se encuentra localizada en la Región Hidrológica No. 18, Río Balsas ó RH18, en donde se ubican las cuencas: Río Cutzamala, Río Grande de Amacuzac, Río Balsas-Zirándaro y Río Tintojo o Juirogo con una extensión aproximada de 20 km, al cual confluyen los arroyos el Zacatonal de 2 km, el Cuajimalpa con 4 km y Los Cuervos de 9 km. En este último arroyo es donde se realizó el estudio, por lo cual, se llevó a cabo una modelación de agua subterránea y superficial, con el fin de evaluar el potencial de contaminación de los compuestos de interés.

4.5.5.1 Desarrollo del modelo conceptual

Un modelo conceptual es la simplificación de las condiciones reales para captar los aspectos esenciales del sistema de aguas subterráneas y superficiales en términos de los cuestionamientos planteados. Una parte importante del desarrollo del modelo, es la identificación de los flujos de entrada y de salida del sistema, los flujos que entran al sistema generalmente incluyen:

- Recarga de aguas subterráneas de la precipitación
- Flujo superficial que se infiltra al agua subterránea a lo largo de la frontera
- Recarga directa de los cuerpos de agua superficiales
- Flujo directo de aguas subterráneas al área del modelo a través de una frontera y
- Recarga artificial de aguas subterráneas e inyección

Los flujos que salen del sistema, generalmente incluyen,

- Pérdida por evaporación
- Transpiración
- Descarga de manantiales
- Flujo base a las corrientes y a los ríos, y
- Bombeo de pozos

4.5.5.2 Construcción del modelo

Para la construcción del modelo se definen los siguientes aspectos que se presentan en el Anexo 8:

1. Zona de estudio
2. Refinar la malla de diferencias finitas
3. Importar la superficie al modelo
4. Asignar propiedades al acuífero y del agua superficial
5. Identificar las condiciones de frontera
6. Visualización tridimensional

4.5.5.3 Evaluación del sitio de estudio

Se realizaron experimentos para probar el dispositivo en un ambiente acuoso real, una vez identificados los puntos de muestreo mediante el modelo conceptual. Se colocan tres réplicas del dispositivo, que se exponen durante 7 días a la corriente del río. Los dispositivos se introducen en un contenedor horadado de acero inoxidable y se fijan por medio de un sostenedor que soporta hasta tres dispositivos a tres niveles diferentes. Luego se colocan en el sitio seleccionado fijándolos a una profundidad determinada en el agua por medio de una boya o ancla. Una vez terminado el tiempo de exposición se retira la fase receptora C₁₈ del CEFS y se realiza la extracción como se describe arriba. Simultáneamente se realizó un muestreo puntual, para comparar los resultados. La concentración de los plaguicidas se realizó mediante una extracción en fase sólida, utilizando 125 mL de agua y siguiendo la metodología del punto **4.5.3.3**.

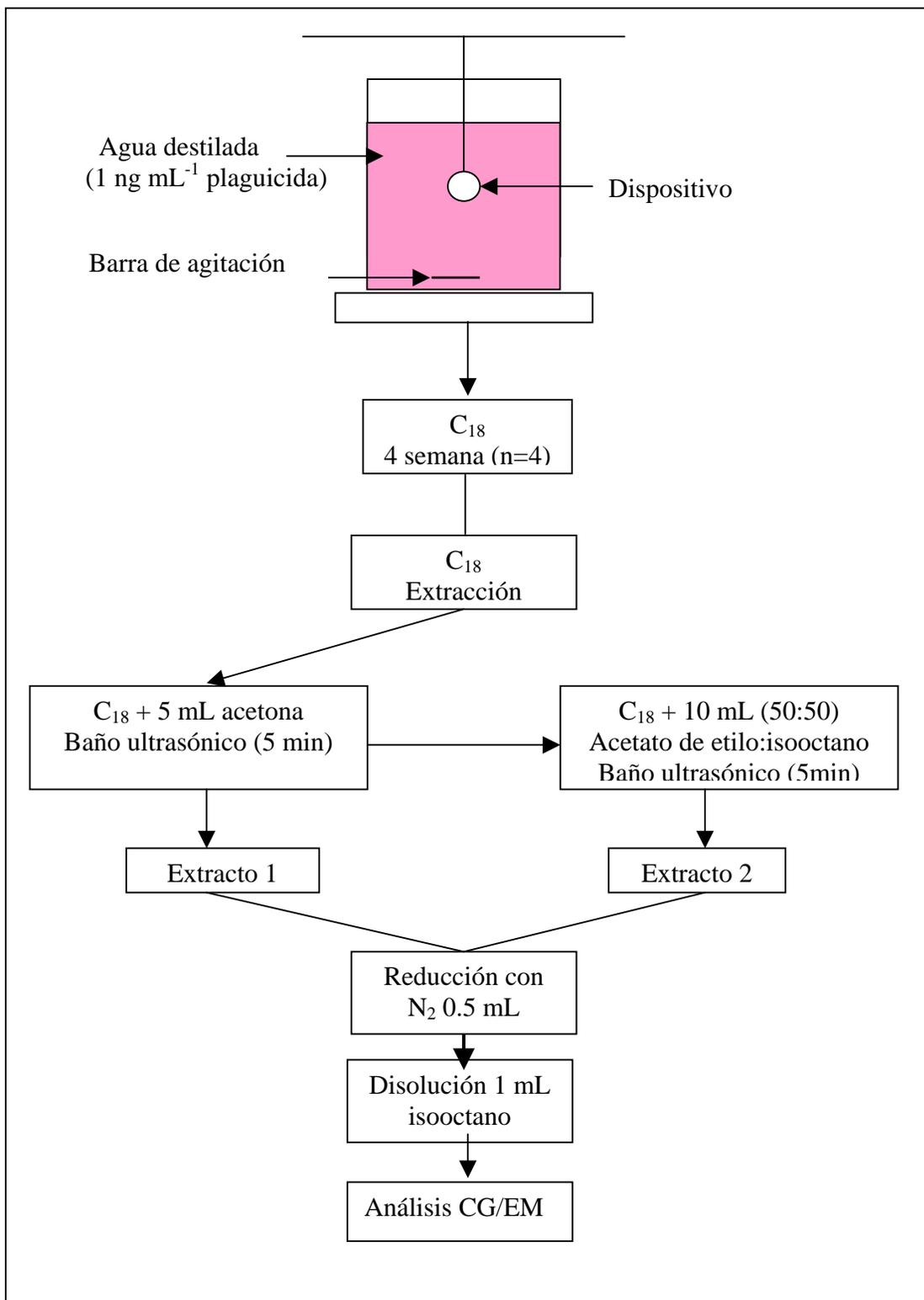


Fig. 4.6 Diagrama de flujo para calibrar el muestreador pasivo con membrana C₁₈

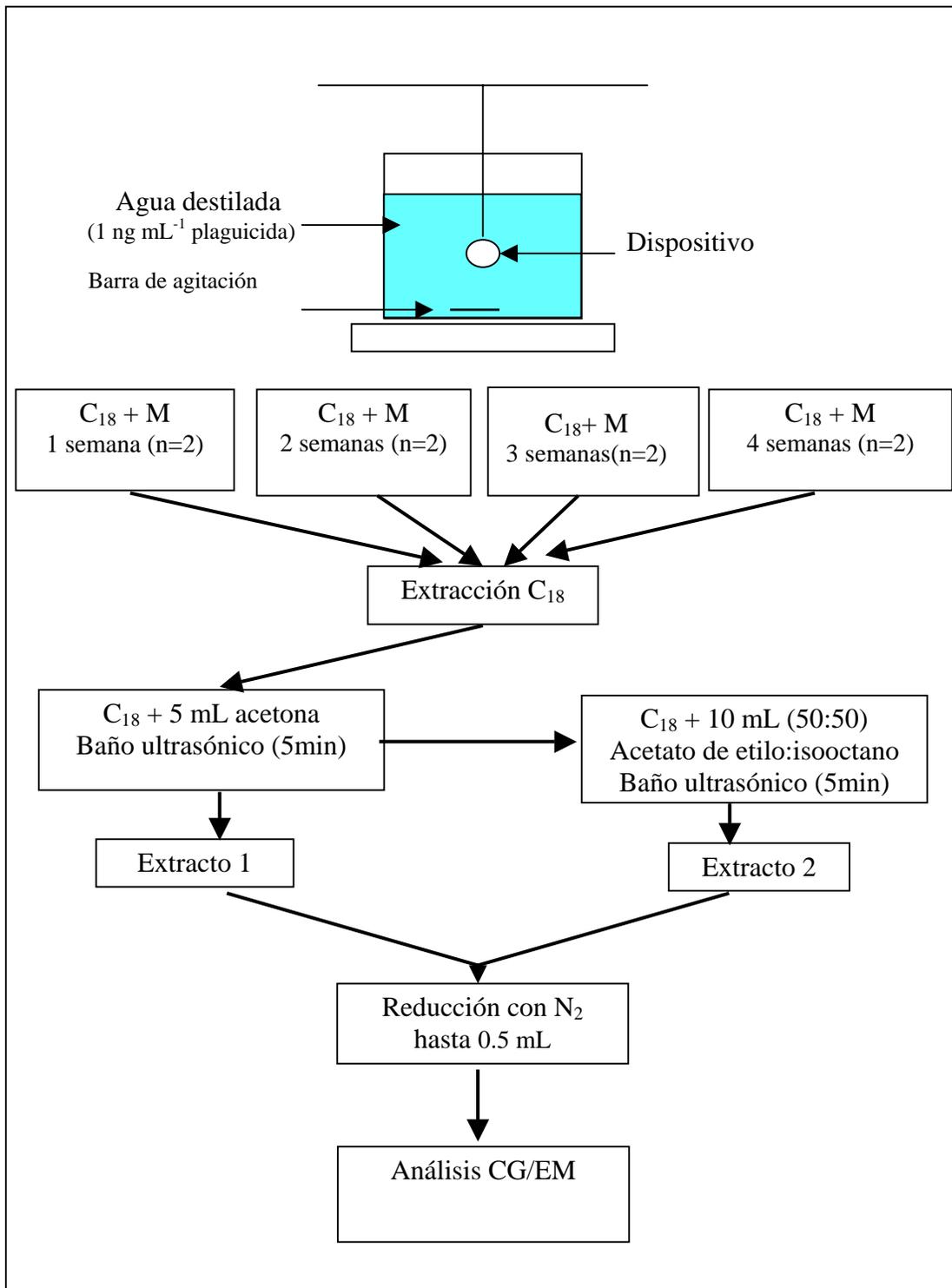


Fig. 4.7. Diagrama del experimento para calibrar el muestreador pasivo con membrana $C_{18} + PC$ o $C_{18} + PS$

Capítulo 5. Resultados y discusión

5.1 Determinación y cuantificación de plaguicidas

El análisis de los plaguicidas, fue realizado por CG-EM. El fundamento de la separación depende esencialmente de las diferencias en las propiedades físico-químicas de los plaguicidas implicados. Algunas de estas propiedades son el tamaño, la solubilidad, la volatilidad, la densidad, la geometría molecular, la relación carga/masa o la reactividad química, entre otras. Como consecuencia de la variedad de propiedades físico-químicas, existe una gran cantidad de métodos de separación disponibles. Actualmente, la cromatografía de gases (CG) es el método más ampliamente utilizado para el análisis multi-residual de plaguicidas, siendo la técnica en general capaz de conseguir límites de detección bajos. Este método de análisis está basado en el uso de diferentes detectores como los de nitrógeno y fósforo (DNF), de captura de electrones (DCE), de ionización de flama (DIF) o de espectrometría de masas (EM), (Liska, 2000; Colin *et al.*, 2000; Pichon, 2000; Sánchez *et al.*, 2003; Katsumaya *et al.*, 2005). La selección del método se basa principalmente en la polaridad de los compuesto ya que los compuestos químicos polares contienen radicales polares como hidroxilo, amino, nitro, carboxilo y carbonilo, el grado de polarización aumenta con el aumento del número de grupos funcionales y baja con el aumento del peso molecular. Por ello, en esta investigación se desarrolló y optimizó una metodología analítica por CG-EM, para la determinación de los dos grupos de plaguicidas, esto dio como resultado cromatogramas correspondientes a la mezcla de los 15 plaguicidas (carbámicos y triazinas), un ejemplo se presenta en la Fig. 5.1.

La regla en la analítica de plaguicidas indica que compuestos no polares tales como profán, propoxur, propazina, terbutilazina, prometrín y terbutrín, no presentan grandes problemas en su detección y cuantificación, como bien se observa en el cromatograma, siendo los picos con mayor área bajo la curva. Por otro lado, los compuestos polares son más reactivos, siendo éste el caso de carbofurán, 3OH-carbofurán, carbaril, metribuzin, cianazina y metamitrón. Además, siempre originan problemas en su análisis o durante la extracción, purificación y detección, debido a su adsorción y degradación química o térmica y, como resultado de esto, se obtienen las áreas bajo la curva más pequeñas. Sin embargo se logró separar e identificar los 15 plaguicidas de interés. Los tiempos de retención y la masa/carga (m/z) de los compuestos se encuentran en la Tabla 5.1 y los espectros de masas se presentan en el Anexo 2. Por último se realizó la cuantificación mediante estándar interno (EI), utilizando la desetilatrizona para tal fin y siguiendo los parámetros establecidos en el Capítulo 4.

5.2 Curvas de calibración

Se obtuvieron curvas de calibración para cada uno de los plaguicidas de 1 mg L^{-1} a 5 mg L^{-1} y de 0.001 mg L^{-1} hasta 0.005 mg L^{-1} , manejando coeficientes de correlación siempre entre 0.999 y 0.993 para todos los compuestos. En el Anexo 3 se tienen las curvas de calibración para cada uno de los plaguicidas.

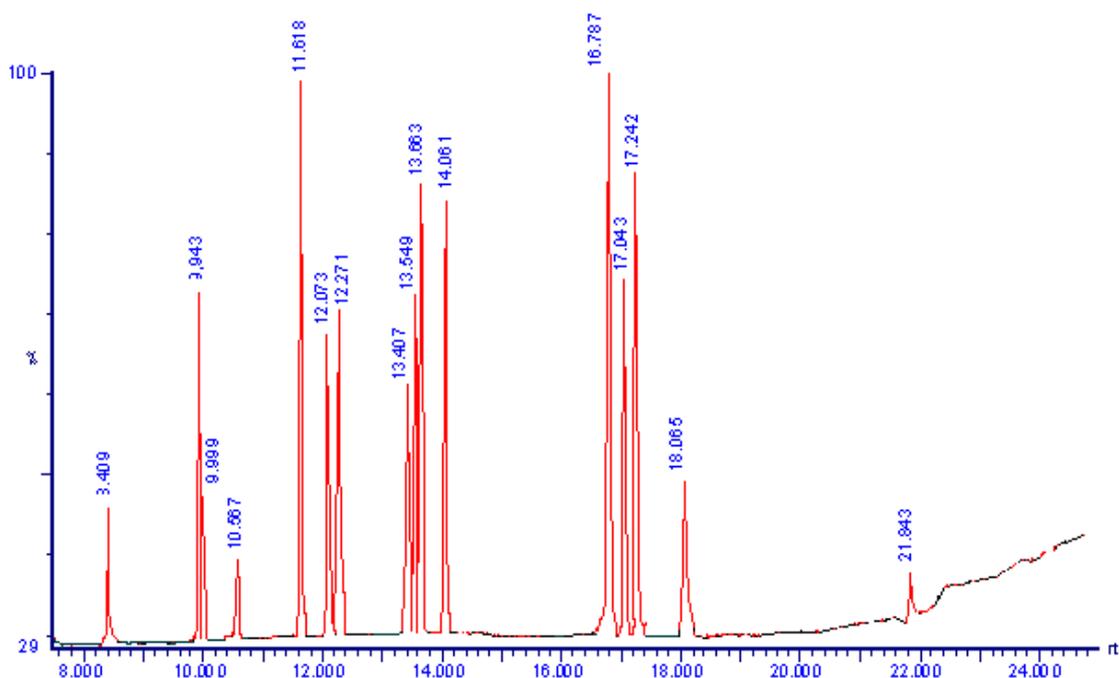


Fig. 5.1. Mezcla de 15 plaguicidas y un plaguicida como estándar interno (EI). Columna DB-5 (5% fenil-metilsiloxano) de 30 m x 0.25 mm d.i; 0.25 μ m. Gas acarreador helio (He 1.5 mL min⁻¹); Temperatura del inyector: 250°C; Rampa de temperatura en el horno: 80°C (2min), aumenta a 300°C a una velocidad de 10°C min⁻¹; donde permanece por 2 minutos. Tiempo de la corrida: 26 min

Tabla 5.1. Tiempos de retención (t_r) y masa/carga (m/z) de los plaguicidas

	Compuesto	M _T	t_r	m/z (intensidad relativa) %
1	Carbofurán	221.3	8.409	164.2(100), 149.1(60), 122(22), 122(20)
2	Profán	179	9.943	93.1(100), 137.1(34), 179(30), 120(28)
3	3OH-Carbofurán	237	9.999	137.1(100), 180.2(40), 147(26), 151(20)
4	Carbaril	201	10.567	144.1(100), 115.1(50), 116(32), 145(10)
5	Propoxur	209	11.618	110.1(100), 152.1(20), 11.1(8)
6	Clorprofán	213.5	12.073	172.1(100), 127.1(86), 187(30), 129(30)
7	Simazina	201.7	13.407	61.2(100), 201(24), 68(20), 126(16) 203(16)
8	Atrazina	215.7	13.549	58.2(92), 215.2(54), 68.1(52), 217(15)
9	Propazina	229.71	13.663	214.2(68), 172.1(62), 229(42), 216(20)
10	Terbutilazina	229.71	14.061	214.2(100), 173.1(58), 68.1(22), 216(36)
11	Prometrín	241.36	16.787	184.2(100), 58.2(96), 241.3(84), 105(60)
12	Metribuzin	214.29	17.043	198.2(100), 57.1(42), 61.1(30), 74(28)
13	Terbutrín	241.36	17.242	185.2(100), 226.2(94), 170.1(90), 241(54)
14	Cianazina	240.69	18.065	68.1(100), 225.2(74), 172(68), 227(20)
15	Metamitrón	202	21.843	104.1(100), 202.2(50), 77.1(40), 174(30)
16	Desetilazina (EI)	187.0	12.271	172(100), 69(40), 187(35)

5.3 Degradación de plaguicidas

La estabilidad y comportamiento de los plaguicidas en el ambiente viene condicionada por una serie de factores, muchos de ellos interrelacionados, de manera que no puede definirse un único parámetro como responsable de su destino final en el ambiente. Para conocer la influencia de los parámetros seleccionados y presentados en el punto 4.5.2 de la metodología, en la degradación y/o transformación de los plaguicidas, se determinó la concentración inicial (C_0) y la final (C), del plaguicida durante 7 días, en metanol y agua. Los resultados obtenidos de C y C_0 en función del tiempo, se graficaron y se observó una línea ajustada con una pendiente proporcional a la velocidad o rapidez de degradación (K), que fue el promedio de dos muestras (Anexo 4). La ecuación utilizada en este caso para describir la degradación de un plaguicida es una cinética de primer orden, la cual está descrita por la ecuación:

$$C = C_0 e^{-Kt} \quad (5.1)$$

Otro factor importante en este análisis es el llamado tiempo de vida media ($t_{1/2}$), que es el tiempo necesario para degradar el 50% del plaguicida y que se obtiene despejando de la ecuación anterior:

$$t_{1/2} = 0.6932 / K \quad (5.2)$$

El concepto asociado a las ecuaciones anteriores es una herramienta valiosa para comparar las tasas de degradación de los plaguicidas y dada su simplicidad, es utilizada en esta investigación para evaluar la persistencia de los plaguicidas bajo las diferentes condiciones establecidas en el diseño experimental.

5.3.1 Degradación de plaguicidas en metanol

Los resultados de velocidad o rapidez de degradación (K), se presentan en las Tablas 5.2, así como el tiempo de vida media para cada compuesto. Se puede observar que la fotólisis es uno de los procesos de mayor efecto sobre la degradación del plaguicida bajo las condiciones establecidas en la Tabla 4.1. Los compuestos que son expuestos a la luz poseen una fotoquímica compleja, debido a que las moléculas al absorber la luz se habilitan a perder o ganar electrones (Navarro *et al.*, 2004). El valor más bajo de tiempo de vida media ($t_{1/2}$) fue de 12 días presentado por la cianazina con una velocidad de degradación (K) de $5.58 \times 10^{-2} \text{ d}^{-1}$, este plaguicida se degrada fácilmente en amida de cianazina, amida de dietilcianazina y dietilcianazina (Evgenidou y Fytianos, 2002). Este último compuesto de degradación se produce también a partir de la simazina y atrazina, cuyo valor de $t_{1/2}$ al ser expuestos a la luz, es de 66 y 159 días respectivamente, mientras que en la oscuridad la $t_{1/2}$ es 240 y 159 días, se puede establecer que la atrazina no se ve afectada por la luz manteniendo constante su $t_{1/2}$, provocando una mayor persistencia del compuesto y como consecuencia eliminando la aportación de dietilcianazina a los productos de degradación, por lo que la formación de dicho compuesto únicamente se debe a la degradación de la cianazina y la simazina. El resto de las triazinas (propazina, terbutilazina, metribuzin, terbutrín y metamitrón), también son afectadas en su $t_{1/2}$ por la exposición a la luz. En cuanto al prometrín se mantiene estable al ser expuesto a la luz, presentando un $t_{1/2}$ de 41 días, este comportamiento también se presenta en los estudios realizados por Evgenidou y Fytianos, (2002).

En cuanto a los plaguicidas carbámicos son susceptibles a descomponerse bajo el efecto de la luz, como se observa en el clorprofán, carbofurán, 3OH-carbofurán y profán, presentando un $t_{1/2}$ de 78, 94, 118 y 139 días respectivamente, mientras que en la oscuridad su $t_{1/2}$ es de 94, 118, 159, 482 días, disminuyendo su vida media en un 17, 20, 25 y 71% respectivamente. Por otro lado el carbaril y propoxur se mantienen estables con un $t_{1/2}$ de 66 y 55 días, al ser expuestos a la luz.

Los resultados obtenidos en este experimento concuerdan con los datos reportados y citados en las Tabla 2.6 y 2.11, con base en esto se estableció que para esta investigación, las velocidades de degradación obtenidas en una matriz de metanol y bajo condiciones de oscuridad durante 7 días, fueran consideradas como blancos para conocer el efecto del resto de los factores propuestos en la Tabla 4.1.

Tabla 5.2. Degradación individual de plaguicidas en metanol (7 días)

	Compuesto	Luz		Oscuridad	
		K (d ⁻¹)	t _{1/2} (d)	K (d ⁻¹)	t _{1/2} (d)
1	Carbofurán	7.32x10 ⁻³	94	5.83x10 ⁻³	118
2	Profán	4.35x10 ⁻³	139	1.43x10 ⁻³	482
3	3OH-Carbofurán	5.83x10 ⁻³	118	4.35x10 ⁻³	159
4	Carbaril	1.036x10 ⁻²	66	1.036x10 ⁻²	66
5	Propoxur	1.34x10 ⁻⁴	51	1.34x10 ⁻²	51
6	Clorprofán	8.83x10 ⁻³	78	7.32x10 ⁻³	94
7	Simazina	1.036x10 ⁻²	66	2.88x10 ⁻³	240
8	Atrazina	4.35x10 ⁻³	159	4.35x10 ⁻³	159
9	Propazina	2.15x10 ⁻²	32	7.32x10 ⁻³	94
10	Terbutilazina	7.31x10 ⁻³	94	4.35x10 ⁻³	159
11	Prometrín	1.66x10 ⁻²	41	1.5x10 ⁻²	46
12	Metribuzín	7.32x10 ⁻³	94	5.83x10 ⁻³	119
13	Terbutrín	0.019	34	5.83x10 ⁻³	118
14	Cianazina	5.58x10 ⁻²	12	1.19x10 ⁻²	58
15	Metamitrón	0.030	23	1.34x10 ⁻²	51

K= velocidad de degradación; t_{1/2} = Tiempo de vida media

5.3.2 Degradación de plaguicidas en agua

La importancia de cada factor: Tipo de matriz (agua-metanol), fotólisis (luz y oscuridad), pH (4 y 7), temperatura (13°C) y tiempo de exposición (7 días), depende de las propiedades fisicoquímicas del plaguicida, tales como presión de vapor, hidrofiliidad, coeficiente de partición, estabilidad térmica y estabilidad fotoquímica (Clóvis *et al.*, 2003).

a) Las triazinas en estudio se dividen en dos grupos las simétricas y las no simétricas, las primeras a su vez están divididas en dos grupos, el primer grupo son las **cloro-triazinas**, en el cual se encuentra la propazina, simazina, atrazina, terbutilazina y cianazina y el segundo grupo son las **metiltiotriazinas** en donde están el prometrín y terbutrín. El metribuzin y metamitrón son triazinas no simétricas conocidas como **triazinonas**. Estos compuestos en estudio son considerados como plaguicidas padres y están sujetos a varios procesos de degradación tales como hidrólisis, fotólisis, oxidación y biodegradación que provocan la dealquilación de grupos amino, dechloración, hidroxilación y deaminación según lo presentado por Sabik *et al.*, (2000).

La hidrólisis química de las clorotriazinas es considerada ser la mayor degradación que se presenta en dichos compuestos y los principales productos de degradación en agua son los metabolitos clorados y dealquilados: como la desetil-desisopropilatrazina (DEDIA) y principalmente desetilatrazina (DEA), además de los metabolitos hidroxilados: como son la 2-hidroxiatrazina (HA), 2-hidroxitertbutilazina (HT), desetilhidroxiatrazina (DEHA) y desisopropilhidroxiatrazina (DIHA). Se ha demostrado también que los productos de degradación hidroxilados (HA, HT, DEHA y DIHA), son más persistentes debido a su baja solubilidad en agua. **La clorotriazinas**, que se consideran padres de dichos compuestos, presentan valores de K entre 1.75×10^{-2} a $5.52 \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}$, en condiciones de oscuridad y pH de 7, disminuyendo su persistencia en un intervalo de 48 a 58%, con respecto al blanco, esto comprueba la formación de los productos de degradación por hidrólisis química. En cuanto al prometrín y terbutrín son compuestos que se mantienen estables, no son afectados por la hidrólisis química y, por último, el metribuzin y metamitrón no se detectaron bajo las condiciones ya mencionadas.

La fotólisis: En el agua, las reacciones fotoquímicas juegan un papel importante en la reacción y conservación de los plaguicidas. Las triazinas son afectadas por los procesos fotoquímicos y oxidantes bajo diferentes condiciones. Durante la fotodegradación de las clorotriazinas existen dos rutas posibles, en la primera se forma un nuevo producto antes de su dechloración e hidroxilación y, en la segunda, se lleva a cabo la oxidación de la cadena que se encuentra en el átomo de nitrógeno 4 y 6, permitiendo la formación de derivados dealquilados. La velocidad de fotodegradación de las soluciones acuosas depende de la naturaleza de las triazinas y siguen una cinética de primer orden. La velocidad de degradación más alta es observada en la propazina, en comparación con los otros compuestos, la velocidad de degradación más baja es presentada por el terbutrín, en condiciones de pH =7, con $t_{1/2}$ de 285 días que representa el valor más alto de persistencia de los compuesto de la familia de las triazinas.

La influencia del pH: El agua a pH de 4 tiene una capacidad de degradación más alta para todos los plaguicidas, en soluciones alcalinas se puede remover H^+ formados por fotodegradación e incrementar la velocidad de degradación (Zheng y Ye, 2001). Los resultados obtenidos de velocidad de degradación aumento para ambas condiciones de luz y oscuridad manteniendo un pH = 4, para todos los compuestos en estudio, como se puede ver en las Tablas 5.3 y 5.4, con esto se puede concluir que, además de la hidrólisis química y la fotólisis, el pH tiene una gran influencia en la degradación de los compuestos en estudio.

b) **Los carbamatos:** son una familia de compuestos cuya estructura general es (R-OCONH-CH₃), tienen una amplia aplicación en la agricultura por su alta solubilidad en agua. Sin embargo, generan una gran cantidad de productos de degradación los cuales son formados por una correspondiente hidrólisis, fotólisis o una degradación microbiana (Sun y Lee, 2003).

La hidrólisis química: El primer paso en el metabolismo del carbamato es la hidrólisis a ácido carbámico, el cual se descompone a CO₂ y la correspondiente amina. Algunos artículos reportan que el tiempo de degradación de los carbamatos en un ambiente acuático es de 4 a 12 semanas, los resultados que se obtienen en esta parte del experimento indican que la hidrólisis presenta el siguiente orden de velocidad de degradación: 3OH-carbofurán > propoxur > carbaril > clorprofán > carbofurán > profán, presentado una $t_{1/2}$ de 35, 51, 67, 95, 1 y 482 días respectivamente. Los principales

productos de degradación son se el 1-naftol producto del carbaril; el fenolcarbofuran, 3-hidroxicarbofuran y 3-cetocarbofuran del carbofurán, el isopropoxifenol del propoxur y el (4-hidroxicloroprofan y 3-cloroanilina), son producto de degradación del clorprofán.

La fotólisis: Los carbamatos bajo los efectos de la luz se lleva a cabo la oxidación del compuesto esto puede ser mediante la hidroxilación de anillos aromáticos o epoxidación, la O-dealquilación, N-metilhidroxilación, la N-dealquilación y la oxidación de tioéter ácidos a sulfonas. La fotodegradación de los plaguicidas carbámicos presenta el siguiente orden en la velocidad de degradación: propoxur>carbaril>3OH-carbofurán>clorprofán> carbofurán> profán presentado una $t_{1/2}$ de 18, 20, 21, 29, 94 y 240 días respectivamente, los resultados obtenidos concuerdan con los reportados en la Tabla 2.6.

El pH: Al disminuir el pH la degradación aumenta en los carbamatos de interés. De los resultados presentados en las Tablas 5.3 y 5.4, se concluye que el carbaril tiene la velocidad de degradación mayor de todos los compuestos, por lo cual se recomienda utilizar un *buffer* para estabilizar el compuesto y evitar la degradación (De Bertrand y Barceló, 1991). Con los experimentos realizados se establecen los porcentajes de degradación reales de todos los compuestos con base en los 5 factores (Tablas 5.5 y 5.6), que se tomaron en cuenta en el diseño experimental, para obtener constantes de calibración confiables.

Tabla 5.3. Degradación individual de plaguicidas en agua a pH = 4

	Compuesto	Luz			Oscuridad		
		%R	K (d^{-1})	$t_{1/2}(d)$	% R	K (d^{-1})	$t_{1/2} (d)$
1	Carbofurán	99	1.43×10^{-3}	482	99	1.43×10^{-3}	482
2	Profán	96	5.83×10^{-3}	118	97	4.35×10^{-3}	159
3	3OH-Carbofurán	72	4.69×10^{-2}	15	75	4.121×10^{-2}	16.86
4	Carbaril	20	0.22	3	20	0.22	3.01
5	Propoxur	91	1.34×10^{-2}	51	91	1.34×10^{-2}	51
6	Clorprofán	95	7.32×10^{-3}	95	96	5.83×10^{-3}	118
7	Simazina	85	2.29×10^{-2}	30	96	9.21×10^{-3}	75
8	Atrazina	79	0.033	20	94	1.22×10^{-2}	58
9	Propazina	91	1.34×10^{-2}	51	94	1.19×10^{-2}	74
10	Terbutilazina	64	6.29×10^{-2}	11	93	5.67×10^{-3}	5.73
11	Prometrín	32	0.1675	4	96	1.05×10^{-3}	122
12	Metribuzin	89	1.66×10^{-2}	41	96	9.34×10^{-3}	100
13	Terbutrín	49	5.22	13	91	1.22×10^{-3}	65
14	Cianazina	52	9.15×10^{-2}	7.56	89	1.71×10^{-3}	40
15	Metamitrón	87	0.019	34	90	1.5×10^{-2}	46

Tabla 5.4. Degradación individual de plaguicidas en agua a pH = 7

	Compuesto	Luz			Oscuridad		
		% R	K (d^{-1})	$t_{1/2}(d)$	% R	K (d^{-1})	$t_{1/2} (d)$
1	Carbofurán	95	7.32×10^{-3}	94	96	5.83×10^{-3}	118
2	Profán	98	2.88×10^{-3}	240	99	1.43×10^{-3}	482
3	3OH-Carbofurán	79	3.36×10^{-2}	21	87	1.98×10^{-2}	35
4	Carbaril	78	0.035	20	93	1.03×10^{-2}	67
5	Propoxur	77	3.73×10^{-2}	18	91	1.34×10^{-2}	51
6	Clorprofán	85	2.32×10^{-2}	29	95	7.32×10^{-3}	95
7	Simazina	93	9.03×10^{-3}	76	94	8.49×10^{-3}	81
8	Atrazina	95	6.15×10^{-3}	112	96	5.52×10^{-3}	125
9	Propazina	79	3.29×10^{-3}	21	88	1.75×10^{-2}	39
10	Terbutilazina	93	8.05×10^{-3}	86	94	7.88×10^{-3}	87
11	Prometrín	61	7.022×10^{-3}	9.8	98	5.45×10^{-3}	127
12	Metribuzin	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
13	Terbutrín	98	2.42×10^{-3}	285	98	2.42×10^{-3}	285
14	Cianazina	97	1.15×10^{-2}	60	99	2.03×10^{-4}	139
15	Metamitrón	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d

%R= Porcentaje de degradación; K= velocidad de degradación; $T_{1/2}$ = Tiempo de vida media; n.d = no determinado

Tabla 5.5. %Contribución de los 5 factores en la degradación de las triazinas

%	Atrazina	Propazina	Terbutilazina	Prometrín	Metribuzín	Terbutrín	Cianazina	Metamitrón	Simazina
E	38	62	23.23	39.45	23	21.06	14.65	49.07	62
B	9.49	0.18	18.43	22	3.09	11	27.56	9.9	8.5
C	23	22	15.06	1.8	42	28.82	15.94	20.31	8.9
AB	4.78	0.12	8.92	12.4	1.67	5.91	13.29	5.45	4.5
AC	12.52	12.42	7.36	0.96	23.82	14.9	7.39	11.33	4.8
BC	7.36	1.92	18.043	15.53	3.097	11.69	14.52	2.47	7
ABCE	4	0.85	0.23	4.17	0.79	0.69	6.68	4.02	0.69

A: hidrólisis; B:Fotólisis; C:pH; D: Temperatura; E: Tiempo

Tabla 5.6. %Contribución de los 5 factores en la degradación de los carbamatos

%	Carbofurán	Profán	3-Ohcarbofurán	Carbaril	Propoxur	Clorprofán
E	44	63.36	84.41	35.63	59.47	47.5
B	0.017	4.3	3.64	0.52	8.9	12.7
C	34.58	19	5.5	47.31	8.9	12.7
AB	0.017	2.9	2.1	0.27	4.5	6.85
AC	20.92	10.38	2.3	15.45	4.9	6.9
BC	0.017	0	1.18	0.52	8.9	8.4
ABCE	0	0.002	0.0013	0	0	0.002

A: hidrólisis; B:Fotólisis; C:pH; D: Temperatura; E: Tiempo

Como se puede observar, para cada uno de los plaguicidas en estudio, la influencia de los parámetros seleccionados (matriz, luz, oscuridad, pH, temperatura y tiempo) es diferente. Para la atrazina, propazina, terbutilazina, prometrín, metribuzín, metamitrón y simazina, el factor de mayor influencia en su comportamiento es el tiempo, mientras que para la cianazina el factor de mayor influencia es la luz que contribuye en un 27.56% de la degradación total. Por otra parte, el pH de la solución tiene que ver con aspectos relacionados como la estabilidad y la vida media del plaguicida. La tasa de degradación de los plaguicidas (atrazina, propazina, terbutrín, cianazina, metamitrón y simazina), por hidrólisis química se incrementa cuando el pH de la solución decrece (pH = 4). Por ende la acidificación de las soluciones puede llevar a incrementar el grado de degradación de plaguicidas. En cuanto a los carbamatos, todos son afectados directamente por el tiempo y, en el caso del carbofurán y carbaril, por el pH.

5.4 Calibración del sistema

5.4.1 Dispositivo con membrana C_{18}

Para determinar el porcentaje de recobro en el dispositivo, un juego de cuatro dispositivos del captador de extracción en fase sólida (CEFS), únicamente con la fase receptora C_{18} , se expusieron a una solución de concentración conocida de contaminantes en un reservorio de 3 L cada uno, retirando uno de ellos cada semana hasta completar un tiempo de exposición de 4 semanas. Para este primer experimento no se utilizaba algún tipo de barrera limitante. Después de la exposición, el dispositivo fue retirado y el disco de C_{18} fue separado del dispositivo para llevar a cabo las extracciones y análisis de muestras según la metodología. El resultado del promedio de las dos muestras durante las cuatro semanas se presenta en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7. Procentaje de recobro, %R, de la extracción de la fase C_{18} (4 semana)

	Compuesto	t_R	$\log K_{ow}$	Semana 1 %R	Semana 2 %R	Semana 3 %R	Semana 4 %R
1	Carbofurán	8.409	1.44	82.6	71.9	62.6	54.5
2	Profán	9.943	2.60	56.4	56.0	55.6	55.1
3	3OH-Carbofurán	9.999	1.94	40.0	n.d	n.d	n.d

4	Carbaril	10.567	2.41	69.9	62.8	56.3	50.6
5	Propoxur	11.618	2.15	46.7	32.2	22.1	15.2
6	Clorprofán	12.073	2.20	69.1	66.4	63	61
7	Simazina	13.407	2.10	43.0	38.5	34.5	31.0
8	Atrazina	13.549	2.20	90.7	86.7	82.7	79
9	Propazina	13.663	3.02	82.5	73.9	66.3	59.5
10	Terbutilazina	14.061	3.21	87.7	81.7	76.3	71
11	Prometrín	16.787	2.78	79.0	66.4	55.6	47
12	Metribuzin	17.043	1.70	61.7	57	52	48
13	Terbutrín	17.241	3.65	68.4	64	60	56
14	Cianazina	18.065	2.20	61.0	54	48	42
15	Metamitrón	21.842	1.8	87.8	80	73	67

Los porcentajes de recobro de los 15 plaguicidas mostrados en la Tabla 5.7 (carbofurán, profán, 3OH-carbofurán, carbaril, propoxur, clorprofán, simazina, atrazina, propazina, terbutilazina, prometrín, metribuzin, terbutrín, cianazina y metamitrón), presentaron valores de recobro, después de una semana, entre 40-90% y, después de las cuatro semanas, presentaron un porcentaje de recobro entre 15 y 71%.

a) Carbamatos

Es conocido que los carbamatos son altamente solubles en agua y su estabilidad bajo ciertas condiciones ambientales han hecho de ellos un serio problema en agua potable o para beber. Los datos de recobro de los 6 plaguicidas carbámicos presentes en la mezcla y usados en estos experimentos se presentan en la Tabla 5.7. El 3OH-carbofurán no es detectado después de una semana, debido a que el 80% se descompone en hidroxibenzofuranol (Mourkidou, 1996). Por otro lado, el carbaril sólo se recupera en un 50.6% debido a que es un compuesto muy inestable y rápidamente se hidroliza en un medio acuoso. Algunos estudios recomiendan utilizar un agente amortiguador (“buffer”) para estabilizarlo y minimizar la hidrólisis (De Bertrand y Barceló, 1991). Mourkidou (1996) reporta que el 30% del carbaril se descompone en 1-naftol, mientras que el clorprofán es otro plaguicida que se hidroliza rápidamente en un 68% a diferentes metabolitos (Carrera *et. al.*, 1998), por lo que su recobro es de 61% en la cuarta semana. Como se puede observar, la mayoría de los compuestos carbámicos presentan bajos porcentajes de recobro debido a la alta degradación de cada compuesto a metabolitos y, por tanto, su vida media es baja como se presentó en la Tabla 5.3.

b) Triazinas

Las triazinas se caracterizan por tener baja presión de vapor a temperatura ambiente, la solubilidad en agua se presenta en un intervalo de 5-1800 ppm y el coeficiente de partición octanol/agua ($\log K_{ow}$) entre 0.8-3.31. Los valores de recobro obtenidos después de una semana son de (43–90.7%) y se observa que están en función del coeficiente de partición y del tiempo de exposición, como se muestra en la Fig. 5.2. El **metribuzin** es uno de los plaguicidas que presenta una alta polaridad ($\log K_{ow} = 1.70$) y, por lo tanto, una solubilidad en agua de 1220 mg L⁻¹. El porcentaje de recobro en la fase receptora C₁₈ es de 48%. Una de las razones de este resultado es la degradación del compuesto en sus metabolitos, tales como diaminometribuzin (DA), dicetometribuzin (DK) y diaminodicetometribuzin (DADK), los cuales tienen una solubilidad más alta en el agua y, por lo tanto, no pueden ser retenidos en la fase C₁₈. La **cianazina**, con un valor de $\log K_{ow}$ de 2.20 presenta valores de recobro de 42%. Este valor es bajo debido a la degradación que sufre la cianazina en medio ácido de

cianazina y amida de cianazina, los cuales tienen una alta solubilidad en agua (Ferrer *et al.*, 2000). La **simazina**, con un $\log K_{ow}$ de 2.10, presenta porcentajes de recobro de 31%, ya que es afectado por una hidrólisis provocando una degradación. Los plaguicidas (**propazina, terbutilazina, terbutrín, atrazina y prometrín**) presentan un porcentaje de recobro de 59, 71, 56, 79 y 47%, respectivamente. Estos valores son comparables con los obtenidos en otros trabajos (Tablas 2.6 y 2.10), observándose claramente que la transformación de los plaguicidas se ve acelerada por la luz natural, la temperatura y el pH, como se presentó en el punto anterior. Otro factor que se tomó en cuenta fue la eficiencia de extracción de la membrana C₁₈, antes de calcular los factores de acumulación para este sistema.

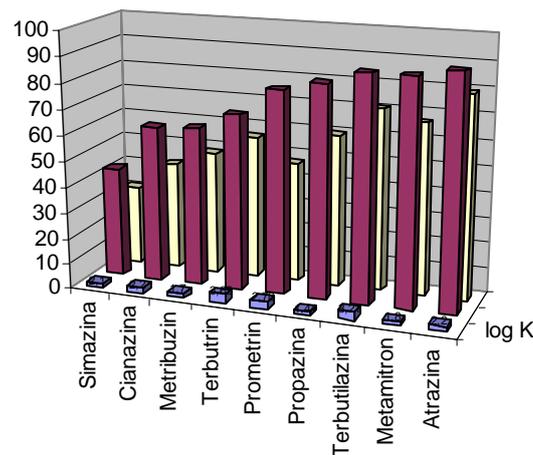


Fig. 5.2. Porcentajes de recobro versus $\log K_{ow}$

5.4.1.1 Eficiencia de extracción de una mezcla de plaguicida usando una membrana C₁₈

Para calcular la eficiencia de extracción de la membrana, con cada uno de los plaguicidas en la mezcla, se preparó una solución con la mezcla de los 15 plaguicidas (carbofurán, profán, 3OH-carbofurán, carbaril, propoxur, clorprofán, simazina, antrazina, propazina, terbutilazina, prometrín, metribuzin, terbutrín, cianazina y metamitron), con una concentración de cada uno de 1 mg L⁻¹, como se mencionó en el capítulo anterior. La solución se pasó a través de la membrana C₁₈, la extracción de ésta y el análisis del extracto se realizaron mediante los pasos presentados en el mismo Capítulo 4. El resultado del promedio de dos muestras se presenta en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8. Eficiencia de extracción de plaguicidas en mezcla e individuales usando una membrana C₁₈

	Compuesto	Mezcla (%E)	Individual (%E)	ΔE (%)
1	Carbofurán	93	95	2
2	Profán	57	92	35
3	3OH-Carbofurán	61	90	29
4	Carbaril	78	88	10
5	Propoxur	68	99	31
6	Clorprofán	72	85	13
7	Simazina	73	78	5
8	Atrazina	95	96	1
9	Propazina	92	97	5
10	Terbutilazina	94	97	3
11	Prometrín	94	97	3
12	Metribuzin	67	73	6
13	Terbutrín	73	80	7

14	Cianazina	69	80	11
15	Metamitrón	85	96	11

5.4.1.2 Eficiencia de extracción de plaguicidas individuales usando una membrana C₁₈

Para calcular la eficiencia de recobro de la membrana con cada uno de los plaguicidas, se prepararon soluciones individuales de cada uno de los 15 plaguicidas (carbofurán, profán, 3OH-carbofurán, carbaril, propoxur, clorprofán, simazina, atrazina, propazina, terbutilazina, prometrín, metribuzin, terbutrín, cianazina y metamitrón), todas a una concentración de 1 mg L⁻¹. Cada solución se pasó a través de una membrana C₁₈ y se llevaron a cabo las extracciones y análisis de los extractos, según lo presentado en la metodología. Los resultados del promedio de dos muestras se presentan también en la Tabla 5.8.

Se puede observar que la extracción disminuye cuando se trabaja con la mezcla de plaguicidas, mostrando diferencias desde 1 hasta 35% debido a que se requiere el uso de solventes polares y no polares para los compuestos de interés, causando una co-elución que influye en el grado de recuperación y, por lo tanto, disminuyendo la eficiencia de extracción. Los plaguicidas más afectados son el profán, el 3OH-carbofurán y el propoxur, que presentan porcentajes de extracción en la mezcla de 57, 61 y 68%, y en forma individual, de 92, 90 y 99%, respectivamente. Otro factor que puede afectar a estos resultados es el coeficiente de reparto K_d, que se define como el grado de atracción y retención de los plaguicidas en la superficie de la membrana. La retención básicamente depende del tipo de membrana, una molécula adsorbida en la membrana, no es soluble en agua y por tanto deja de ser biodisponible tal es el caso de la atrazina, propazina, terbutilazina, prometrín, metamitrón, terbutrín, cianazina y metribuzin, que presentan porcentajes de recobro entre 67 y 94%. Esto tiene dos consecuencias; por una parte se reducen los efectos biológicos y por otro disminuye la probabilidad de degradación, lo que hace que aumente su vida media de los compuestos y, por último, la polaridad de plaguicidas que está relacionada con la solubilidad en el agua y su disponibilidad durante el proceso de extracción, debido a que al pasar el plaguicida de la fase acuosa a la orgánica es más fácil de extraer, procesar y detectar a los compuestos no polares (triazinas), mientras que los polares (carbamatos), dificultan su extracción y separación de la fase acuosa disminuyendo el porcentaje de extracción como se presenta en la Tabla 5.8.

5.4.2 Dispositivo con membrana C₁₈ y barrera limitante de policarbonato PC o polisulfonato PS

Para determinar el porcentaje de recobro en el captador de extracción en fase sólida (CEFS), un juego de cuatro dispositivos con un arreglo C₁₈+ PC y otro con C₁₈ + PS, se expusieron a una solución de concentración conocida de contaminantes. Después de la exposición, el dispositivo fue retirado y el disco de C₁₈ fue separado del dispositivo para llevar a cabo las extracciones y análisis de muestras según la metodología. El resultado del promedio de dos muestras durante cuatro semanas se presenta en la Tablas 5.9 y 5.10 para cada uno de los arreglos.

Los plaguicidas carbofurán, metribuzin y metamitrón tienen los valores de log K_{ow} más bajos (1.44, 1.7 y 1.8, respectivamente) y sus porcentajes de recobro en el sistema, únicamente con la membrana C₁₈, son de 95, 73 y 96%, respectivamente. Con el sistema

C₁₈+ PC, el recobro es de 78.1, 61.6 y 71.7 % y, para el sistema con C₁₈+ PS, sus recobros fueron de 51.8, 47.9 y 66.9%. Su adsorción, por tanto, decrece con la disminución de polaridad del sistema (Torrens *et al.*, 1997), afectando los porcentajes de recobro.

Para los plaguicidas medianamente polares tales como la simazina, propoxur, clorprofán, cianazina y atrazina, cuyos coeficientes de log K_{ow} son de 2.10, 2.15, 2.20, 2.20 y 2.20, respectivamente, el sistema con la membrana C₁₈ sola, presenta un recobro de 78, 99, 85, 80 y 96%; utilizando el sistema C₁₈+ PC, el recobro obtenido es de 36.8, 35.9, 58.6, 55.7 y 86.3% y, para el sistema con C₁₈+ PS, sus recobros son de 11.6, 51.3, 38.7 y 75.3%. Por tanto, el comportamiento es similar.

Para los plaguicidas no polares tales como profán, prometrín, propazina, terbutilazina y terbutrín, cuyos coeficientes de reparto octanol agua (log K_{ow}) son 2.60, 2.78, 3.02, 3.21 y 3.65, respectivamente, en el sistema únicamente con la membrana C₁₈ el recobro es de 92, 97, 97, 97 y 80; con el sistema C₁₈+ PC el porcentaje de recobro es de 56.2, 74.8, 80.3, 82.8 y 62.7% y, por último, para el sistema con C₁₈+ PS sus recobros son de 53.9, 44.6, 58.0, 66.8 y 55.0%. La diferencia en cada uno de los resultados presentados, se debe a que los plaguicidas pueden interactuar con el adsorbente por una serie de mecanismos, que incluyen: interacción hidrofóbica, intercambio de ligandos, unión de puentes de hidrógeno e intercambio iónico. Para sistemas poco polares, como el caso del C₁₈+PS, el principal mecanismo es el de partición, obteniendo los porcentajes de recobro más bajos. Para el sistema más polar C₁₈+PC, podrían estar involucradas interacciones más específicas como uniones puentes de hidrógeno, presentando valores de recobro medios con respecto a los otros sistemas.

Tabla 5.9. Porcentajes de recobro, %R, de la extracción de la fase C₁₈+PC (4 semana)

	Compuesto	t _R	log K _{ow}	Semana 1 %R	Semana 2 %R	Semana 3 %R	Semana 4 %R
1	Carbofurán	8.409	1.44	78.1	74.2	70.5	67.0
2	Profán	9.943	2.60	56.2	55.0	53.9	52.9
3	3OH-Carbofurán	9.999	1.94	33.9	26.8	21.2	16.7
4	Carbaril	10.567	2.41	54.4	42.6	33.3	26.1
5	Propoxur	11.618	2.15	35.9	27.6	21.3	16.4
6	Clorprofán	12.073	2.20	58.6	49.8	42.3	36.0
7	Simazina	13.407	2.10	36.8	20.5	10.9	5.8
8	Atrazina	13.549	2.20	86.3	82.7	79.2	75.0
9	Propazina	13.663	3.02	80.3	78.5	76.7	75.0
10	Terbutilazina	14.061	3.21	82.8	78.3	74.0	69.9
11	Prometrín	16.787	2.78	74.8	71.2	67.8	64.6
12	Metribuzin	17.043	1.70	61.6	61.1	61.6	61.6
13	Terbutrín	17.241	3.65	62.7	66.0	64.9	63.8
14	Cianazina	18.065	2.20	55.7	51.4	47.4	43.8
15	Metamitrón	21.842	1.8	71.1	71.1	71.1	71.1

Tabla 5.10. Porcentajes de recobro, %R, de la extracción de la fase C₁₈+PS (4 semana)

	Compuesto	t _R	log K _{ow}	Semana 1 %R	Semana 2 %R	Semana 3 %R	Semana 4 %R
1	Carbofurán	8.409	1.44	51.8	49.2	46.7	44.4
2	Profán	9.943	2.60	53.9	52.8	51.8	50.7
3	3OH-Carbofurán	9.999	1.94	n.d	n.d	n.d	n.d
4	Carbaril	10.567	2.41	39.5	30.9	24.2	19.0
5	Propoxur	11.618	2.15	11.6	8.9	6.9	5.3
6	Clorprofán	12.073	2.20	51.3	43.6	37.1	31.5
7	Simazina	13.407	2.10	16.4	8.7	4.6	2.4
8	Atrazina	13.549	2.20	75.3	72.1	69.1	66.2
9	Propazina	13.663	3.02	58.0	56.7	55.4	54.2

10	Terbutilazina	14.061	3.21	66.8	63.2	59.7	56.4
11	Prometrín	16.787	2.78	44.6	42.5	40.5	38.5
12	Metribuzin	17.043	1.70	47.9	47.9	47.9	47.9
13	Terbutrín	17.241	3.65	55.0	54.0	53.1	52.2
14	Cianazina	18.065	2.20	38.7	35.7	32.9	30.4
15	Metamitrón	21.842	1.8	66.5	66.5	66.5	66.5

n.d = no determinado

5.4.3 Determinación de los coeficientes de acumulación

Para determinar el coeficiente de acumulación en el CEFS, de los plaguicidas en estudio con respecto al tiempo, fue necesario preparar un juego de siete muestras de una solución de concentración conocida (0.003 mg L^{-1}) de contaminantes, en un reservorio de 3 L, bajo las condiciones presentadas en el la Tabla 4.2, retirando uno de ellos diariamente hasta completar un tiempo de exposición de una semana. La concentración de analito en el agua C_w y la cantidad acumulada en la fase receptora, m_D , son dos parámetros medidos regularmente durante los 7 días de exposición de los dos dispositivos en estudio (C_{18} , C_{18+PC} y C_{18+PS}). Se llevaron a cabo los análisis correspondientes y las gráficas del promedio de las dos muestras durante una semana se presentan en el Anexo 5. Consecuentemente, los coeficientes de acumulación R_s , para un analito dado se presenta en las Tablas 5.11 y 5.12.

Tabla 5.11. Coeficientes de acumulación R_s (L d^{-1}) (Sistema con C_{18} , C_{18+PC} y C_{18+PS}), sin degradación

	Sistema		C_0 (ng/L)	C_{18}	C_{18+PC}	C_{18+PS}
	Compuesto	$t_{1/2}$ (d)		R_s (L d^{-1})	R_s (L d^{-1})	R_s (L d^{-1})
1	Carbofurán	35	950	0.1308	0.1236	0.0819
2	Profán	600	990	0.1430	0.0827	0.0794
3	3OH-Carbofurán	5.99	870	0.0660	0.0704	n.d
4	Carbaril	45	930	0.1378	0.1068	0.0776
5	Propoxur	13	910	0.1080	0.0731	0.0237
6	Clorprofán	121	960	0.1429	0.1026	0.0899
7	Simazina	44	942	0.1359	0.1099	0.0469
8	Atrazina	105	964	0.1415	0.1335	0.1165
9	Propazina	60	957	0.1339	0.1227	0.0887
10	Terbutilazina	70	946	0.1409	0.1323	0.1068
11	Prometrín	28	962	0.1249	0.1167	0.0697
12	Metribuzin	60	999	0.1318	0.0881	0.0685
13	Terbutrín	75	983	0.1362	0.0992	0.0812
14	Cianazina	40	998	0.1267	0.0865	0.0600
15	Metamitrón	55	999	0.1308	0.1253	0.0950

n.d = no determinado

Tabla 5.12. Coeficientes de acumulación R_s (L d^{-1}) (Sistema con C_{18} , C_{18+PC} y C_{18+PS}), con degradación

	Matriz	C_{18}		C_{18+PC}		C_{18+PS}	
		Luz	Oscuridad	Luz	Oscuridad	Luz	Oscuridad
		R_s (L d^{-1})					
	Valor de pH = 7						
1	Carbofurán	0.1357	0.1371	0.1236	0.1187	0.0819	0.0862
2	Profán	0.1400	0.1414	0.0826	0.0828	0.0793	0.0809
3	3OH-Carbofurán	0.1129	0.1243	0.0704	0.0968	n.d	n.d
4	Carbaril	0.1118	0.1329	0.1067	0.1850	0.0775	0.0990
5	Propoxur	0.1100	0.1300	0.0731	0.1127	0.0237	0.0307
6	Clorprofán	0.1139	0.1357	0.1025	0.0866	0.0898	0.1057
7	Simazina	0.1341	0.1346	0.1099	0.2991	0.0468	0.0880
8	Atrazina	0.1368	0.1374	0.1335	0.1306	0.1164	0.1215
9	Propazina	0.1396	0.1263	0.1227	0.1331	0.0886	0.0907
10	Terbutilazina	0.1350	0.1351	0.1322	0.2183	0.1067	0.1129

11	Prometrín	0.1360	0.1375	0.1167	0.1106	0.0696	0.0731
12	Metribuzin	0.1318	0.1316	0.0880	0.1413	0.0684	0.0684
13	Terbutrín	0.1404	0.1404	0.0992	0.1956	0.0812	0.0826
14	Cianazina	0.1318	0.1426	0.0864	0.1557	0.0599	0.0650
15	Metamitrón	0.1308	0.1306	0.0898	0.1416	0.0950	0.0950
	Matriz	C18		C18+PC		C18+PS	
	Valor de pH = 4	Luz	Oscuridad	Luz	Oscuridad	Luz	Oscuridad
		R_s (L d ⁻¹)					
1	Carbofurán	0.1375	0.1394	0.1394	0.1414	0.0739	0.0778
2	Profán	0.1334	0.1366	0.1352	0.1385	0.0762	0.0777
3	3OH-Carbofurán	0.1000	0.1055	0.1014	0.1070	n.d	n.d
4	Carbaryl	0.0297	0.0301	0.0301	0.0306	0.0474	0.0607
5	Propoxur	0.1265	0.1282	0.1282	0.1300	0.0140	0.0182
6	Clorprofán	0.1320	0.0936	0.1338	0.0949	0.0649	0.0764
7	Simazina	0.1183	0.1320	0.1200	0.1339	0.0132	0.0249
8	Atrazina	0.1102	0.1293	0.1118	0.1311	0.1068	0.1115
9	Propazina	0.1265	0.1296	0.1282	0.1314	0.0846	0.0866
10	Terbutilazina	0.0894	0.1354	0.0906	0.1372	0.0953	0.1009
11	Prometrín	0.0429	0.1398	0.0435	0.1418	0.0630	0.0663
12	Metribuzin	0.1237	0.1319	0.1254	0.1338	0.0684	0.0684
13	Terbutrín	0.1339	0.1397	0.1358	0.1416	0.0785	0.0798
14	Cianazina	0.0731	0.1392	0.0742	0.1411	0.0510	0.0553
15	Metamitrón	0.1216	0.1267	0.1233	0.1285	0.0950	0.0950

n.d = no determinado

La acumulación de los plaguicidas depende de tres factores: Propiedades moleculares del plaguicida, propiedades del medio y las condiciones experimentales bajo las cuales la acumulación se está llevando a cabo. Las propiedades moleculares son de gran importancia en la interacción plaguicida-superficie, entre las cuales se encuentran: la estructura electrónica, volumen molecular y solubilidad en el agua, así como la ionización de los plaguicidas. La posibilidad de que una molécula se ionice o se conserve en estado neutro, explica el por qué la interacción plaguicida-agua puede variar dependiendo del pH. Esto explica los resultados obtenidos en la Tabla 5.12, en donde la acumulación disminuye si el pH baja. Esto es debido a que las moléculas pueden ser ionizadas de acuerdo con la acidez del medio y presentar cargas eléctricas como resultado de los procesos de ionización como liberación de protones a partir de ácidos débiles o a la protonación de bases débiles, cambiando las propiedades del plaguicida evitando la acumulación en la membrana C₁₈.

Inicialmente, las triazinas y carbamatos se acumulan en la membrana C₁₈ linealmente, como se presenta en el Anexo 5, con una velocidad de acumulación lenta. Estas observaciones son similares a las de Zabik *et al.* (1992) y Persson *et al.* (2001), para plaguicidas acumulados en una C₁₈ en suelo y la acumulación del metal en una C₁₈ en agua, respectivamente. Para las triazinas y carbamatos las velocidades de acumulación decrecen con el tiempo, Persson *et al.* (2001) atribuyen este fenómeno a que el gradiente del potencial químico disminuye cuanto más y más se muevan las moléculas hacia la fase receptora.

Otro de los factores que influyen en la acumulación es la membrana limitante. El CEFS diseñado incorpora una membrana C₁₈ como fase de acumulación y dos posibles membranas poliméricas limitantes de policarbonato y polisulfonato. La naturaleza del polímero será el aspecto fundamental que regirá el transporte, ya que las propiedades de solubilidad y difusividad dependen fundamentalmente de dicho material, de la naturaleza de los fluidos en contacto y de las posibles interacciones que pueden tener lugar. Se obtienen los valores más altos de velocidades de acumulación para el sistema

más polar C₁₈+PC, mientras que para el caso del sistema menos polar conformado por C₁₈+PS, los valores de acumulación son menores con respecto al primero, pero la velocidad de acumulación está en función de su log K_{ow}.

5.4.4 Determinación de los coeficientes de difusión

Con los coeficientes de acumulación R_s (L d⁻¹) obtenidos y con un dispositivo de geometría definida y a una temperatura constante: $R_s = DA/\delta$, se obtienen los valores de los coeficientes de difusión (D) para cada plaguicida, que se presentan en la Tabla 5.13. Se puede observar en los resultados de dicha tabla que la acumulación en la membrana C₁₈ es mayor cuando se utiliza una membrana de policarbonato. Esto se debe a sus propiedades hidrofílicas, creando una íntima unión entre la membrana y las moléculas de agua, formando un medio homogéneo que permite obtener una mejor difusión, mientras que las membranas de polisulfonato son apolares y no interactúan con el agua, por lo que son menos porosas y, por lo tanto, su coeficiente de difusión es menor. Este coeficiente se ve afectado también por dos parámetros denominados coeficiente de distribución entre la fase receptora y el agua ($\log K_{DW}$) y coeficiente de distribución entre la membrana limitante y el agua ($\log K_{MW}$). El primero se describe mediante una función empírica lineal del $\log K_{ow}$:

$$\log K_{DW} = 1.382 \log K_{ow} - 1.77 \quad (R = 0.97, s = 0.13, n=31)$$

El segundo dependerá de la membrana limitante utilizada (policarbonato y polisulfonato) y se expresa mediante una función lineal del $\log K_{ow}$. Éste se obtiene a una temperatura de 13°C (Fig. 5.3) Ambas correlaciones se utilizan para realizar un balance de materia, que se presenta en el Anexo 9. Las ecuaciones que se obtienen son:

$$\log K_{MW} = 0.928 \log K_{OW} \quad \text{para membrana de policarbonato}$$

$$\log K_{MW} = 0.854 \log K_{OW} \quad \text{para membrana de polisulfonato}$$

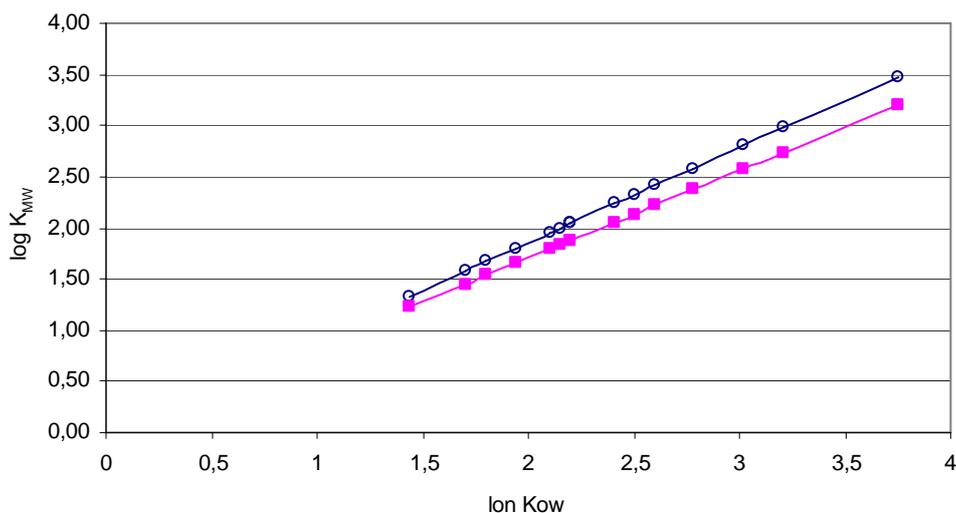


Fig. 5.3. Coeficiente de distribución membrana limitante/agua $\log K_{MW}$ como función del $\log K_{OW}$; \circ membrana de policarbonato, \blacksquare membrana de polisulfonato

Esto se puede observar más claramente en las gráficas de superficie de respuesta, en donde se correlaciona la transferencia de masa en la membrana (K_{MW}), la velocidad de acumulación R_s ($L d^{-1}$) y $\log K_{ow}$. En la Figura 5.4, el sistema compuesto por la membrana receptora C_{18} , permite la captación de contaminantes para los compuestos cuyo $\log K_{ow}$ se encuentran en un intervalo de 2.4 a 4, lo que corrobora que es una fase receptora eficiente para los compuestos en estudio. En la Figura 5.5 se puede observar que el sistema, compuesto por la membrana receptora $C_{18} + PC$, tiene su máxima captación de contaminantes para los compuestos cuyos $\log K_{ow}$ se encuentran en un intervalo de 2.6 a 3.4, mientras que en la Figura 5.6, se puede ver que el sistema, compuesto por la membrana receptora $C_{18} + PS$, tiene su máxima captación de contaminantes para los compuestos cuyos $\log K_{ow}$ se encuentran en un intervalo de 3.2 a 4.

Tabla 5.13. Coeficientes de difusión D ($m^2 d^{-1}$) (Sistema con C_{18} , $C_{18}+PC$ y $C_{18}+PS$)

	Matriz	C_{18}		$C_{18}+PC$		$C_{18}+PS$	
		N_{Re}					
		$T = 22^\circ C$	140	1745	140	1745	140
		D ($m^2 d^{-1}$)					
1	Carbofurán	3,54E-05	3,96E-05	8,57E-05	8,23E-05	5.68E-05	5.98E-05
2	Profán	3,99E-05	4,09E-05	5,74E-05	5,74E-05	5.51E-05	5.62E-05
3	3OH-Carbofurán	1,49E-05	3,59E-05	4,89E-05	6,72E-05	n.d	n.d
4	Carbaril	3,07E-05	3,84E-05	7,41E-05	1,28E-04	5.38E-05	6.87E-05
5	Propoxur	2,37E-05	3,76E-05	5,07E-05	7,82E-05	1.64E-05	2.13E-05
6	Clorprofán	3,46E-05	3,92E-05	7,11E-05	6,01E-05	6.23E-05	7.33E-05
7	Simazina	2,06E-05	3,89E-05	7,63E-05	2,08E-04	3.25E-05	6.11E-05
8	Atrazina	3,86E-05	3,97E-05	9,26E-05	9,06E-05	8.08E-05	8.43E-05
9	Propazina	3,73E-05	3,65E-05	8,51E-05	9,24E-05	6.15E-05	6.29E-05
10	Terbutilazina	3,80E-05	3,91E-05	9,18E-05	1,51E-04	7.41E-05	7.83E-05
11	Prometrín	3,39E-05	3,97E-05	8,10E-05	7,68E-05	4.83E-05	5.07E-05
12	Metribuzin	3,76E-05	n.d	6,11E-05	9,80E-05	4.75E-05	4.75E-05
13	Terbutrín	3,82E-05	4,06E-05	6,89E-05	1,36E-04	5.63E-05	5.73E-05
14	Cianazina	3,33E-05	4,12E-05	6,00E-05	1,08E-04	4.16E-05	4.51E-05
15	Metamitrón	3,73E-05	n.d	7,06E-05	n.d	6.60E-05	6.60E-05
	Matriz	C_{18}		$C_{18}+PC$		$C_{18}+PS$	
	N_{Re}						
	$T = 13^\circ C$	140	1745	140	1745	140	1745
		D ($m^2 d^{-1}$)					
1	Carbofurán	4,09E-05	3,73E-05	9,51E-05	9,81E-05	5.13E-05	5.40E-05
2	Profán	3,96E-05	4,08E-05	7,14E-05	9,61E-05	5.29E-05	5.40E-05
3	3OH-Carbofurán	2,97E-05	1,88E-05	2,12E-05	7,43E-05	n.d	n.d
4	Carbaril	8,85E-06	3,92E-05	9,02E-05	2,12E-05	3.29E-05	4.21E-05
5	Propoxur	3,76E-05	3,08E-05	9,41E-05	9,02E-05	9.75E-06	1.27E-05
6	Clorprofán	3,92E-05	4,07E-05	8,44E-05	9,51E-05	4.50E-05	5.30E-05
7	Simazina	3,52E-05	3,87E-05	7,87E-05	9,29E-05	9.19E-06	1.73E-05
8	Atrazina	3,28E-05	4,03E-05	9,02E-05	9,10E-05	7.41E-05	7.74E-05
9	Propazina	3,76E-05	3,82E-05	6,38E-05	9,12E-05	5.87E-05	6.01E-05
10	Terbutilazina	2,66E-05	4,02E-05	3,07E-05	9,52E-05	6.61E-05	7.00E-05
11	Prometrín	1,28E-05	3,56E-05	8,82E-05	9,84E-05	4.37E-05	4.60E-05
12	Metribuzin	3,68E-05	3,76E-05	9,82E-05	9,28E-05	4.75E-05	4.75E-05
13	Terbutrín	3,98E-05	3,88E-05	5,22E-05	9,82E-05	5.45E-05	5.54E-05
14	Cianazina	2,18E-05	3,61E-05	8,68E-05	9,79E-05	3.54E-05	3.84E-05
15	Metamitrón	3,61E-05	3,73E-05	9,91E-05	8,92E-05	6.60E-05	6.60E-05

n.d = no determinado

Con esto puede corroborarse la hipótesis de trabajo planteada, de que el sistema CEFS propuesto es capaz de extraer plaguicidas presentes en agua superficial utilizando membranas comerciales. Por tanto, se espera que sea posible utilizar los coeficientes de transferencia de masa obtenidos a nivel de laboratorio en un sistema real.

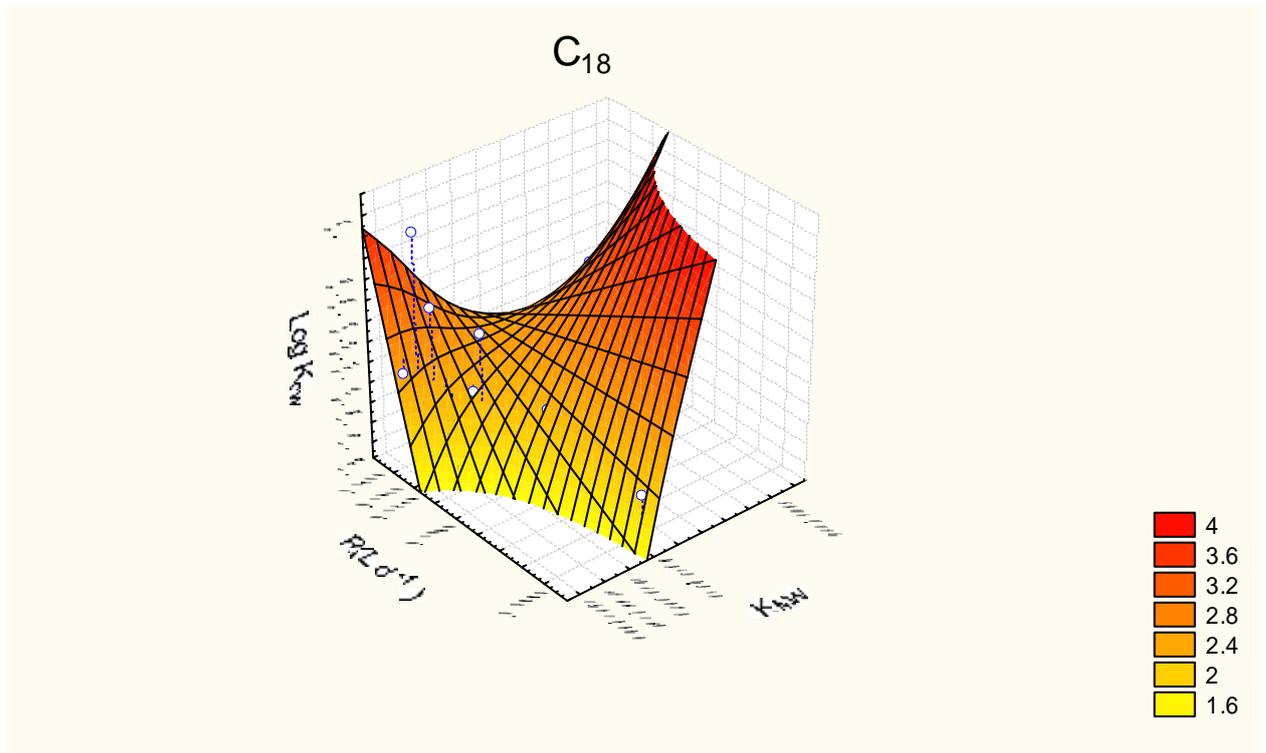


Fig. 5.4. Correlación de los parámetros transferencia de masa en la membrana (K_{MW}), la velocidad de acumulación R_s ($L d^{-1}$) y $\log K_{ow}$, para un sistema con C_{18} sin barrera limitante

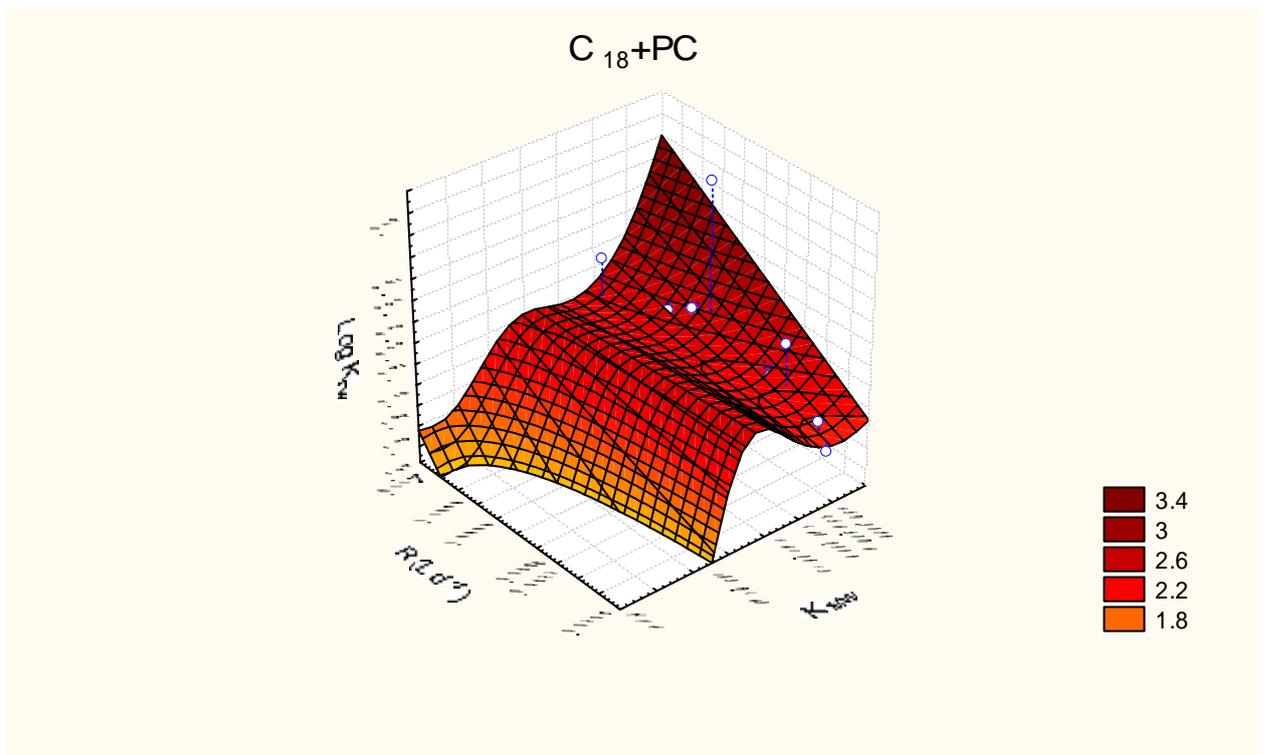


Fig. 5.5. Correlación de los parámetros transferencia de masa en la membrana (K_{MW}), la velocidad de acumulación R_s ($L d^{-1}$) y $\log K_{ow}$, para un sistema con C_{18} más barrera limitante de policarbonato $C_{18} + PC$

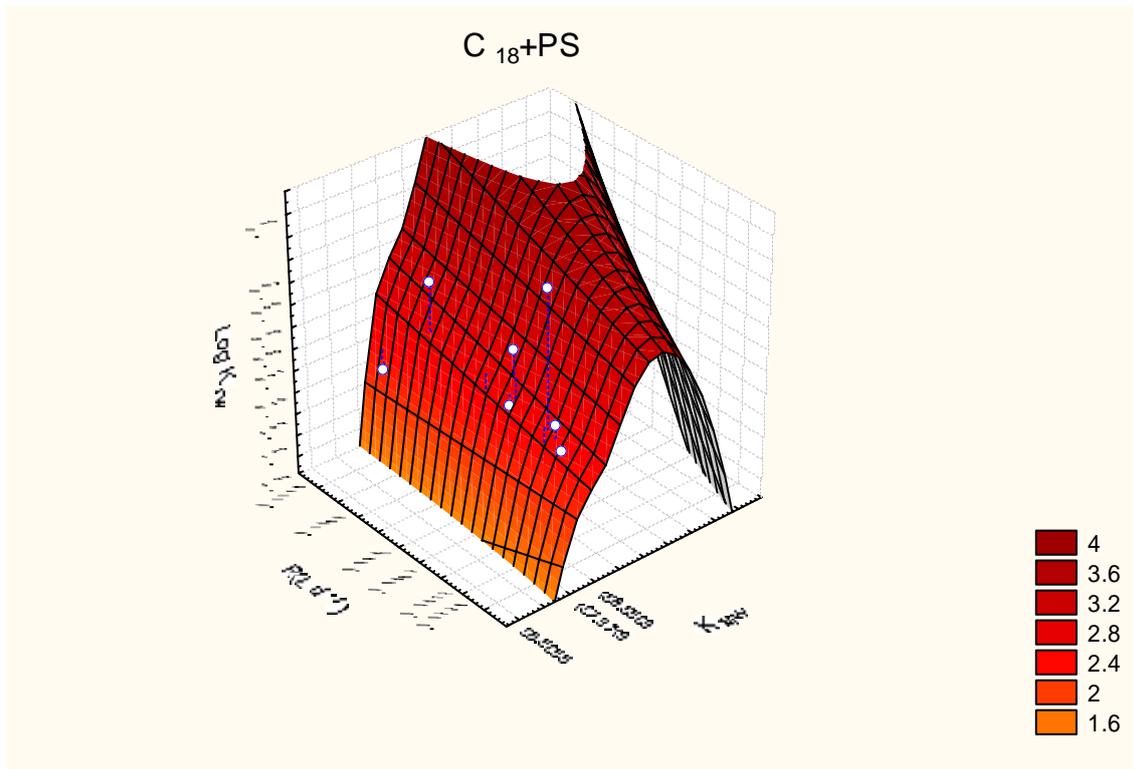


Fig. 5.6. Correlación de los parámetros transferencia de masa en la membrana (K_{MW}), la velocidad de acumulación R , ($L d^{-1}$) y $\log K_{ow}$, para un sistema con C_{18} más barrera limitante de polisulfonato $C_{18} + PS$

5.4.5 Coeficientes de transferencia de masa

Con los valores de difusión calculados puede obtenerse la resistencia total del sistema, es decir, el coeficiente de transferencia de masa total k_0 , el cual está afectado por la difusión del analito en las capas individuales. La contribución de la fase receptora sobre la resistencia se considera despreciable, por lo que el coeficiente de transferencia de masa estará dado por la suma de las resistencias de las barreras en el sistema, donde $(1/k_0)$ está dado por:

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_w} + \frac{1}{k_M K_{MW}} = \frac{\delta_w}{D_w} + \frac{\delta_M}{D_M K_{MW}} \quad (5-3)$$

donde k_w y k_M son coeficientes de transferencia de masa en la capa acuosa y en la membrana (policarbonato, polisulfonato). La ecuación 5-3 muestra la resistencia a la transferencia de masa, la cual se incrementa cuando se incrementa el espesor de la barrera y disminuye cuando el coeficiente de difusión y partición aumentan y sus resultados se presentan en la Tabla 5.14.

Tabla 5.14. Resistencia ($1/k_o$), a la transferencia de masa (Sistema con C_{18} , $C_{18}+PC$ y $C_{18}+PS$)

	Matriz	C_{18}		$C_{18}+PC$		$C_{18}+PS$	
		140	1745	140	1745	140	1745
	N_{Re} $T = 22^\circ C$	$1/k_o$	$1/k_o$	$1/k_o$	$1/k_o$	$1/k_o$	$1/k_o$
1	Carbofurán	12.7	12.6	14.0	14.6	21.1	20.1
2	Profán	12.4	12.2	20.9	20.9	21.8	21.4
3	3OH-Carbofurán	15.3	13.9	24.6	17.9	n.d	n.d
4	Carbaril	15.5	13.0	16.2	9.4	22.3	17.5
5	Propoxur	15.7	13.3	23.6	15.3	73.0	56.2
6	Clorprofán	15.2	12.7	16.9	20.0	19.2	16.4
7	Simazina	12.9	12.9	15.7	5.8	36.9	19.6
8	Atrazina	12.6	12.6	13.0	13.2	14.9	14.2
9	Propazina	12.4	13.7	14.1	13.0	19.5	19.1
10	Terbutilazina	12.8	12.8	13.1	7.9	16.2	15.3
11	Prometrín	12.7	12.6	14.8	15.6	24.8	23.6
12	Metribuzin	n.d	n.d	19.6	12.2	25.3	25.3
13	Terbutrín	12.3	12.3	17.4	8.8	21.3	20.9
14	Cianazina	13.1	12.1	20.0	11.1	28.8	26.6
15	Metamitrón	n.d	n.d	17.0	n.d	18.2	18.2
	N_{Re} $T = 13^\circ C$	140	1745	140	1745	140	1745
		$1/k_o$	$1/k_o$	$1/k_o$	$1/k_o$	$1/k_o$	$1/k_o$
1	Carbofurán	12.6	12.4	12.6	12.2	23.4	22.2
2	Profán	13.0	12.7	16.8	12.5	22.7	22.2
3	3OH-Carbofurán	17.3	16.4	56.5	16.2	n.d	n.d
4	Carbaril	58.2	57.3	56.5	53.3	36.5	28.5
5	Propoxur	13.7	13.5	12.7	13.3	123.1	94.8
6	Clorprofán	13.1	18.5	14.2	12.6	26.6	22.6
7	Simazina	14.6	13.1	15.3	12.9	130.6	69.5
8	Atrazina	15.7	13.4	13.3	13.2	16.2	15.5
9	Propazina	13.7	13.3	18.8	13.2	20.4	20.0
10	Terbutilazina	19.3	12.8	39.1	12.6	18.1	17.1
11	Prometrín	40.3	12.4	13.6	12.2	27.4	26.1
12	Metribuzin	14.0	13.1	12.2	12.9	25.3	25.3
13	Terbutrín	12.9	12.4	23.0	12.2	22.0	21.7
14	Cianazina	23.6	12.4	13.8	12.3	33.9	31.3
15	Metamitrón	14.2	13.6	12.1	13.5	18.2	18.2

n.d = no determinado

5.4.6 Isotermas de adsorción

La adsorción de los plaguicidas presente en la solución (adsorbato) por los constituyentes de la fase sólida (adsorbente) ocurre debido a las interacciones de la superficie activa de las partículas sólidas y el adsorbato. La cantidad adsorbida no depende únicamente de la composición de la superficie sino también de la especie química de la que se trata y de la concentración en la solución. Para estudiar la adsorción de un compuesto químico sobre una superficie se realizó un experimento en lotes (“batch”), el cual consiste en mezclar y agitar el adsorbente con diluciones de diferente concentración del soluto estudiado.

A partir de la diferencia de las concentraciones inicial (C_0) y final (C) de la mezcla de plaguicidas en cada matraz, que contiene un volumen de disolución de (100 mL) y la masa de la membrana C_{18} utilizada (m_c) se puede calcular N , que es el número de moles adsorbido por gramo de adsorbente:

$$N = 0.1 \times \frac{C_0 - C}{m_c} \quad (5-4)$$

Si se supone que N_{\max} es la cantidad máxima de adsorbato que se puede adsorber en un gramo de sílice, el grado de recubrimiento θ resulta ser $\theta = N/N_{\max}$. En estas condiciones, la isoterma de Langmuir puede escribirse de la siguiente forma:

$$N = \frac{N_{\max} kC}{1 + kC} \quad (5-5)$$

y re arreglando como:

$$\frac{C}{N} = \frac{C}{N_{\max}} + \frac{1}{kN_{\max}} \quad (5-6)$$

El sistema sigue el comportamiento descrito por la isoterma de Langmuir, por lo que la gráfica del cociente C/N como función de la concentración de equilibrio C , da una línea recta de pendiente $1/N_{\max}$ y ordenada al origen $1/kN_{\max}$. La isoterma de adsorción experimental (N vs C) para los carbamatos se presenta en la Figura 5.6; para las triazinas se presenta en la Figura 5.7 y 5.8, junto con los valores predichos por la isoterma de Langmuir (ec. 5-3) para las constantes N_{\max} y k determinadas experimentalmente. Estos parámetros pueden obtenerse de la representación gráfica (C/N vs C) que aparecen en el Anexo 5, las cuales se aproximan a una recta. La regresión lineal de los datos indica, para estos casos, los valores de N_{\max} y k , los cuales se presentan en la Tabla 5.15.

Tabla. 5.15. Parámetros de isotermas de adsorción en la membrana C₁₈

	C_0 (mol/L)	C (mol/L)	N (nmol/g)	$1/N_{\max}$	N_{\max} nmol/g	a	k
Profán	5.5866E-06	9.9458E-07	0.9184	1.053	0.95	0.0855	12.32
OH-Carbofurán	4.2194E-06	2.0233E-06	0.4392	2.1174	0.47	0.5359	3.95
Carbaril	4.9751E-06	1.7135E-06	0.6523	1.2934	0.77	0.4508	2.87
Propoxur	4.7847E-06	1.8927E-06	0.5784	1.568	0.64	0.3773	4.16
Clorprofán	4.6838E-06	8.7328E-07	0.7621	1.2576	0.80	0.0513	24.51
Simazina	4.9579E-06	2.7574E-06	0.4401	1.9907	0.50	1.1253	1.77
Atrazina	4.6361E-06	1.7496E-06	0.5773	1.5185	0.66	0.5858	2.59
Propazina	4.3533E-06	5.1944E-07	0.7668	1.1316	0.88	0.1735	6.52
Terbutilazina	4.3533E-06	7.3093E-07	0.7245	1.3336	0.75	0.1163	11.47
Prometrín	4.6666E-06	3.1984E-06	0.2936	3.4435	0.29	0.722	4.77
Metribuzin	4.1432E-06	4.8698E-07	0.7312	1.3021	0.77	0.0917	14.20
Terbutrin	4.1432E-06	2.4252E-07	0.7801	0.9551	1.05	0.0993	9.62
Cianazina	4.1547E-06	3.3115E-06	0.1686	4.7916	0.21	4.6581	1.03
Metamitrón	4.9505E-06	4.2406E-06	0.1420	5.0935	0.20	9.707	0.52

Durante la adsorción en la membrana, las concentraciones en la fase líquida y en la fase sólida varían con el tiempo y con la posición en el lecho. Al principio, la mayor parte de la transferencia de masa tiene lugar a la entrada de la membrana, donde el fluido se pone en contacto con el fluido fresco. Con el tiempo la zona de transferencia de masa se mueve en la dirección de las x (espesor). La concentración a la salida del lecho inicialmente es prácticamente cero y cuando el lecho está saturado y ya no hay adsorción, la concentración a la salida será la del fluido inicial.

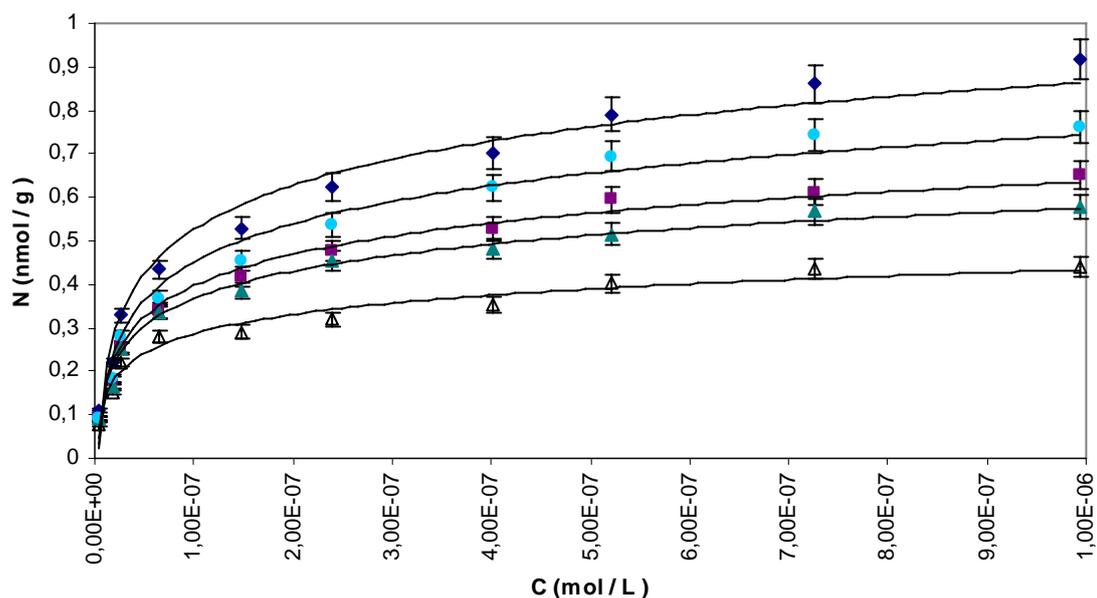


Fig. 5.7. Resultados experimentales isoterma de adsorción de Δ 3OH-carbofurán, \blacktriangle propoxur, \blacksquare carbaril, \bullet clorprofán, \blacklozenge profán; sobre una membrana de octadecilsilíce C_{18} . Se muestran las isotermas de Langmuir que mejor ajustan a los datos experimentales

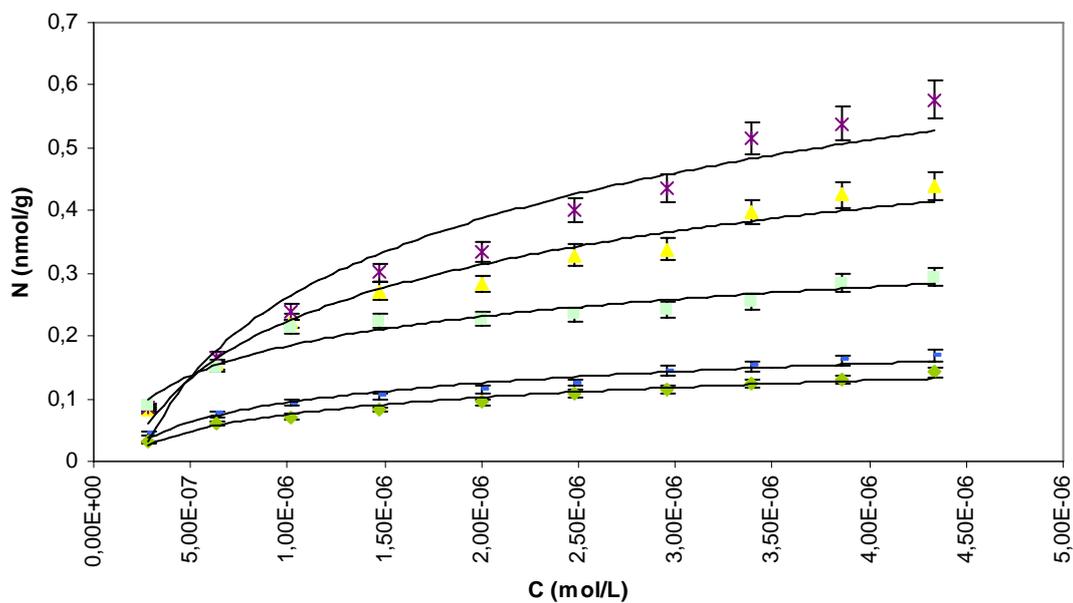


Fig. 5.8. Resultados experimentales isoterma de adsorción de \blacklozenge metamitrón, - cianazina, \bullet metribuzin, \blacksquare simazina, \blacktriangle atrazina; sobre una membrana de octadecilsilíce C_{18} . Se muestran las isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales

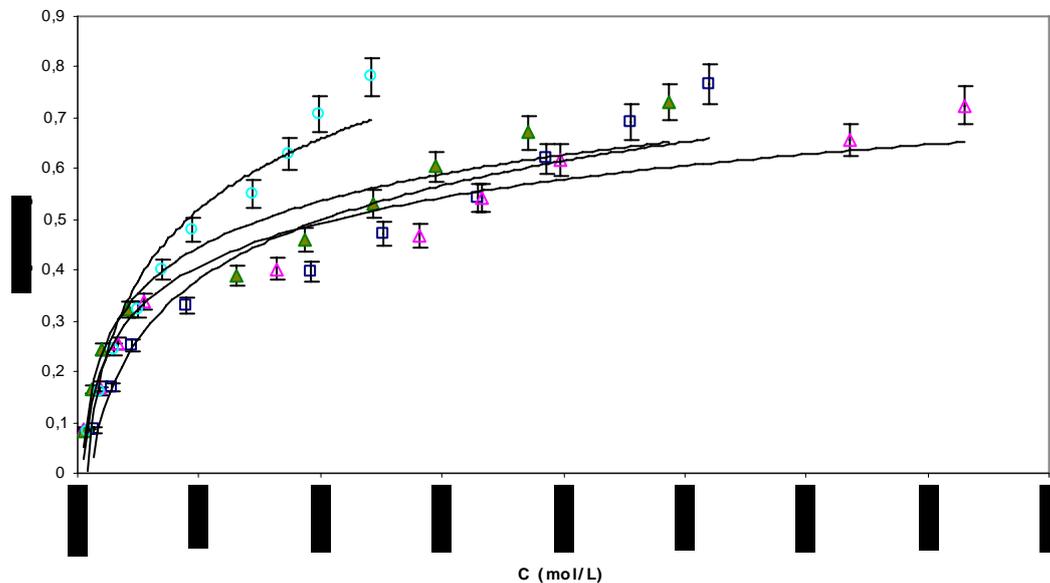


Fig. 5.9. Resultados experimentales isoterma de adsorción de ▲ prometrín, Δ terbutilazina, □ propazina y O terbutrín; sobre una membrana de octadecilsilíce C₁₈. Se muestran las isoterma de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales

En el caso ideal, la zona de transferencia de materia sería infinitamente estrecha y la curva de ruptura sería una vertical de 0 a 1. En la práctica, debido a la existencia de resistencias a la transferencia de masa, la curva presenta una forma sigmoide (Anexo 6). Las condiciones que favorecen este tipo de curvas son: (a) Un sólido poroso con moléculas flexibles que presenta regiones con diferente grado de cristalinidad, además de un diámetro de partícula pequeño, para que la transferencia de masa sea más rápida; (b) Un soluto con mayor afinidad por el sólido que el disolvente y (c) Mayor penetración del soluto por la condición anterior o por la geometría de la molécula.

Dentro de este experimento también se evaluó la cantidad máxima de plaguicidas adsorbido en el sólido y calculado mediante la realización de los oportunos balances de materia al líquido, que se presentan en el Anexo 9. Algunos de los plaguicidas de interés son hidrofóbicos, lo que significa que tienen baja afinidad para solubilizarse en agua, que es un líquido polar. Estos contaminantes son fácilmente adsorbidos en la membrana C₁₈, como es el caso del profán cuyo log K_{ow} es de 2.6 y presenta el valor más alto de N_{max}, mientras que el 3OH-carbofurán con un log K_{ow} de 1.94, presentó el valor mínimo, de los plaguicidas carbámicos. En cuanto a las triazinas, el valor más alto de adsorción lo presentó el terbutrín y el más bajo es obtenido por el metamitrón, cuyos coeficiente log K_{ow} son de 3.65 y 1.8 respectivamente.

5.5 Validación del modelo matemático

Para desarrollar una descripción matemática, se incorporan tres resistencias a la separación de equilibrio ideal: Resistencia en la película, difusión intrapartícula e

interacción cinética soluto-ligando. Se considera que el movimiento del soluto involucra su transporte interfacial desde el seno del líquido hasta la superficie del adsorbente a través de una película estancada que rodea al adsorbente caracterizada por: un coeficiente de transferencia de masa, k_w , la difusión dentro del líquido del poro del adsorbente descrita por un coeficiente, D_i , y el paso de adsorción del soluto en los sitios activos sobre la superficie del adsorbente. La velocidad de adsorción intrínseca puede ser descrita por diferentes tipos de modelos. En este trabajo se utiliza un modelo de adsorción tipo Langmuir. El modelo matemático descrito en el apartado anterior, junto con las isothermas de adsorción obtenidas en el punto 5.4.6 y los valores de los parámetros necesarios han sido introducidos en el sistema y se han enfrentado a los datos experimentales para obtener el parámetro que faltaba (la difusión en los poros) para completar la descripción matemática del sistema. Los valores necesarios para efectuar esta operación se detallan en la Fig. 5.10 y los resultados se presentan en la Tabla 5.16.

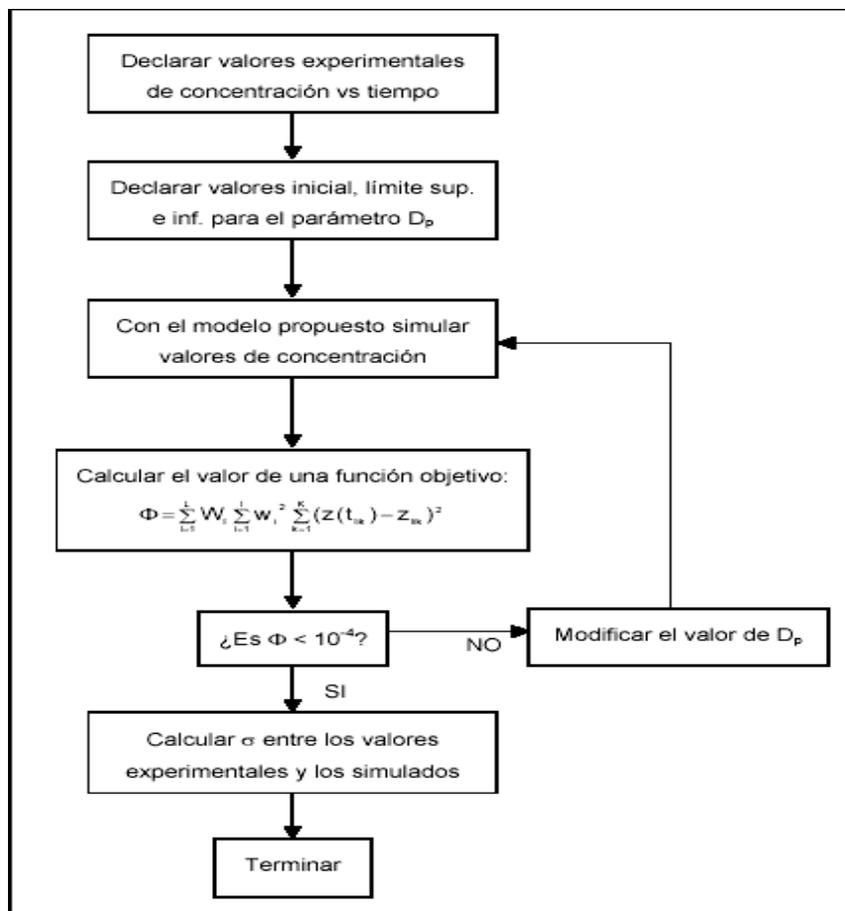


Fig. 5.10. Algoritmo para calcular la difusión en el poro (D_p)

Como se explicó anteriormente, se emplea una correlación para estimar el número de Sherwood que proporciona el valor del coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida, k_M , y para cada una de ellas se estima la difusión en los poros D_p y con esto se puede calcular el coeficiente de transferencia de masa global k_0 (M) del modelo matemático.

Tabla 5.16. Coeficiente de transferencia de masa k_0 experimental y modelado (Sistema con C_{18})

	Matriz	C ₁₈									
		T = 22°C				T = 13°C					
		Dp(m ² d _l)	k _o (M)	Dp(m ² d _l)	k _o (E)	S	Dp(m ² d _l)	k _o (M)	Dp(m ² d _l)	k _o (E)	S
1	Carbofurán	9.29E-04	6.55E-03	n.d	n.d	0.00	7.27E-04	5.13E-03	1.08E-03	7.54E-03	0.17
2	Profán	8.18E-04	5.77E-03	1.68E-03	1.15E-02	0.41	6.40E-04	4.52E-03	8.34E-04	5.85E-03	0.09
3	3OH-Carbofurán	9.68E-04	6.82E-03	3.02E-03	2.01E-02	0.94	7.57E-04	5.34E-03	9.12E-04	6.40E-03	0.07
4	Carbaril	8.77E-04	6.18E-03	2.01E-03	1.37E-02	0.53	6.86E-04	4.84E-03	1.09E-03	7.63E-03	0.20
5	Propoxur	8.98E-04	6.33E-03	2.31E-03	1.56E-02	0.66	7.02E-04	4.96E-03	9.36E-04	6.56E-03	0.11
6	Clorprofán	9.09E-04	6.41E-03	2.05E-03	1.40E-02	0.54	7.11E-04	5.02E-03	9.28E-04	6.51E-03	0.10
7	Simazina	8.79E-04	6.20E-03	2.63E-03	1.76E-02	0.81	6.87E-04	4.85E-03	1.07E-03	7.46E-03	0.18
8	Atrazina	9.15E-04	6.45E-03	2.30E-03	1.56E-02	0.65	7.15E-04	5.05E-03	1.25E-03	8.69E-03	0.26
9	Propazina	9.50E-04	6.69E-03	2.03E-03	1.39E-02	0.51	7.43E-04	5.24E-03	1.13E-03	7.90E-03	0.19
10	Terbutilazina	9.50E-04	6.69E-03	2.22E-03	1.51E-02	0.59	7.43E-04	5.24E-03	1.27E-03	8.80E-03	0.25
11	Prometrín	9.79E-04	6.89E-03	4.35E-03	2.81E-02	1.50	7.65E-04	5.40E-03	1.10E-03	7.65E-03	0.16
12	Metribuzin	9.11E-04	6.42E-03	2.10E-03	1.43E-02	0.56	7.13E-04	5.03E-03	1.07E-03	7.45E-03	0.17
13	Terbutrín	9.79E-04	6.89E-03	1.91E-03	1.31E-02	0.44	7.65E-04	5.40E-03	1.20E-03	8.32E-03	0.21
14	Cianazina	9.77E-04	6.88E-03	5.66E-03	3.54E-02	2.01	7.64E-04	5.39E-03	1.11E-03	7.72E-03	0.16
15	Metamitrón	8.80E-04	6.20E-03	5.36E-03	3.34E-02	1.92	6.88E-04	4.86E-03	1.02E-03	7.14E-03	0.16

n.d., no determinados; 1 a 6, plaguicidas carbámicos y de 7 a 15, plaguicidas de la familia de las triazinas

La comparación de los resultados del modelo y de los resultados experimentales, indica que el modelo presenta un buen ajuste debido a que la desviación entre los resultados experimentales y el modelo es menor de 1.5, lo que significa que no hay diferencias estadísticamente significativas, a las concentraciones que se están manejando en estas mezclas. Sin embargo, esas diferencias se pueden deber a diversos motivos:

1. La falta de homogeneidad de la membrana de octadecil-sílice. Las partículas de sílice son, en realidad, gránulos irregulares que en el modelo han sido asimilados como esferas, con el correspondiente posible error que esto haya podido acarrear.
2. Los tamaños de los gránulos varían en un amplio intervalo, por lo que ha sido necesario tomar un valor promedio. Existen estudios sobre la influencia del tamaño de partícula en un lecho ya que, por ejemplo, las partículas más pequeñas retrasan la aparición del punto de ruptura, mientras que las más grandes se aproximan al equilibrio más lentamente que la media.
3. La temperatura tiene un efecto positivo sobre el coeficiente de transferencia de masa: a mayor temperatura la difusión en los poros aumenta y, por tanto, la transferencia de masa aumenta para el caso de las temperaturas manejadas. Si aumenta significativamente la temperatura, se favorece la desorción del adsorbato.

Una vez determinado el modelo matemático y todos los parámetros que lo constituyen, mediante el uso de correlaciones o mediante el ajuste de los datos experimentales, se procedió a la evaluación del sistema en un sistema real.

5.6 Experimento final

Una vez calibrado el sistema, se realizaron evaluaciones usando el muestreo pasivo en un ambiente acuoso real para corroborar su efectividad. Los datos obtenidos con el

dispositivo en campo se comparan con un muestreo puntual (Tabla 5.17). Durante la exposición, la temperatura del agua de la corriente evaluada estuvo entre 13 y 17°C.

Tabla 5.17. Determinación de la concentraciones promedio en el tiempo utilizando el MP

Número	Compuesto	Muestreo puntual C ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Captador pasivo			
			C ₁₈ +PC C ($\mu\text{g L}^{-1}$)	SD	C ₁₈ +PS C ($\mu\text{g L}^{-1}$)	SD
1	Clorprofán	0.0516	0.0372	1.01	0.0324	1.35
2	Simazina	0.0316	0.0223	0.65	0.0103	1.50
3	Atrazina	0.0755	0.0705	0.35	0.0615	0.98
4	Propazina	0.1160	0.0996	1.15	0.0720	3.11
5	Terbutilazina	0.1519	0.1406	0.79	0.1135	2.71
6	Prometrín	0.1035	0.0845	1.34	0.0504	3.75

Como se ha mencionado, este estudio surge de la necesidad de modelar el proceso de adsorción de plaguicidas en una fase comercial C₁₈. Con los resultados obtenidos se consiguió modelar el sistema y encontrar una utilidad real para éste. Comparando los resultados de los dos sistemas, se puede observar que el sistema C₁₈+PC es más eficiente que el C₁₈+PS, es decir, que los coeficientes de transferencia de masa presentados en el Anexo 9, siempre son mayores que los obtenidos para el segundo sistema (C₁₈+PS), por lo que se comprueba que en ambos sistemas se pueden acumular diferentes analitos con base en sus propiedades fisicoquímicas y en la configuración del sistema de muestreo (MP).

Capítulo 6. Conclusiones

6.1 Conclusiones

De acuerdo con el objetivo de esta investigación, se tienen las siguientes conclusiones

- Muchos de los plaguicidas que ocupan los primeros puestos de consumo mundial son fácilmente detectables. Sin embargo, hay compuestos ampliamente utilizados que no lo son. Es difícil establecer si los compuestos no son detectados por ausencia en el medio o por la falta de técnicas para su determinación, por lo cual, en esta investigación se desarrolló una técnica analítica por CG-EM para la determinación y cuantificación de los 15 plaguicidas simultáneamente. Se obtuvieron curvas de calibración para cada uno de los plaguicidas de 1 mg L^{-1} a 5 mg L^{-1} y de 0.001 mg L^{-1} hasta 0.005 mg L^{-1} , manejando coeficientes de correlación siempre entre 0.999 y 0.993 para todos los compuestos.
- Los plaguicidas se presentan comercialmente en forma de mezclas que incluyen compuestos que pertenecen a diferentes familias químicas, la existencia en una misma muestra de diferentes tipos de plaguicidas, exige el desarrollo de nuevos métodos de extracción multiresidual que permitan extraer al mismo tiempo los compuestos de interés, esto se logró manejando una membrana C_{18} como fase sólida de adsorción obteniendo porcentajes de extracción de 73 a 97% manejando los plaguicidas individualmente y de 57 a 93% cuando se utilizó una mezcla de ellos, a pesar de que disminuye el recobro, los porcentajes arriba del 55% se consideran buenos cuando se manejan extracción multiresidual.
- La influencia de los parámetros (tipo de matriz, luz y oscuridad, pH, temperatura y tiempo de exposición), asociados a la degradación y/o transformación de los plaguicidas muestra que para la atrazina, propazina, terbutilazina, prometrín, metribuzín, metamitrón y simazina, el factor de mayor influencia en su comportamiento es el tiempo, mientras que para la cianazina el factor de mayor influencia es la luz que contribuye en un 27.56% de la degradación total. La tasa de degradación de los plaguicidas (atrazina, propazina, terbutrín, cianazina, metamitrón y simazina), por hidrólisis química se incrementa cuando el pH de la solución decrece ($\text{pH} = 4$). Por ende, la acidificación de las soluciones puede llevar a incrementar el grado de degradación de los plaguicidas. En cuanto a los carbamatos, todos son afectados directamente por el tiempo y, en el caso del carbofurán y carbaril, por el pH; esto comprueba que la degradación de un plaguicida está en función de sus propiedades fisico-químicas y de las propiedades del medio.
- La estabilidad de los compuestos en una membrana C_{18} se cuantificó bajo las condiciones establecidas en la metodología y los resultados obtenidos son los siguientes: para los carbamatos (3OH-carbofurán, propoxur, profán, carbofurán, clorprofán y carbaril), se observan porcentajes de recobro en la primera semana de (40, 46.7, 56.4, 82.6, 69.1 y 69.9%) respectivamente. Para la cuarta semana el 3OH-carbofurán no fue detectado y el resto de los compuestos presentan un porcentaje de recobro de 15.2, 55.1, 54.5, 61 y 50.6% respectivamente. Este comportamiento concuerda con su coeficiente de reparto $\log K_{ow}$, cuyos valores

se encuentran entre 1.44 y 2.6, debido a que son compuestos polares y medianamente polares, por lo cual tienden a solubilizarse en el agua antes de ser adsorbidos por la membrana C_{18} . Una vez adsorbidos, su disponibilidad es nula y se para el proceso de degradación. En cuanto a las triazinas (simazina, antrazina, propazina, terbutilazina, prometrín, metribuzin, terbutrín, cianazina y metamitrón), presentaron valores de recobro, después de una semana, entre 40 y 90%. Después de las cuatro semanas, presentaron un porcentaje de recobro entre 31 y 79%. Se puede concluir que la estabilidad de los compuestos es mayor debido a que son compuestos medianamente polares y no polares, por lo que son adsorbidos antes de solubilizarse y, por tanto, su degradación es menor.

- En esta investigación, se comprobó que la selección de la membrana de octadecilsílice (C_{18}) como medio colector de triazinas y de carbamatos, con base en las características físicoquímicas de la membrana y de los resultados experimentales de las isotermas de adsorción había sido buena, ya que se demostró que la C_{18} es un buen adsorbente de contaminantes orgánicos en agua, incrementando su adsorción respecto a la polaridad del compuesto. Esta propiedad permitió correlacionar los resultados de adsorción con otro factor importante llamado coeficiente octanol-agua ($\log K_{ow}$), que es un indicador del grado de hidrofobicidad de cada compuesto y advierte de la capacidad para acumularse en la membrana C_{18} .
- Para realizar un seguimiento analítico en forma confiable de los plaguicidas en el CEFS, en esta investigación se utilizó un modelo de transporte, que incluye la difusión a través de poros, la resistencia de la película y una cinética de adsorción finita, para describir matemáticamente el comportamiento de un sistema de adsorción de plaguicidas en medio acuoso por afinidad en una membrana C_{18} . Como sistema modelo se utilizaron datos experimentales que describen la adsorción por afinidad de plaguicidas en partículas de sílice porosa, que constituyen la membrana C_{18} . El uso de modelos de transporte permitió obtener los perfiles de concentración de los plaguicidas en el medio acuoso que fluye a través de los poros de la membrana limitante a la fase adsorbente. El uso de este modelo de transporte es una forma única para predecir el comportamiento de la adsorción por afinidad en un tanque perfectamente agitado, así como para lograr un mejor entendimiento de los mecanismos fundamentales responsables de la separación.
- El CEFS diseñado incorpora una membrana C_{18} como fase de acumulación y dos membranas limitantes, las membranas poliméricas utilizadas fueron de policarbonato y polisulfonato, que constituyen el campo más amplio y desarrollado de las membranas, tanto desde el punto de vista de volumen de fabricación como desde el campo de las posibles aplicaciones. La naturaleza del polímero es el aspecto fundamental que rige el transporte, ya que las propiedades de solubilidad y difusividad dependen fundamentalmente del material de la membrana, de la naturaleza de los fluidos en contacto y de las posibles interacciones que pueden tener lugar. Variando estos parámetros, se pudo optimizar el sistema para favorecer la acumulación de los analitos en estudio. De los resultados obtenidos se presume que, para sistemas poco polares como el caso del C_{18} +PS, el mecanismo principal es el de partición, mientras que, para el

sistema más polar $C_{18}+PC$, podrían estar involucradas interacciones más específicas como uniones puentes de hidrógeno.

- En los resultados obtenidos en un sistema real utilizando el CEFS se observa que la acumulación en la membrana C_{18} es mayor cuando se utiliza una membrana limitante de policarbonato. Se determinaron concentraciones que van desde 0.0372 hasta 0.0705 $\mu\text{g L}^{-1}$. Esto se debe a sus propiedades hidrofílicas, creando una íntima unión entre la membrana y las moléculas de agua, formando un medio homogéneo que permite obtener una mejor difusión, por lo cual se puede comparar con cualquier otro método de muestreo puntual ya que las desviaciones estándar se encuentran entre 0.35 y 1.3. Por otro lado, en la membrana de polisulfonato los compuestos retenidos son apolares y no interactúan con el agua. Las membranas son menos porosas y, por lo tanto, sus coeficientes de difusión son menores y, aunque los contaminantes también son captados, su desviación estándar es mayor (de 0.98 a 3.75).
- Todo lo anterior confirma que el CEFS desarrollado es fiable para ser utilizado en campo proporcionando la concentración media de un analito en función del tiempo, además de que es menos sensible a variaciones extremas de contaminantes y logra un seguimiento del contaminante sin la desventaja de usar organismos o equipamiento costoso.

6.2 Recomendaciones

De acuerdo con los resultados obtenidos, podrían hacerse algunas recomendaciones para posibles investigaciones futuras:

Probar el sistema desarrollado en diferentes épocas del año (lluvias y estiaje) para corroborar si esta variable tiene un efecto en las mediciones.

Como la suma de los plaguicidas encontrados en los muestreos en Río de Los Cuervos (Tabla 5.17), excede el límite máximo permitido de 0.5 microgramos por litro (clorprofán, simazina, atrazina, propazina, terbutilazina, prometrín), sería muy importante realizar labores de concientización, tanto con las autoridades como con los productores sobre los beneficios de utilizar estos agroquímicos en forma mesurada, para reducir el posible impacto al ambiente, así como a la salud de los propios floricultores y sus familias. Esta labor podría realizarse con prestadores de servicio social, siempre y cuando se contara con el apoyo decidido de las autoridades correspondientes.

Bibliografía

Albanis, T. A, Hela, D. G., Sakellarides, T. M., Konstantinou I. K. (1998). Monitoring of pesticides residues and their metabolites in surface and underground water of Imathia by means of solid-phase extraction disks and gas chromatography. *J. Chromat. A.* 823: 59-71

Alvarez, D. A., Huckins, J. N., Petty, J. D., Cranor, W. L., Gale, R. W., Manahan, S. E. (2000). Status of the development and testing of a holistic passive sampling approach for organic contaminants in water. *In 21th Annual National Meeting of the Society of Environmental Toxicology and Chemistry, November, 2000, Nashville, PMP039.*

Alvarez, R., Bueno, J. L., Andrés, L. J. (1982). Coeficientes de difusión molecular en fase líquida. I. Ecuaciones de predicción y de correlación en sistemas binarios. *Ingeniería Química, Enero*, 137-155.

Andrews, R. (1984). First status report of regional ground water modeling of the Palo Duro Basin: Houston, Texas, INTERA Environmental Consultants. pp 252.

Armbrust, K.L., Crosby, D.G. (1991). Fate of carbaryl, 1-naphthol, and atrazine in seawater. *Pacific Science.* 45(3):314-320.

BANCOMEXT. (2002). Estadísticas del Banco Nacional de Comercio Exterior de México. México. D.F. México.

Barceló, D. (1993). Environmental Protection Agency and other methods for the determination of priority pesticides and their transformation products in water. *J. Chromat. A.* 643:117-143.

Barceló, D., Hennion, M. C. (1997). Sampling of polar pesticides from water matrices. *Analytica Chimica Acta:* 338:3-18.

Bergqvist, P. A., Strandberg, B. O., Ekelund, R., Rappe, C., Granmo, A. (1998). Temporal monitoring of organochlorinated compounds in seawater by semipermeable membrane following a flooding episode in western Europe. *Environ. Sci. Technol.* 32(24):3887-3892.

Bernal-González, M., Durán-de-Bazúa, C. (2006). Modified model for solid extraction (MMSE) to follow-up surface waters pollution / Modelo modificado de extracción en fase sólida (MMEFS) para el seguimiento de la contaminación de aguas superficiales. *In Proceedings of the 2006 FOURTH INTERNATIONAL MINISYMPOSIUM ON REMOVAL OF CONTAMINANTS FROM WASTEWATERS, ATMOSPHERE, AND SOILS.* C. Durán-de-Bazúa, L.I. Ramírez Burgos (Eds.). Disco compacto (versión electrónica). Pp. 128-135. PIQAyQA, Facultad de Química, UNAM. Noviembre 8-11. México D.F. México.

Bozena, Z., Górecki, T., Nammiésnik, J. (2003). Calibration of permeation passive samplers with silicone membranes based on physicochemical properties of the analytes. *Anal. Chem.* 75:3182-3192.

Carabias, M., Rodríguez, G. E., Herrero, E., Sánchez, J., Prado, M. G. (2002). Determination of herbicides and metabolites by solid-phase extraction and liquid chromatography. Evaluation of pollution due to herbicides in surface and groundwater. *J. Chromat. A.* 950:157-166.

Carpenter, M. (1990). Hydrolysis of ¹⁴C-Carbaryl in aqueous solutions buffered at pH 5, 7 and 9. Vol. 169:2183-2535. Department of Pesticide Regulation, Sacramento, California, EEUUA.

Carter, J. W., Barret, D. J. (1973). Comparative study for fixed bed adsorption of water vapour by activated alumina, silica gel and molecular sieve adsorbents. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 51, 75-81.

Carrera, G., Alary, F., Melgar, M. J., Lamboeuf, Y., Pipy, B. (1998). Metabolism and cytotoxicity of chlorpropham (CIPC) and Its essential metabolites in isolated rat hepatocytes during a partial inhibition of sulphation and glucuronidation reactions: A comparative study. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 35:89-96.

Chantong, A., Massoth, F.E. (1983). Restrictive diffusion in aluminas. *J. American Institute of Chemical Engineers.* 29:725-731.

Charbeneau, R.J., Street, R.L. (1978). Finite element modeling of ground-water injection-abstraction systems. Stanford University, Department of Civil Engineering, Technical Report , 231, 118 pags.

Chen, J., Pawliszyn, J. (1995). Solid phase microextraction coupled to high-performance liquid chromatography. *Anal. Chem.* 67:2530-2533.

Chiang, W.-H., Kinzelbach, W. (2001). 3D-Groundwater modeling with PMWIN–A simulation system for modeling groundwater flow and pollution: Berlin, Springer-Verlag, 346 p.

Chiron, S., Fernandez, A. Barceló, D. (1993). Comparison of on-line solid-phase disk extraction to liquid-liquid. Extraction for monitoring selected pesticides in environmental water. *Environ. Sci. Technol.* 27:2352-2359.

Ciba-Geigy Corporation. 1979. Technical Bulletin: Caparol 80W herbicide. Agricultural Division. Ciba-Geigy Corporation. Greensboro, NC, EEUU.

Claborn, B.J., Austin, T.A., Wells, D. M. (1970). Numerical model of the Ogallala as a management tool. *In* Ogallala Aquifer Symposium. Mattox, R. B., Miller, W.D. (eds.), Texas Tech University, International Center for Arid and Semi-Arid Land Studies, Special Report, 39, 89-110.

Clóvis, L. S., Lima, E. C., Tavares, M. (2003). Investigation of preconcentration strategies for the trace análisis of multi-residue pesticidas in real simples by capillary electrophoresis. *J. Chromat. A.* 1014:109-116.

Colin, F. P., Gunatilleka, A. D., Sethurama, R. (2000). Contribution of theory to method development in solid-phase extraction. *J. Chromat. A.* 885:17-39.

COPLADEM (2005). Actualización del programa sectorial de mediano plazo de ecología. Gobierno del Estado de México, México, 94 pp.

De Bertrand, N., Barceló, D. (1991). Photodegradation of the carbamate pesticides aldicarb, carbaryl, and carbofuran in water. *Anal. Chim. Acta.* 254:235-244.

Di Giano, F. A., Elliot, D., Leith, D. (1998). Application of passive dosimetry to the detection of trace organic contaminants in water. *Environ. Sci. Technol.* 22(11):1365-1367.

Du Prezz, L. H., Jansen, P. J., van Rensburg, A. M., Jooste, J. A., Carr. J. P. Giesy, T. S., Gross, R. J., Kendall, E. E., Smith, G., Van Derkraak, K. y Solomons, R. (2005). Seasonal exposure to triazine and other pesticides in surface waters in the westin highveld corn-production region in South Africa. *Environ. Pollution.* 135:131-141.

Dutton, A.R., Reedy, R.C., Mace, R.E. (2000) Saturated thickness in the Ogallala aquifer in the Panhandle Water Planning Area—simulation of 2000 through 2050 withdrawal projections: The University of Texas at Austin, Bureau of Economic Geology, Topical Report prepared for the Region A Panhandle Water Planning Group, Panhandle Regional Planning Commission under Contract number UTA99-0230, 75 p.

Dutton, A.R., Reedy, R.C., Mace, R.E. (2001). Saturated thickness in the Ogallala aquifer in the Panhandle Water Planning Area—Simulation of 2000 through 2050 withdrawal projections: Austin, Texas, The University of Texas at Austin, Bureau of Economic Geology, Final Contract Report prepared for Panhandle Water Planning Group, Panhandle Regional Planning Commission under Contract number UTA01-462, 62 p.

Eisert, R., Pawlysyn, J. (1997a). New trends in solid-phase microextraction. *Critical Reviews in Analytical Chemistry.* 27(2):103-135.

Eisert, R., Pawlysyn, J. (1997b). Automated in-tube solid-phase microextraction coupled to high-performance liquid cromatography. *Anal. Chem.* 64:3140-3147.

- Evgenidou, E., Fytianos, K. (2002). Photodegradation of triazine herbicides in aqueous solutions and natural waters. *J. Agric. Food. Chem.* 50:6423-6427.
- Fernández-Alba, A. R., Agüera, A., Contreras, M., Panuela, R., Ferrer, I., Barceló, D. (1998). Comparison of various sample handling and analytical procedures for the monitoring of pesticides and metabolites in ground waters. *J. Chromat. A.* 823:35-47.
- Ferrer, I., Thurman, E. M., Barceló, D. (2000). First LC/MS Determination of Cyanazine Amide, Cyanazine Acid and Cyanazine in Groundwater sample. *Environ. Sci. Technol.* (34):714-718.
- Flalkov, B. A., Gordin, A., Amirav, A. (2003). Extending the range of compounds amenable for gas chromatography-mass spectrometric analysis. *J. Chromat. A.* 991:213-240.
- Font, G., Manes, J., Moltó, J. C., Picó, Y. (1993). Solid-phase extraction in multi-residue pesticide analysis of water. *J. Chromatog. A.* 642:135-161.
- Galan Madruga, D., Fernández Patier, R., Díaz Ramiro, E., Herce Garraleta, M., 2001. Study of the superficial ozone concentrations in the atmospheric of Comunidad of Madrid using passive samplers. *Revista de Salud Ambiental*, 1(1):20-29.
- Gale, R. W. (1998). Three-compartment model for contaminant accumulation by semipermeable membrane devices. *Environ. Sci. Technol.* 32(15):2292-2300.
- Górecki, T., Namiéśnik, J. (2002). Passive sampling. *Trends in Anal. Chem.* 21(4):276-291.
- Grammount, H., Syanberg, F., Vázquez, L. M. (1999). Agricultura de exportación en tiempo de globalización. Universidad Nacional Autónoma de México. Ed. Juan Pablos. México D.F. México.
- Guillet, R. W., Kreibich, H., Ayers, R. P. (2000). Measurement of indoor formaldehyde concentration with a passive sampler. *Env. Sci. Technol.* 34(10):2051-2056.
- Gustavson, K. E., Harkin, J. M. (2000). Comparison of sampling techniques and evaluation of semipermeable membrane devices (SPMD's) for monitoring polynuclear aromatic hydrocarbons in groundwater. *Environmental Science and Technology* 34, 4445-4451.
- Harbaugh, A.W., McDonald, M.G. (1996). User's documentation for MODFLOW-96, an update to the U.S. Geological Survey modular finite-difference groundwater flow model: U.S. Geological Survey, Open-File Report, 96-485, 220 p.
- Harkins, D. (1998). The future of the Texas High Plains aquifer system- modeling and projections: Lubbock, Texas, Texas Tech University, Tesis de doctorado, 278 p.

Hauser, B.; Shellin, M., Popp, P. (2004). Membrane –Assisted solvent extraction of triazines, organochlorine and organophosphorus compounds in complex samples combined with large-volume injection-gas chromatography/mass spectrometric detection. *Anal. Chem.* 76:6029-6038.

Helma, C., Eckl, P., Gottmann, E., Kassie, F., Rodinger, W., Steinkeller, H., Windpassinger, C., and Schulte-Hermann, R. (1998). Genotoxic and ecotoxic effects of groundwaters and their relation to routinely measured chemical parameters. *Environmental Science and Technology.* **32**, 1799-1805.

Hennion, M. C., Cau-Dit-Coumes, C., Pichon, V. (1998). Trace analysis of polar organic pollutants in aqueous samples tools for the rapid prediction and optimisation of the solid-phase extraction parameters. *J. Chromatog. A.* 823:147-161.

Henriksen, T., Syensmurk, B., Juhler, R. K. (2002). Analysis of metribuzin and transformation products in soil by pressurized liquid extraction and liquid chromatographic-tandem mass spectrometry. *J. Chromat. A.* 957:79-87.

Hermens, L.M., Willer, M.G.M., Van Loo, G., Wijnker, F.G., Verwoerd, M.E. (1996). Quantitative determination of total molar concentrations of bioaccumulated organic micropollutants in water using C₁₈ Empore disk and molar detection techniques. *Anal. Chem.* 68:2916-2926.

Hernández, F., Sancho, J. V., Pozo, O., Lara, A., Pitarch, E. (2001). Rapid direct determination of pesticides and metabolitos in enviromental water simples at sub - $\mu\text{g/L}$ level by on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-electrospray tandem mass. *J. Chromat. A.* 939:1-11.

Hernández, O. E., Mendoza, M. M. (2003). Competitividad local de la agricultura ornamental en México. *Ciencia. Erg. Sum.* 10:29-42

Hochleitner, E. O., Hans, M. (2001). Potential of microbore HPLC within a multiresidue method for the trace analysis of plant-protective substances in water. *J. Anal. Chem.* 369:516-523.

Huckins, J. N., Petty, J. D., Lebo, J. A., Almeida, F. V., Booij, K., Alvarez, D. A., Cranor, W. L., Clark, R. C., Mogensen, B. (2002). Development of the permeability performance reference compound approach for *in situ* calibration of semipermeable membrane devices. *Environ. Sci. Technol.* 36:85-91.

Huckins, J. N., Tubergen, M. W., Manuweera, G.K. (1990). Semipermeable membrane devices containing model lipid. A new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potencial. *Chemosphere.* 20:533-552.

Huckins, J.N., Petty, J.D., Orazio, C. E., Lebo, J.A., Clark, R. C., Gibson, V. L., Gala, W. R., Echols, K. R. (1999). Determination of uptake kinetics (sampling rates) by lipid containing semipermeable membrane devices (SPMDs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water. *Environ. Sci. Technol.* 33:3918-3923.

INEGI (2000). Estadísticas del medio ambiente del D. F. y zona metropolitana 1998. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. México, D. F., México.

INEGI (2001). Estadísticas del medio ambiente del D. F. y zona metropolitana 2000. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. México, D. F., México.

INTERA (1983). SWENT: A three-dimensional finite difference code for the simulation of waste, energy, and nuclide transport: prepared for Office of Nuclear Waste Isolation, Batelle Memorial Institute, Columbus, Ohio, Report ONWI-457.

Je, Y. K., Hwan, K. L., Sung, C. K. (1999). Surface structure and phase separation mechanism of polysulfone membranes by atomic force microscopy. *J. Membrane Science.* 163:159-166.

Jiang, H., Adams, C. D., Koffskey, W. (2005). Determination of chloro-s-triazines including didealkyltriazine using solid-phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromat. A.* 1064:219-226.

Katsumaya, H., Fujii, A. Kaneo, S., Suzuki, T. y Ohta, K. (2005). Determination of simazina in water by HPLC after preconcentration with diatomaceous earth. *Talanta.* 65:129-134.

Kingston, J. K., Greenwood, R., Mills, G.A., Morrison, G. M., Persson, B. L., (2000). Development of novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments. *J. Environ. Monitoring.* 2:487-495.

Knowles, T.R. (1981). Evaluating the ground-water resources of the High Plains of Texas, ground-water simulation program GWSIM-III: Dallas, Texas, Texas Department of Water Resources, UM-36, pp 84.

Knowles, T.R. (1984). Assessment of the ground-water resources of the Texas High Plains, in Whetstone, G.A. (ed.), Proceedings, Ogallala Aquifer Symposium II: Lubbock, Texas, Texas Tech University Water Resources Center, 217-237

Kochman, M., Gordin, A., Goldshlag, P., Lehotay, S. J., Amirav, A. (2002). Fast high-sensitivity multipesticides analysis of complex mixtures with supersonic gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromat. A.* 974:185-212.

Kolpin, D. W., Barbash, J. E., Gilliom, R. J. (1998). Occurrence of pesticides in shallow groundwater of the United States: Initial results from the National Water-Quality Assessment Program. *Environ. Sci. Technol.* 32:558-566.

- Konikow, L.F. (1986). Predictive accuracy of a ground-water model - lessons from a postaudit: *Ground Water*, 24(2), 173-184.
- Kot, A., Zabiegata, B., Namiésnik, J. (2000). Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water. *Trends in Anal. Chem.* 19(7):446-458.
- Lartiges, S.B., Garrigues, P. P. (1995). Degradation kinetics of organophosphorus and organonitrogen pesticides in different waters under various environmental conditions. *Environ. Sci. Technol.* 29(5):1246-1254.
- Levenspiel, O. (1999). *Chemical Reaction Engineering*, 3^a ed., John Wiley and Sons, Nueva York.
- Liska, I. (2000). Fifty years of solid-phase extraction in water analysis historical development and overview. *J. Chromat. A.* 885:3-16.
- Litten, S., Mead, B., Hasset, J. (1993) Passive in situ concentration/extraction sampler. *Environ. Toxicol. Chem* 12:639-652.
- López, T. A., Montiel, R. A. (2005). Proyecto visión 2020 para la competitividad del Estado de México, Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, Méx. México, 1-17 pp.
- López-Ávila, V. (1999). Sample preparation for environmental analysis. *Critical. Rev. Anal. Chem.* 29(3):195-230.
- Loss, R., Niessner, R. (1999). Analysis of atrazine, terbutylazine and their N-dealkylated chloro and hydroxy metabolites by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry and capillary electrophoresis-ultraviolet detection. *J. Chromat. A.* 835:217-229.
- Luckey, R. R. Gutentang, E. D. Heimes, F. J., Weeks, J. B. (1986). Digital Simulation of ground-water flow in the High Plains aquifer in parts of Colorado, Kansas, Nebraska, New Mexico, Oklahoma, South Dakota, Texas, and Wyoming: U. S. Geological Survey, Professional Paper, 1400-D, pp 57.
- Mayer, M. L., Poole, C. F., Henry, M. P. (1995). Sampling characteristics of octadecylsiloxane-bonded silica particle-embedded glass fiber discs for solid-phase extraction. *J. Chromatog. A.* 695:267-277.
- McDonald, M. G. and Harbaugh, A. W., 1988, "A modular three-dimensional finite-difference groundwater flow model": U.S. Geological Survey, *Techniques of Water Resources Investigations*, Book 6, Chapter A1, 586 pp.

Mourkidou, E.P. (1996). Rapid method for the analysis of a variety of chemical class of pesticides in surface and groundwaters by off-line solid phase extraction and gas chromatography-iontrap mass spectrometry. *J. Chromat.A.* 740:83-98.

Mullican, W. F., Jonh, N. D. Y Fryar, A. E. (1997). Playas and recharge of the Ogallala aquifer on the Southern High Plańís of Texas-anexamination using numerical techniques: The University of Texas at Austin, Bureau of Economic Geology, Report of Investigations, 242, 72.

Munich, D. J., Frebis, C. P. (1992). Analyte stability studies conducted during the National Pesticides Survey. *Environ. Sci. Technol.* 26:921-925.

Namiésnik, J. (2000). Trends in environmental analytical and monitoring. *Critical Reviews in Analytical Chemistry.* 30(2-3):221-269.

Namiésnik, J., Zabiegala, B., Kot-Wasik, A., Partyka, M., Wasik, A. (2005). Passive sampling and /or extraction techniques in environmental analysis: a review. *Anal. Bioanal. Chem.* 381:279-301.

Natangelo, M., Tavazzi, S. Fanalli, R., Benfenati, E. (1999). Analysis of some pesticides in water samples using solid-phase microextraction gas chromatography with different mass spectrometric techniques. *J. Chromat. A.* 859:193-2001

Navarro, S., Vela, N., Jiménez, J. M. y Navarro, G. (2004). Persistence of four s-triazine herbicides in river, sea and groundwater samples exposed to sunlight and darkness under laboratory conditions. *Sci. of the Total Environment.* 329:87-97.

Needham, R. B., Campbell, J. M., McLeod, H. O. (1966). Critical evaluation of mathematical models used for dynamic adsorption of hydrocarbons. *Industrial Engineering Chemical Process Design and Development.* 5:122-128.

Neuman, S. P., Narasimha, T. N. (1977). Mixed explicit-implicit iterative finite element scheme for diffusion-type problems, I, theory. *Intl J. Numerical Methods Eng.* 11:309-323.

Noblet, J. A. (1993). Partition coefficients (n-octanol-water) for pesticides. *J. Chromat. A.* 642:3-14.

Noblet, J.A., Smith, L.A., Suffet, I. H. (1996). Influence of natural dissolved organic matter, temperature, and mixing on the abiotic hydrolysis of triazine and organophosphate pesticides: *J. Agric. Food Chem.* 44(11):3685-3693.

Nogueira, J.F., Sandra, T., Sandra, P. (2003). Consideration on ultra trace analysis of carbamates in water samples. *J. Chromat. A.* 996:133-140.

Persson, B. A., Andersson, S. (2001). Unusual effects of separation conditions on chiral separations. *J. Chromat. A.* 906: 195-201.

Peterson, S. M., Apte, S. C., Batley, G. E., Coade, G. (1995). Passive sampling for chlorinated pesticides in estuarine waters. *Chem. Spec. Bioavail.* 7: 83-88.

Pichon, V. (2000). Solid-phase extraction for multiresidue analysis of organic contaminants in water. *J. Chromat. A.* 885:195-215.

Prickett, T. A., Lonquist, C. G. (1971). Selected digital computer techniques for groundwater resource evaluation. Illinois States Water Survey, Report of Investigation, pp. 52-62

Quintana, J., Usabel, M., Ventura, F. (2001). Monitoring of pesticides in drinking and related waters in NE Spain with a multiresidue SPE-GC-MS method including an estimation of the uncertainty of the analytical results. *J. Chromat.A.* 938:3-13.

Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Poling, B. E. (1987). *The properties of gases and liquids*, 4^a ed., McGraw-Hill, Nueva York.

Richter, P., Sepúlveda, B., Oliva, R., Calderón, K., Sequel, R. (2003). Screening and determination of pesticides in soil using continuous subcritical water extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromat. A.* 994:169-177.

Rosen J. B. (1954). General numerical solution for solid diffusion in fixed beds. *Industrial and Engineering Chemical.* 46:1590-1594

Rosen, J. B. (1952). Kinetics of a fixed bed system for solid diffusion into spherical particles. *J. Chemical Physics.* 20:387-394

Ruthven, D. M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes.* John Wiley and Sons, Nueva York.

Sabik, H., Jeannot, R., Rodeau, B., Senseman, S. A., Lavy, T. L., Daniel, T. C. (2000). Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters. *J. Chromat. A.* 885:217-236.

Sánchez, C., Carisson, H., Colmsjö, A., Crescenzi, C., Batlle, R. (2003). Determination of nitroaromatic compounds in air samples at femtogram level using C₁₈ membrane sampling and on line extraction with LC-MS. *Anal. Chem.* 75:4639-4645.

Sang, J. L., Jin, S. C., Ki, S. P., Gilson, K., Young, M. L., Hai, B. L. (2004). Response of MG63 osteoblast-like cells onto polycarbonate membrane surface with different micropore size. *Biomaterials* 35:4699-4707.

Secretaría de Desarrollo Urbano y Obras Públicas, Comisión del Agua del Estado de México (1999). Horizontes del Agua del Estado de México. Ed. Pro Imagen, México, 160 pags

Secretaría de Ecología (2000). Programa Institucional de México plazo 2000-2005. Ed. GEM, México, 239 pags.

Sieber, J.N., Catahan, M. P., Barril, C. R. (1978). Loss of carbofuran from rice paddy water. Chemical and Physical Factors. J. Environ. Sci. Health. B13(2):131-148.

Södergren, A. (1987). Solvent-Filled dialysis membranes simulate uptake of pollutants by aquatic organisms. Environ. Sci. Technol. 21(9):855-859.

Soriano, J. M., Jiménez, B., Font, G., Moltó, J. C. (2001). Analysis of carbamate pesticides and their metabolites in water by solid phase extraction and liquid chromatography: A review. Critical. Rev. Anal. Chem. 31(1):19-52.

Starner, K., Kuivila, K. M., Jennings, B., Monn, E.G. (1999). Degradation rates of six pesticides in water from the Sacramento River, California. U.S. Geological Survey Toxic Substances Hidrology Program. 2:8-12.

Stovall, J., Rainwater, K., Frailey, S. (2001) Groundwater modeling for the Southern High Plains: Lubbock, Texas. Water Resources Center, Texas Tech University, Topic Report prepared for the Llano Estacado Regional Water Planning Group, 298 pags.

Sun, L., Lee, H. K. (2003). Stability studies of propoxur herbicides in environmental water samples by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization ion-trap mass spectrometry. J. Chromat. A. 1014:153-163.

Shukla, S., Mostaghimi, S., Bruggeman, A. C. (1996). A risk-based approach for selecting priority pesticides for groundwater monitoring programs. Transac. ASAE 39:1379-1390.

Szeto, S. Y., MacCarthy, H. R., Oloffs, P. C. (1979). The fate of acephate and carbaryl in water. J. Environ. Sci. Health. B14(6):635-654.

Tanabe, A., Mitobe, H., Kawata, K., Sakai, M. (1996). Monitoring of herbicides in river water by gas chromatography-mass spectrometry and solid-phase extraction. J. Chromat. A. 754:159-168.

Teo, W. K., Ruthven, D. M. (1986). Adsorption of water from aqueous ethanol using 3-A molecular sieves. I E C Process Design and Development. 25:17-21.

Tien, C. (1994). Adsorption calculations and modeling. Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering, Newton, MA.

TOXNET. (1988). Toxicology Data Network, U.S. National Library of Medicine, Bethesda, MD, EEUU.

Trescott, P. C., Pinder, G. F., Larson, S. P. (1976). Finite-difference model for aquifer simulation in two dimensions with results of numerical experiments: U. S. Geological Survey, Techniques of Water Resource Investigations, 7, 115 pags.

Tuzimski, T., Soczewinski, E. (2002). Correlation of retention parameters of pesticides in normal and reversed phase systems and their utilization for the separation of a mixture of 14 triazines and urea herbicides by means of two-dimensional thin-layer chromatography. J. Chromat. A. 961:277-283.

US EPA. (1987). Pesticide Fact Sheet Number 150: Chlorpropham. U.S. Environmental Protection Agency. Dec. Office of Pesticide Programs, Registration Div., Washington, DC, EEUU.

Vázquez, L. M., Mondragón, T. (1996). Crónica de la evolución de la floricultura en México. Universidad Autónoma del Estado de México. Toluca, Méx. México.

Verweij, F., Booij, K., Satumalay, K., Van der Molen, N., Van der Oost, R. (2004). Assessment of bioavailable PAH, PCB, and OCP concentration in water, using semipermeable membrane device (SPMDs), sediments and caged carp. Chemosphere. 54:1675-1689.

Viana, E., Redondo, M. J., Font, G., Moltó, J.C. (1996). Disks versus columns in the solid-phase extraction of pesticides from water. J. Chromatog. A. 733:267-274.

Villarreal, R., Ramos, R. (2001). Gran capacidad de la floricultura mexicana desperdiciada. Revista 2000, Agro. Año 3. Núm. 10. México.

Vrana, B., Paschke, A. Popp, P. (2006). Calibration and field performance of membrane-enclosed sorptive coating for integrative passive sampling of persistent organic pollutants in water. Environmental Pollution. 144:296-307.

Vrana, B.; Mills, G. A.; Allan, I. J.; Dominiak, E.; Svensson, K.; Knutsson, J.; Morrison, G.; Greenwood, R. (2005a). Passive sampling techniques for monitoring of pollutants in water. Trends in Analytical Chemistry. 24, 845-868.

Vrana, B.; Mills, G.; Greenwood, R.; Knutsson, J.; Svensson, K.; Morrison, G. (2005b). Performance optimization of a passive sampler for monitoring hydrophobic organic pollutants in water. J. Environ. Monitoring. 7:612-620.

Wagenet, R. L., Rao, P. S. C. (1990). Modeling pesticide fate in soils. *In* Pesticides in the soil environment-SSSA Book Series, N° 2. F. Cheng (ed). SSSA, Madison, WI. Pp: 351-399.

Wania, F., She, L., Duan Y., Teixeira, C., Muir, D. C. (2003). Development and calibration of a resin-based passive sampling system for monitoring persistent organic pollutants in the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 37:1352-1359.

Wankat, P. P. (1994). *Rate –Controlled separations*. Blackie Academic and Professional, Londres.

Wells, M. J., Zhou, L. (2000). Solid-phase extraction of acidic herbicides. *J. Chromat. A.* 885:237-250.

Widmer, S.K., Olson, J.M., Koshinen, W. C. (1993). Kinetic of atrazine hydrolysis in water. *J. Environ. Sci. Health. B.* 28(1):19-28.

Wirojanagud, P., Kreitler, C. W., Smith, D. A. (1986). Numerical modeling of regional ground-water flow in the Deep-Basin Brine aquifer of the Palo Duro Basin, Texas Panhandl: The University of Texas at Austin, Bureau of Economic Geology, Report of Investigations, 159. 68 pags.

Yiping, X., Zijian, W., Runhui, K., Shahamat, U. K. (2005). Accumulation of organochlorine pesticides from water using triolein embebed cellulose acetate membranes. *Environ. Sci. Technol.* 32(24):3887-3892.

Zabik, J. M., Aston, L. S., Seiber, J. N. (1992). Rapid characterization of pesticide residues in contaminated soils by passive sampling devices. *Environ. Toxicol. Chem.* 11:765-770.

Zambonin, G., Palmisano, F. (2000). Determination of triazines in soil leachates by soolid-phase microextraction couole to gas chromatography mass spectrometry. *J. Chromatog. A.* 874:247-255.

Zygmunt, B., Jastrzebska, A., Namiesnik, J. (2001). Solid phase microextraction a convenient tool for the determination of organic pollutants in environmental matrices. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 31(1):1-18.

ANEXO 1

PROPIEDADES DE LOS PLAGUICIDAS EN ESTUDIO

Tabla A1.1. Características fisicoquímicas de los compuestos en estudio

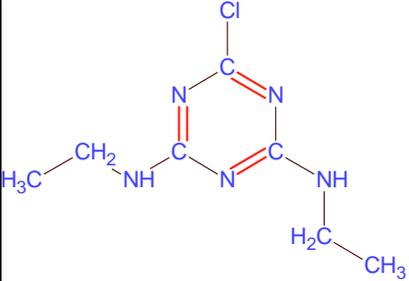
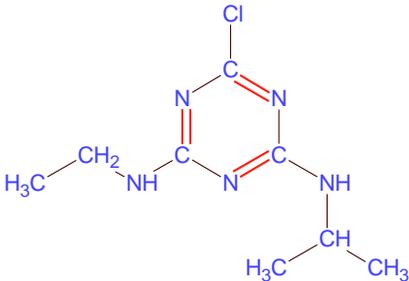
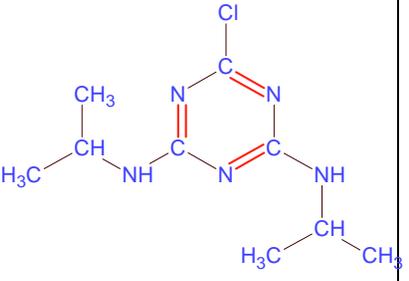
Compuesto	Fórmula general	PM	p.e., °C	log K _{ow}	S _{H2O} (mg/L)	DL o LD ₅₀ (mg/kg)	T _(1/2) (días)
Carbofurán	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	221.3	150-2	1.44	350	n.d	16
Profán	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	179	89	2.60	32	1000	15
3OH-Carbofurán	C ₁₂ H ₁₅ NO ₄	237	84-7	1.94	350	n.d	65
Carbaril	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	201	142	2.41	0.1%	25	45
Propoxur	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃	209	84-7	2.15	1%	100	20
Clorprofán	C ₁₀ H ₁₂ NCIO ₂	213.5	41	n.d	80	80	32
Simazina	C ₇ H ₁₂ N ₅ Cl	201.7	228	2.10	5	5000	29-49
Atrazina	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215.7	175-9	2.20	35	3080	130
Propazina	C ₉ H ₁₆ ClN ₅	229.71	210-212	3.02	8.6	5000	25
Terbutilazina	C ₉ H ₁₆ ClN ₅	229.71	177-9	3.21	8.5	n.d	76-331
Prometrín	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	241.36	118-20	2.78	40	2500	60
Metribuzin	C ₈ H ₁₄ N ₄ OS	214.29	125	1.70	1050	n.d	60
Terbutrín	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	241.36	104-5	3.65	58	n.d	75
Cianazina	C ₉ H ₁₃ N ₂ Cl	240.69	165-167	2.20	171	n.d	40-60
Metamitrón	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O	202	168-169	1.8	1700	n.d	55

PM, peso molecular, K_{ow}; p.e., punto de ebullición; coeficiente de reparto octanol-agua; S, solubilidad en agua; DL o LD₅₀, dosis letal para el 50% de organismos de prueba; T_(1/2), tiempo de vida media. Datos recolectados de la literatura (Noble, 1993; Albanis *et al.*, 1998; Fernández-Alba *et al.*, 1998)

Tabla A1.2. Características fisicoquímicas y estructura de los compuestos en estudio

	Nombre	Formula	P.M.	p.e. (°C)	Log P _{ow}	S _{H2O} (mg/L)	Denominación química	Estructura
1	Carbofurán	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	221.3	150-2	1.63	350	2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilmetilcarbamato	
2	Profán	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	179	89	2.60	32-100	Isopropil N-fenilcarbamato	
3	3OH-Carbofurán	C ₁₂ H ₁₅ NO ₄	237		1.94		3,7-benzofurandirol, 2,3-dihidro-2,2-dimetil, 7-(metilcarbamato)	

	Nombre	Formula	P.M.	p.e. (°C)	Log P _{ow}	S _{H2O} (mg/L)	Denominación química	Estructura
4	Carbaril	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	201	142	2.34	0.1%	1-Naftalenol, metilcarbamato	
5	Propoxur	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃	209	84-7	1.58	1%	2-(1- metiletoxi)fenilmetilcar bamato	
6	Clorprofán	C ₁₀ H ₁₂ NCIO ₂	213.5	41		80	3-clorofenilcarbácido carbámico - isopropilester	

	Nombre	Formula	P.M.	p.e. (°C)	Log P _{ow}	S _{H2O} (mg/L)	Denominación química	Estructura
7	Simazina	C ₇ H ₁₂ N ₅ Cl	201.7	228	2.2	5	2-cloro-4,6-bisetilamino-1,3,5-triazina	
8	Atrazina	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215.7	175-9	2.21	35	6-cloro-N-etil-N'-(1-metiletil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina	
9	Propazina	C ₉ H ₁₆ ClN ₅	229.7	210	0.02	4.8	2-cloro-4,6-bis(isopropilamino)-s-triazina	

	Nombre	Formula	P.M.	p.e. (°C)	Log P _{ow}	S _{H2O} (mg/L)	Denominación química	Estructura
10	Terbutilazina	C ₉ H ₁₆ ClN ₅	229.7	177-9	3.02	8.5	6-cloro-N-(1,1-dimetiletil)-N'-etil-1,3,5 triazina-2,4 diamina	
11	Prometrín	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	241.3	118-20	3.40	40	N,N'-Bis(1-metiletil-6-(metiltio)-1,3,5-triazina-2,4-diamina	
12	Metribuzin	C ₈ H ₁₄ N ₄ OS	214.2	125	1.70		4-amino-6-(1,1-dimetiletil)-3-(metiltio)-1,2,4-triazin-5(4H)	

	Nombre	Formula	P.M.	p.e. (°C)	Log P _{ow}	S _{H2O} (mg/L)	Denominación química	Estructura
13	Terbutrín	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	241.3	104	3.72	58	N-(1,1-dimetiletil)-N'-etil-6(metiltio)-1,3,5-triazina-2,4-diamina	
14	Cianazina	C ₉ H ₁₃ N ₂ Cl	240.6	16-167	1.8	171	2-[[4-cloro-6-(etilamino)-1,3,5-triazin-2-il]amino]-2 metil	
15	Metamitrón	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O	202	168			4-amino-6-fenil-3-metil-1,2,4-triazin-5(4H)-uno	

ANEXO 2

ESPECTROS DE MASAS DE LOS PLAGUICIDAS EN ESTUDIO

Tabla A2.1. Tiempos de retención (t_R) y masa/carga (m/z) de los plaguicidas

	Compuesto	M_T	t_R	m/z (intensidad relativa) %
1	Carbofurán	221.3	8.409	164.2(100), 149,1(60), 122(22), 122(20)
2	Profán	179	9.943	93.1(100), 137.1(34), 179(30), 120(28)
3	3OH-Carbofurán	237	9.999	137.1(100), 180.2(40), 147(26), 151(20)
4	Carbaril	201	10.567	144.1(100), 115.1(50), 116(32), 145(10)
5	Propoxur	209	11.618	110.1(100), 152.1(20), 11.1(8)
6	Clorprofán	213.5	12.073	172.1(100), 127.1(86), 187(30), 129(30)
7	Simazina	201.7	13.407	61.2(100), 201(24), 68(20), 126(16) 203(16)
8	Atrazina	215.7	13.549	58.2(92), 215.2(54), 68.1(52), 217(15)
9	Propazina	229.71	13.663	214.2(68), 172.1(62), 229(42), 216(20)
10	Terbutilazina	229.71	14.061	214.2(100), 173.1(58), 68.1(22), 216(36)
11	Prometrín	241.36	16.787	184.2(100), 58.2(96), 241.3(84), 105(60)
12	Metribuzín	214.29	17.043	198.2(100), 57.1(42), 61.1(30), 74(28)
13	Terbutrín	241.36	17.242	185.2(100), 226.2(94), 170.1(90), 241(54)
14	Cianazina	240.69	18.065	68.1(100), 225.2(74), 172(68), 227(20)
15	Metamitrón	202	21.843	104.1(100), 202.2(50), 77.1(40), 174(30)
16	Atrazinadesetil (EI)	187.0	12.271	172(100), 69(40), 187(35)

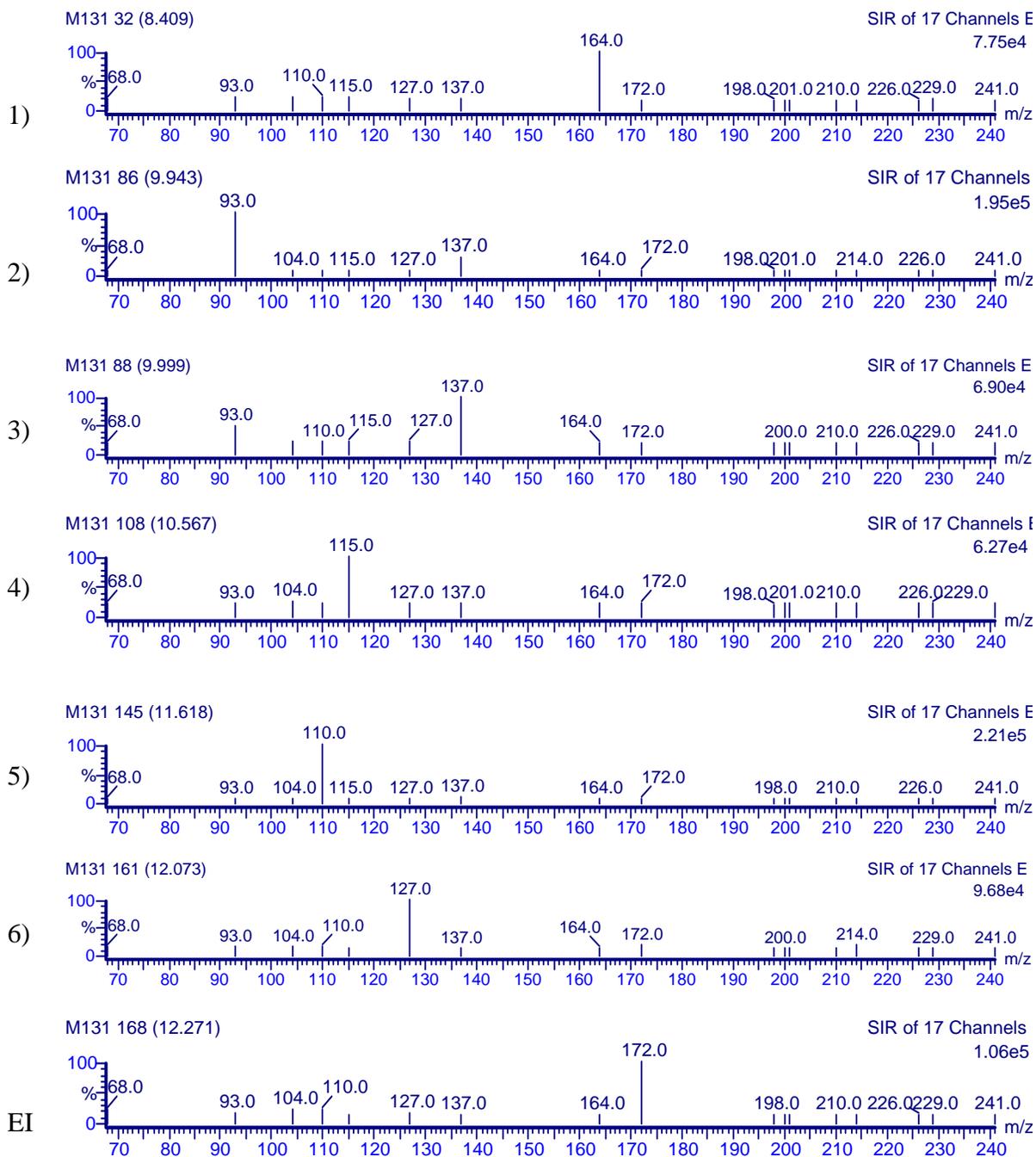


Fig. A2.1. Espectros de gases-masas de 6 carbamatos (1) carbofurán; (2) profán; (3) 3OH-carbofurán; (4) carbaril; (5) propoxur; (6) clorprofán, (EI) atrazinadesetil

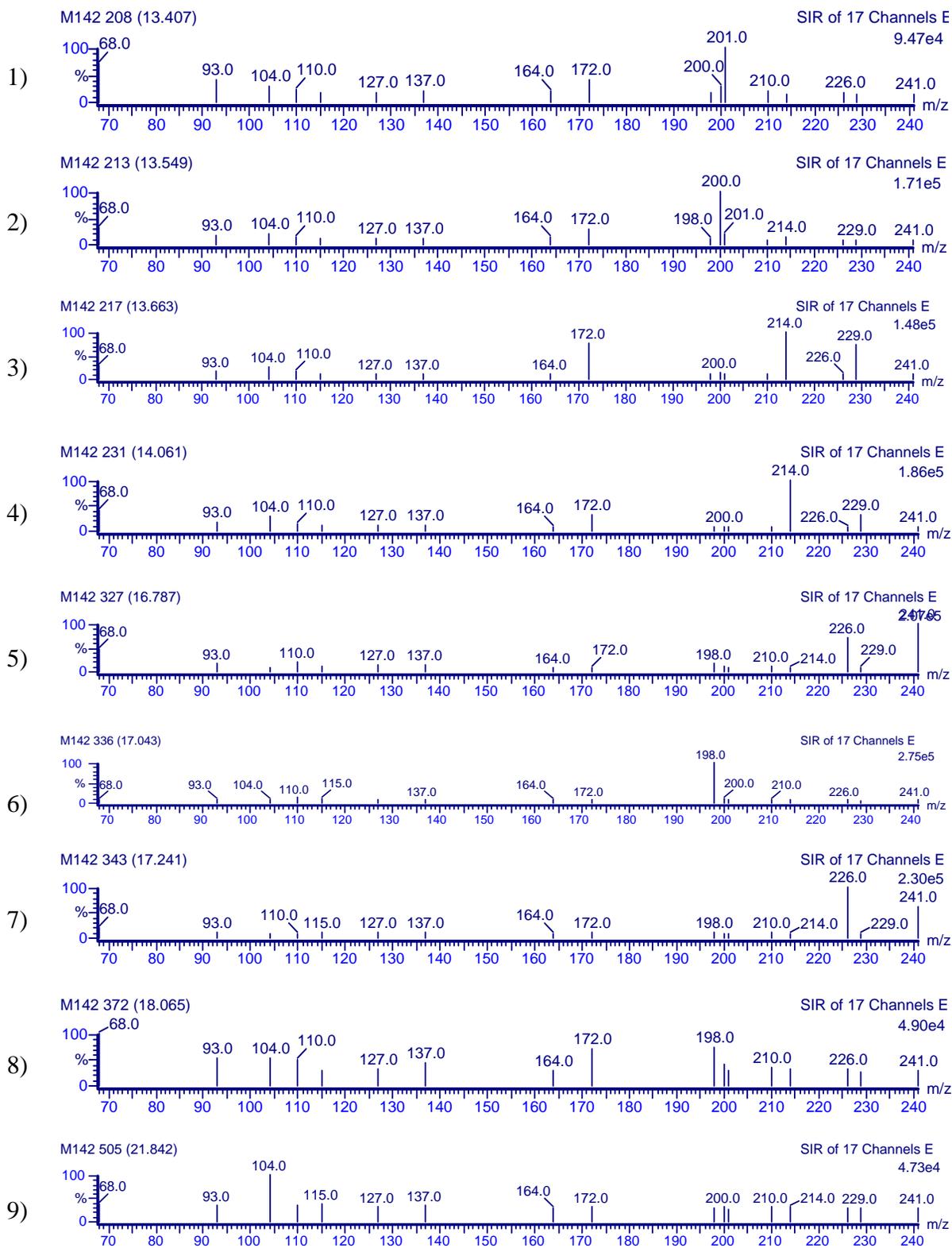


Fig. A2.2. Espectros de gases-masas de 9 triazinas (1) simazina; (2) atrazina; (3) propazina; (4) terbutilazina; (5) prometrín; (6) metribuzin; (7) terbutrín; (8) cianazina; (9) metamitrón

ANEXO 3

CURVAS DE CALIBRACIÓN DE LOS PLAGUICIDAS EN ESTUDIO

Tabla A3.1. Datos de la curva de calibración para concentraciones de (0.001 a 0.005 mg L⁻¹)

Plaguicida	m	b	r	r ²	t _r
Carbofurán	12558900± 673678	13292±2234	0.999	0.999	8.409
Profán	44285800±672217	191322±22294	0.996	0.993	9.943
3OH-Carbofurán	24229100±432346	15449±14339	0.995	0.990	9.999
Carbaril	14894800±1412247	5534±4683	0.998	0.997	10.567
Propoxur	62580500±1290933	3150±42815	0.993	0.987	11.618
Clorprofán	23773300±4145023	20263±13747	0.995	0.991	12.073
Simazina	44503500±9600663	11829±31841	0.993	0.986	13.407
Atrazina	32905900±6227020	43559±20652	0.994	0.989	13.549
Propazina	46749200±4589735	71443±15222	0.998	0.997	13.663
Terbutilazina	47991300±9055189	59252±30032	0.994	0.989	14.061
Prometrín	61678600±9519173	52199±31571	0.996	0.992	16.787
Metribuzin	34488000±6425126	17407±21309	0.994	0.989	17.043
Terbutrín	49448200±9328418	59472±30938	0.994	0.989	17.242
Cianazina	22703100±2185048	2912±7246	0.998	0.997	18.065
Metamitrón	4187500±322041	17090±1068	0.999	0.998	21.843

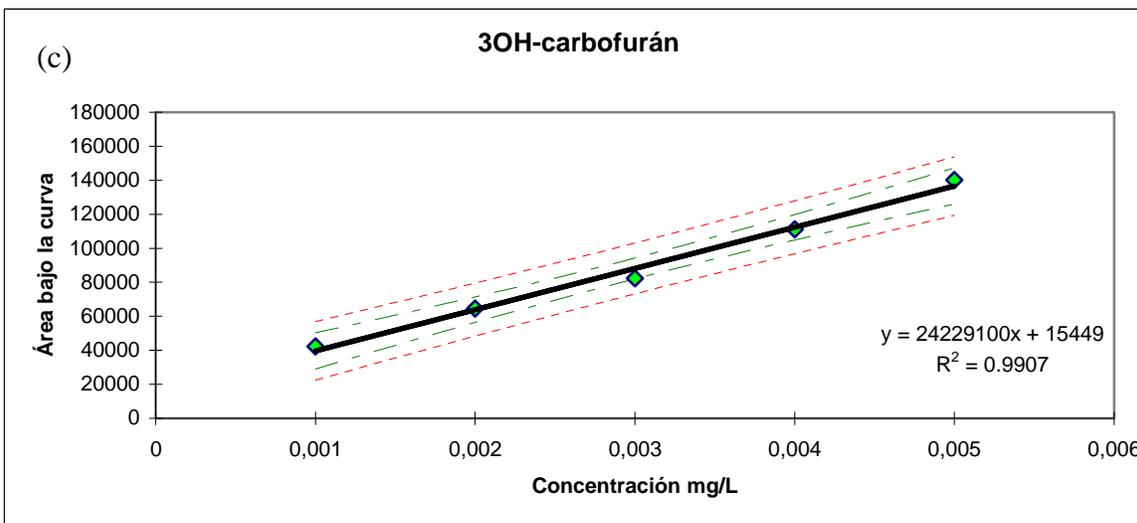
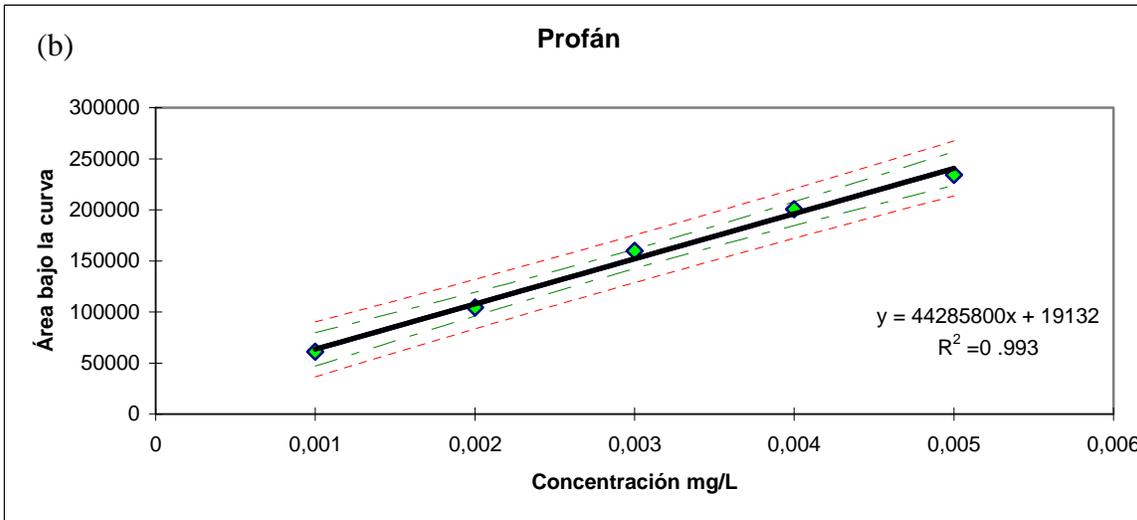
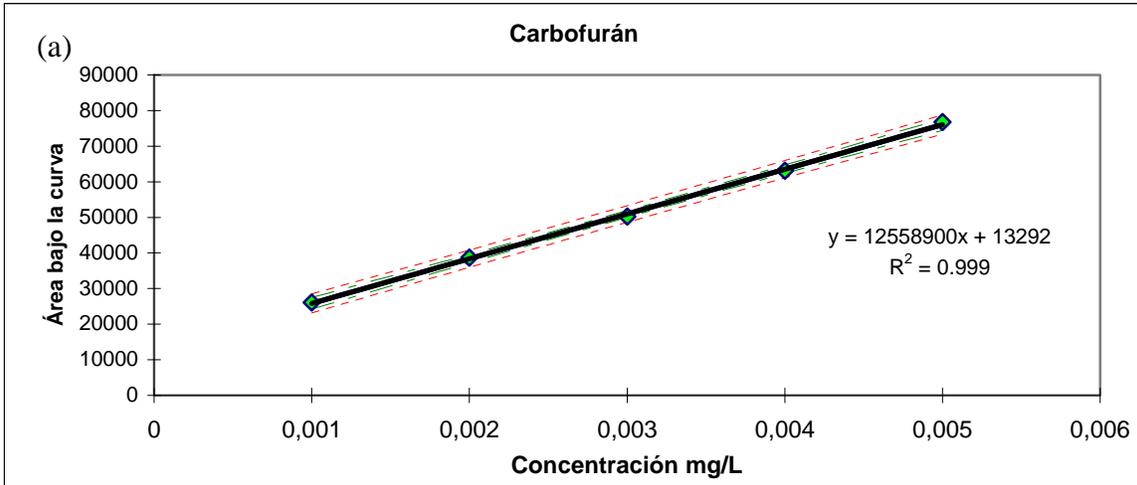


Fig. A3.1. Curva de calibración para el a) carbofurán; b) profán; c) 3OH-carbofurán

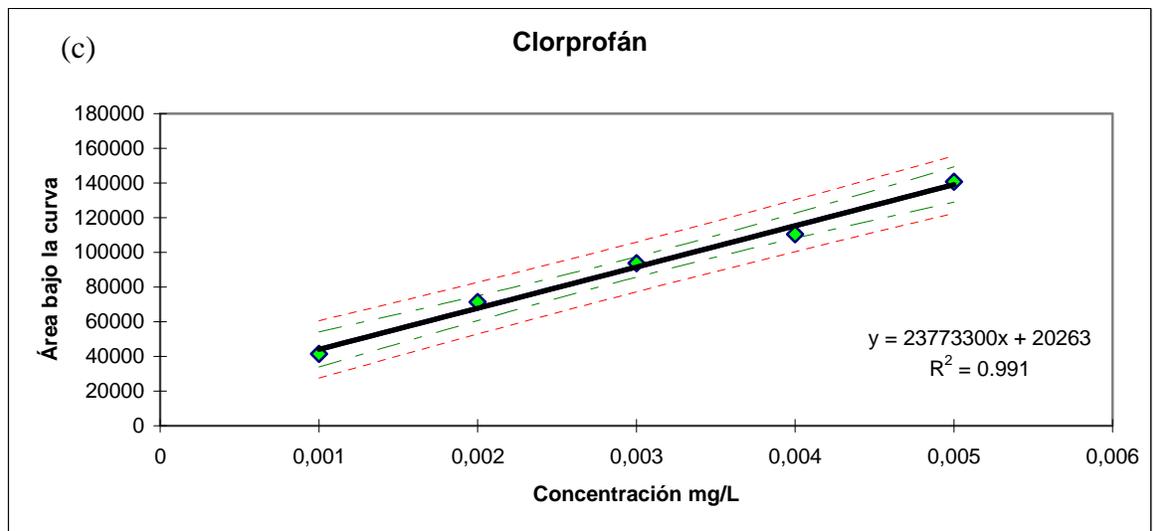
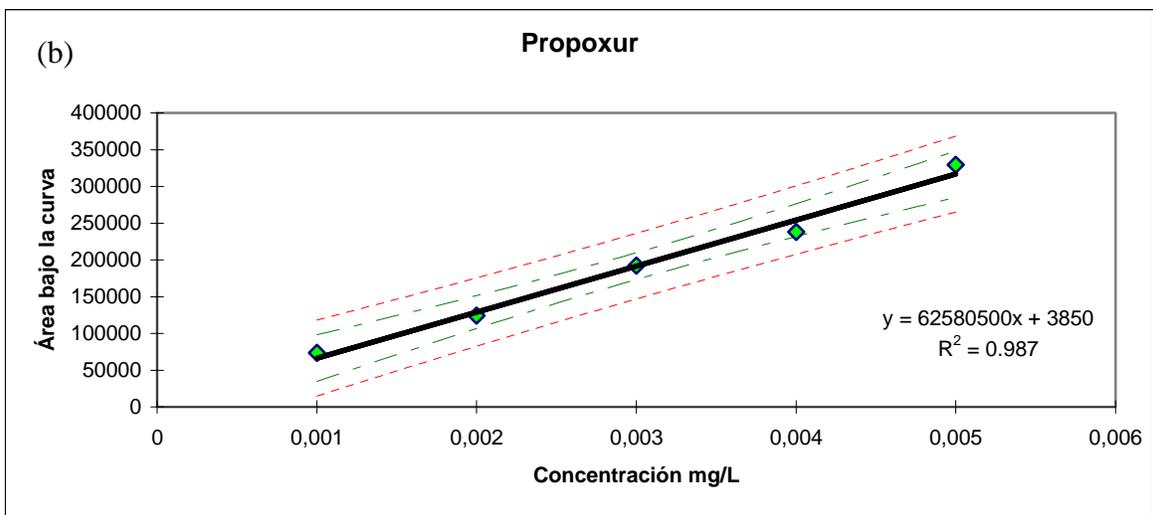
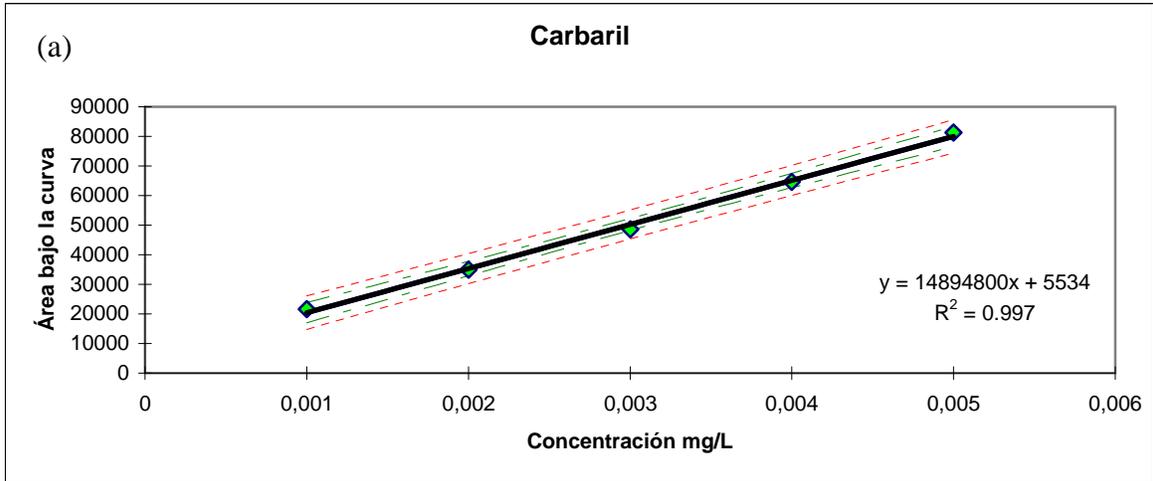


Fig. A3.2. Curva de calibración a) carbaril; b) propoxur; c) clorprofán

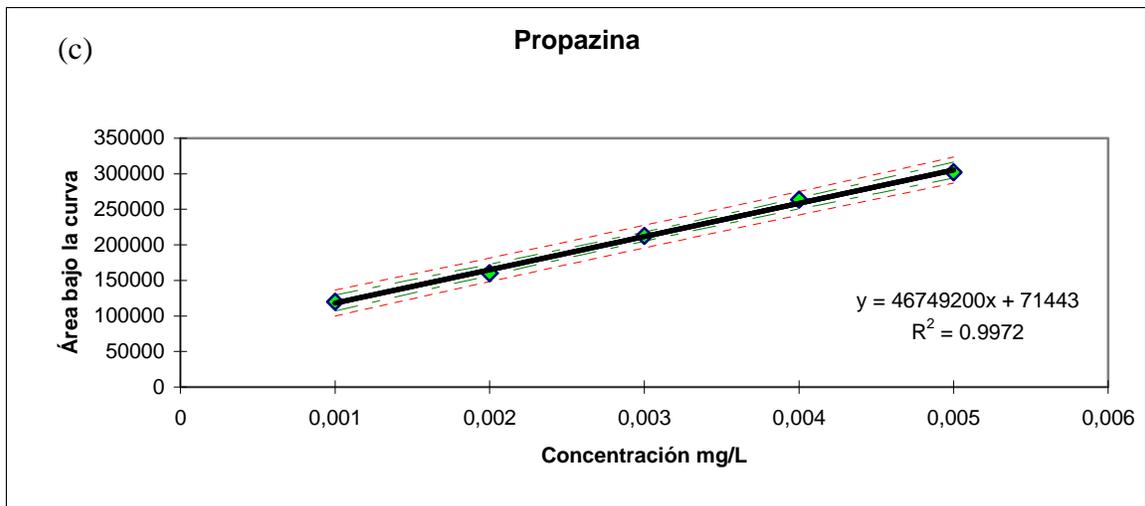
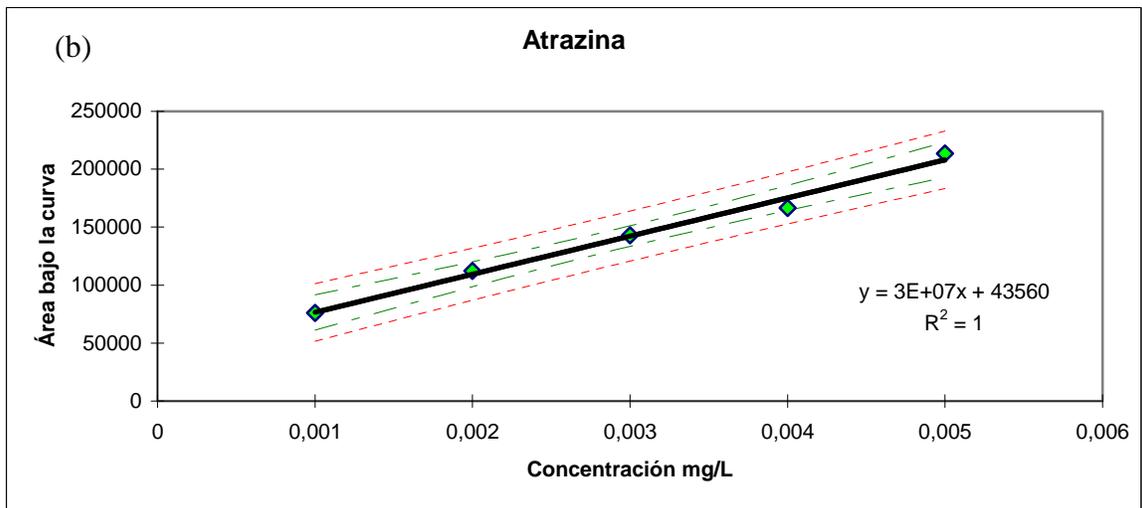
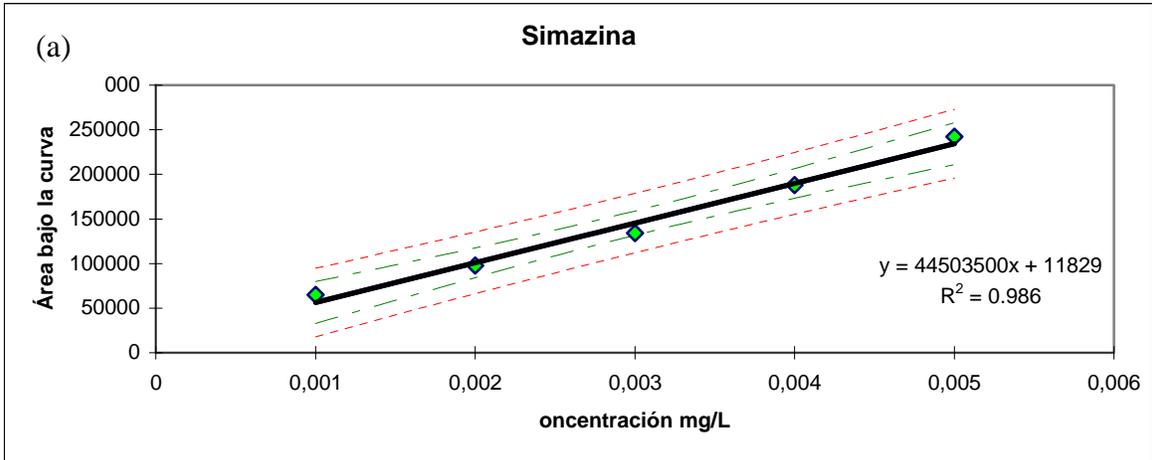


Fig. A3.3. Curva de calibración para el a) simazina; b) atrazina; c) propazina

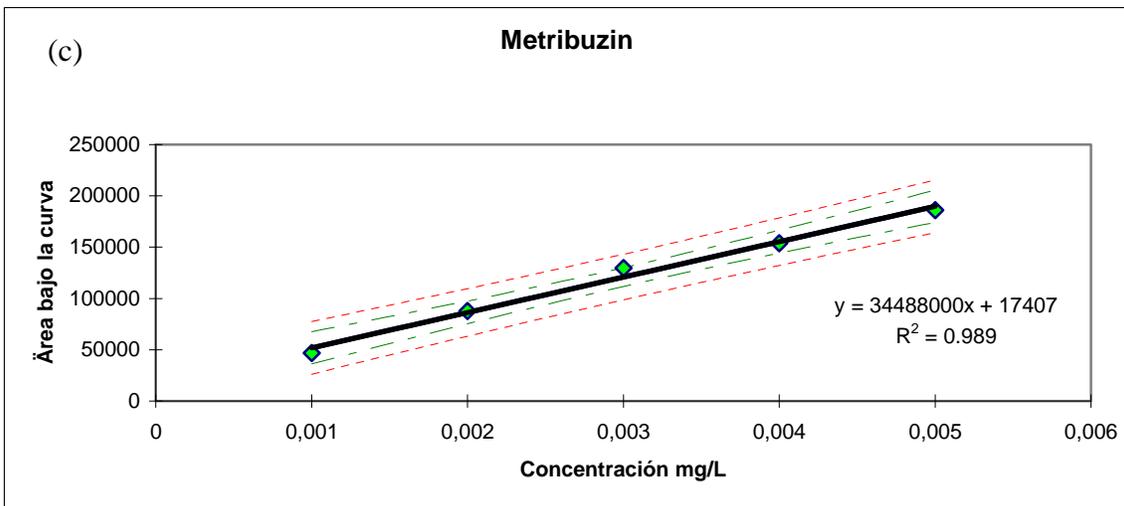
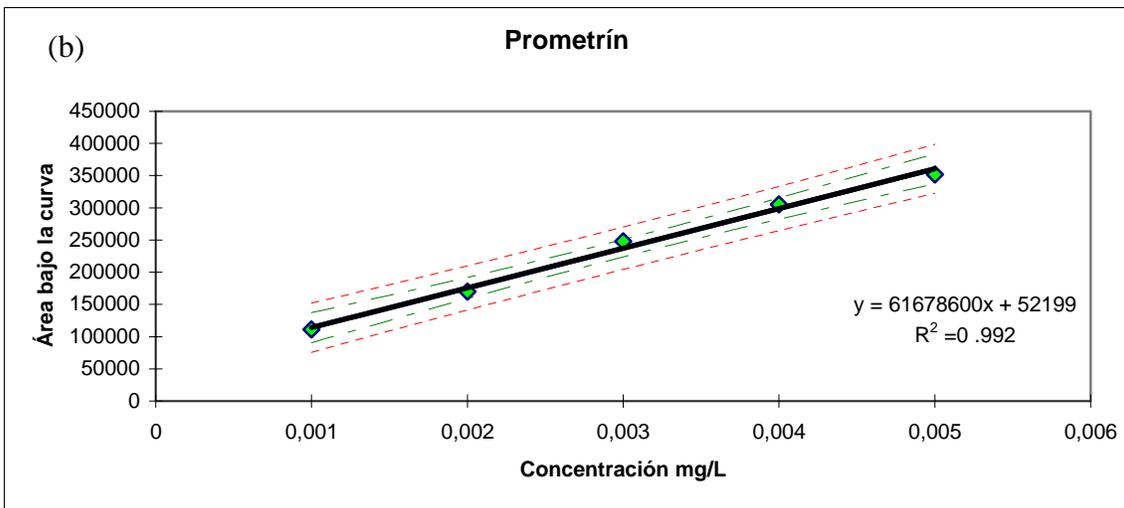
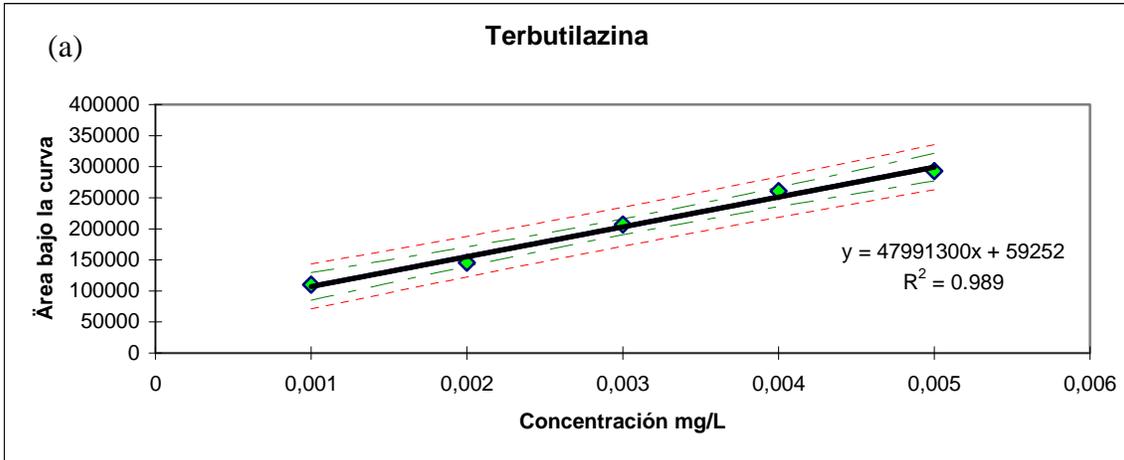


Fig. A3.4. Curva de calibración para el a) terbutilazina; b) prometrín; c) metribuzin

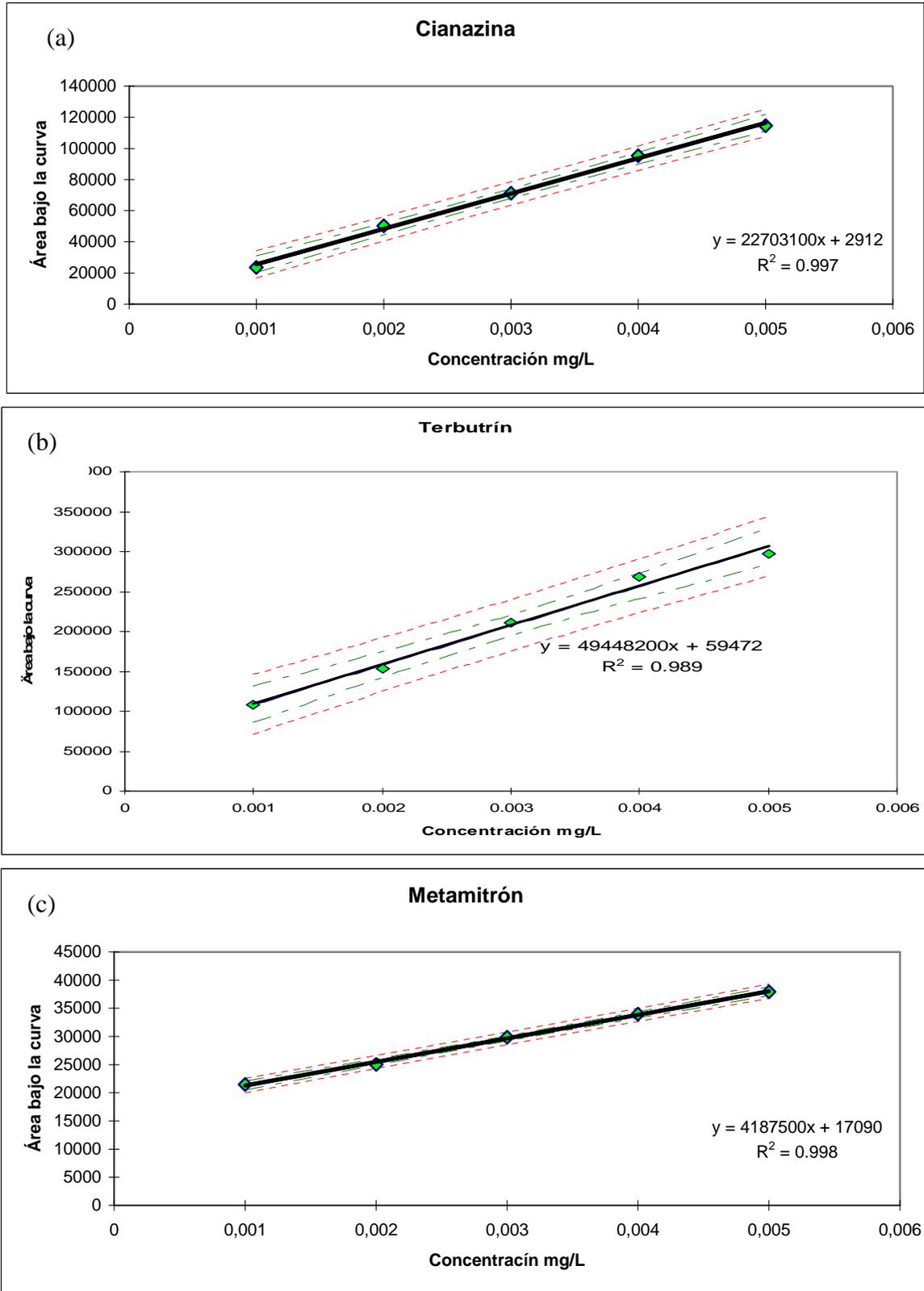


Fig. A3.5. Curva de calibración para el a) cianazina; b) terbutrín; c) metamitrón

ANEXO 4

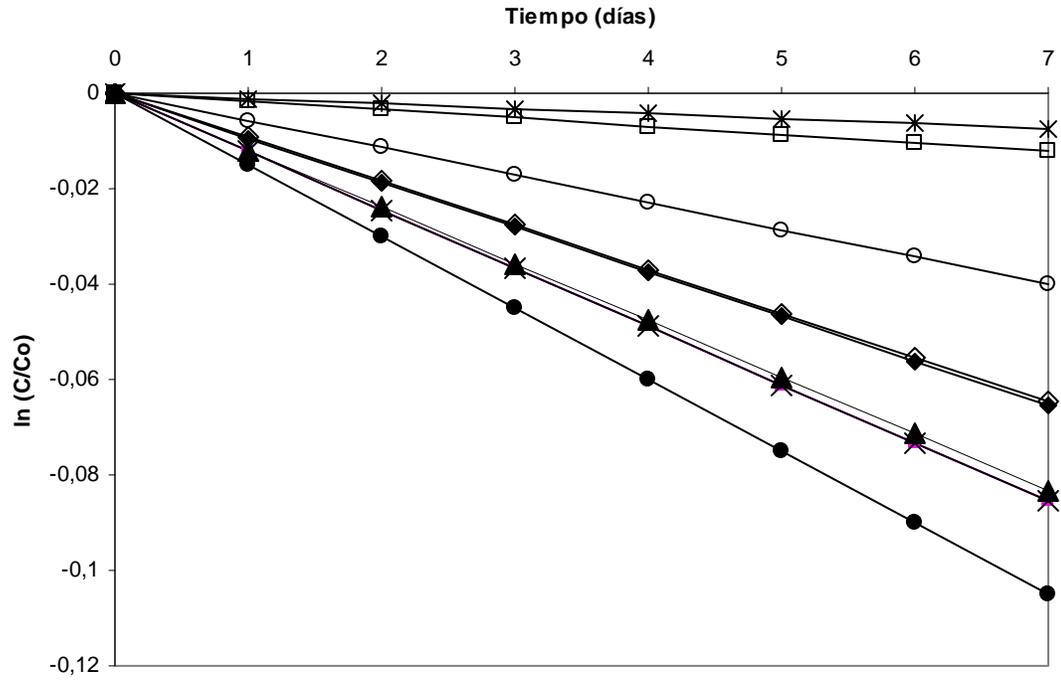
VELOCIDAD DE DEGRADACIÓN K (d⁻¹)

Tabla A4.1. Degradación individual del plaguicida en agua

	Compuesto	pH = 4				pH = 7			
		Luz		Oscuridad		Luz		Oscuridad	
		K (d ⁻¹) (-)	t _{1/2} (d)	K (d ⁻¹) (-)	t _{1/2} (d)	K (d ⁻¹) (-)	t _{1/2} (d)	K (d ⁻¹) (-)	t _{1/2} (d)
1	Carbofurán	1.43x10 ⁻³	482	1.43x10 ⁻³	482	7.32x10 ⁻³	94	5.83x10 ⁻³	118
2	Profán	5.83x10 ⁻³	118	4.35x10 ⁻³	159	2.88x10 ⁻³	240	1.43x10 ⁻³	482
3	3OH-Carbofurán	4.69x10 ⁻²	15	4.121x10 ⁻²	16.8	3.36x10 ⁻²	21	1.98x10 ⁻²	35
4	Carbaril	0.22	3	0.22	3.01	0.035	20	1.03x10 ⁻²	67
5	Propoxur	1.34x10 ⁻²	51	1.34x10 ⁻²	51	3.73x10 ⁻²	18	1.34x10 ⁻²	51
6	Clorprofán	7.32x10 ⁻³	95	5.83x10 ⁻³	118	2.32x10 ⁻²	29	7.32x10 ⁻³	95
7	Simazina	2.29x10 ⁻²	30	9.21x10 ⁻³	75	9.03x10 ⁻³	76	8.49x10 ⁻³	81
8	Atrazina	0.033	20	1.22x10 ⁻²	58	6.15x10 ⁻³	112	5.52x10 ⁻³	125
9	Propazina	1.34x10 ⁻²	51	1.19x10 ⁻²	74	3.29x10 ⁻³	21	1.75x10 ⁻²	39
10	Terbutilazina	6.29x10 ⁻²	11	5.67x10 ⁻³	5.73	8.05x10 ⁻³	86	7.88x10 ⁻³	87
11	Prometrín	0.1675	4	1.05x10 ⁻³	122	7.022x10 ⁻³	9.8	5.45x10 ⁻³	127
12	Metribuzin	1.66x10 ⁻²	41	9.34x10 ⁻³	100	n.d	n.d	n.d	n.d
13	Terbutrín	5.22	13	1.22x10 ⁻³	65	2.42x10 ⁻³	285	2.42x10 ⁻³	285
14	Cianazina	9.15x10 ⁻²	7.56	1.71x10 ⁻³	40	1.15x10 ⁻²	60	2.03x10 ⁻⁴	139
15	Metamitrón	0.019	34	1.5x10 ⁻²	46	n.d	n.d	n.d	n.d

K= velocidad de degradación; T_{1/2} = Tiempo de vida media; n.d = no determinado

a)



b)

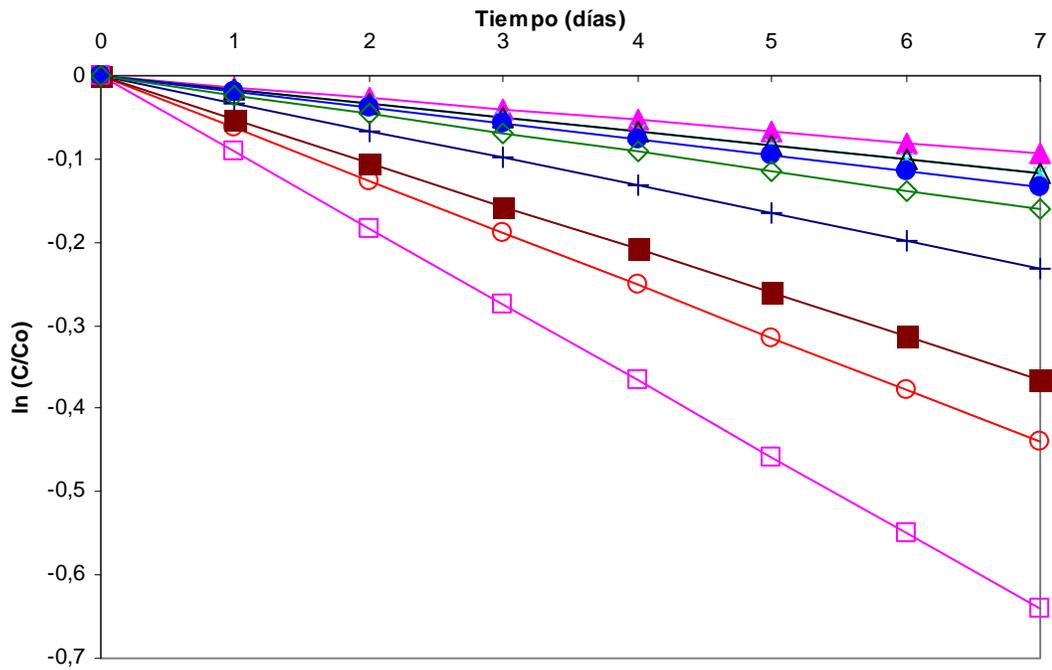
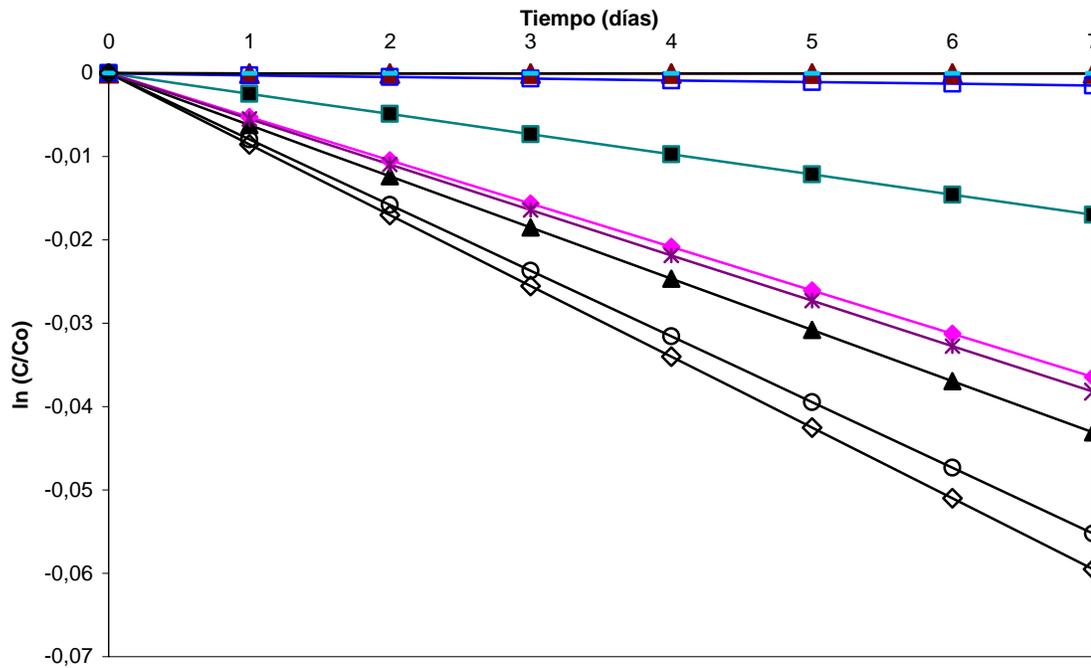


Fig. A4.1. Curvas típicas de velocidad de degradación K (d^{-1}) a $pH = 4$ a) oscuridad b) luz. Los datos presentados son del agua a $13^{\circ}C$. * prometrín, □ cianazina, ○ terbutilazina, ◇ simazina, ▼ metribuzin, ▲ propazina, ■ terbutrín, * atrazina, ● metamitrón

a)



b)

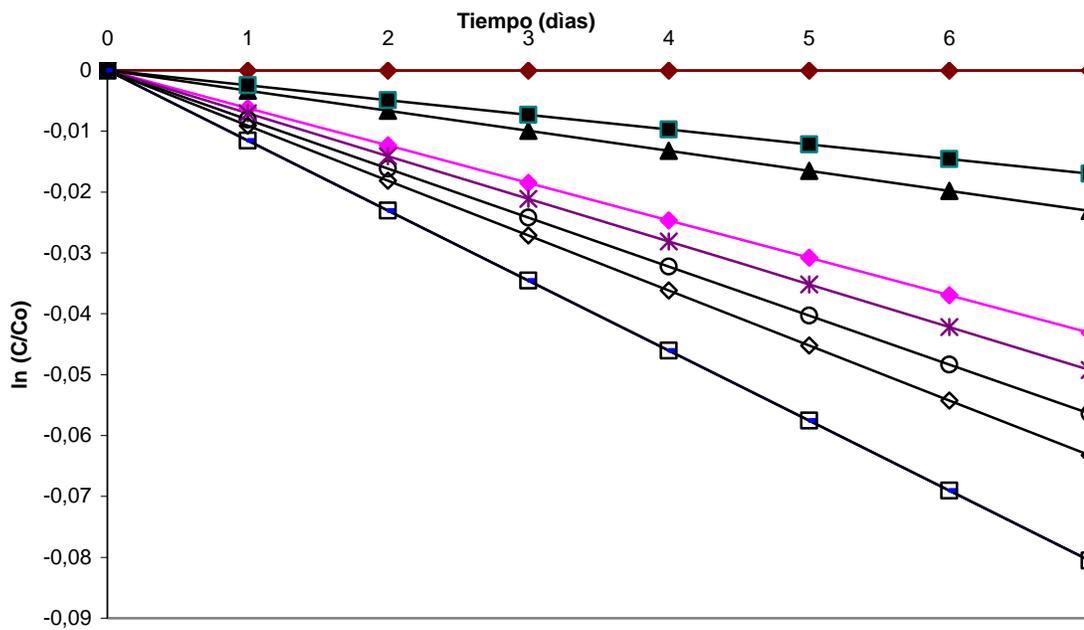
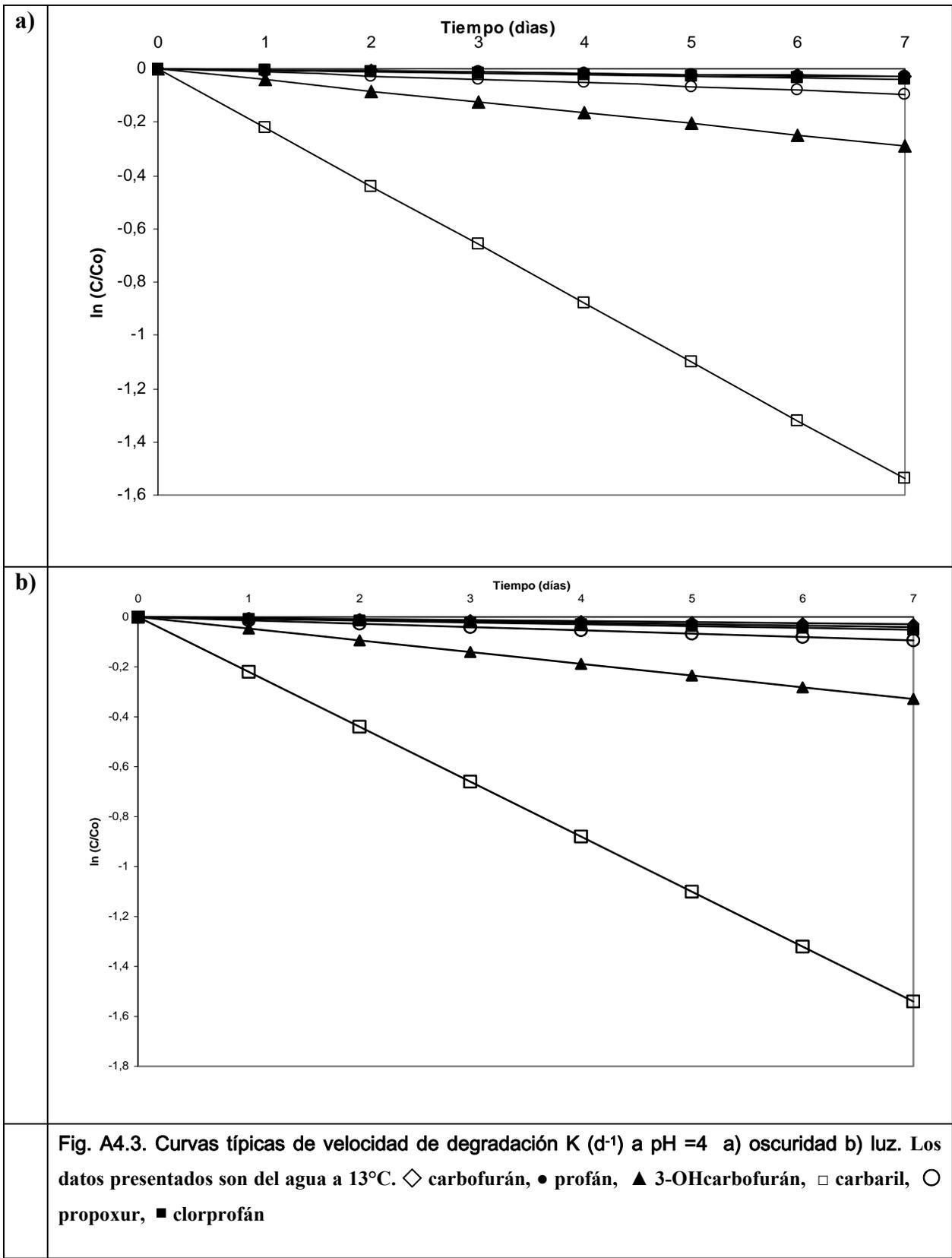
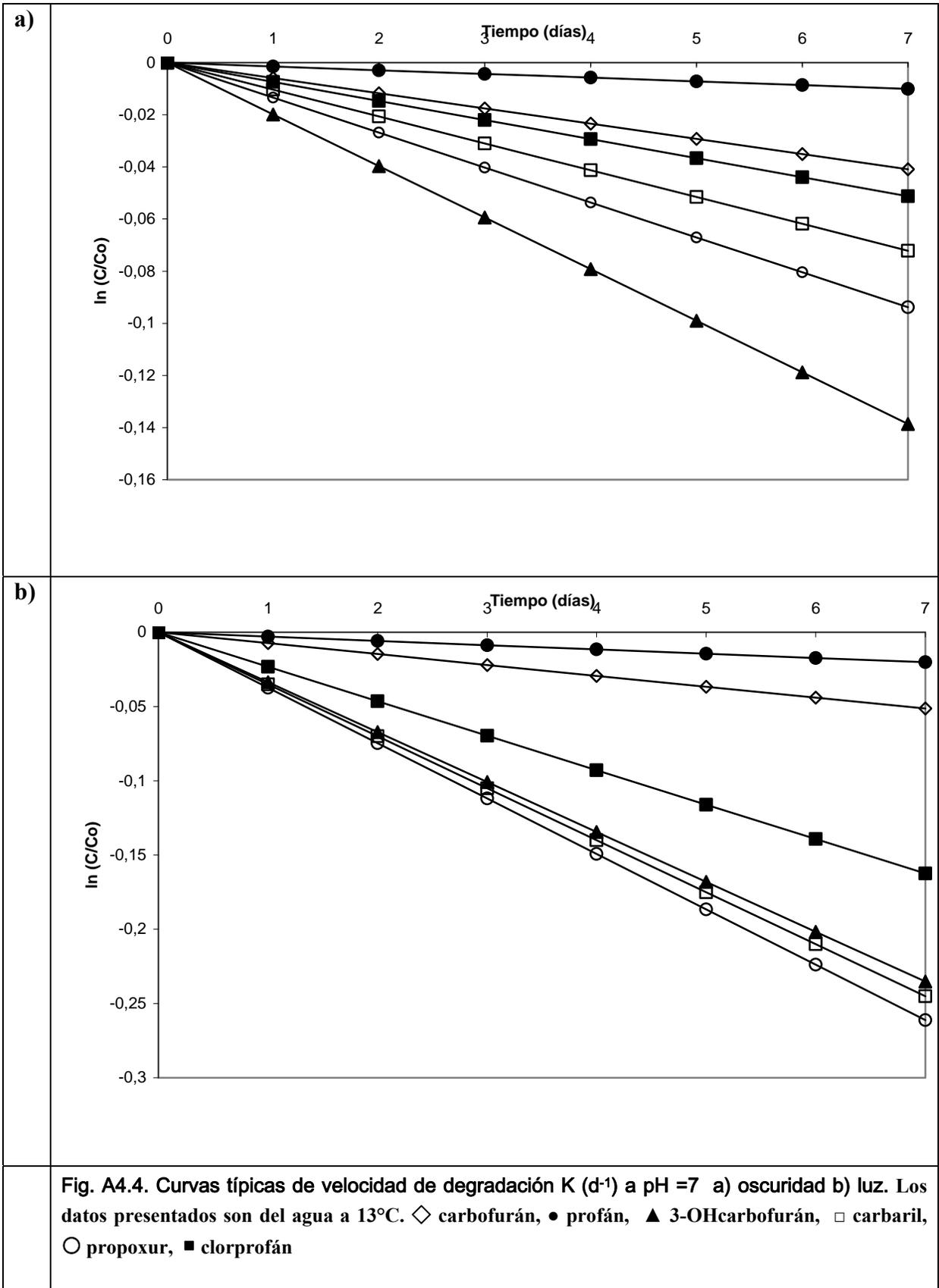


Fig. A4.2. Curvas típicas de velocidad de degradación K (d^{-1}) a $pH = 7$ a) oscuridad b) luz. Los datos presentados son del agua a $13^{\circ}C$. * prometrín, □cianazina, ○ terbutilazina, ◇ simazina, ▼ metribuzin, ▲ propazina, ■ terbutrín, * atrazina, ● metamitron

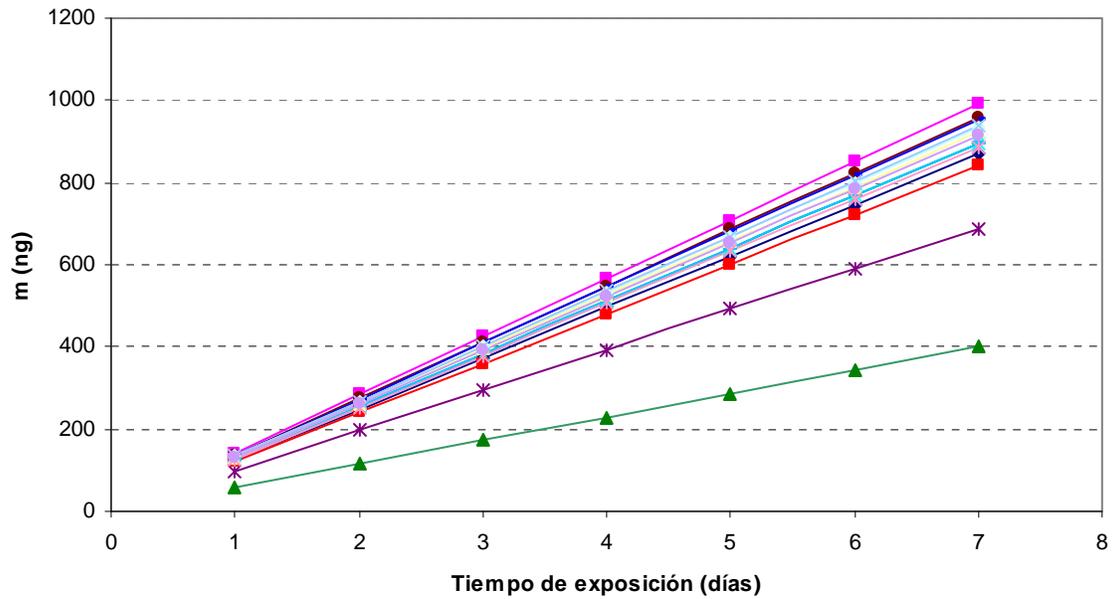




ANEXO 5

CURVAS DE COEFICIENTE DE ACUMULACIÓN R_s ($L d^{-1}$) Y LA VELOCIDAD DE DISMINUCIÓN k_e (d^{-1}) DE LOS PLAGUICIDAS EN ESTUDIO EN AGUA

a)



b)

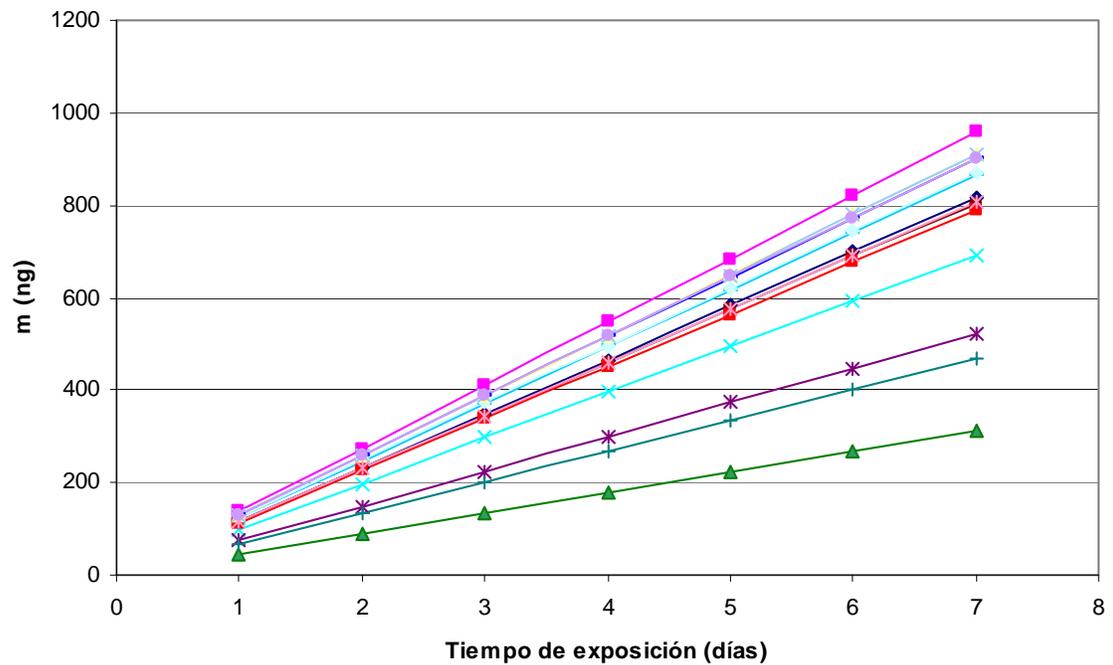
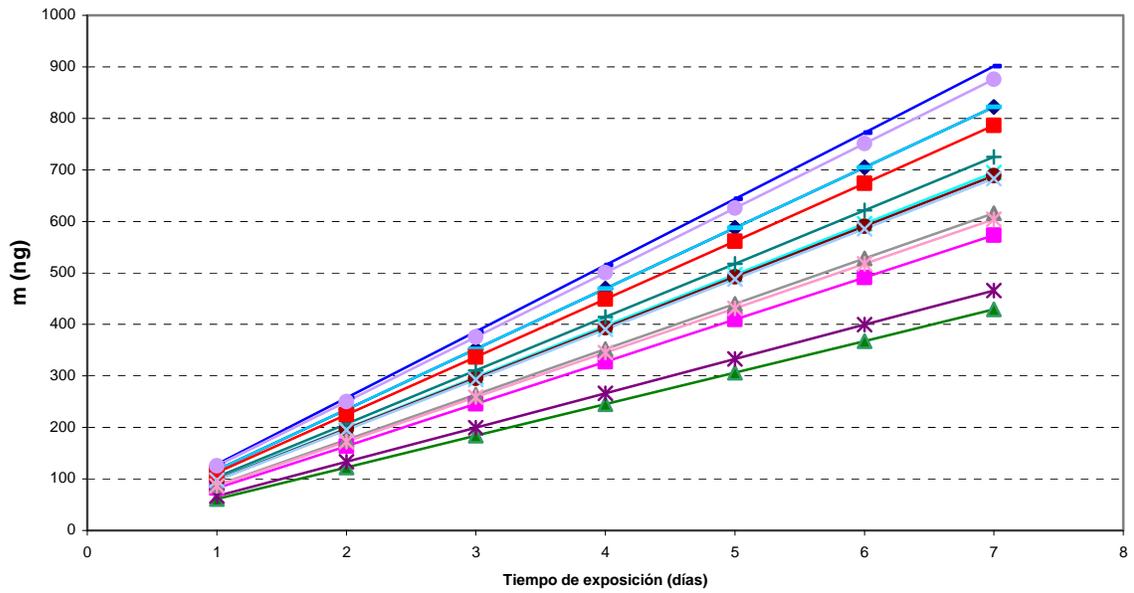


Fig. A5.1. (a). Curvas típicas de acumulación del analito en el sistema C₁₈ y Fig. (b). Curvas típicas de acumulación del analito en el sistema C₁₈+ degradación. Los datos presentados son del captador a 13°C. Las rectas son obtenidas a partir de la Ecuación (10). ♦ carbofurán, ■ profán, ▲ 3-OH carbofurán, ◇ carbaril, ○ propoxur, — clorprofán, + simazina, ▼ atrazina, ▽ propazina, ▲ terbutilazina, ☆ promettrín, ★ metribuzin, □ terbutrín, △ cianazina, ● metamitrón

a)



b)

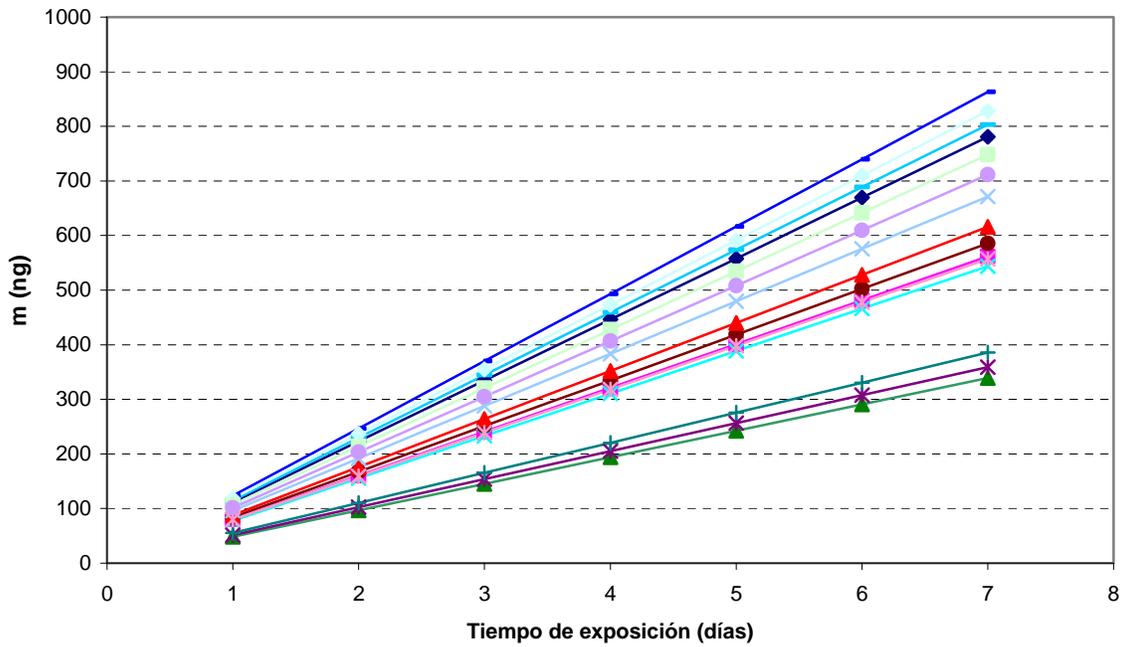


Fig. A5.2. (a). Curvas típicas de acumulación del analito en el sistema $C_{18}+PC$ y Fig. (b). Curvas típicas de acumulación del analito en el sistema $C_{18}+PC+degradación$. Los datos presentados son del captador a $13^{\circ}C$. Las rectas son obtenidas a partir de la Ecuación (10). ♦ carbofurán, ■ profán, ▲ 3-OH carbofurán, ◇ carbaril, ○ propoxur, — clorprofán, + simazina, ▼ atrazina, ▽ propazina, ◄ terbutilazina, ☆ promettrín, ★ metribuzin, □ terbutrín, △ cianazina, ● metamitrón

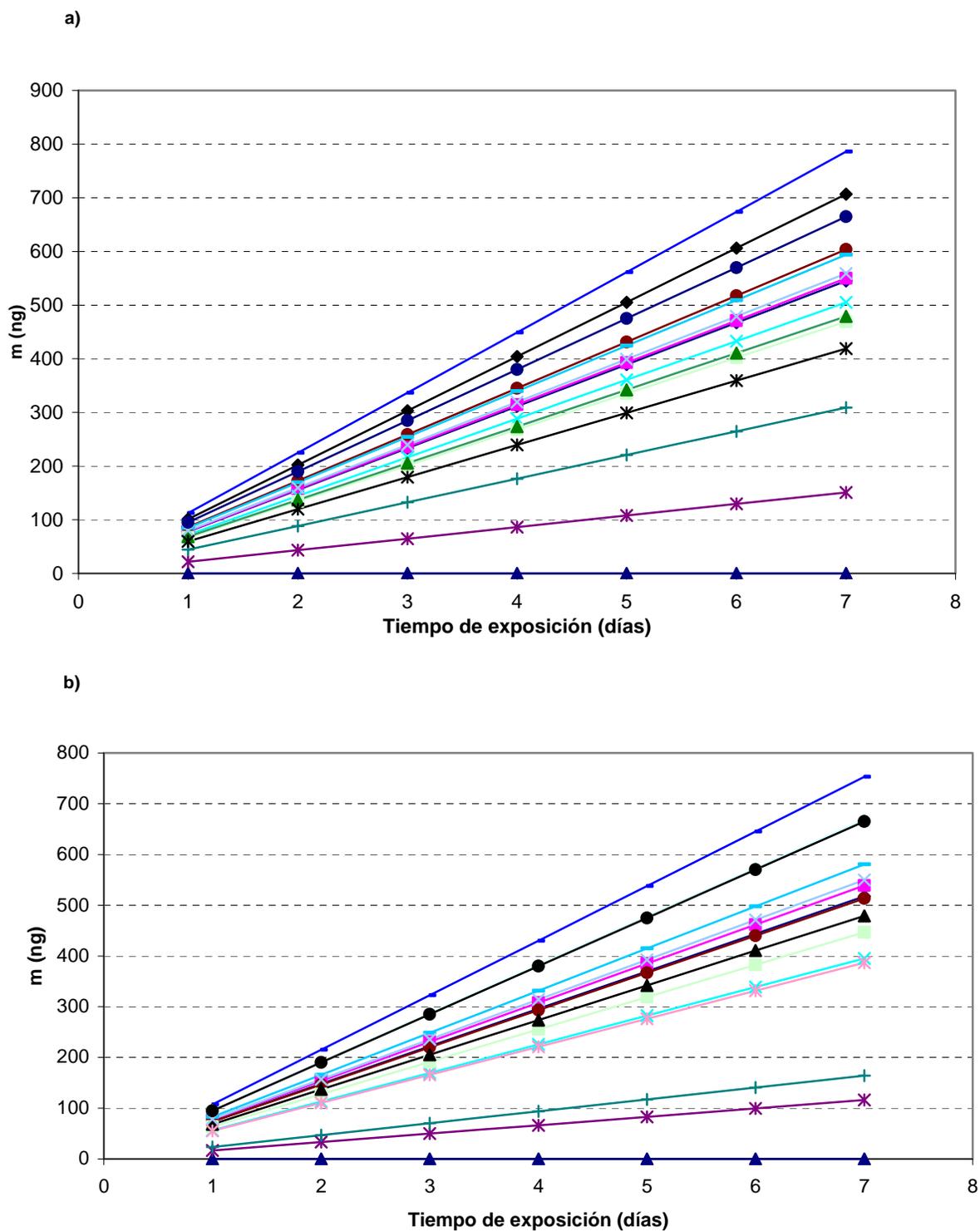


Fig. A5.3. (a). Curvas típicas de acumulación del analito en el sistema $C_{18}+PS$ y Fig. (b). Curvas típicas de acumulación del analito en el sistema $C_{18}+PS+degradación$. Los datos presentados son del captador a $13^{\circ}C$. Las rectas son obtenidas a partir de la Ecuación (10). \blacklozenge carbofurán, \blacksquare profán, \blacktriangle 3-OH carbofurán, \diamond carbaril, \circ propoxur, $-$ clorprofán, $+$ simazina, \blacktriangledown atrazina, ∇ propazina, \blacktriangleleft terbutilazina, \star promettrín, \star metribuzin, \square terbutrín, \triangle cianazina, \bullet metamitrón

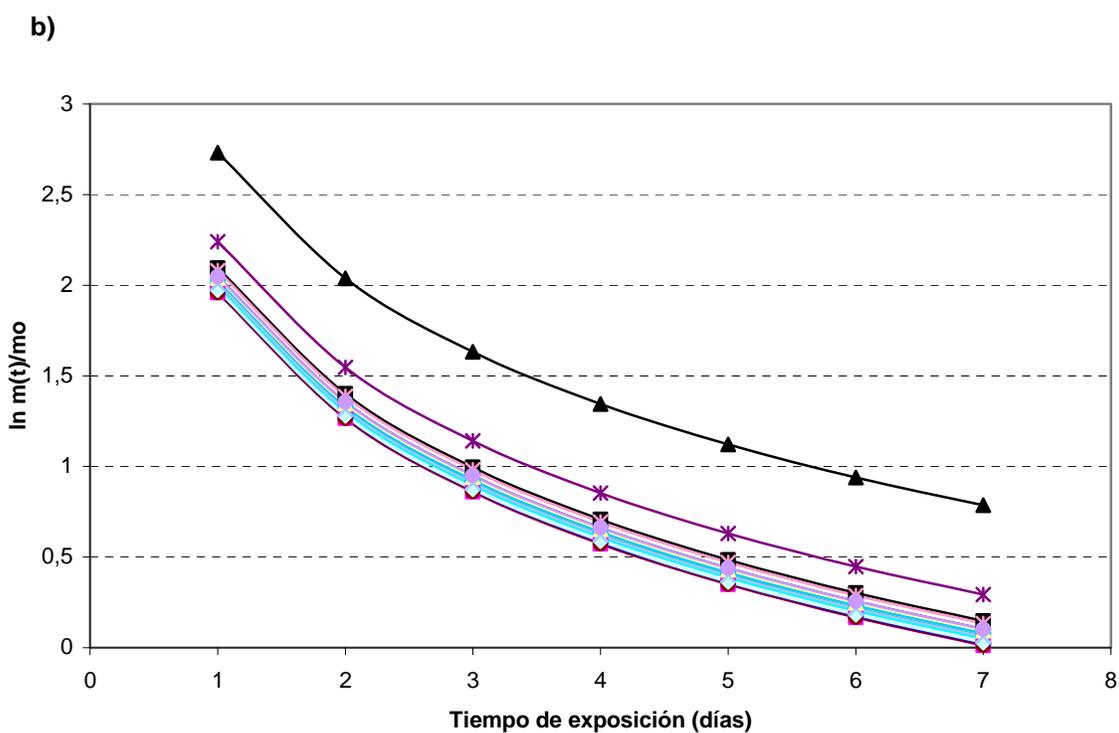
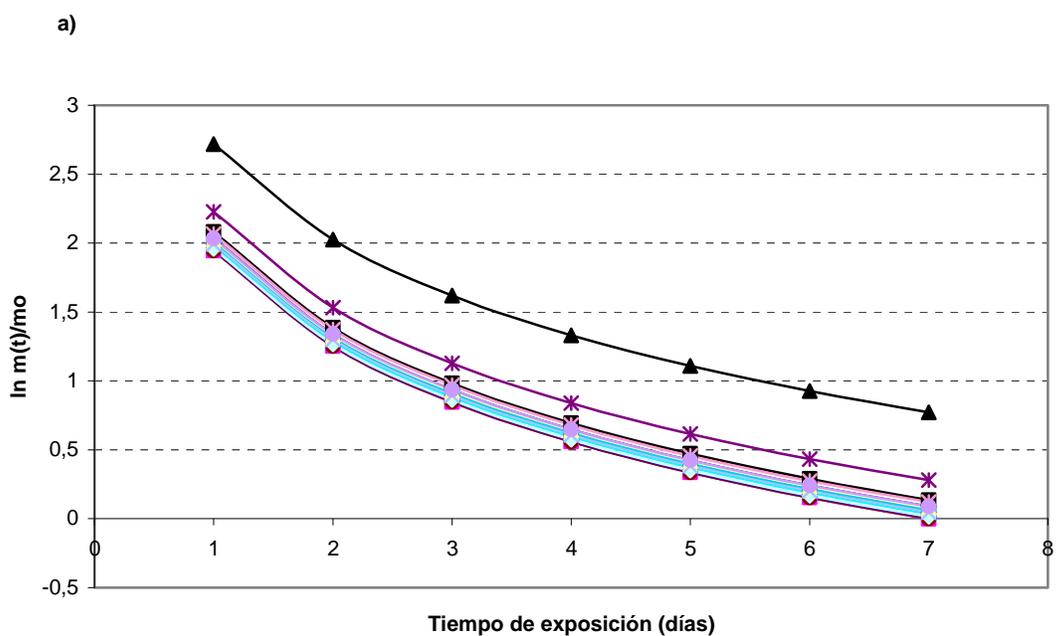


Fig. A5.4. (a). Curvas típicas de disminución del analito en el sistema C_{18} y Fig. (b). Curvas típicas de disminución del analito en el sistema C_{18} +degradación. Los datos presentados son del captador a 13°C . Las rectas son obtenidas a partir de la Ecuación (10). \blacklozenge carbofurán, \blacksquare profán, \blacktriangle 3-OH carbofurán, \diamond carbaril, \circ propoxur, $-$ clorprofán, $+$ simazina, ∇ atrazina, ∇ propazina, \blacktriangleleft terbutilazina, \star prometrín, \star metribuzin, \square terbutrín, \triangle cianazina, \bullet metamitrón

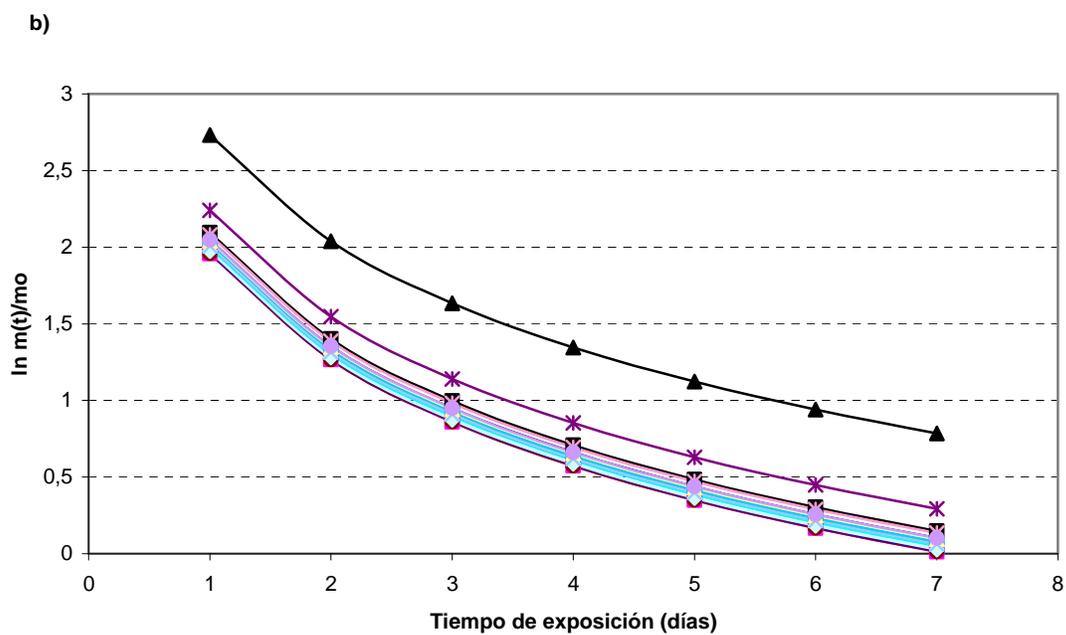
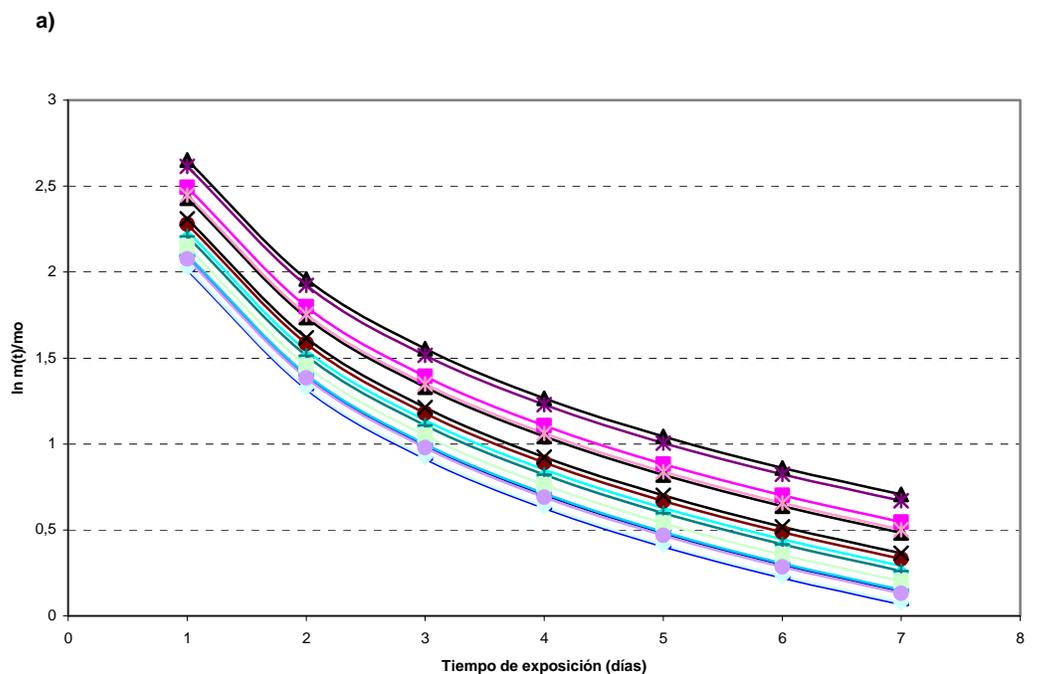


Fig. A5.5. (a). Curvas típicas de disminución del analito en el sistema $C_{18}+PC$ y Fig. (b). Curvas típicas de disminución del analito en el sistema $C_{18}+PC+degradación$. Los datos presentados son del captador a $13^{\circ}C$. Las rectas son obtenidas a partir de la Ecuación (10). \blacklozenge carbofurán, \blacksquare profán, \blacktriangle 3-0H carbofurán, \blacklozenge carbaril, \bigcirc propoxur, $=$ clorprofán, $+$ simazina, \blacktriangledown atrazina, \blacktriangledown propazina, \blacktriangleleft terbutilazina, \star prometrín, \blackstar metribuzin, \square terbutrín, \blacktriangle cianazina, \bullet metamitrón

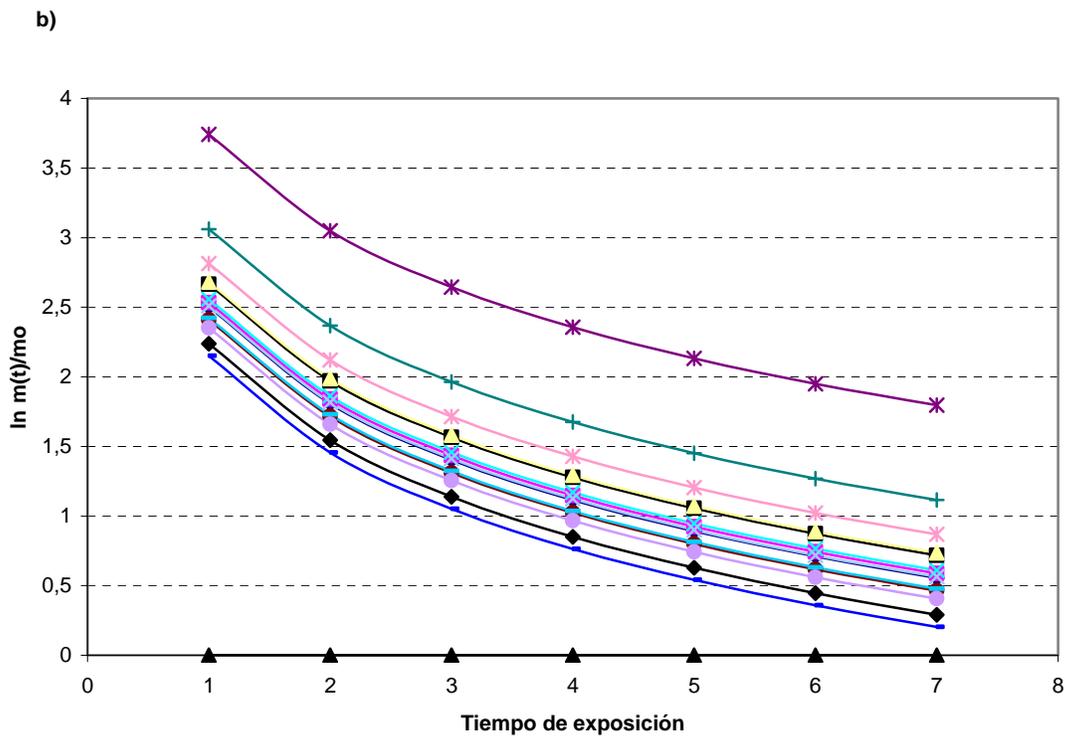
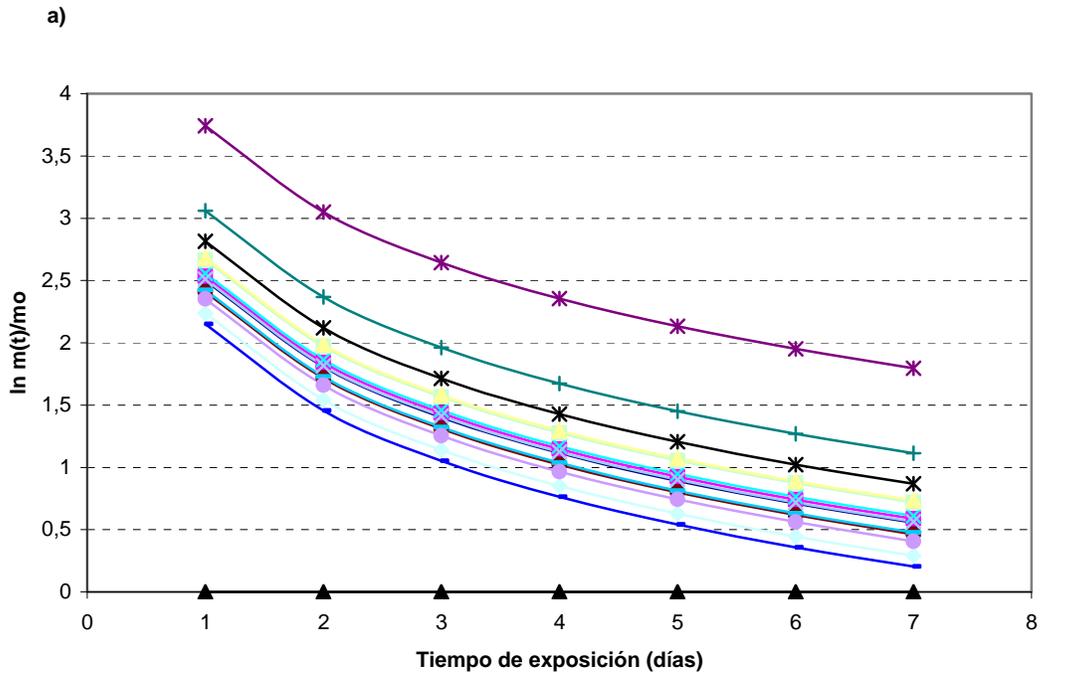
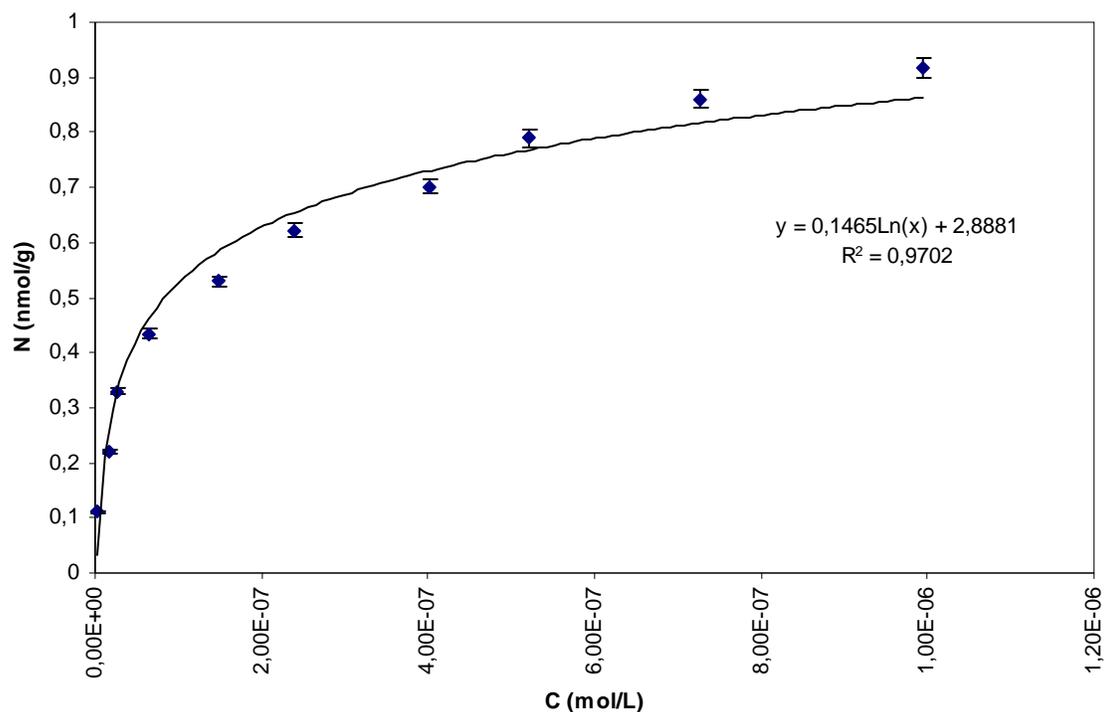


Fig. A5.6. (a). Curvas típicas de disminución del analito en el sistema $C_{18}+PS$ y Fig. (b). Curvas típicas de disminución del analito en el sistema $C_{18}+PS+degradación$. Los datos presentados son del captador a $13^{\circ}C$. Las rectas son obtenidas a partir de la Ecuación (10). \blacklozenge carbofurán, \blacksquare profán, \blacktriangle 3-OH carbofurán, \blacklozenge carbaril, \circ propoxur, $-$ clorprofán, $+$ simazina, \blacktriangledown atrazina, \blacktriangledown propazina, \blacktriangleleft terbutilazina, \star prometrín, \star metribuzin, \square terbutrín, \triangle cianazina, \bullet metamitrón

ANEXO 6

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

a)



b)

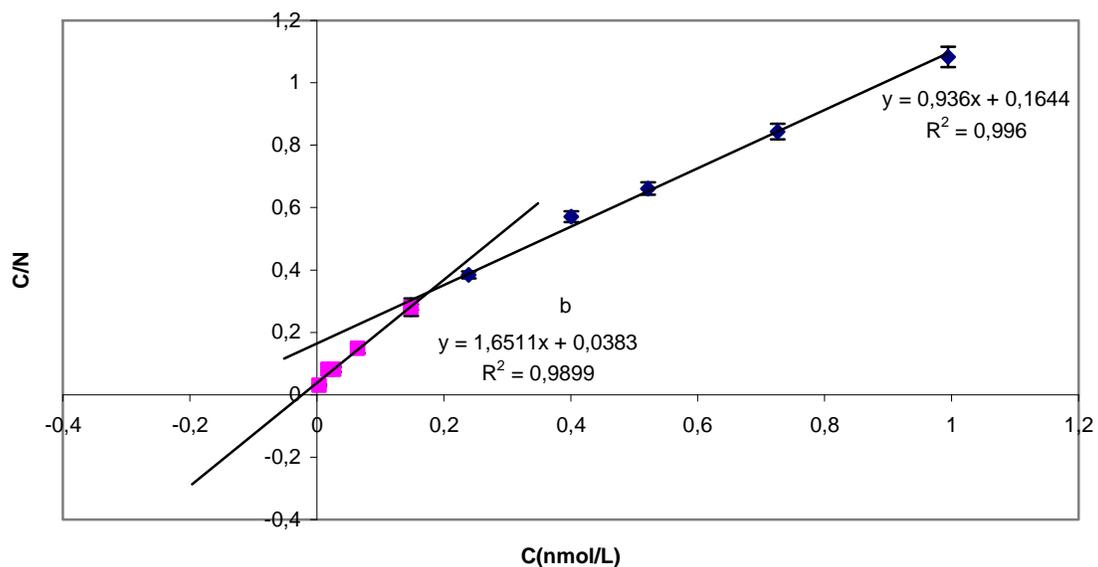


Fig. A6.1 Resultados experimentales a) isoterma de adsorción de \blacklozenge profén; sobre una membrana de octadecilsilíce C_{18} . Se muestran isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales; b) Gráficas de C/N vs C . Se muestra la recta que mejor se ajusta a los datos para bajas y altas concentraciones

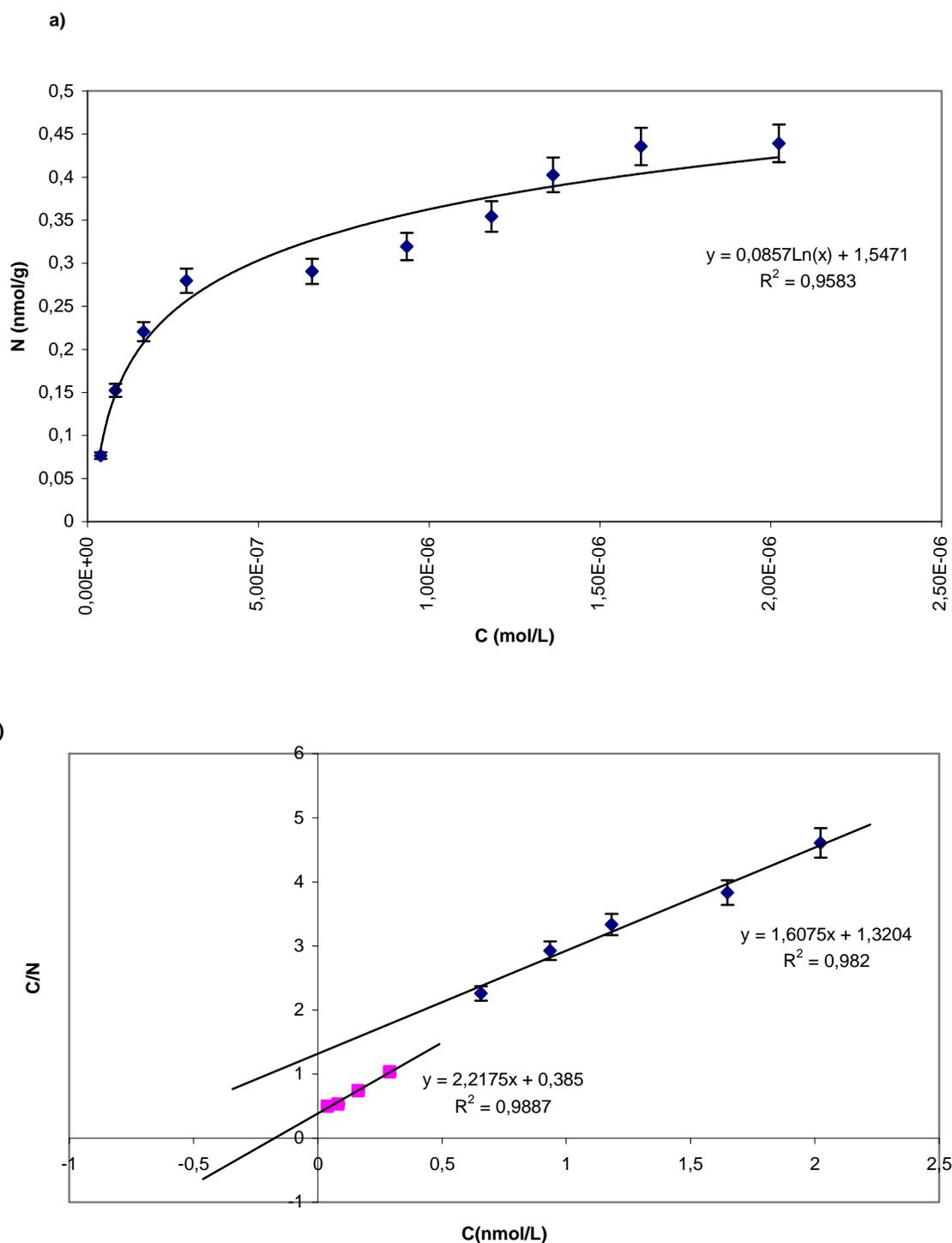


Fig. A6.2. Resultados experimentales a) isoterma de adsorción de \blacklozenge 3-OHcarbofurán sobre una membrana de octadecilsilíce C_{18} . Se muestran isoterma de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales; b) Gráficas de C/N vs C. Se muestra la recta que mejor se ajusta a los datos para bajas y altas concentraciones

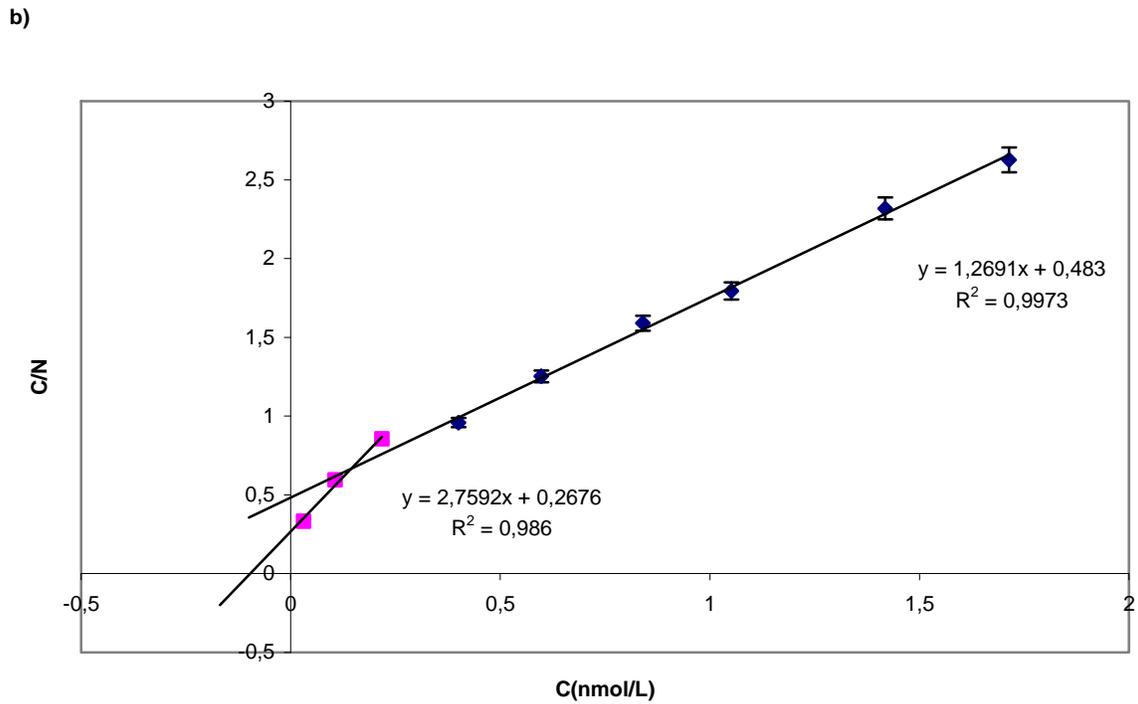
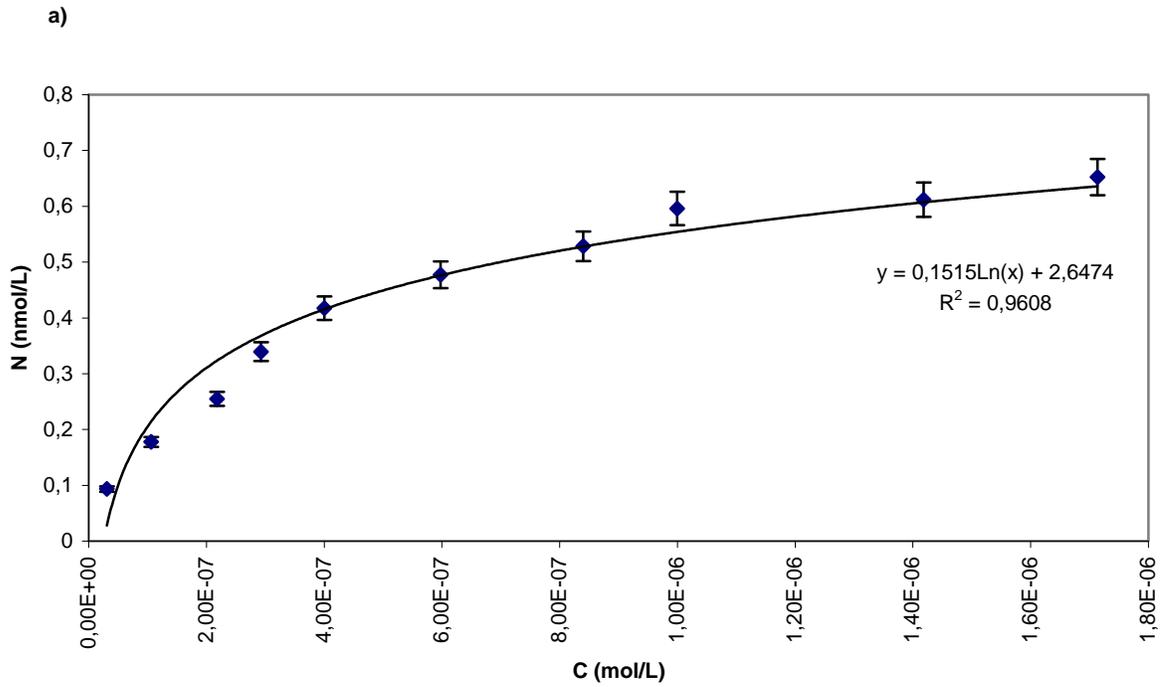


Fig. A6.3. Resultados experimentales a) isoterma de adsorción de \blacklozenge carbaril; sobre una membrana de octadecilsilice C₁₈. Se muestran isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales; b) Gráficas de C/N vs C. Se muestra la recta que mejor se ajusta a los datos para bajas y altas concentraciones

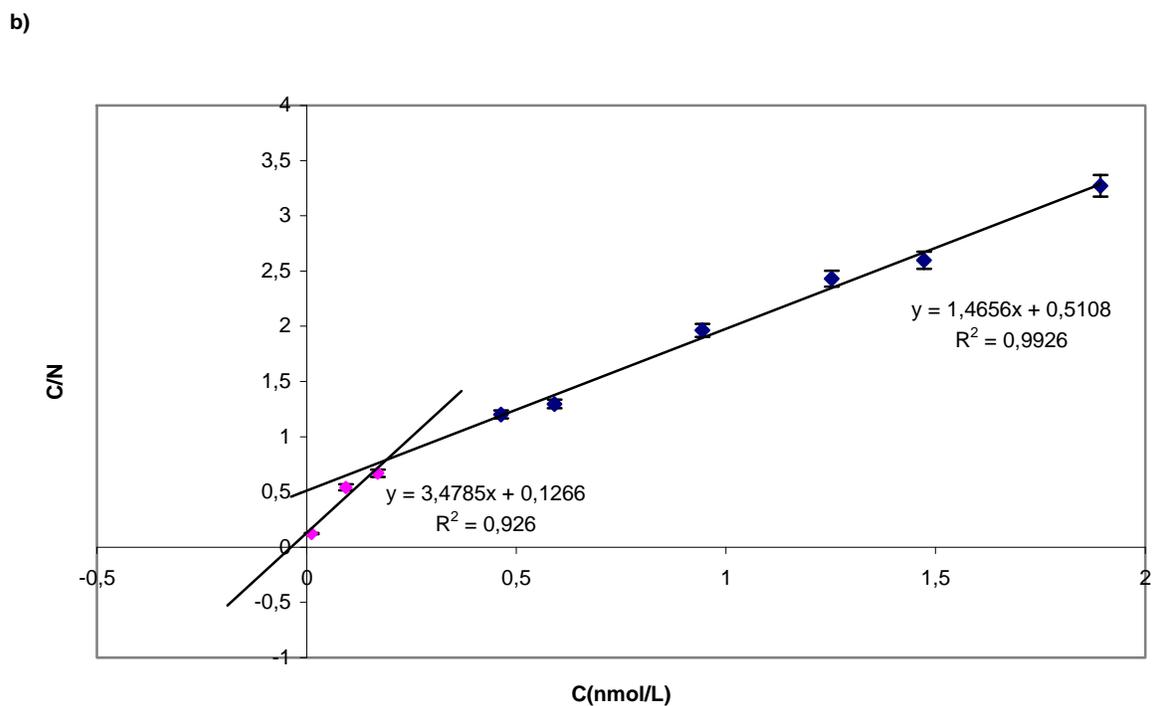
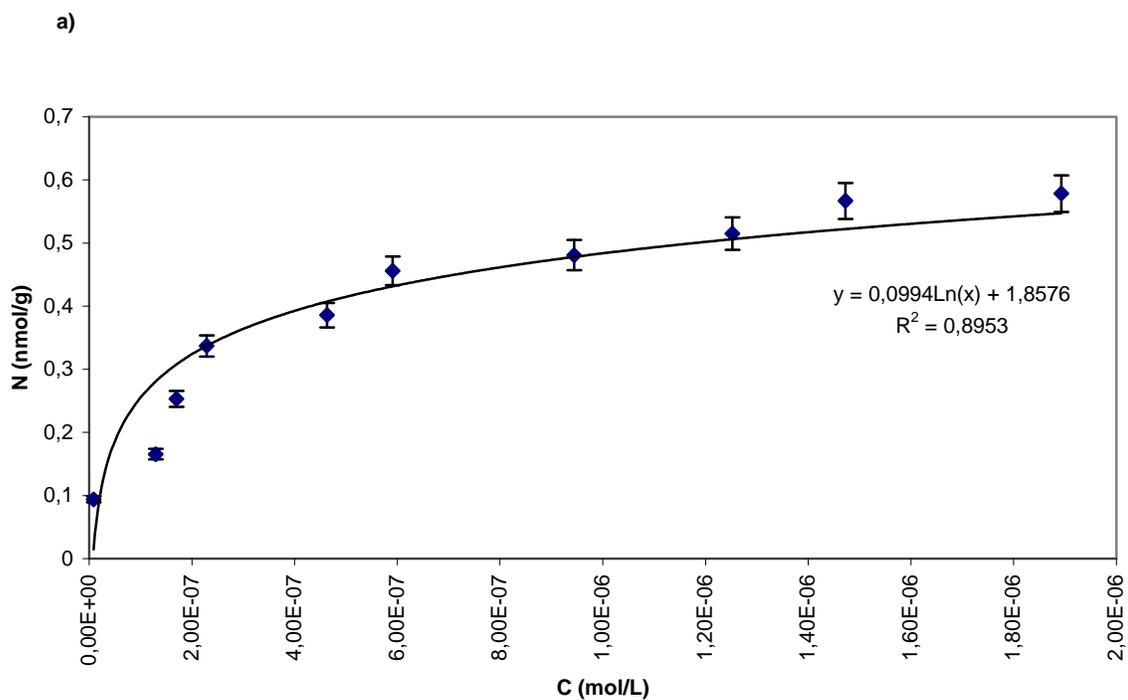


Fig. A6.4. Resultados experimentales a) isoterma de adsorción de \diamond propoxur; sobre una membrana de octadecilsilice C₁₈. Se muestran isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales; b) Gráficas de C/N vs C. Se muestra la recta que mejor se ajusta a los datos para bajas y altas concentraciones

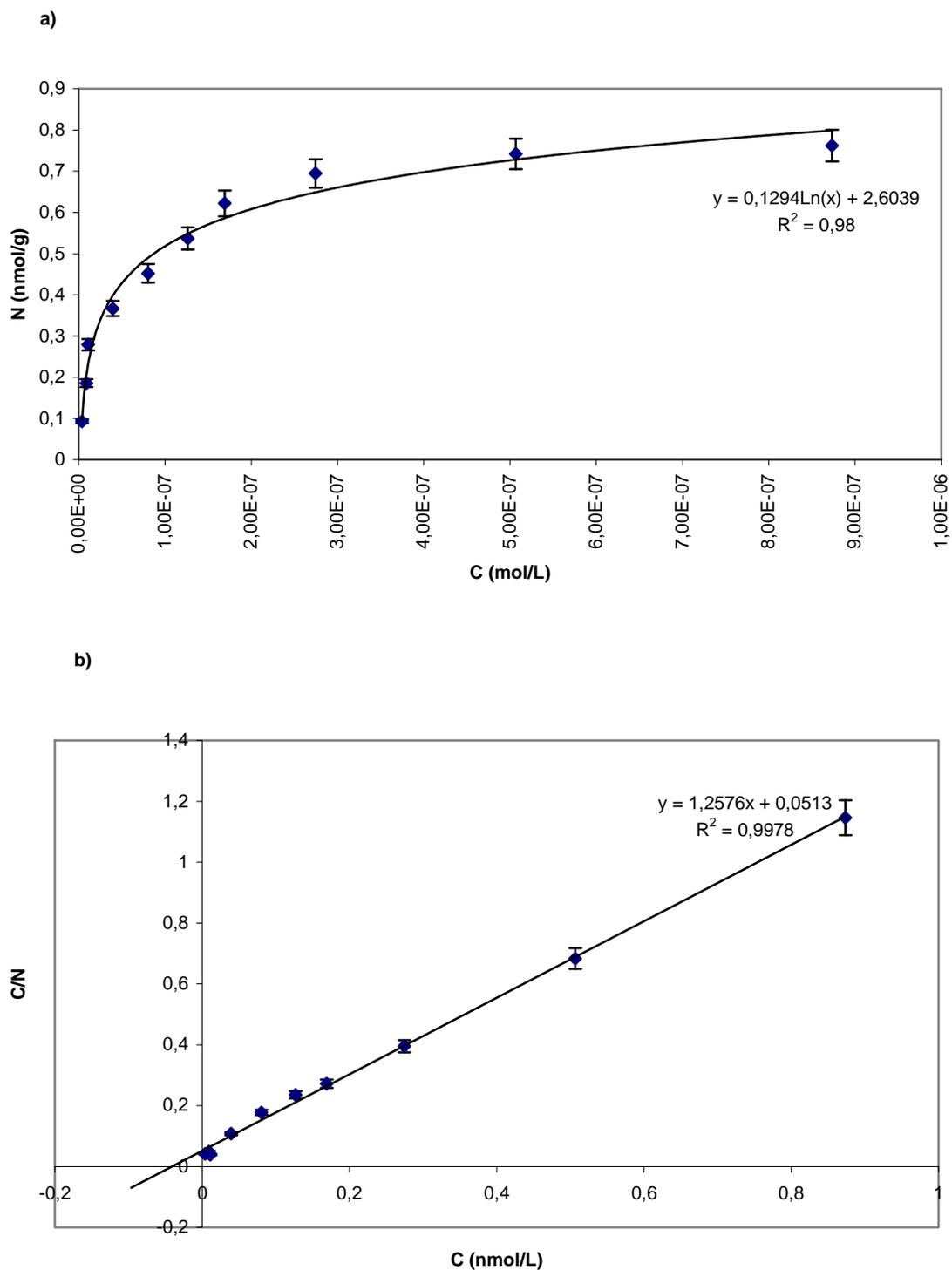


Fig. A6.5. Resultados experimentales a) isoterma de adsorción de \blacklozenge clorprofán; sobre una membrana de octadecilsilice C_{18} . Se muestran isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales; b) Graficas de C/N vs C Se muestra la recta que mejor se ajusta a los datos

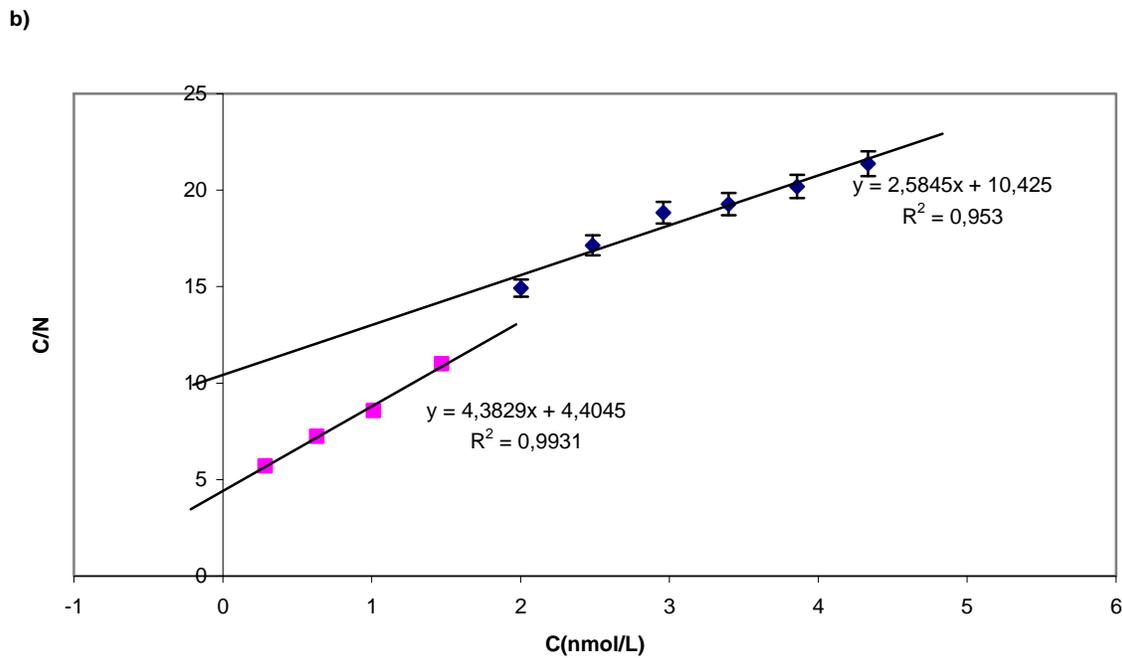
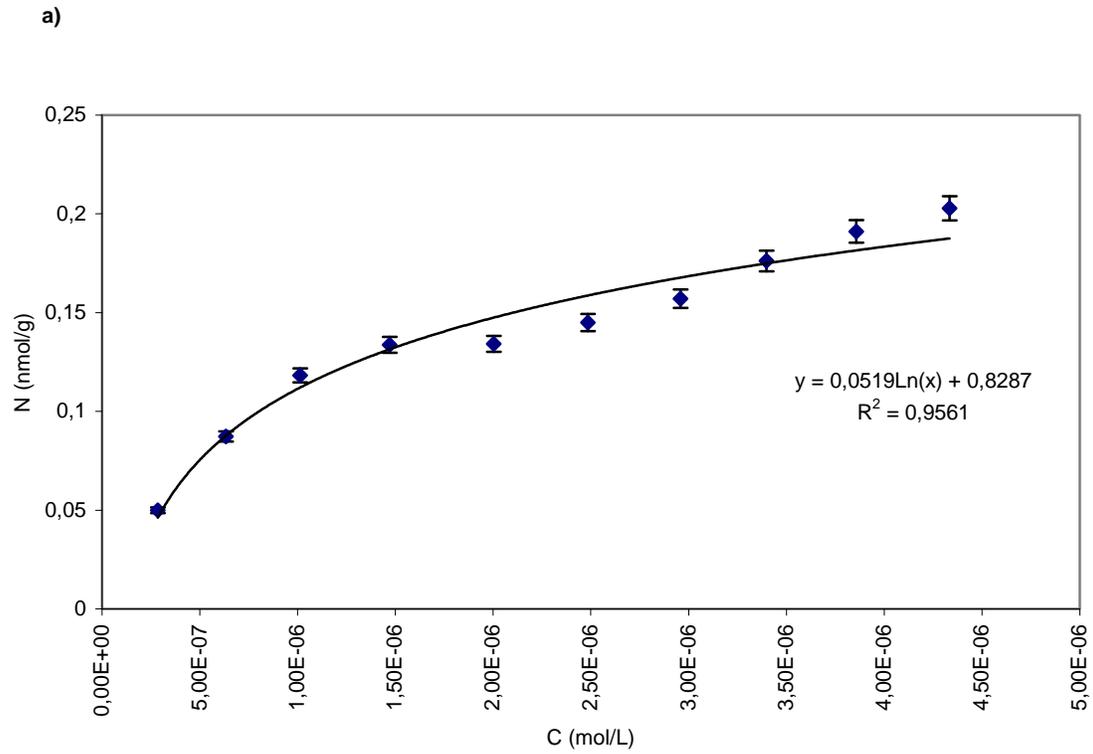


Fig. A6.6 Resultados experimentales a) isoterma de adsorción de \blacklozenge atrazina desetil; sobre una membrana de octadecilsilíce C₁₈. Se muestran isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales; b) Gráficas de C/N vs C. Se muestra la recta que mejor se ajusta a los datos para bajas y altas concentraciones

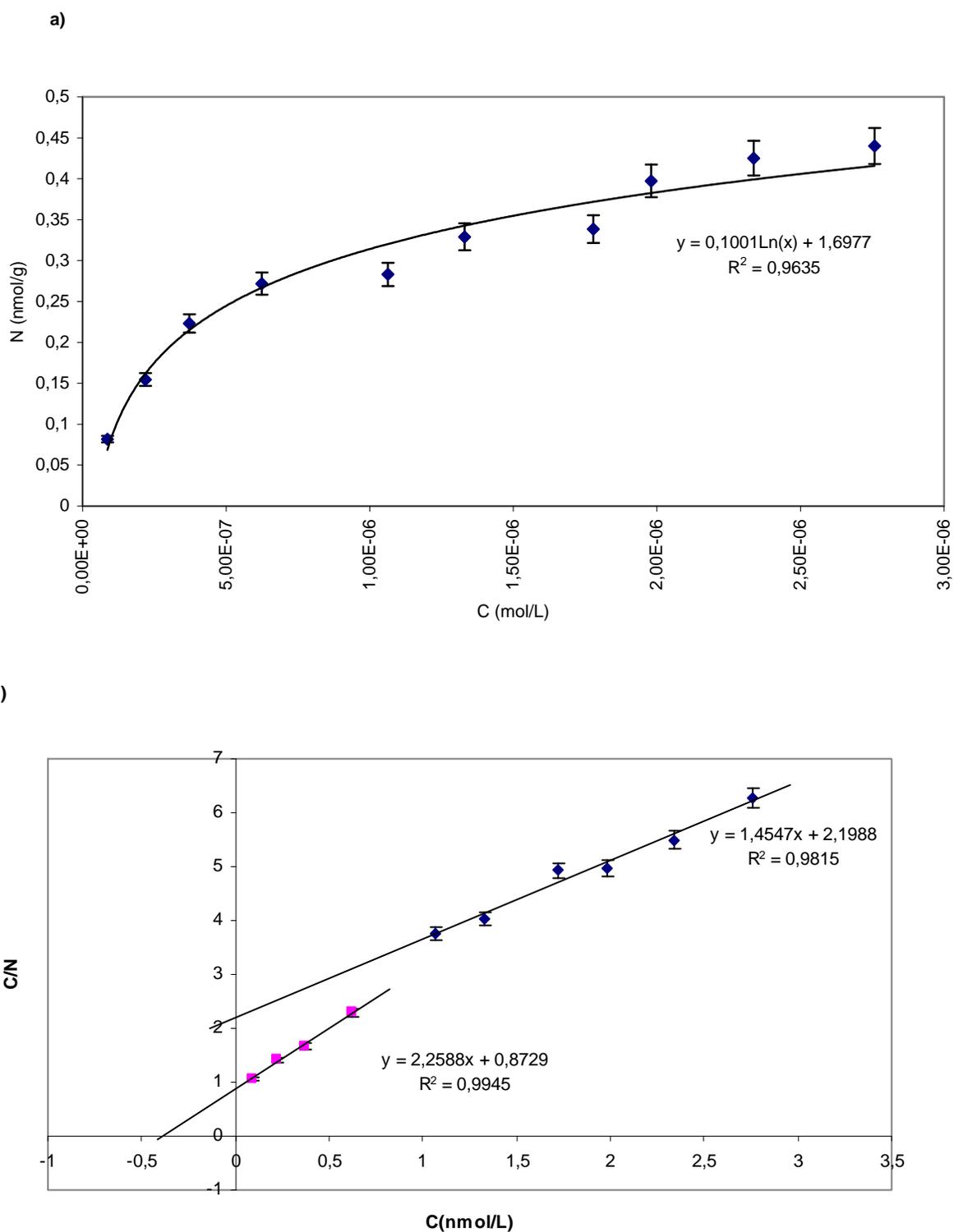


Fig. A6.7. Resultados experimentales a) isoterma de adsorción de \diamond simazina; sobre una membrana de octadecilsilíce C_{18} . Se muestran isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales; b) Gráficas de C/N vs C . Se muestra la recta que mejor se ajusta a los datos para bajas y altas concentraciones

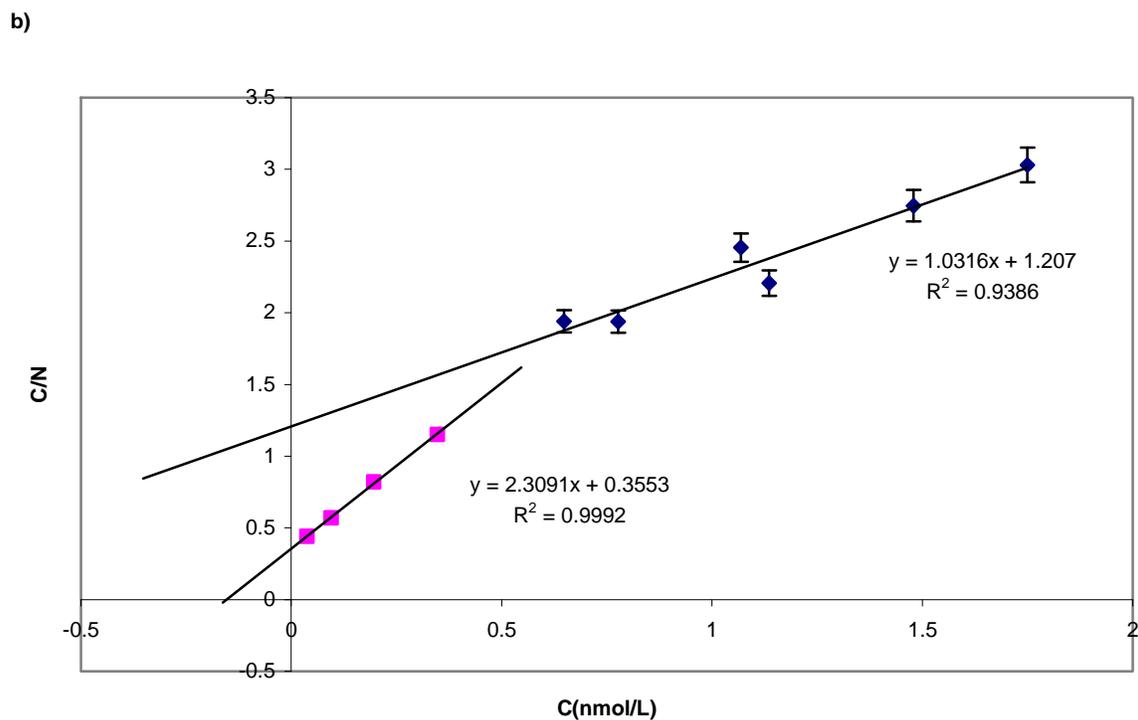
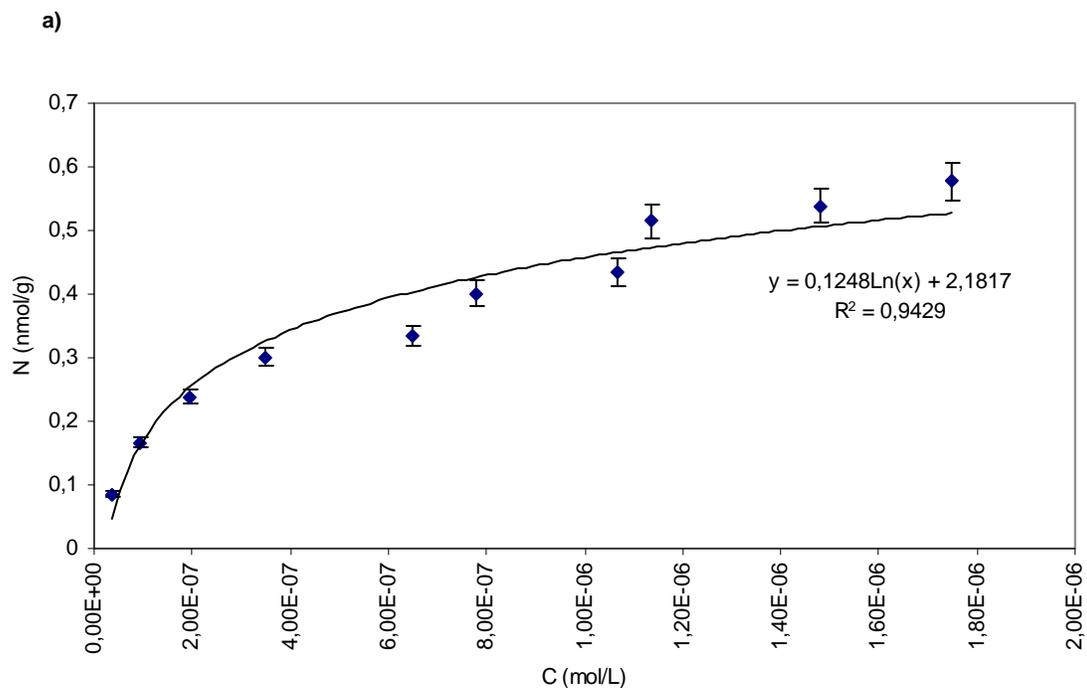


Fig. A6.8. Resultados experimentales a) isoterma de adsorción de \blacklozenge atrazina; sobre una membrana de octadecilsilíce C_{18} . Se muestran isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales; b) Gráficas de C/N vs C . Se muestra la recta que mejor se ajusta a los datos para bajas y altas concentraciones

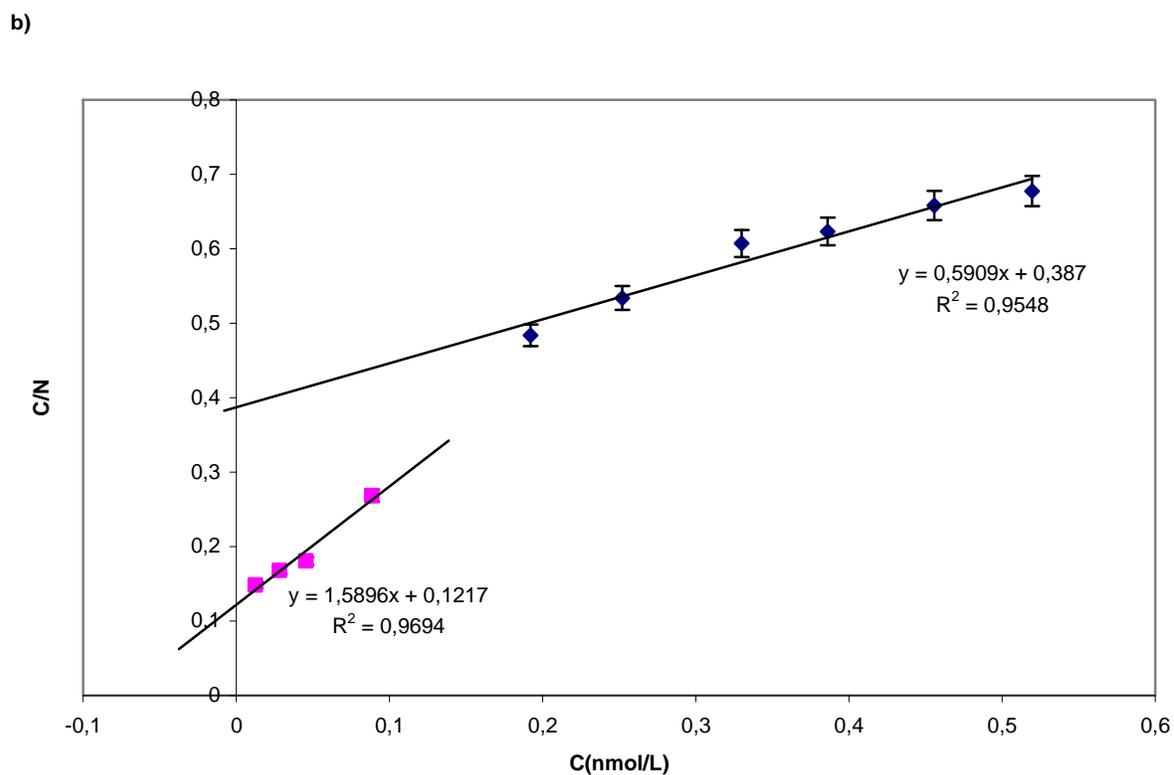
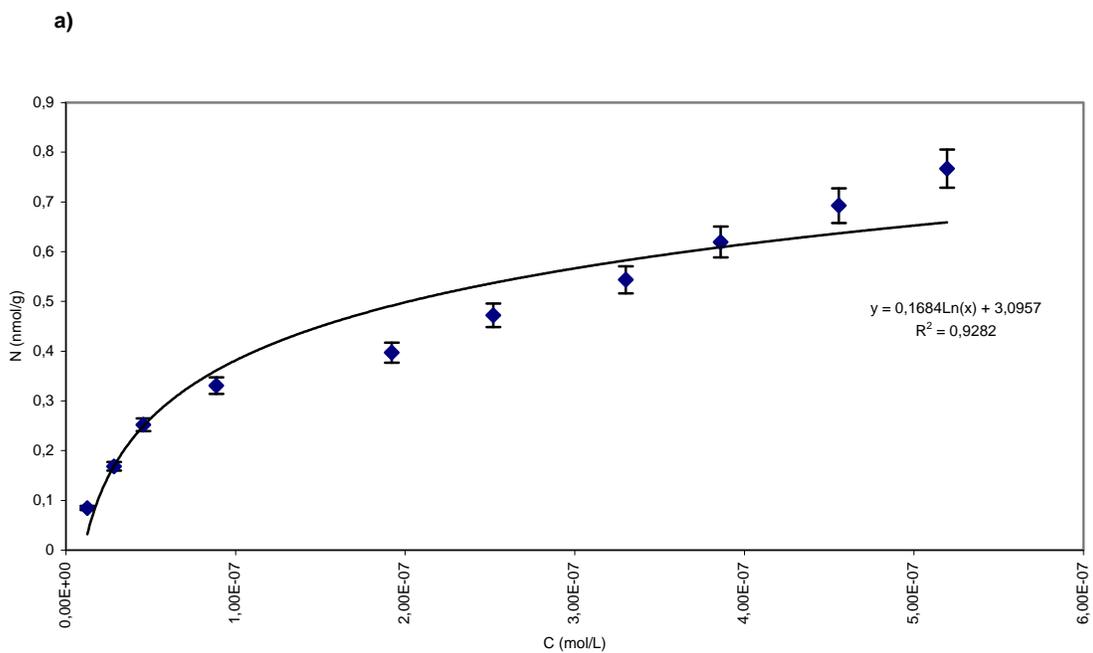


Fig. A6.9. Resultados experimentales a) isoterma de adsorción de \blacklozenge propazina; sobre una membrana de octadecilsilice C_{18} . Se muestran isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales; b) Gráficas de C/N vs C . Se muestra la recta que mejor se ajusta a los datos para bajas y altas concentraciones

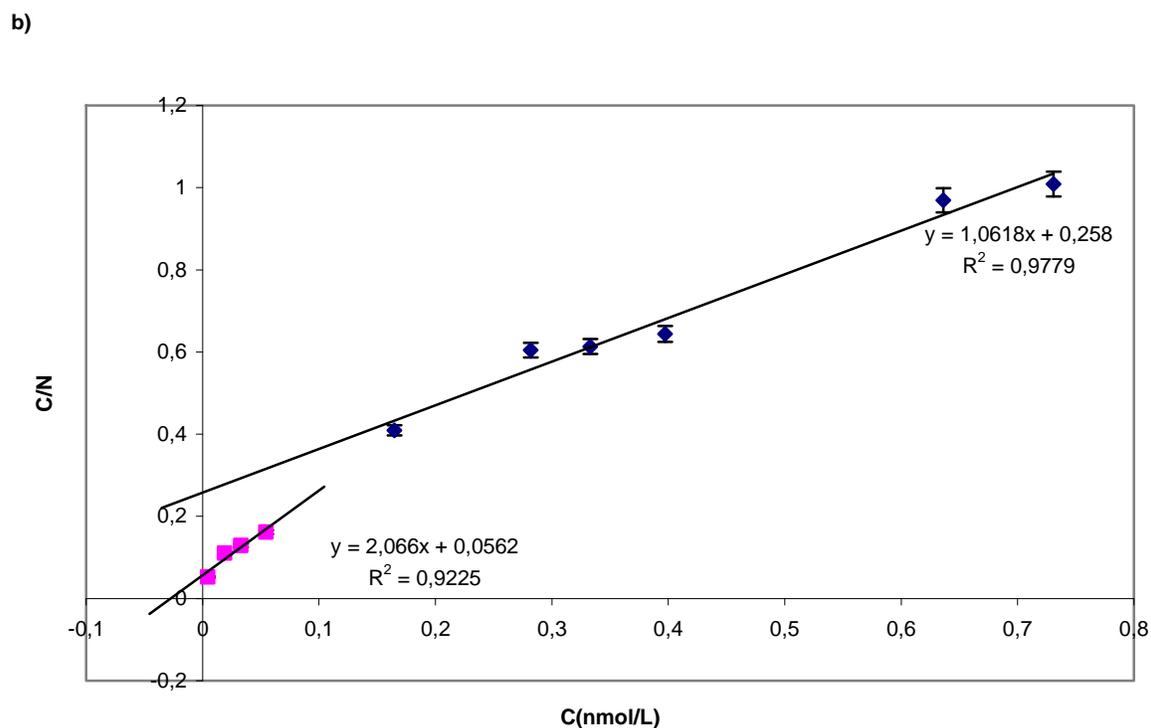
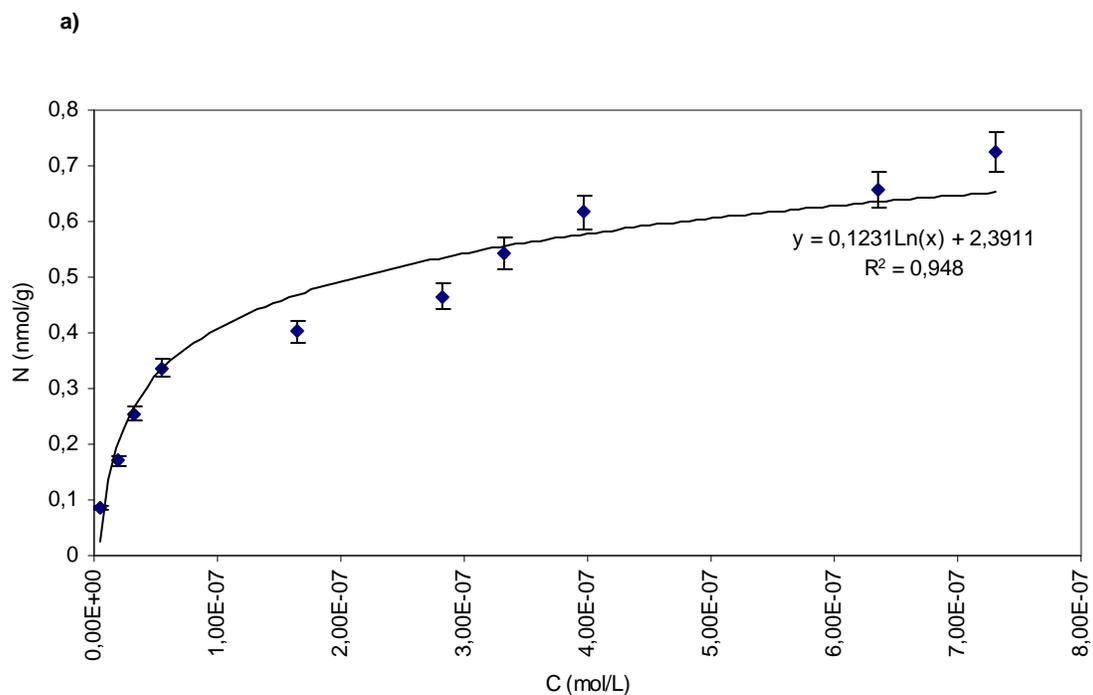


Fig. A6.10. Resultados experimentales a) isoterma de adsorción de \diamond terbutilazina; sobre una membrana de octadecilsilice C_{18} . Se muestran isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales; b) Gráficas de C/N vs C . Se muestra la recta que mejor se ajusta a los datos para bajas y altas concentraciones

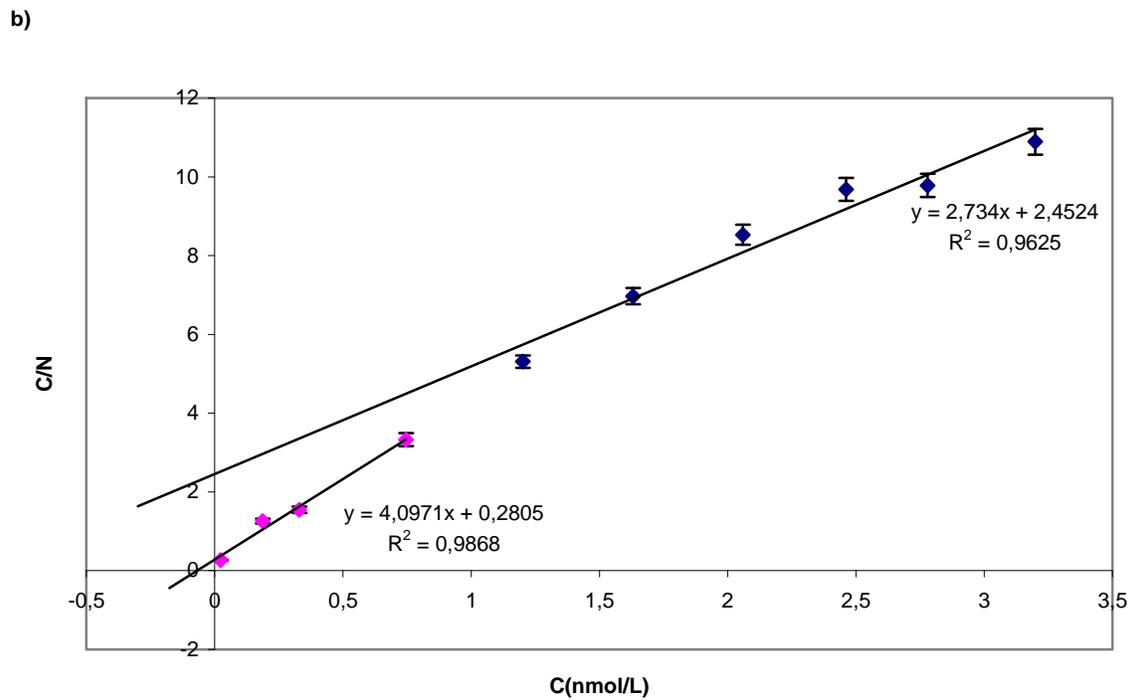
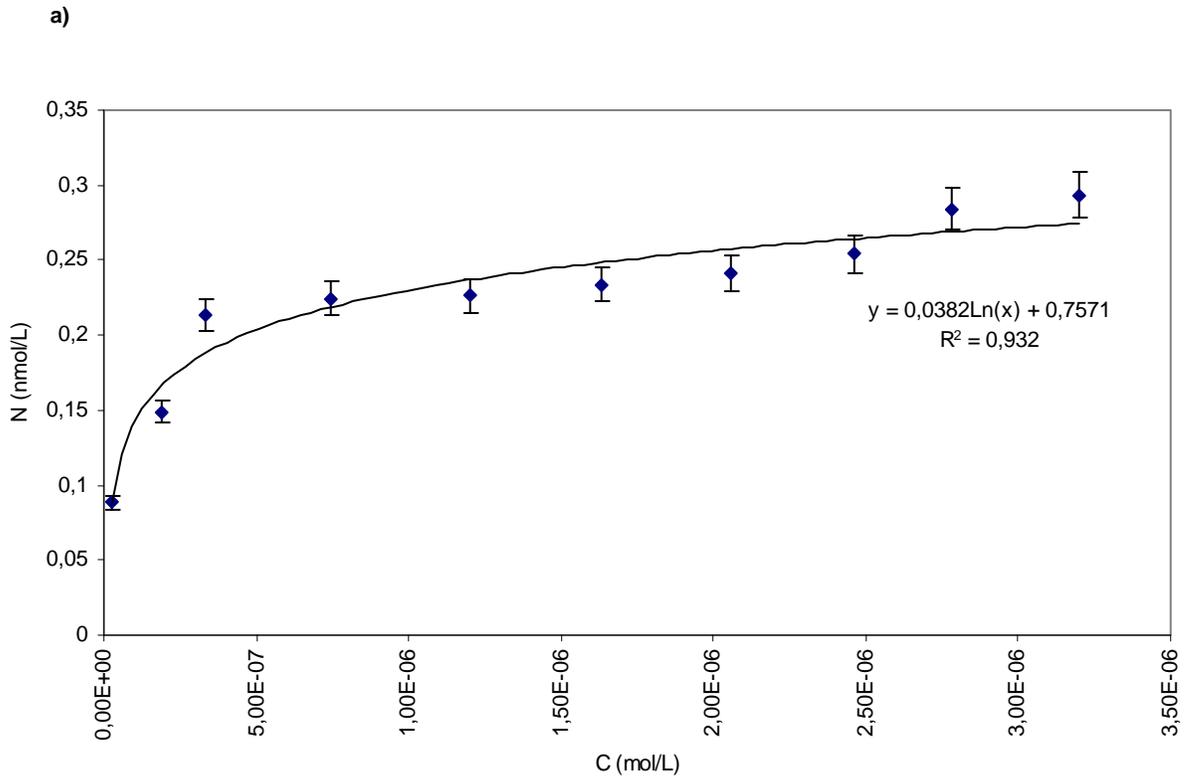


Fig. A6.11. Resultados experimentales a) isoterma de adsorción de \blacklozenge metribuzin; sobre una membrana de octadecilsilíce C_{18} . Se muestran isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales; b) Gráficas de C/N vs C . Se muestra la recta que mejor se ajusta a los datos para bajas y altas concentraciones

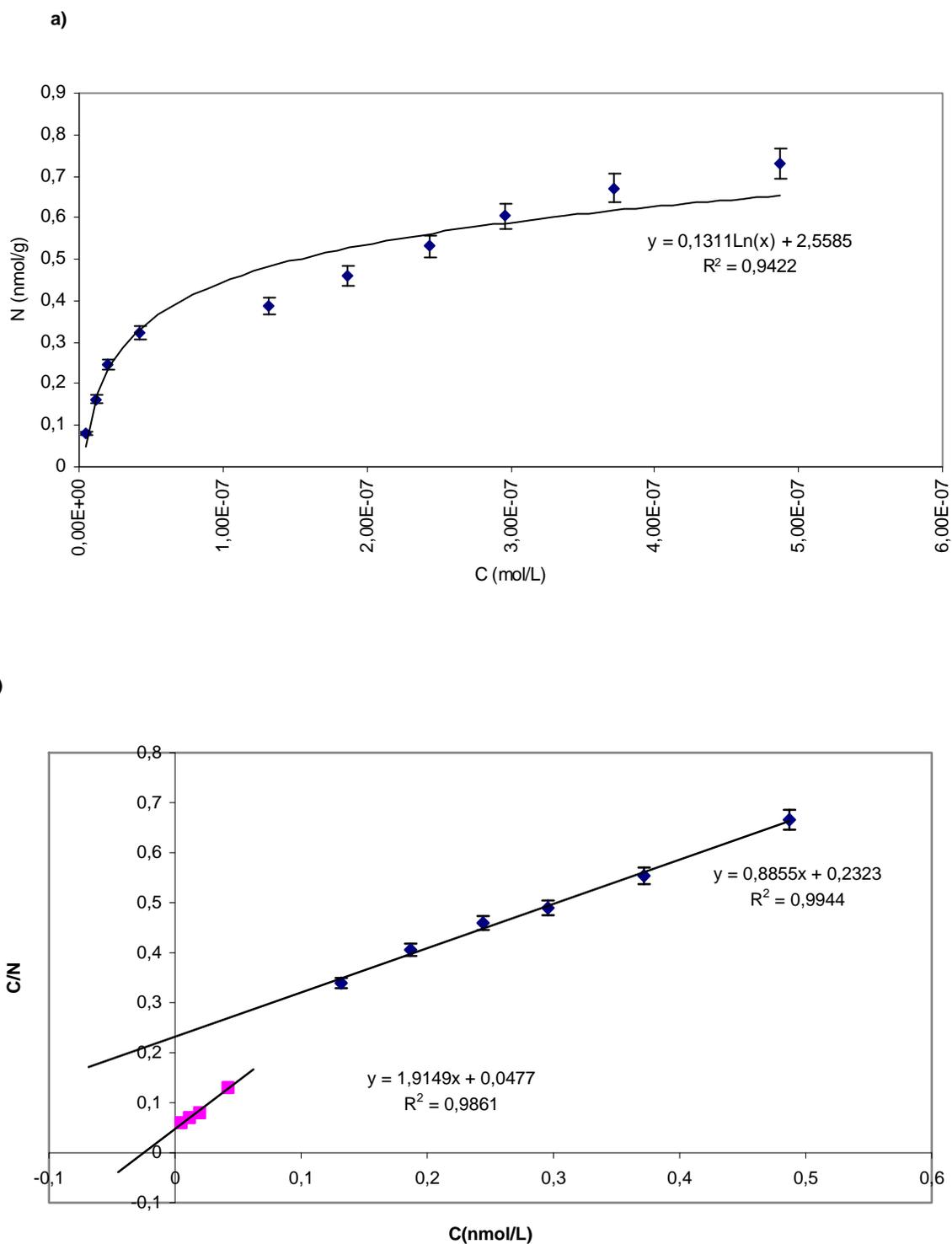
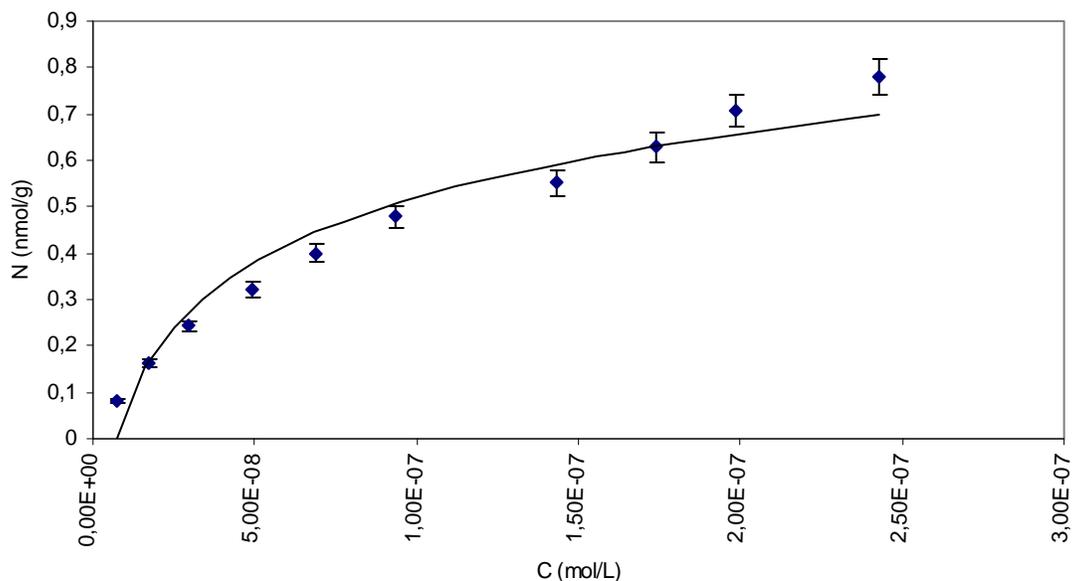


Fig. A6.12. Resultados experimentales a) isoterma de adsorción de \diamond prometrín; sobre una membrana de octadecilsilice C_{18} . Se muestran isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales; b) Gráficas de C/N vs C . Se muestra la recta que mejor se ajusta a los dato para bajas y altas concentraciones

a)



d)

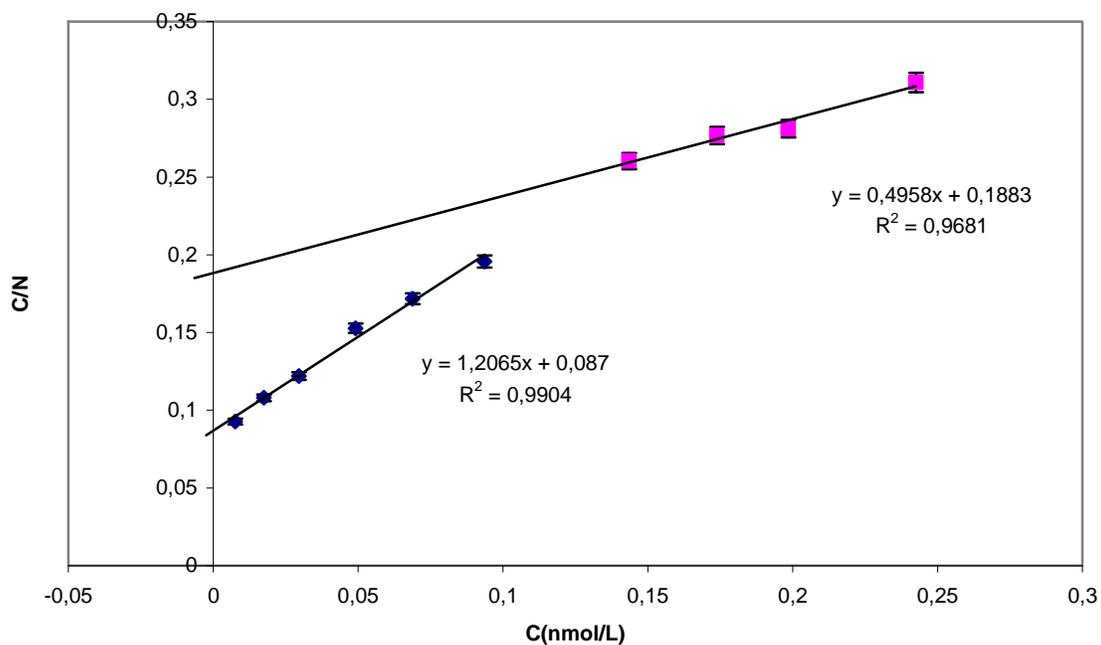


Fig. A6.13. Resultados experimentales a) isoterma de adsorción de \diamond terbutrín; sobre una membrana de octadecilsilíce C_{18} . Se muestran isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales; b) Gráficas de C/N vs C . Se muestra la recta que mejor se ajusta a los datos para bajas y altas concentraciones

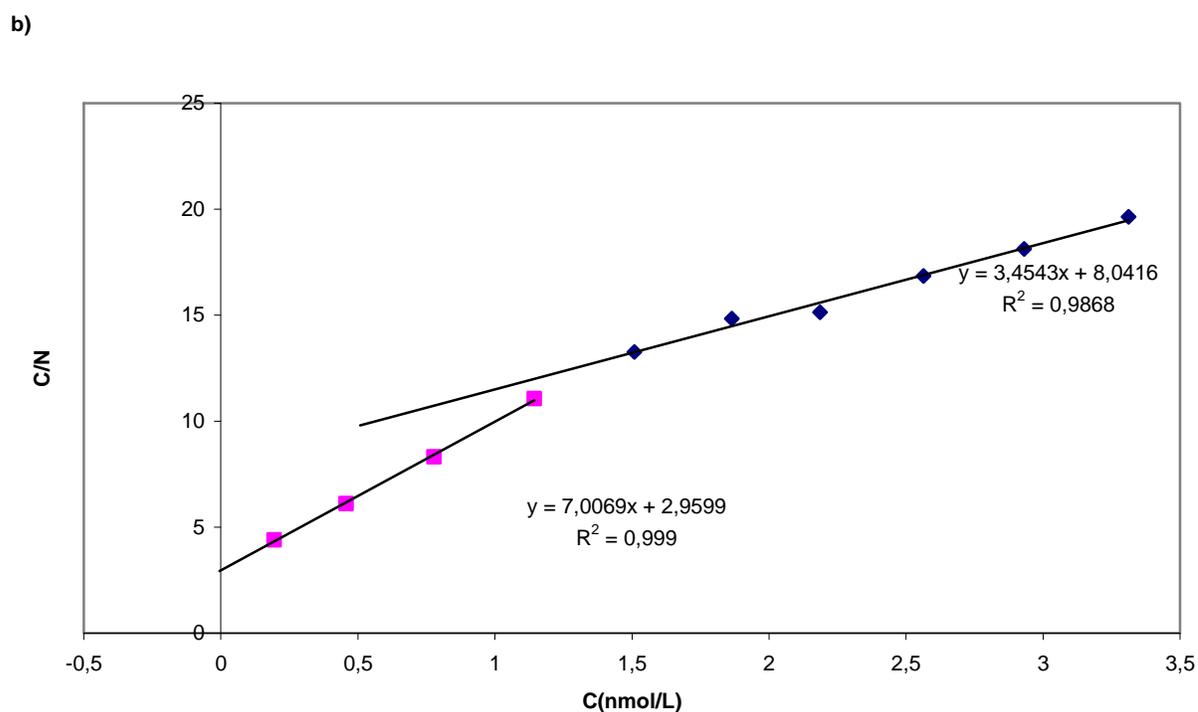
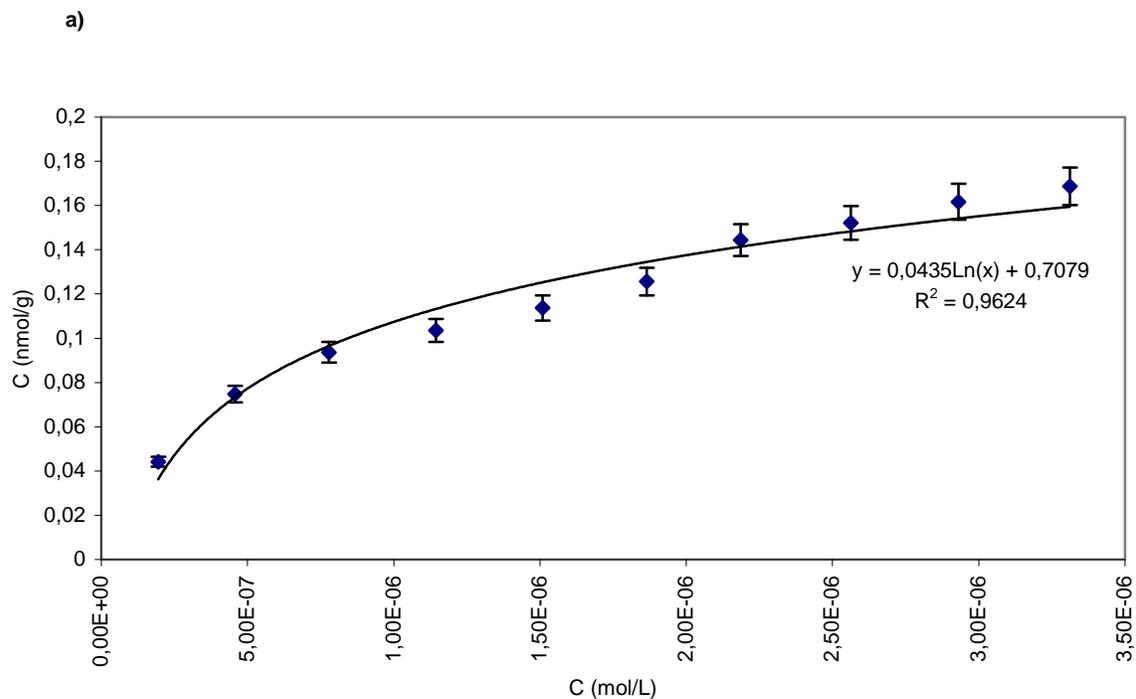


Fig. A6.14. Resultados experimentales a) isoterma de adsorción de \blacklozenge cianazina; sobre una membrana de octadecilsilice C₁₈. Se muestran isoterma de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales; b) Gráficas de C/N vs C. Se muestra la recta que mejor se ajusta a los datos para bajas y altas concentraciones

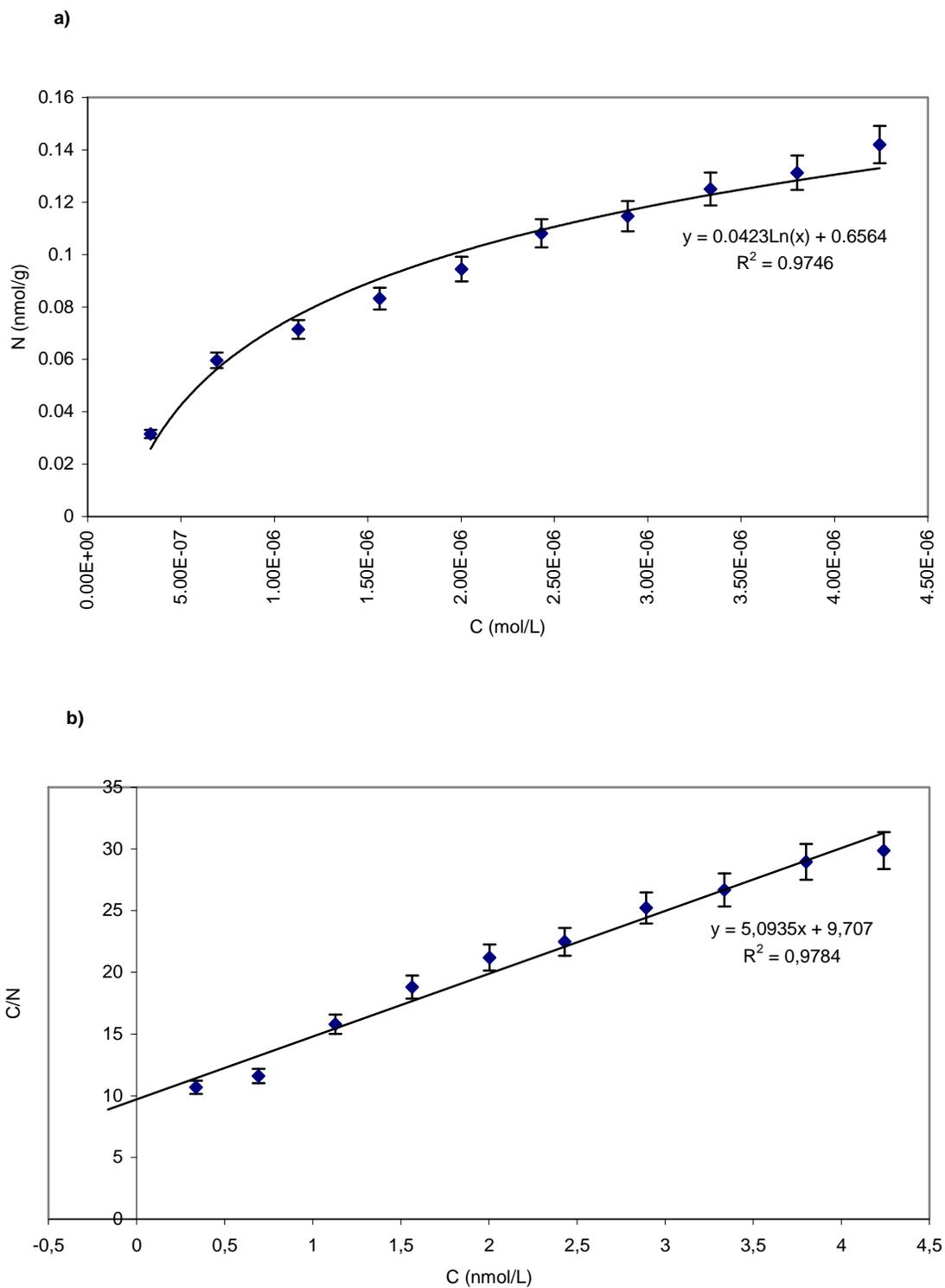
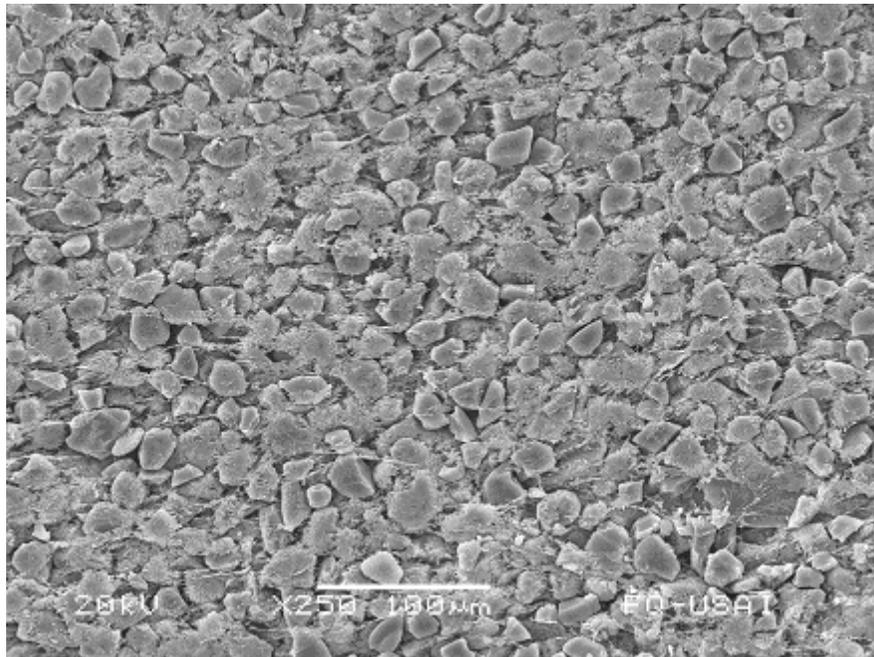


Fig. A6.15. Resultados experimentales a) isoterma de adsorción de ♦metamitrón; sobre una membrana de octadecilsilice C₁₈. Se muestran isotermas de Langmuir que mejor se ajustan a los datos experimentales; b) Gráficas de C/N vs C. Se muestra la recta que mejor se ajusta a los datos

ANEXO 7

CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS UTILIZADAS

a)



b)

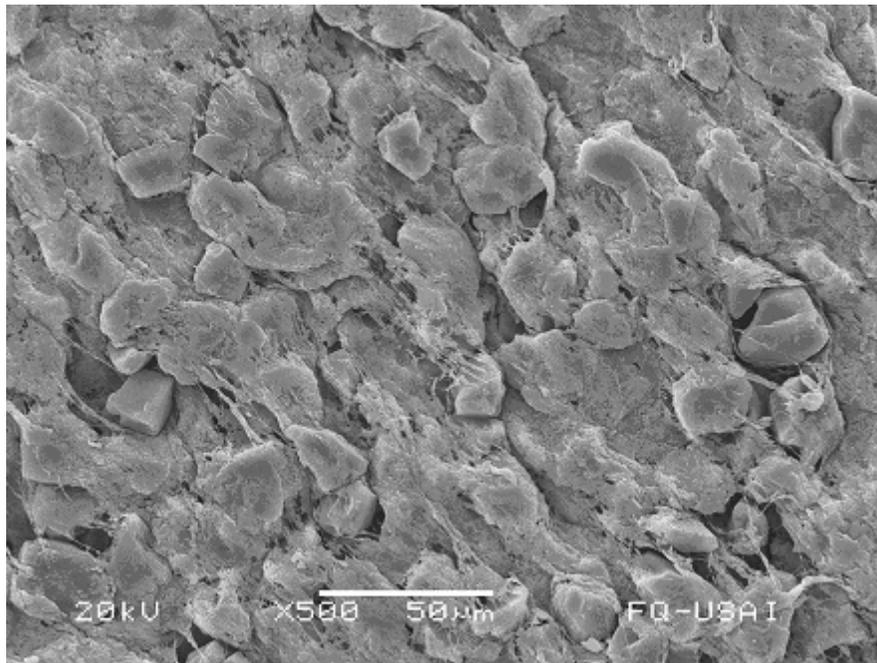
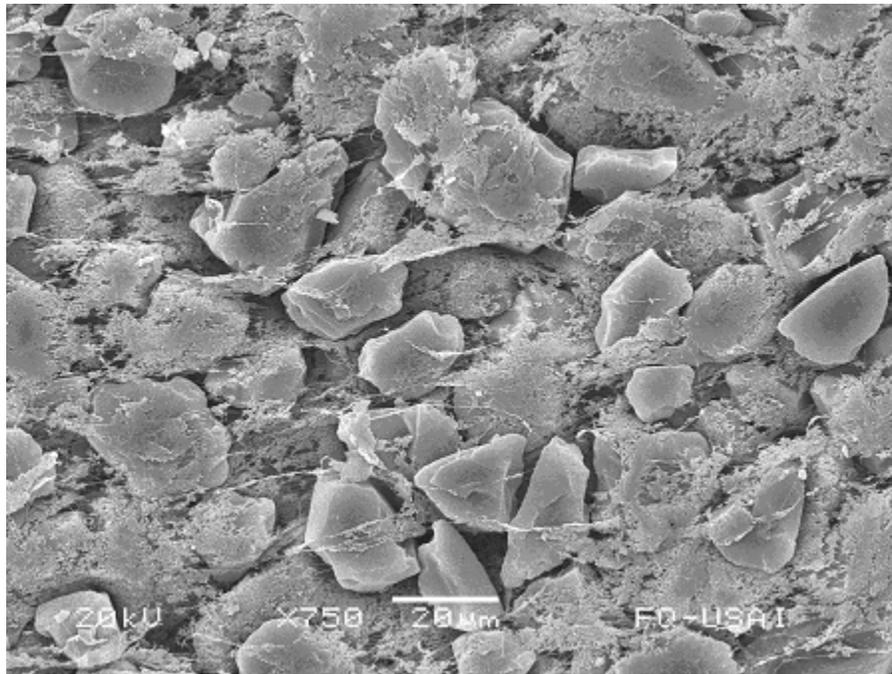


Fig. A7.1. Imagen de la membrana C₁₈ en un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-5900LV a) antes de usarla b) después de usarla en el muestreador

a)



b)

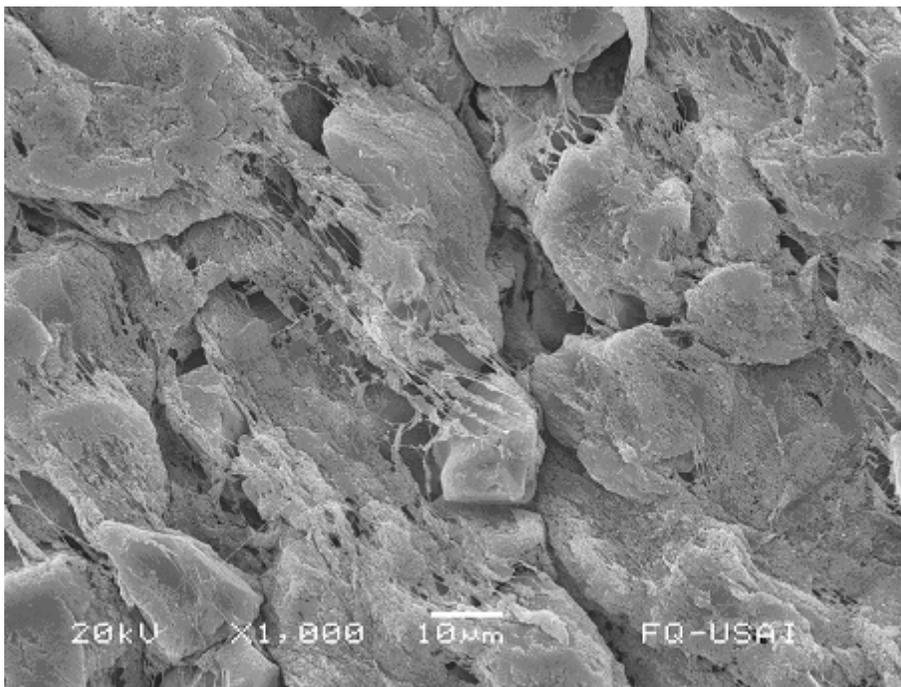


Fig. A7.2. Imagen de la membrana C₁₈ en un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-5900LV a) utilizando barrera limitante PS b) utilizando barrera limitante PC

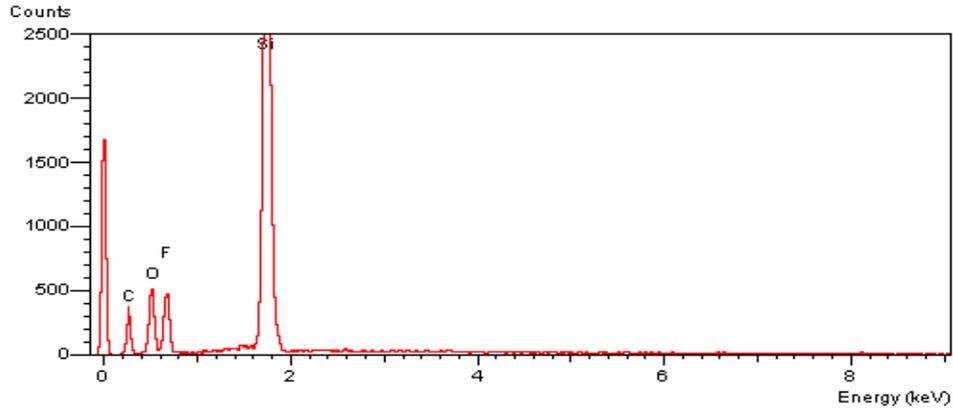


Fig. A7.3. Espectro del análisis elemental de la membrana C₁₈

SEMQuant results. Listed at 11:16:47 AM on 9/11/07

Operator: IVAN PUENTE LEE

Client: Marisela Bernal Gonzalez

Job: Difusion

Spectrum label: C₁₈-01

System resolution = 59 eV

Quantitative method: ZAF (6 iterations).

Analysed all elements and normalised results.

Standards :

C K CaCO3 01/12/93

O K Quartz 01/12/93

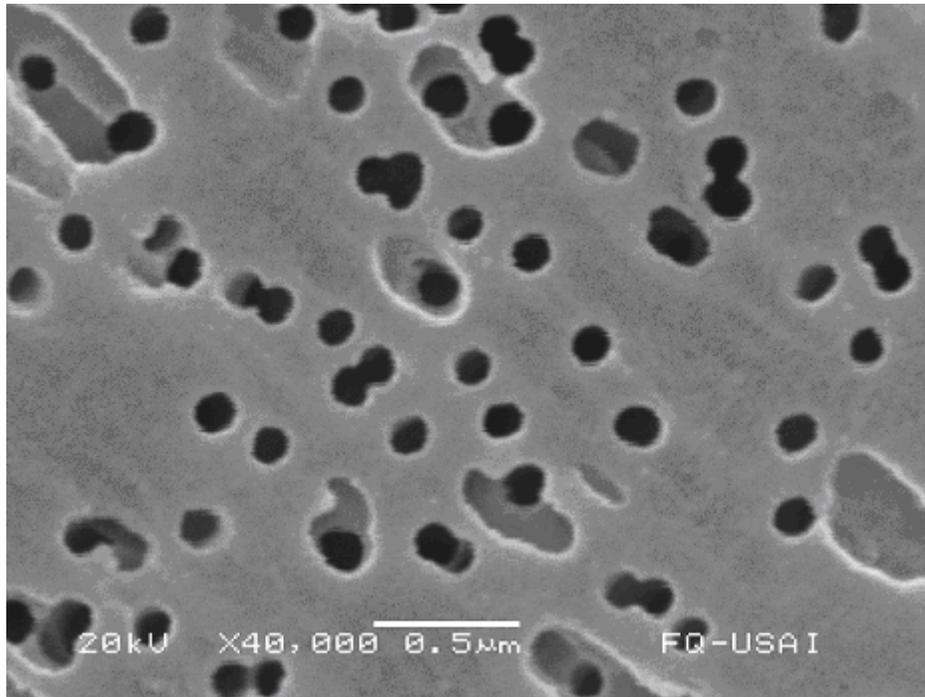
F K MgF2 01/12/93

Si K Quartz 01/12/93

Elmt Spect. Element Atomic

	Type	%	%
C K	ED	33.12	46.41
O K	ED	19.37	20.38
F K	ED	16.53	14.65
Si K	ED	30.98	18.57
Total		100.00	100.00

a)



b)

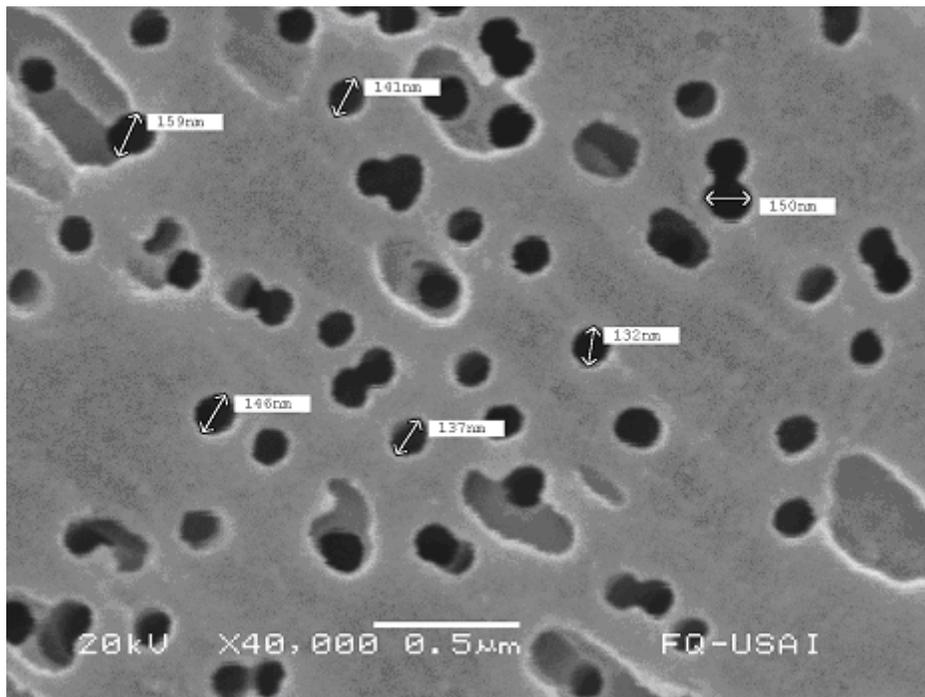


Fig. A7.4. Imagen de la membrana PC en un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-5900LV a) antes de usarla b) después de usarla en el muestreador

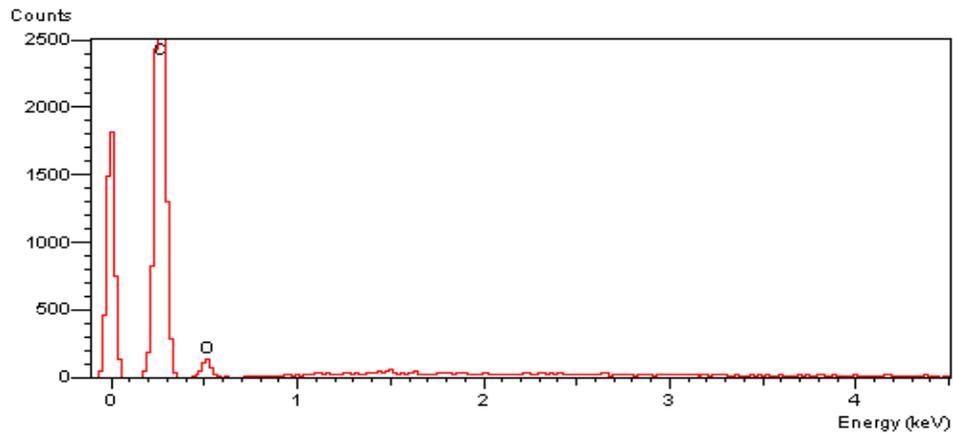


Fig.A7.5. Espectro del análisis elemental de la membrana de policarbonato (PC)

SEMQuant results. Listed at 11:20:28 AM on 9/11/07

Operator: IVAN PUENTE LEE

Client: Marisela Bernal Gonzalez

System resolution = 59 eV

Quantitative method: ZAF (4 iterations).

Analysed all elements and normalised results.

1 peak possibly omitted: 1.46 keV

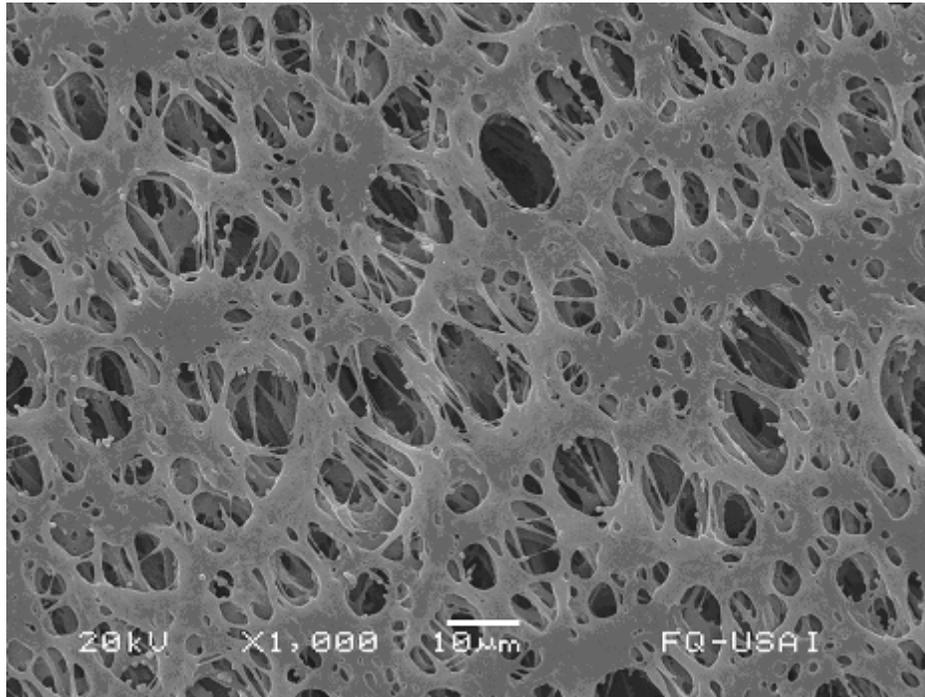
Standards :

C K CaCO3 01/12/93

O K Quartz 01/12/93

Elmt	Spect.	Element	Atomic	
	Type	%	%	
C K	ED	83.85	87.36	
O K	ED	16.15	12.64	
Total		100.00	100.00	

a)



b)

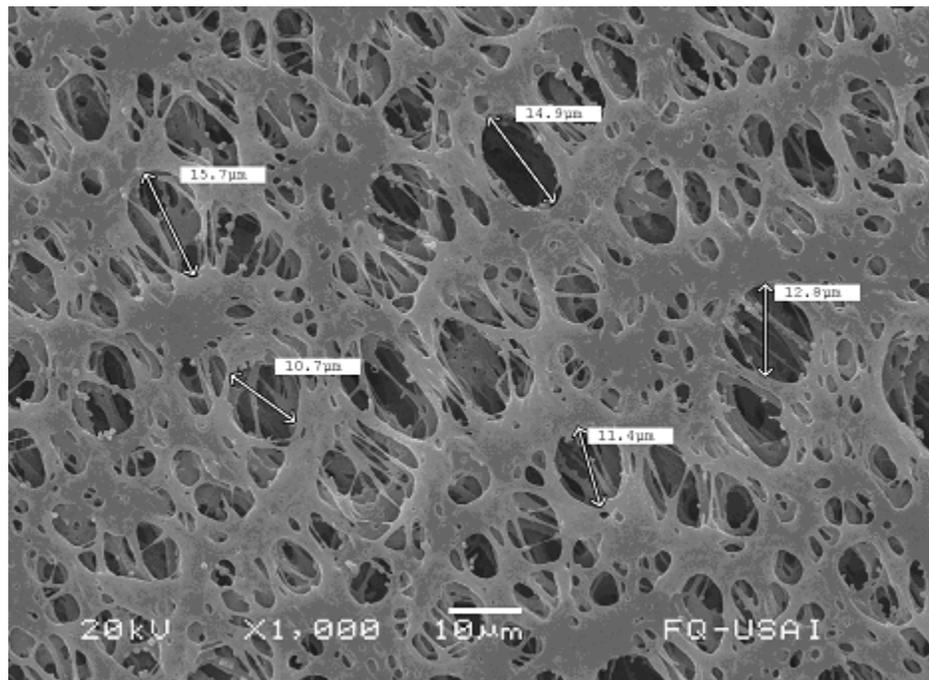


Fig. A7.6. Imagen de la membrana PS en un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-5900LV a) antes de usarla b) después de usarla en el muestreador

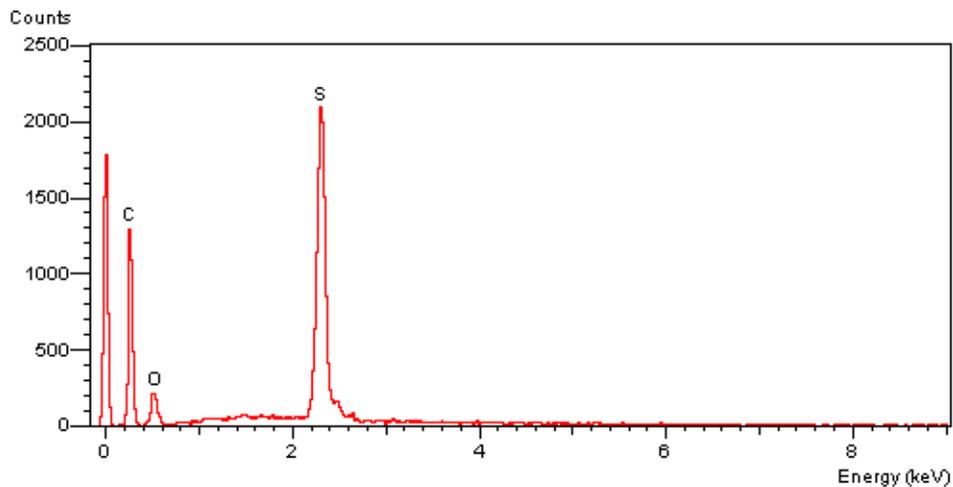


Fig. A7.7. Espectro del análisis elemental de la membrana de polisulfonato (PS)

System resolution = 61 eV

Quantitative method: ZAF (9 iterations).
 Analysed all elements and normalised results.

Standards :

- C K CaCO3 01/12/93
- O K Quartz 01/12/93
- S K FeS2 01/12/93

Elmt	Spect.	Element	Atomic	
	Type	%	%	
C K	ED	69.86	80.74	
O K	ED	14.30	12.41	
S K	ED	15.84	6.86	
Total		100.00	100.00	

ANEXO 8

DESARROLLO DEL MODELO CONCEPTUAL VISUAL MODFLOW 4.2

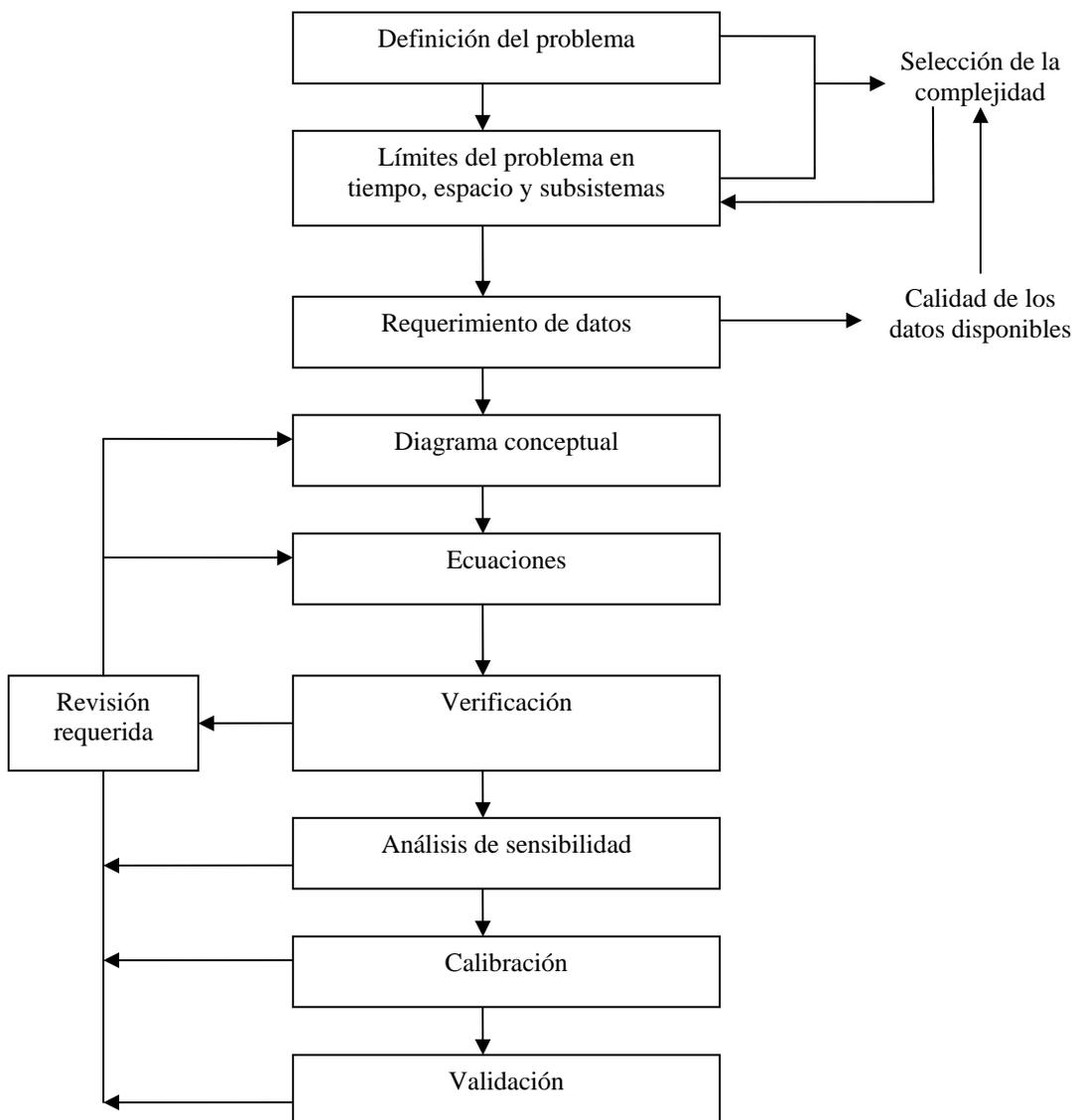


Fig. A8.1. Diagrama de flujo para el procedimiento de la modelación

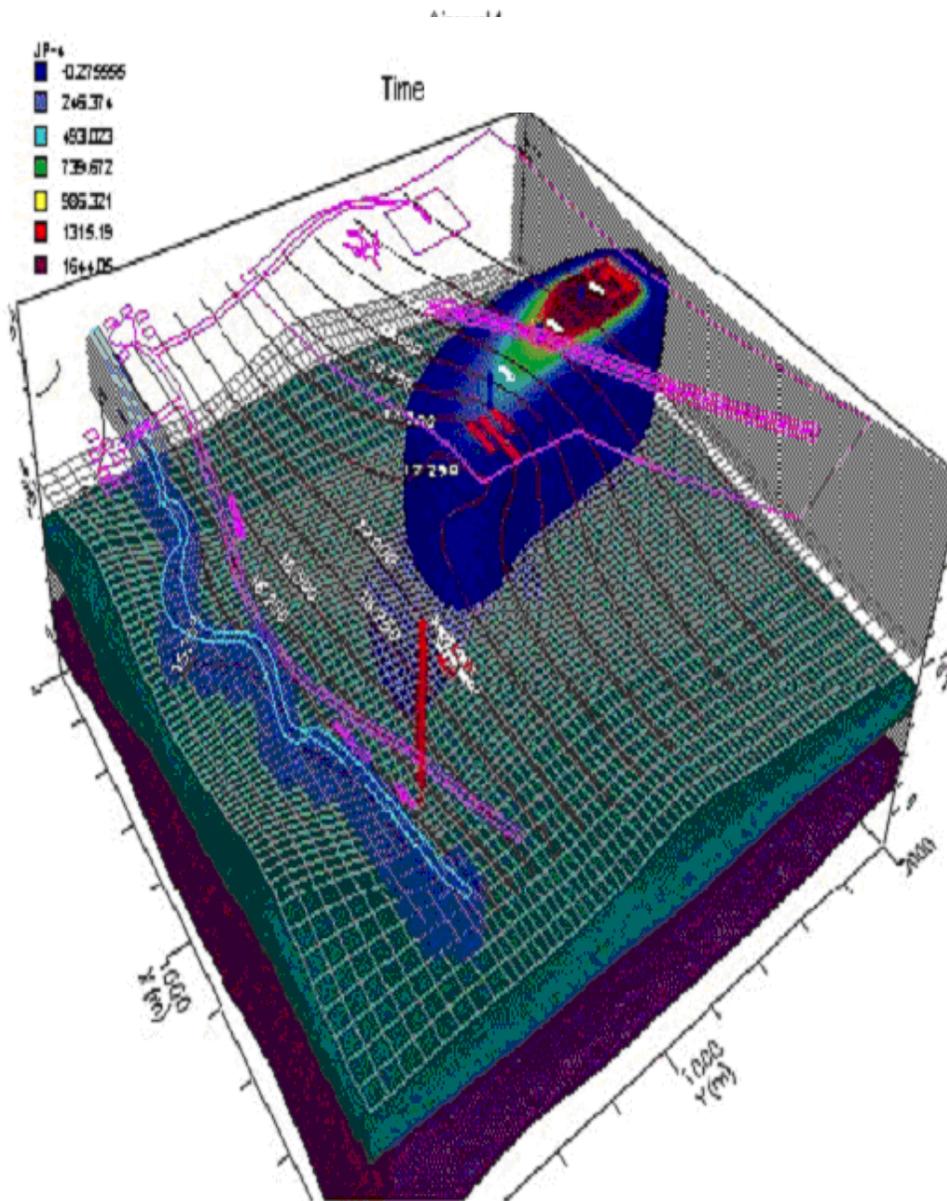


Fig. A8.2. Selección del punto de muestreo con el modelo MODFLOW 4.1

ANEXO 9

MEMORIA DE CÁLCULOS

Tabla A9.1. Factores de difusión (Sistema con membrana de policarbonato) a $N_{Re}=140$ a $22^{\circ}C$

	Compuesto Sistema C18+PC	$R_s(L\ d^{-1})$	$k_0=R_s/A$ ($m\ d^{-1}$)	$\log K_{ow}$	$\log K_{MW}$	K_e (d^{-1})	t_{50} (d)	D m^2d^{-1}
1	Carbofuran	0.1236	0.0715	1.44	2.15	0.4221	1.64	8.57E-05
2	Profan	0.0827	0.0478	2.60	2.21	0.2462	2.82	5.73E-05
3	3OH-Carbofuran	0.0704	0.0407	1.94	2.20	0.2146	3.23	4.89E-05
4	Carbaril	0.1068	0.0617	2.41	2.20	0.3285	2.11	7.41E-05
5	Propoxur	0.0732	0.0423	2.15	2.20	0.2212	3.13	5.07E-05
6	Clorprofan	0.1025	0.0593	2.50	2.20	0.3111	2.23	7.12E-05
7	Simazina	0.1010	0.0635	2.10	0.86	0.3428	2.02	7.63E-05
8	Atrazina	0.1335	0.0772	2.20	2.09	0.5203	1.33	9.26E-05
9	Propazina	0.1227	0.0709	3.02	2.15	0.4156	1.68	8.51E-05
10	Terbutilazina	0.1323	0.0765	3.21	2.10	0.5041	1.38	9.18E-05
11	Prometrín	0.1167	0.0675	2.78	2.17	0.3776	1.84	8.10E-05
12	Metribuzin	0.0881	0.0510	1.70	2.21	0.2618	2.65	6.11E-05
13	Terbutrín	0.0993	0.0574	3.65	2.22	0.2988	2.32	6.89E-05
14	Cianazina	0.0865	0.0499	2.20	2.21	0.257	2.70	5.99E-05
15	Metamitrón	0.1017	0.0588	1.8	2.21	0.308	2.25	7.06E-05

Tabla A9.2. Factores de difusión (Sistema con membrana de policarbonato) a $N_{Re}=1745$ a $22^{\circ}C$

	Compuesto Sistema C18+PC	$R_s(L\ d^{-1})$	$k_0=R_s/A$ ($m\ d^{-1}$)	$\log K_{ow}$	$\log K_{MW}$	K_e (d^{-1})	t_{50} (d)	D m^2d^{-1}
1	Carbofuran	0.1187	0.0686	1.44	3.22	0.487	1.42	8.23E-05
2	Profan	0.0828	0.0479	2.60	3.27	0.304	2.28	5.74E-05
3	3OH-Carbofuran	0.0968	0.0560	1.94	3.51	0.2043	3.39	6.72E-05
4	Carbaril	0.1850	0.1069	2.41	3.33	0.5966	1.16	1.28E-04
5	Propoxur	0.1127	0.0651	2.15	3.36	0.3339	2.08	7.82E-05
6	Clorprofan	0.0867	0.0501	2.50	3.29	0.3052	2.27	6.01E-05
7	Simazina	0.2992	0.1729	2.10	0.86	0.5573	1.24	2.08E-04
8	Atrazina	0.1306	0.0755	2.20	3.08	0.7505	0.92	9.06E-05
9	Propazina	0.1332	0.0770	3.02	3.24	0.5256	1.32	9.24E-05
10	Terbutilazina	0.2184	0.1262	3.21	3.33	0.7071	0.98	1.51E-04
11	Prometrín	0.1107	0.0640	2.78	3.24	0.4319	1.60	7.68E-05
12	Metribuzin	0.1413	0.0817	1.70	3.29	0.4987	1.39	9.80E-05
13	Terbutrín	0.1957	0.1131	3.65	3.38	0.5626	1.23	1.36E-04
14	Cianazina	0.1557	0.0900	2.20	3.38	0.4466	1.55	1.08E-04
15	Metamitrón	n.d	n.d	1.8	n.d	n.d	n.d	n.d

R_s [$L\ d^{-1}$] acumulación

k_0 [$m\ d^{-1}$] coeficiente de tranferencia de masa

K_e [d^{-1}] constante de cambio de velocidad

A [m^2] es el área de la membrana ($1.73e^{-3}m^2$)

K_{ow} es el coeficiente de partición octanol/agua

K_{MW} es el coeficiente de partición membrana/agua ($\log K_{MW} = 1.382\log K_{ow} - 1.77$)

t_{50} es el tiempo requerido para acumular el 50% de compuesto en el equilibrio ($t_{50} = \ln 2 * K_{DW} * V_D / R$)

$V_D = 0.144\ mL$

n.d = no determinado

Tabla A9.3. Factores de difusión (Sistema con membrana de policarbonato) a $N_{Re}=140$ a $13^{\circ}C$

	Compuesto Sistema C18+PC	$R_s(L\ d^{-1})$	$k_0=R_s/A$ ($m\ d^{-1}$)	$\log K_{ow}$	$\log K_{MW}$	K_e (d^{-1})	t_{50} (d)	D m^2d^{-1}
1	Carbofuran	0.1371	0.0793	1.44	2.19	0.4221	1.64	9.51E-05
2	Profan	0.1029	0.0595	2.60	2.30	0.2462	2.82	7.14E-05
3	3OH-Carbofuran	0.0306	0.0177	1.94	1.84	0.2146	3.23	2.12E-05
4	Carbaril	0.1301	0.0752	2.41	2.28	0.3285	2.11	9.02E-05
5	Propoxur	0.1357	0.0785	2.15	2.47	0.2212	3.13	9.41E-05
6	Clorprofan	0.1217	0.0703	2.50	2.28	0.3111	2.23	8.44E-05
7	Simazina	0.1134	0.0655	2.10	0.86	0.3428	2.02	7.87E-05
8	Atrazina	0.1301	0.0752	2.20	2.08	0.5203	1.33	9.02E-05
9	Propazina	0.0920	0.0532	3.02	2.03	0.4156	1.67	6.38E-05
10	Terbutilazina	0.0442	0.0256	3.21	1.63	0.5041	1.38	3.07E-05
11	Prometrín	0.1272	0.0735	2.78	2.21	0.3776	1.84	8.82E-05
12	Metribuzin	0.1416	0.0819	1.70	2.42	0.2618	2.65	9.82E-05
13	Terbutrín	0.0753	0.0435	3.65	2.08	0.2988	2.32	5.22E-05
14	Cianazina	0.1251	0.0723	2.20	2.37	0.257	2.70	8.68E-05
15	Metamitrón	0.1429	0.0826	1.8	2.35	0.308	2.25	9.91E-05

Tabla A9.4. Factores de difusión (Sistema con membrana de policarbonato) a $N_{Re}=1745$ a $13^{\circ}C$

	Compuesto Sistema C18+PC	$R_s(L\ d^{-1})$	$k_0=R_s/A$ ($m\ d^{-1}$)	$\log K_{ow}$	$\log K_{MW}$	K_e (d^{-1})	t_{50} (d)	D m^2d^{-1}
1	Carbofuran	0.1414	0.0818	1.44	2.21	0.4221	1.64	9.81E-05
2	Profan	0.1386	0.0801	2.60	2.43	0.2462	2.82	9.61E-05
3	3OH-Carbofuran	0.1071	0.0619	1.94	2.38	0.2146	3.23	7.43E-05
4	Carbaril	0.0306	0.0177	2.41	1.65	0.3285	2.11	2.12E-05
5	Propoxur	0.1301	0.0752	2.15	2.45	0.2212	3.13	9.02E-05
6	Clorprofan	0.1371	0.0793	2.50	2.33	0.3111	2.23	9.51E-05
7	Simazina	0.1339	0.0774	2.10	0.86	0.3428	2.02	9.29E-05
8	Atrazina	0.1312	0.0758	2.20	2.08	0.5203	1.33	9.10E-05
9	Propazina	0.1314	0.0760	3.02	2.18	0.4156	1.67	9.12E-05
10	Terbutilazina	0.1373	0.0794	3.21	2.12	0.5041	1.38	9.52E-05
11	Prometrín	0.1418	0.0820	2.78	2.26	0.3776	1.84	9.84E-05
12	Metribuzin	0.1338	0.0774	1.70	2.39	0.2618	2.65	9.28E-05
13	Terbutrín	0.1416	0.0819	3.65	2.36	0.2988	2.32	9.82E-05
14	Cianazina	0.1412	0.0816	2.20	2.42	0.257	2.70	9.79E-05
15	Metmitrón	0.1285	0.0743	1.8	2.30	0.308	2.25	8.92E-05

R_s [$L\ d^{-1}$] acumulación

k_0 [$m\ d^{-1}$] coeficiente de tranferencia de masa

K_e [d^{-1}] constante de cambio de velocidad

A [m^2] es el área de la membrana ($1.73e^{-3}m^2$)

K_{ow} es el coeficiente de partición octanol/agua

K_{MW} es el coeficiente de partición membrana/agua ($\log K_{MW} = 1.382\log K_{ow} - 1.77$)

t_{50} es el tiempo requerido para acumular el 50% de compuesto en el equilibrio ($t_{50} = \ln 2 * K_{DW} * V_D / R$)

$V_D = 0.144\ mL$

Tabla A9.5. Factores de difusión (Sistema con membrana de polisulfonato) a a $N_{Re}=140$ a 22°C

	Compuesto <i>C18+PS</i>	R_s (L d ⁻¹)	$k_0=R_s/A$ (m d ⁻¹)	$\log K_{ow}$	$\log K_{MW}$	K_e (d ⁻¹)	t_{50} (d)	D m ² d ⁻¹
1	Carbofuran	0.0819	0.0474	1.44	2.21	0.2441	2.84	5.68E-05
2	Profan	0.0794	0.0459	2.60	2.21	0.2372	2.92	5.51E-05
3	3OH-Carbofuran	n.d	n.d	1.94	n.d	n.d	n.d	n.d
4	Carbaril	0.0776	0.0448	2.41	2.21	0.2324	2.98	5.38E-05
5	Propoxur	0.0237	0.0137	2.15	1.98	0.1182	5.86	1.64E-05
6	Clorprofan	0.0899	0.0519	2.50	2.21	0.2673	2.59	6.23E-05
7	Simazina	0.0468	0.0271	2.10	0.86	0.1635	4.24	3.25E-05
8	Atrazina	0.1165	0.0673	2.20	2.17	0.3762	1.84	8.08E-05
9	Propazina	0.0887	0.0513	3.02	2.21	0.2636	2.63	6.15E-05
10	Terbutilazina	0.1068	0.0617	3.21	2.19	0.3285	2.11	7.41E-05
11	Prometrín	0.0696	0.0403	2.78	2.20	0.2127	3.26	4.83E-05
12	Metribuzin	0.0685	0.0396	1.70	2.20	0.21	3.30	4.75E-05
13	Terbutrín	0.0812	0.0470	3.65	2.21	0.2422	2.86	5.63E-05
14	Cianazina	0.0600	0.0347	2.20	2.18	0.1908	3.63	4.16E-05
15	Metamitrón	0.0951	0.0550	1.8	2.21	0.2841	2.44	6.60E-05

Tabla A9.6. Factores de difusión (Sistema con membrana de polisulfonato) a a $N_{Re}=1745$ a 22°C

	Compuesto <i>C18+PS</i>	R_s (L d ⁻¹)	$k_0=R_s/A$ (m d ⁻¹)	$\log K_{ow}$	$\log K_{MW}$	K_e (d ⁻¹)	t_{50} (d)	D m ² d ⁻¹
1	Carbofuran	0.0862	0.0499	1.44	2.23	0.2441	2.84	5.98E-05
2	Profan	0.0810	0.0468	2.60	2.22	0.2372	2.92	5.62E-05
3	3OH-Carbofuran	n.d	n.d	1.94	n.d	n.d	n.d	n.d
4	Carbaril	0.0991	0.0573	2.41	2.31	0.2324	2.98	6.87E-05
5	Propoxur	0.0308	0.0178	2.15	2.10	0.1182	5.86	2.13E-05
6	Clorprofan	0.1057	0.0611	2.50	2.28	0.2673	2.59	7.33E-05
7	Simazina	0.0881	0.0509	2.10	0.86	0.1635	4.24	6.11E-05
8	Atrazina	0.1216	0.0703	2.20	2.19	0.3762	1.84	8.43E-05
9	Propazina	0.0907	0.0524	3.02	2.22	0.2636	2.63	6.29E-05
10	Terbutilazina	0.1129	0.0653	3.21	2.22	0.3285	2.11	7.83E-05
11	Prometrín	0.0732	0.0423	2.78	2.22	0.2127	3.26	5.07E-05
12	Metribuzin	0.0685	0.0396	1.70	2.20	0.21	3.30	4.75E-05
13	Terbutrín	0.0826	0.0478	3.65	2.22	0.2422	2.86	5.73E-05
14	Cianazina	0.0650	0.0376	2.20	2.22	0.1908	3.63	4.51E-05
15	Metamitrón	0.0951	0.0550	1.8	2.21	0.2841	2.44	6.60E-05

R_s [L d⁻¹] acumulación

k_0 [m d⁻¹] coeficiente de tranferencia de masa

K_e [d⁻¹] constante de cambio de velocidad

A [m²] es el área de la membrana (1.73e⁻³m²)

K_{ow} es el coeficiente de partición octanol/agua

K_{MW} es el coeficiente de partición membrana/agua ($\log K_{MW} = 1.382\log K_{ow} - 1.77$)

t_{50} es el tiempo requerido para acumular el 50% de compuesto en el equilibrio ($t_{50} = \ln 2 * K_{DW} * V_D / R$)

$V_D = 0.144$ mL

n.d = no determinado

Tabla A9.7. Factores de difusión (Sistema con membrana de polisulfonato) a a $N_{Re}=140$ a $13^{\circ}C$

	Compuesto <i>C18+PS</i>	R_s (L d ⁻¹)	$k_0=R_s/A$ (m d ⁻¹)	$\log K_{ow}$	$\log K_{MW}$	K_e (d ⁻¹)	t_{50} (d)	D m ² d ⁻¹
1	Carbofuran	0.0740	0.0427	1.44	2.16	0.2441	2.84	5.13E-05
2	Profan	0.0762	0.0441	2.60	2.19	0.2372	2.92	5.29E-05
3	3OH-Carbofuran	n.d	n.d	1.94	n.d	n.d	n.d	n.d
4	Carbaril	0.0474	0.0274	2.41	1.99	0.2324	2.98	3.29E-05
5	Propoxur	0.0141	0.0081	2.15	1.76	0.1182	5.86	9.75E-06
6	Clorprofan	0.0649	0.0375	2.50	2.07	0.2673	2.59	4.50E-05
7	Simazina	0.0132	0.0077	2.10	0.86	0.1635	4.24	9.19E-06
8	Atrazina	0.1068	0.0618	2.20	2.14	0.3762	1.84	7.41E-05
9	Propazina	0.0847	0.0489	3.02	2.19	0.2636	2.63	5.87E-05
10	Terbutilazina	0.0953	0.0551	3.21	2.15	0.3285	2.11	6.61E-05
11	Prometrín	0.0630	0.0364	2.78	2.15	0.2127	3.26	4.37E-05
12	Metribuzin	0.0685	0.0396	1.70	2.20	0.21	3.30	4.75E-05
13	Terbutrín	0.0785	0.0454	3.65	2.19	0.2422	2.86	5.45E-05
14	Cianazina	0.0510	0.0295	2.20	2.11	0.1908	3.63	3.54E-05
15	Metamitrón	0.0951	0.0550	1.8	2.21	0.2841	2.44	6.60E-05

Tabla A9.8. Factores de difusión (Sistema con membrana de polisulfonato) a a $N_{Re}=1745$ a $13^{\circ}C$

	Compuesto <i>C18+PS</i>	R_s (L d ⁻¹)	$k_0=R_s/A$ (m d ⁻¹)	$\log K_{ow}$	$\log K_{MW}$	K_e (d ⁻¹)	t_{50} (d)	D m ² d ⁻¹
1	Carbofuran	0.0778	0.0450	1.44	2.19	0.2441	2.84	5.40E-05
2	Profan	0.0778	0.0450	2.60	2.20	0.2372	2.92	5.40E-05
3	3OH-Carbofuran	n.d	n.d	1.94	n.d	n.d	n.d	n.d
4	Carbaril	0.0607	0.0351	2.41	2.10	0.2324	2.98	4.21E-05
5	Propoxur	0.0183	0.0106	2.15	1.87	0.1182	5.86	1.27E-05
6	Clorprofan	0.0764	0.0442	2.50	2.14	0.2673	2.59	5.30E-05
7	Simazina	0.0249	0.0144	2.10	0.86	0.1635	4.24	1.73E-05
8	Atrazina	0.1116	0.0645	2.20	2.15	0.3762	1.84	7.74E-05
9	Propazina	0.0867	0.0501	3.02	2.20	0.2636	2.63	6.01E-05
10	Terbutilazina	0.1009	0.0583	3.21	2.17	0.3285	2.11	7.00E-05
11	Prometrín	0.0663	0.0383	2.78	2.18	0.2127	3.26	4.60E-05
12	Metribuzin	0.0685	0.0396	1.70	2.20	0.21	3.30	4.75E-05
13	Terbutrín	0.0799	0.0462	3.65	2.20	0.2422	2.86	5.54E-05
14	Cianazina	0.0553	0.0320	2.20	2.15	0.1908	3.63	3.84E-05
15	Metamitrón	0.0951	0.0550	1.8	2.21	0.2841	2.44	6.60E-05

R_s [L d⁻¹] acumulación

k_0 [m d⁻¹] coeficiente de transferencia de masa

K_e [d⁻¹] constante de cambio de velocidad

A [m²] es el área de la membrana ($1.73e^{-3}m^2$)

K_{ow} es el coeficiente de partición octanol/agua

K_{MW} es el coeficiente de partición membrana/agua ($\log K_{MW} = 1.382\log K_{ow} - 1.77$)

t_{50} es el tiempo requerido para acumular el 50% de compuesto en el equilibrio ($t_{50} = \ln 2 * K_{DW} * V_D / R$)

$V_D = 0.144$ mL

n.d = no determinado

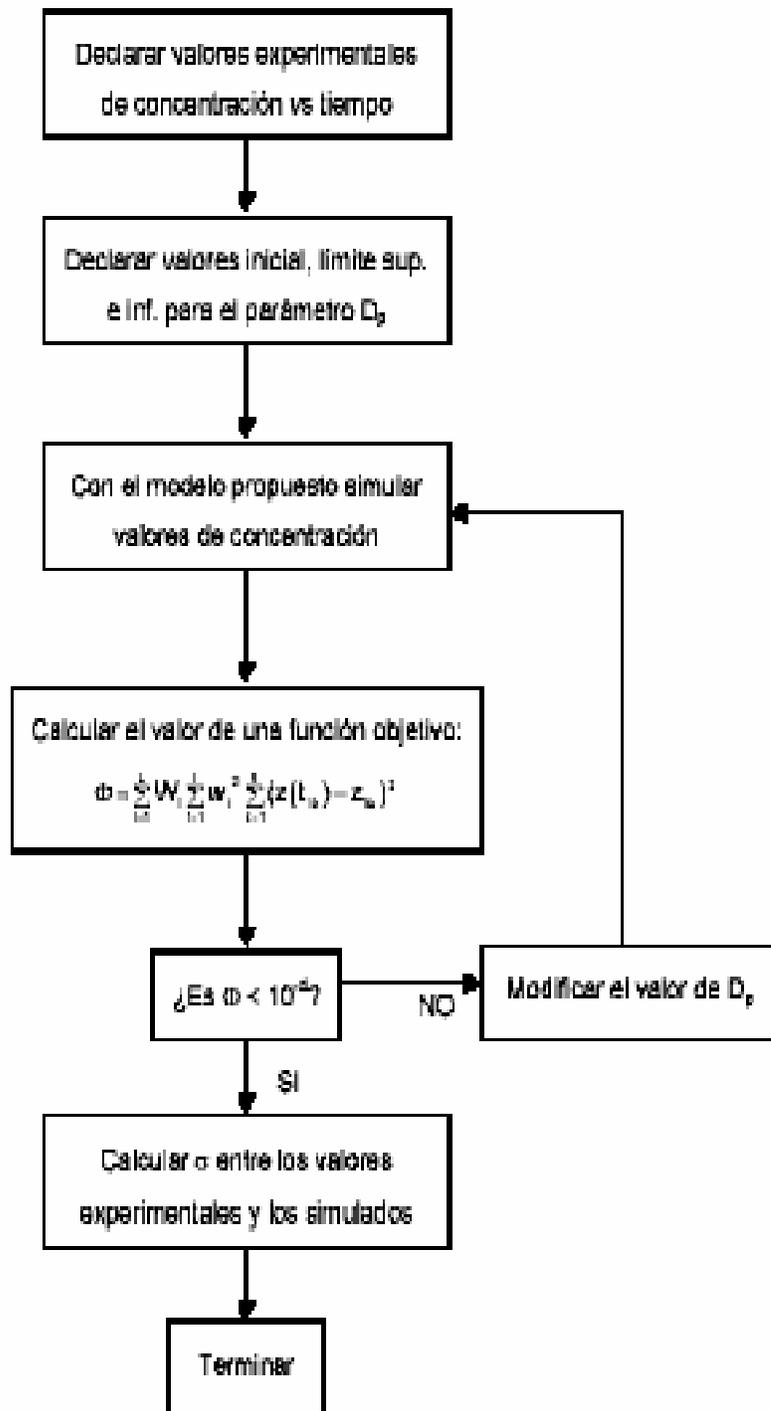


Fig. A9.1. Algoritmo para calcular la difusión en el poro (D_p)

Tabla A9.9. Parámetros asociados al modelo de porosidad a 13°C

13°C	PM	mol	V=30.85 L	V = cm ³	μ (g/cms)	D _{AB} (cm ² s ⁻¹)	D _m (m ² s ⁻¹)	D _m (m ² d ⁻¹)	D _p (m ² d ⁻¹)	Re=50rpm	u(cm s ⁻¹)	E (cm ² s ⁻¹)	D _p (cm ² s ⁻¹)
Carbofurán	2,21E+02	4,52E-06	1,39E-04	1,39E+02	1,20E-02	1,68E-04	1,68E-08	1,45E-03	7,27E-04	1,40E+03	2,10E+04	1,08E+01	8,41E-05
Profán	1,79E+02	5,59E-06	1,72E-04	1,72E+02	1,20E-02	1,48E-04	1,48E-08	1,28E-03	6,40E-04	1,40E+03	2,10E+04	1,08E+01	7,40E-05
3OH-Carbofurán	2,37E+02	4,22E-06	1,30E-04	1,30E+02	1,20E-02	1,75E-04	1,75E-08	1,51E-03	7,57E-04	1,40E+03	2,10E+04	1,08E+01	8,76E-05
Carbaril	2,01E+02	4,98E-06	1,53E-04	1,53E+02	1,20E-02	1,59E-04	1,59E-08	1,37E-03	6,86E-04	1,40E+03	2,10E+04	1,08E+01	7,94E-05
Propoxur	2,09E+02	4,78E-06	1,48E-04	1,48E+02	1,20E-02	1,63E-04	1,63E-08	1,40E-03	7,02E-04	1,40E+03	2,10E+04	1,08E+01	8,13E-05
Clorprofán	2,14E+02	4,68E-06	1,44E-04	1,44E+02	1,20E-02	1,65E-04	1,65E-08	1,42E-03	7,11E-04	1,40E+03	2,10E+04	1,08E+01	8,23E-05
Simazina	2,02E+02	4,96E-06	1,53E-04	1,53E+02	1,20E-02	1,59E-04	1,59E-08	1,37E-03	6,87E-04	1,40E+03	2,10E+04	1,08E+01	7,95E-05
Atrazina	2,16E+02	4,64E-06	1,43E-04	1,43E+02	1,20E-02	1,66E-04	1,66E-08	1,43E-03	7,15E-04	1,40E+03	2,10E+04	1,08E+01	8,28E-05
Propazina	2,30E+02	4,35E-06	1,34E-04	1,34E+02	1,20E-02	1,72E-04	1,72E-08	1,49E-03	7,43E-04	1,40E+03	2,10E+04	1,08E+01	8,60E-05
Terbutilazina	2,30E+02	4,35E-06	1,34E-04	1,34E+02	1,20E-02	1,72E-04	1,72E-08	1,49E-03	7,43E-04	1,40E+03	2,10E+04	1,08E+01	8,60E-05
Prometrín	2,41E+02	4,14E-06	1,28E-04	1,28E+02	1,20E-02	1,77E-04	1,77E-08	1,53E-03	7,65E-04	1,40E+03	2,10E+04	1,08E+01	8,86E-05
Metribuzin	2,14E+02	4,67E-06	1,44E-04	1,44E+02	1,20E-02	1,65E-04	1,65E-08	1,43E-03	7,13E-04	1,40E+03	2,10E+04	1,08E+01	8,25E-05
Terbutrín	2,41E+02	4,14E-06	1,28E-04	1,28E+02	1,20E-02	1,77E-04	1,77E-08	1,53E-03	7,65E-04	1,40E+03	2,10E+04	1,08E+01	8,86E-05
Cianazina	2,41E+02	4,15E-06	1,28E-04	1,28E+02	1,20E-02	1,77E-04	1,77E-08	1,53E-03	7,64E-04	1,40E+03	2,10E+04	1,08E+01	8,84E-05
Metamitrón	2,02E+02	4,95E-06	1,53E-04	1,53E+02	1,20E-02	1,59E-04	1,59E-08	1,38E-03	6,88E-04	1,40E+03	2,10E+04	1,08E+01	7,96E-05

13°C	Sc	Sh	K _f cm/s	a _p (cm)	(Bi) _m	D _p (m ² d ⁻¹)	A	D _{pE} (m ² d ⁻¹)	S	K _m (cm s ⁻¹)	ko (E)	ko(M)	K _m (m s ⁻¹)
Carbofurán	7,14E+01	1,01E+02	2,13E+01	7,50E+03	6,74E+01	7,27E-04	4,87E-01	1,08E-03	0,17	5,65E+03	7,54E-03	5,13E-01	5,13E-03
Profán	8,11E+01	1,06E+02	1,95E+01	7,50E+03	7,04E+01	6,40E-04	3,04E-01	8,34E-04	0,09	4,39E+03	5,85E-03	4,52E-01	4,52E-03
3OH-Carbofurán	6,85E+01	9,98E+01	2,19E+01	7,50E+03	6,65E+01	7,57E-04	2,04E-01	9,12E-04	0,07	4,80E+03	6,40E-03	5,34E-01	5,34E-03
Carbaril	7,56E+01	1,03E+02	2,05E+01	7,50E+03	6,88E+01	6,86E-04	5,97E-01	1,09E-03	0,20	5,72E+03	7,63E-03	4,84E-01	4,84E-03
Propoxur	7,39E+01	1,02E+02	2,08E+01	7,50E+03	6,82E+01	7,02E-04	3,34E-01	9,36E-04	0,11	4,92E+03	6,56E-03	4,96E-01	4,96E-03
Clorprofán	7,30E+01	1,02E+02	2,10E+01	7,50E+03	6,79E+01	7,11E-04	3,05E-01	9,28E-04	0,10	4,88E+03	6,51E-03	5,02E-01	5,02E-03
Simazina	7,55E+01	1,03E+02	2,05E+01	7,50E+03	6,87E+01	6,87E-04	5,57E-01	1,07E-03	0,18	5,59E+03	7,46E-03	4,85E-01	4,85E-03
Atrazina	7,25E+01	1,02E+02	2,11E+01	7,50E+03	6,78E+01	7,15E-04	7,51E-01	1,25E-03	0,26	6,51E+03	8,69E-03	5,05E-01	5,05E-03
Propazina	6,98E+01	1,00E+02	2,16E+01	7,50E+03	6,69E+01	7,43E-04	5,26E-01	1,13E-03	0,19	5,92E+03	7,90E-03	5,24E-01	5,24E-03
Terbutilazina	6,98E+01	1,00E+02	2,16E+01	7,50E+03	6,69E+01	7,43E-04	7,07E-01	1,27E-03	0,25	6,60E+03	8,80E-03	5,24E-01	5,24E-03
Prometrín	6,78E+01	9,94E+01	2,20E+01	7,50E+03	6,63E+01	7,65E-04	4,32E-01	1,10E-03	0,16	5,74E+03	7,65E-03	5,40E-01	5,40E-03
Metribuzin	7,28E+01	1,02E+02	2,10E+01	7,50E+03	6,79E+01	7,13E-04	4,99E-01	1,07E-03	0,17	5,59E+03	7,45E-03	5,03E-01	5,03E-03
Terbutrín	6,78E+01	9,94E+01	2,20E+01	7,50E+03	6,63E+01	7,65E-04	5,63E-01	1,20E-03	0,21	6,24E+03	8,32E-03	5,40E-01	5,40E-03
Cianazina	6,79E+01	9,95E+01	2,20E+01	7,50E+03	6,63E+01	7,64E-04	4,47E-01	1,11E-03	0,16	5,79E+03	7,72E-03	5,39E-01	5,39E-03
Metamitrón	7,54E+01	1,03E+02	2,05E+01	7,50E+03	6,87E+01	6,88E-04	4,87E-01	1,02E-03	0,16	5,36E+03	7,14E-03	4,86E-01	4,86E-03

PM=peso molecular; V=volumen (L); D_{AB}= difusión del soluto en el disolvente (cm²s⁻¹); D_m= difusión molecular; D_p= difusión en el poro (m²d⁻¹); Re= número de Reynolds; u= velocidad (cm/s); E=coeficiente de dispersión axial; Sc = número de Schmidt; Sh =número de Nusselt; K_f= coeficiente de transferencia de materia en la película líquida (ms⁻¹); a_p= área superficial externa por unidad de partícula (m²m⁻³); (Bi)_m= número de Biot; D_p= difusión en el poro (m²d⁻¹) modelo; ; D_{pE}= difusión en el poro (m²d⁻¹) experimental; S= desviación estándar; K_m= coeficiente global de transferencia de masa; ko= coeficiente de transferencia de masa €experimental, (M) modelo.

Tabla A9.10. Parámetros asociados al modelo de porosidad a 22°C

22°C	PM	mol	V=30.85 L	V = cm ³	μ (g/cms)	D _{AB} (cm ² s ⁻¹)	D _m (m ² s ⁻¹)	D _m (m ² d ⁻¹)	D _p (m ² d ⁻¹)	Re=50rpm	u(cm s ⁻¹)	E (cm ² s ⁻¹)	D _p (cm ² s ⁻¹)
Carbofurán	2,21E+02	4,52E-06	1,41E-04	1,41E+02	9,61E-03	2,15E-04	2,15E-08	1,86E-03	9,29E-04	1,75E+03	2,10E+04	1,08E+01	1,08E-04
Profán	1,79E+02	5,59E-06	1,74E-04	1,74E+02	9,61E-03	1,89E-04	1,89E-08	1,64E-03	8,18E-04	1,75E+03	2,10E+04	1,08E+01	9,47E-05
3OH-Carbofurán	2,37E+02	4,22E-06	1,32E-04	1,32E+02	9,61E-03	2,24E-04	2,24E-08	1,94E-03	9,68E-04	1,75E+03	2,10E+04	1,08E+01	1,12E-04
Carbaril	2,01E+02	4,98E-06	1,55E-04	1,55E+02	9,61E-03	2,03E-04	2,03E-08	1,75E-03	8,77E-04	1,75E+03	2,10E+04	1,08E+01	1,02E-04
Propoxur	2,09E+02	4,78E-06	1,49E-04	1,49E+02	9,61E-03	2,08E-04	2,08E-08	1,80E-03	8,98E-04	1,75E+03	2,10E+04	1,08E+01	1,04E-04
Clorprofán	2,14E+02	4,68E-06	1,46E-04	1,46E+02	9,61E-03	2,11E-04	2,11E-08	1,82E-03	9,09E-04	1,75E+03	2,10E+04	1,08E+01	1,05E-04
Simazina	2,02E+02	4,96E-06	1,55E-04	1,55E+02	9,61E-03	2,03E-04	2,03E-08	1,76E-03	8,79E-04	1,75E+03	2,10E+04	1,08E+01	1,02E-04
Atrazina	2,16E+02	4,64E-06	1,45E-04	1,45E+02	9,61E-03	2,12E-04	2,12E-08	1,83E-03	9,15E-04	1,75E+03	2,10E+04	1,08E+01	1,06E-04
Propazina	2,30E+02	4,35E-06	1,36E-04	1,36E+02	9,61E-03	2,20E-04	2,20E-08	1,90E-03	9,50E-04	1,75E+03	2,10E+04	1,08E+01	1,10E-04
Terbutilazina	2,30E+02	4,35E-06	1,36E-04	1,36E+02	9,61E-03	2,20E-04	2,20E-08	1,90E-03	9,50E-04	1,75E+03	2,10E+04	1,08E+01	1,10E-04
Prometrín	2,41E+02	4,14E-06	1,29E-04	1,29E+02	9,61E-03	2,27E-04	2,27E-08	1,96E-03	9,79E-04	1,75E+03	2,10E+04	1,08E+01	1,13E-04
Metribuzin	2,14E+02	4,67E-06	1,46E-04	1,46E+02	9,61E-03	2,11E-04	2,11E-08	1,82E-03	9,11E-04	1,75E+03	2,10E+04	1,08E+01	1,05E-04
Terbutrín	2,41E+02	4,14E-06	1,29E-04	1,29E+02	9,61E-03	2,27E-04	2,27E-08	1,96E-03	9,79E-04	1,75E+03	2,10E+04	1,08E+01	1,13E-04
Cianazina	2,41E+02	4,15E-06	1,30E-04	1,30E+02	9,61E-03	2,26E-04	2,26E-08	1,95E-03	9,77E-04	1,75E+03	2,10E+04	1,08E+01	1,13E-04
Metamitrón	2,02E+02	4,95E-06	1,55E-04	1,55E+02	9,61E-03	2,04E-04	2,04E-08	1,76E-03	8,80E-04	1,75E+03	2,10E+04	1,08E+01	1,02E-04

22°C	Sc	Sh	K _f cm/s	a _p (cm)	(Bi) _m	D _p (m ² d ⁻¹)	A	D _{pE} (m ² d ⁻¹)	S	K _m (cm s ⁻¹)	ko (E)	ko(M)	K _m (m s ⁻¹)
Carbofurán	4,48E+01	9,32E+01	2,51E+01	7,50E+03	6,22E+01	9,29E-04		9,29E-04	1,03E-11	4,91E+03	6,55E-03	6,55E-01	6,55E-03
Profán	5,08E+01	9,73E+01	2,30E+01	7,50E+03	6,49E+01	8,18E-04	1,05E+00	1,68E-03	4,31E-04	8,66E+03	1,15E-02	5,77E-01	5,77E-03
3OH-Carbofurán	4,30E+01	9,20E+01	2,58E+01	7,50E+03	6,13E+01	9,68E-04	2,12E+00	3,02E-03	1,03E-03	1,51E+04	2,01E-02	6,82E-01	6,82E-03
Carbaril	4,74E+01	9,51E+01	2,41E+01	7,50E+03	6,34E+01	8,77E-04	1,29E+00	2,01E-03	5,67E-04	1,03E+04	1,37E-02	6,18E-01	6,18E-03
Propoxur	4,63E+01	9,43E+01	2,45E+01	7,50E+03	6,29E+01	8,98E-04	1,57E+00	2,31E-03	7,04E-04	1,17E+04	1,56E-02	6,33E-01	6,33E-03
Clorprofán	4,57E+01	9,39E+01	2,47E+01	7,50E+03	6,26E+01	9,09E-04	1,26E+00	2,05E-03	5,72E-04	1,05E+04	1,40E-02	6,41E-01	6,41E-03
Simazina	4,73E+01	9,50E+01	2,42E+01	7,50E+03	6,33E+01	8,79E-04	1,99E+00	2,63E-03	8,75E-04	1,32E+04	1,76E-02	6,20E-01	6,20E-03
Atrazina	4,55E+01	9,37E+01	2,48E+01	7,50E+03	6,25E+01	9,15E-04	1,52E+00	2,30E-03	6,95E-04	1,17E+04	1,56E-02	6,45E-01	6,45E-03
Propazina	4,38E+01	9,26E+01	2,54E+01	7,50E+03	6,17E+01	9,50E-04	1,13E+00	2,03E-03	5,38E-04	1,04E+04	1,39E-02	6,69E-01	6,69E-03
Terbutilazina	4,38E+01	9,26E+01	2,54E+01	7,50E+03	6,17E+01	9,50E-04	1,33E+00	2,22E-03	6,34E-04	1,13E+04	1,51E-02	6,69E-01	6,69E-03
Prometrín	4,25E+01	9,16E+01	2,60E+01	7,50E+03	6,11E+01	9,79E-04	3,44E+00	4,35E-03	1,69E-03	2,10E+04	2,81E-02	6,89E-01	6,89E-03
Metribuzin	4,56E+01	9,38E+01	2,48E+01	7,50E+03	6,26E+01	9,11E-04	1,30E+00	2,10E-03	5,93E-04	1,07E+04	1,43E-02	6,42E-01	6,42E-03
Terbutrín	4,25E+01	9,16E+01	2,60E+01	7,50E+03	6,11E+01	9,79E-04	9,55E-01	1,91E-03	4,67E-04	9,86E+03	1,31E-02	6,89E-01	6,89E-03
Cianazina	4,26E+01	9,17E+01	2,59E+01	7,50E+03	6,11E+01	9,77E-04	4,79E+00	5,66E-03	2,34E-03	2,65E+04	3,54E-02	6,88E-01	6,88E-03
Metamitrón	4,73E+01	9,50E+01	2,42E+01	7,50E+03	6,33E+01	8,80E-04	5,09E+00	5,36E-03	2,24E-03	2,51E+04	3,34E-02	6,20E-01	6,20E-03

PM=peso molecular; V=volumen (L); D_{AB}= difusión del soluto en el disolvente (cm²s⁻¹); D_m= difusión molecular; D_p= difusión en el poro (m²d⁻¹); Re= número de Reynolds; u= velocidad (cm/s); E=coeficiente de dispersión axial; Sc = número de Schmidt; Sh =número de Nusselt; K_f= coeficiente de transferencia de materia en la película líquida (ms⁻¹); a_p= área superficial externa por unidad de partícula (m²m⁻³); (Bi)_m= número de Biot; D_p= difusión en el poro (m²d⁻¹) modelo; ; D_{pE}= difusión en el poro (m²d⁻¹) experimental; S= desviación estándar; K_m= coeficiente global de transferencia de masa; ko= coeficiente de transferencia de masa €experimental, (M) modelo.

Tabla A9.11 Balance de materia en el sistema del MP para plaguicidas profán, 3OH-carbofurán, carbaril

Profán	179	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
agua		15221	48847	63473	136776	274856	491688	843218	1200000	1648628	2138943
membrana		2485603	3012871	3900000	4604709	4900000	6399638	7386534	9081460	9772104	9875594
total		2500824	3061718	3963473	4741485	5174856	6891326	8229752	10281460	11420732	12014537
Cs	mg/L	0,09939136	0,19680918	0,29519565	0,38846134	0,47344313	0,55719071	0,6282782	0,70662805	0,77008143	0,82197042
Cw	mg/L	0,00060864	0,00319082	0,00480435	0,01153866	0,02655687	0,04280929	0,0717218	0,09337195	0,12991857	0,17802958
Cwo	mg/L	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
C	mol/L	3,4002E-09	1,7826E-08	2,684E-08	6,4462E-08	1,4836E-07	2,3916E-07	4,0068E-07	5,2163E-07	7,258E-07	9,9458E-07
Co	mol/L	5,5866E-07	1,1173E-06	1,676E-06	2,2346E-06	2,7933E-06	3,352E-06	3,9106E-06	4,4693E-06	5,0279E-06	5,5866E-06
Profán	N (nmol/g)	0,1110518	0,21989852	0,32982755	0,43403501	0,52898673	0,62255945	0,70198682	0,78952854	0,86042618	0,9184027
C	nmol/L	0,00340022	0,01782583	0,02683993	0,06446181	0,14836243	0,23915807	0,40068043	0,52163102	0,72580208	0,99457867
C/N		0,03061832	0,08106388	0,08137564	0,14851753	0,28046531	0,38415298	0,57078056	0,66068672	0,84353789	1,08294397
3OH-carbofurán	237	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
agua		5380	7360	12975	25340	103983	161145	258581	400000	503094	682020
membrana		53804	69107	87450	122350	230000	275350	387660	590633	676380	740262
total		59184	76467	100425	147690	333983	436495	646241	990633	1179474	1422282
Cs		0,09090971	0,18074987	0,26123973	0,33136976	0,3443289	0,37849231	0,41990836	0,47697422	0,51611311	0,52047484
Cw	mg/L	0,00909029	0,01925013	0,03876027	0,06863024	0,1556711	0,22150769	0,28009164	0,32302578	0,38388689	0,47952516
Cwo	mg/L	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
C	mol/L	3,8356E-08	8,1224E-08	1,6355E-07	2,8958E-07	6,5684E-07	9,3463E-07	1,1818E-06	1,363E-06	1,6198E-06	2,0233E-06
Co	mol/L	4,2194E-07	8,4388E-07	1,2658E-06	1,6878E-06	2,1097E-06	2,5316E-06	2,9536E-06	3,3755E-06	3,7975E-06	4,2194E-06
3OH-carbofurán	N (nmol/g)	0,07671705	0,15253153	0,22045547	0,27963693	0,29057291	0,31940279	0,35435305	0,40250989	0,43553849	0,43921928
C	nmol/L	0,03835567	0,08122419	0,16354544	0,28957907	0,65684007	0,93463161	1,18182126	1,36297799	1,61977589	2,0233129
C/N		0,49996283	0,53250756	0,74185249	1,03555374	2,2605	2,92618486	3,33515194	3,38619752	3,71901889	4,60661225
Carbaril	201	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
agua		15155	46879	68661	90778	131690	177089	242699	285819	449751	665305
membrana		228383	393792	401778	526746	686611	707191	763307	852291	970243	1266370
total		243538	440671	470439	617524	818301	884280	1006006	1138110	1419994	1931675
Cs		0,09377715	0,17872381	0,25621473	0,34119872	0,4195345	0,47984191	0,53112496	0,59909218	0,61494534	0,6555813
Cw	mg/L	0,00622285	0,02127619	0,04378527	0,05880128	0,0804655	0,12015809	0,16887504	0,20090782	0,28505466	0,3444187
Cwo	mg/L	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
C	mol/L	3,0959E-08	1,0585E-07	2,1784E-07	2,9254E-07	4,0033E-07	5,978E-07	8,4017E-07	9,9954E-07	1,4182E-06	1,7135E-06
Co	mol/L	4,9751E-07	9,9502E-07	1,4925E-06	1,99E-06	2,4876E-06	2,9851E-06	3,4826E-06	3,9801E-06	4,4776E-06	4,9751E-06
Carbaril	N (nmol/g)	0,0933106	0,17783464	0,25494003	0,33950122	0,41744726	0,47745463	0,52848255	0,59611162	0,61188592	0,6523197
C	nmol/L	0,03095944	0,10585169	0,21783718	0,29254367	0,40032588	0,59780147	0,84017431	0,9995414	1,41818236	1,71352589
C/N		0,33178914	0,5952254	0,85446441	0,86168666	0,95898551	1,2520592	1,58978629	1,67676885	2,3177235	2,62681918

C_s= concentración de saturación en la membrana C₁₈ del analito; C_w= concentración final en agua (mg L⁻¹); C_{w0}= concentración inicial en el agua (mg L⁻¹); C= concentración final (mol L⁻¹); C₀= concentración inicial (mol L⁻¹); N= número de moles adsorbidos por gramo de adsorbente

Tabla A9.12 Balance de materia en el sistema del MP para plaguicidas propoxur, clorprofán y atrazinadesetil

Propoxur		209	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
agua			30796	296361	399291	424552	751440	833988	1535932	2622778	2994074	3517397
membrana			1621107	1891289	2979480	3123792	3128022	3217274	3912077	5395392	5763043	5374549
total			1651903	2187650	3378771	3548344	3879462	4051262	5448009	8018170	8757117	8891946
Cs			0,09813573	0,172906	0,26454708	0,35214083	0,40315152	0,47648471	0,50265223	0,53831655	0,59228839	0,60442888
Cw	mg/L		0,00186427	0,027094	0,03545292	0,04785917	0,09684848	0,12351529	0,19734777	0,26168345	0,30771161	0,39557112
Cwo	mg/L		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
C	mol/L		8,92E-09	1,2964E-07	1,6963E-07	2,2899E-07	4,6339E-07	5,9098E-07	9,4425E-07	1,2521E-06	1,4723E-06	1,8927E-06
Co	mol/L		4,7847E-07	9,5694E-07	1,4354E-06	1,9139E-06	2,3923E-06	2,8708E-06	3,3493E-06	3,8278E-06	4,3062E-06	4,7847E-06
Propoxur	N (nmol/g)		0,09390979	0,16546028	0,2531551	0,33697687	0,38579093	0,45596623	0,48100692	0,51513545	0,56678315	0,57840085
C	nmol/L		0,00891997	0,12963639	0,1696312	0,22899125	0,46338986	0,59098225	0,94424768	1,25207393	1,47230437	1,89268476
C/N			0,09498448	0,78348946	0,67006827	0,67954589	1,20114245	1,29610969	1,96306463	2,43057224	2,59765023	3,27227178
Clorprofán		213,5	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
agua			5151	13201	11776	38240	87942	145328	239796	372220	680036	1240064
membrana			626262	1349700	1503722	1775495	2475491	3081048	4409140	4711200	4978178	5411035
total			631413	1362901	1515498	1813735	2563433	3226376	4648936	5083420	5658214	6651099
Cs			0,09918421	0,19806281	0,29766889	0,39156657	0,48284683	0,57297376	0,66389342	0,74142211	0,79183294	0,81355502
Cw	mg/L		0,00081579	0,00193719	0,00233111	0,00843343	0,01715317	0,02702624	0,03610658	0,05857789	0,10816706	0,18644498
Cwo	mg/L		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
C	mol/L		3,821E-09	9,0735E-09	1,0919E-08	3,9501E-08	8,0343E-08	1,2659E-07	1,6912E-07	2,7437E-07	5,0664E-07	8,7328E-07
Co	mol/L		4,6838E-07	9,3677E-07	1,4052E-06	1,8735E-06	2,3419E-06	2,8103E-06	3,2787E-06	3,7471E-06	4,2155E-06	4,6838E-06
Clorprofán	N (nmol/g)		0,09291261	0,18553893	0,27884673	0,3668071	0,45231553	0,53674357	0,62191421	0,69454062	0,74176387	0,76211243
C	nmol/L		0,00382103	0,0090735	0,01091857	0,03950082	0,08034271	0,12658659	0,16911749	0,27436949	0,50663731	0,87327858
C/N			0,04112496	0,04890346	0,03915617	0,10768828	0,17762537	0,23584183	0,27193058	0,39503736	0,68301696	1,14586581
Atrazinadesetil		187	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
agua			14609	56724	69151	115573	195489	233568	413079	850000	1382068	2001945
membrana			12789	39146	40324	52550	65478	68133	109665	220394	342286	468416
total			27398	95870	109475	168123	260967	301701	522744	1070394	1724354	2470361
Cs			0,04667859	0,08166475	0,11050194	0,12502751	0,12545264	0,13549773	0,14685104	0,16471991	0,1786509	0,18961439
Cw	mg/L		0,05332141	0,11833525	0,18949806	0,27497249	0,37454736	0,46450227	0,55314896	0,63528009	0,7213491	0,81038561
Cwo	mg/L		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
C	mol/L		2,8514E-07	6,3281E-07	1,0134E-06	1,4704E-06	2,0029E-06	2,484E-06	2,958E-06	3,3972E-06	3,8575E-06	4,3336E-06
Co	mol/L		5,3476E-07	1,0695E-06	1,6043E-06	2,139E-06	2,6738E-06	3,2086E-06	3,7433E-06	4,2781E-06	4,8128E-06	5,3476E-06
Atrazinadesetil	N (nmol/g)		0,04992363	0,08734198	0,11818389	0,13371926	0,13417395	0,14491736	0,15705994	0,17617102	0,19107048	0,20279614
C	nmol/L		0,28514123	0,6328088	1,0133586	1,47044113	2,00292704	2,48396937	2,95801583	3,39721975	3,8574818	4,33361287
C/N			5,71154899	7,24518469	8,57442218	10,9964795	14,9278384	17,1405927	18,8336753	19,2836466	20,1887895	21,3693063

C_s = concentración de saturación en la membrana C_{18} del analito; C_w = concentración final en agua (mg L^{-1}); C_{wo} = concentración inicial en el agua (mg L^{-1}); C = concentración final (mol L^{-1}); C_0 = concentración inicial (mol L^{-1}); N = número de moles adsorbidos por gramo de adsorbente

Tabla A9.13 Balance de materia en el sistema del MP para plaguicidas simazina, atrazina, propazina

		201,7	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Simazina												
agua			16928	25612	33793	55222	133292	148629	314463	330436	416765	633055
membrana			80307	90647	101272	120336	177484	183752	299296	331587	379015	505177
total			97235	116259	135065	175558	310776	332381	613759	662023	795780	1138232
Cs			0,08259063	0,15593976	0,22494058	0,27417947	0,28554972	0,33170127	0,34135092	0,40069544	0,42865302	0,44382604
Cw	mg/L		0,01740937	0,04406024	0,07505942	0,12582053	0,21445028	0,26829873	0,35864908	0,39930456	0,47134698	0,55617396
Cwo	mg/L		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
C	mol/L		8,6313E-08	2,1844E-07	3,7213E-07	6,238E-07	1,0632E-06	1,3302E-06	1,7781E-06	1,9797E-06	2,3369E-06	2,7574E-06
Co	mol/L		4,9579E-07	9,9157E-07	1,4874E-06	1,9831E-06	2,4789E-06	2,9747E-06	3,4705E-06	3,9663E-06	4,4621E-06	4,9579E-06
Simazina	N (nmol/g)		0,08189453	0,15462544	0,2230447	0,27186859	0,28314301	0,32890557	0,33847389	0,39731824	0,42504018	0,44008531
C	nmol/L		0,08631318	0,21844445	0,37213394	0,62380033	1,06321408	1,33018706	1,77813128	1,97969537	2,33687149	2,75743164
C/N			1,05395545	1,41273291	1,6684276	2,29449209	3,75504271	4,04428251	5,25337793	4,98264407	5,4980014	6,2656752
Atrazina												
agua		215,7	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
membrana			25492	40673	60772	93571	231815	316624	466609	507008	698350	877239
total			289551	357692	370174	406354	597229	817038	950611	1148640	1271464	1447284
Cs			315043	398365	430946	499925	829044	1133662	1417220	1655648	1969814	2324523
Cw	mg/L		0,09190841	0,17958003	0,257694	0,32513197	0,36019138	0,43242413	0,46953028	0,55501653	0,58092673	0,62261548
Cwo	mg/L		0,00809159	0,02041997	0,042306	0,07486803	0,13980862	0,16757587	0,23046972	0,24498347	0,31907327	0,37738452
C	mol/L		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Co	mol/L		3,7513E-08	9,4668E-08	1,9613E-07	3,4709E-07	6,4816E-07	7,7689E-07	1,0685E-06	1,1358E-06	1,4792E-06	1,7496E-06
Atrazina	N (nmol/g)		4,6361E-07	9,2721E-07	1,3908E-06	1,8544E-06	2,318E-06	2,7816E-06	3,2452E-06	3,7089E-06	4,1725E-06	4,6361E-06
C	nmol/L		0,08521874	0,16650907	0,23893742	0,30146682	0,33397439	0,40094958	0,43535492	0,51461894	0,53864323	0,57729762
C/N			0,03751318	0,09466837	0,1961335	0,34709333	0,64816237	0,77689325	1,06847345	1,1357602	1,47924559	1,74958054
			0,44019879	0,5685478	0,82085722	1,15134833	1,94075472	1,93763326	2,45425837	2,20699262	2,7462437	3,03063877
Propazina												
agua		229,71	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
membrana			4810	8835	11577	21156	67200	79271	158890	190480	203057	265743
total			162140	263086	320381	394315	694315	742376	1308442	1528228	1542796	1961382
Cs			166950	271921	331958	415471	761515	821647	1467332	1718708	1745853	2227125
Cw	mg/L		0,0971189	0,19350179	0,28953753	0,37963179	0,45587743	0,5421131	0,62420052	0,71133805	0,79532263	0,8806789
Cwo	mg/L		0,0028811	0,00649821	0,01046247	0,02036821	0,04412257	0,0578869	0,07579948	0,08866195	0,10467737	0,1193211
C	mol/L		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Co	mol/L		1,2542E-08	2,8289E-08	4,5546E-08	8,8669E-08	1,9208E-07	2,52E-07	3,2998E-07	3,8597E-07	4,5569E-07	5,1944E-07
Propazina	N (nmol/g)		4,3533E-07	8,7066E-07	1,306E-06	1,7413E-06	2,1767E-06	2,612E-06	3,0473E-06	3,4827E-06	3,918E-06	4,3533E-06
C	nmol/L		0,08455783	0,16847485	0,25208962	0,33053136	0,39691561	0,47199782	0,54346831	0,61933573	0,692458	0,76677454
C/N			0,01254235	0,02828876	0,04554642	0,08866923	0,19207945	0,25199992	0,32997901	0,38597339	0,45569357	0,51944233
			0,1483286	0,16791087	0,18067551	0,26826268	0,4839302	0,53390061	0,6071725	0,62320544	0,65808117	0,67743815

C_s= concentración de saturación en la membrana C₁₈ del analito; C_w= concentración final en agua (mg L⁻¹); C_{wo}= concentración inicial en el agua (mg L⁻¹); C= concentración final (mol L⁻¹); C₀= concentración inicial (mol L⁻¹); N= número de moles adsorbidos por gramo de adsorbente

Tabla A9.14 Balance de materia en el sistema del MP para plaguicidas terbutilazina, metribuzin y prometrín

Terbutilazina		229,71	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
agua			6200	17420	26232	47071	126283	213613	410883	554214	990669	1090366
membrana			591988	787157	1017291	1454978	1541924	1766748	3349951	4304608	5110699	5403660
total			598188	804577	1043523	1502049	1668207	1980361	3760834	4858822	6101368	6494026
Cs			0,09896354	0,19566977	0,29245862	0,38746486	0,46215008	0,53528059	0,62352279	0,70874924	0,75386849	0,83209707
Cw	mg/L		0,00103646	0,00433023	0,00754138	0,01253514	0,03784992	0,06471941	0,07647721	0,09125076	0,14613151	0,16790293
Cwo	mg/L		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
C	mol/L		4,5121E-09	1,8851E-08	3,283E-08	5,4569E-08	1,6477E-07	2,8174E-07	3,3293E-07	3,9724E-07	6,3616E-07	7,3093E-07
Co	mol/L		4,3533E-07	8,7066E-07	1,306E-06	1,7413E-06	2,1767E-06	2,612E-06	3,0473E-06	3,4827E-06	3,918E-06	4,3533E-06
Terbutilazina	N (nmol/g)		0,08616389	0,17036243	0,25463291	0,33735132	0,40237698	0,46604901	0,54287823	0,61708175	0,65636541	0,72447614
C	nmol/L		0,00451205	0,01885084	0,03282999	0,05456943	0,16477262	0,28174399	0,3329294	0,39724331	0,63615649	0,73093436
C/N			0,05236593	0,11065137	0,12893066	0,16175846	0,40949813	0,60453726	0,61326718	0,64374503	0,96921087	1,00891433
Metribuzin		214,29	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
agua			6206	33612	44335	102332	171793	235941	448140	517640	590178	681237
membrana			116465	133473	143301	153868	161793	169241	262725	267419	301696	312726
total			122671	167085	187636	256200	333586	405182	710865	785059	891874	993963
Cs			0,09494094	0,15976659	0,22911541	0,24023107	0,24250568	0,25061479	0,25870946	0,27250844	0,3044448	0,31462539
Cw	mg/L		0,00505906	0,04023341	0,07088459	0,15976893	0,25749432	0,34938521	0,44129054	0,52749156	0,5955552	0,68537461
Cwo	mg/L		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
C	mol/L		2,3608E-08	1,8775E-07	3,3079E-07	7,4557E-07	1,2016E-06	1,6304E-06	2,0593E-06	2,4616E-06	2,7792E-06	3,1984E-06
Co	mol/L		4,6666E-07	9,3331E-07	1,4E-06	1,8666E-06	2,3333E-06	2,7999E-06	3,2666E-06	3,7333E-06	4,1999E-06	4,6666E-06
Metribuzin	N (nmol/g)		0,08860977	0,1491125	0,21383678	0,22421118	0,22633411	0,23390246	0,24145733	0,25433612	0,2841428	0,29364449
C	nmol/L		0,02360848	0,18775218	0,33078811	0,74557343	1,20161612	1,63043173	2,05931467	2,46157807	2,77920202	3,19835086
C/N			0,26643198	1,25913106	1,54691872	3,3253178	5,30903686	6,97056269	8,52868969	9,67844469	9,78100472	10,891915
Prometrín		241,36	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
agua			3025	6056	9016	22603	80546	109936	155840	173528	199134	251777
membrana			252703	431893	566084	868061	1187755	1354463	1695980	1772121	1797900	1890302
total			255728	437949	575100	890664	1268301	1464399	1851820	1945649	1997034	2142079
Cs			0,0988171	0,19723438	0,29529682	0,38984892	0,4682465	0,55495654	0,64109147	0,72864982	0,81025661	0,88246138
Cw	mg/L		0,0011829	0,00276562	0,00470318	0,01015108	0,0317535	0,04504346	0,05890853	0,07135018	0,08974339	0,11753862
Cwo	mg/L		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
C	mol/L		4,901E-09	1,1458E-08	1,9486E-08	4,2058E-08	1,3156E-07	1,8662E-07	2,4407E-07	2,9562E-07	3,7182E-07	4,8698E-07
Co	mol/L		4,1432E-07	8,2864E-07	1,243E-06	1,6573E-06	2,0716E-06	2,4859E-06	2,9002E-06	3,3146E-06	3,7289E-06	4,1432E-06
Prometrín	N (nmol/g)		0,08188358	0,16343585	0,24469408	0,32304352	0,38800671	0,45985792	0,53123257	0,60378673	0,67140919	0,73124079
C	nmol/L		0,00490097	0,01145848	0,01948617	0,04205783	0,13156075	0,18662356	0,24406916	0,29561724	0,37182379	0,48698465
C/N			0,05985287	0,07010996	0,07963482	0,13019246	0,33906824	0,40582873	0,45943938	0,48960539	0,5537961	0,66597031

C_s = concentración de saturación en la membrana C_{18} del analito; C_w = concentración final en agua (mg L^{-1}); C_{wo} = concentración inicial en el agua (mg L^{-1}); C = concentración final (mol L^{-1}); C_0 = concentración inicial (mol L^{-1}); N = número de moles adsorbidos por gramo de adsorbente

Tabla A9.15. Balance de materia en el sistema del MP para plaguicidas terbutrín, cianazina y metamitrón

Terbutrín		241,36	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
agua			7950	20388	30388	56494	77371	103432	284854	360026	495426	559065
membrana			428573	944157	1245219	1848884	2252634	2643677	5471921	6505638	8812262	8991899
total			436523	964545	1275607	1905378	2330005	2747109	5756775	6865664	9307688	9550964
Cs			0,09817879	0,19577251	0,29285328	0,3881401	0,48339682	0,57740927	0,66536293	0,7580491	0,85209515	0,94146507
Cw	mg/L		0,00182121	0,00422749	0,00714672	0,0118599	0,01660318	0,02259073	0,03463707	0,0419509	0,04790485	0,05853493
Cwo	mg/L		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
C	mol/L		7,5456E-09	1,7515E-08	2,961E-08	4,9138E-08	6,879E-08	9,3598E-08	1,4351E-07	1,7381E-07	1,9848E-07	2,4252E-07
Co	mol/L		4,1432E-07	8,2864E-07	1,243E-06	1,6573E-06	2,0716E-06	2,4859E-06	2,9002E-06	3,3146E-06	3,7289E-06	4,1432E-06
Terbutrín	N (nmol/g)		0,08135465	0,16222449	0,24266928	0,32162752	0,40056084	0,4784631	0,55134482	0,62814808	0,70607818	0,78013347
C	nmol/L		0,00754562	0,01751527	0,02961019	0,04913782	0,06879012	0,09359766	0,1435079	0,1738105	0,19847883	0,24252125
C/N			0,09274966	0,10796933	0,1220187	0,15277865	0,17173451	0,19562148	0,26028702	0,27670307	0,28110036	0,31087149
Cianazina		240,69	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
agua			34311	49347	70631	98406	130599	180686	226300	339253	422571	485008
membrana			38997	40377	42500	44505	49200	60858	74718	100682	116553	123500
total			73308	89724	113131	142911	179799	241544	301018	439935	539124	608508
Cs			0,0531961	0,09000267	0,1127012	0,12456704	0,13681945	0,15117246	0,1737524	0,18308523	0,19457064	0,20295543
Cw	mg/L		0,0468039	0,10999733	0,1872988	0,27543296	0,36318055	0,44882754	0,5262476	0,61691477	0,70542936	0,79704457
Cwo	mg/L		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
C	mol/L		1,9446E-07	4,5701E-07	7,7817E-07	1,1443E-06	1,5089E-06	1,8648E-06	2,1864E-06	2,5631E-06	2,9309E-06	3,3115E-06
Co	mol/L		4,1547E-07	8,3094E-07	1,2464E-06	1,6619E-06	2,0774E-06	2,4928E-06	2,9083E-06	3,3238E-06	3,7392E-06	4,1547E-06
Cianazina	N (nmol/g)		0,044203	0,07478722	0,09364843	0,10350828	0,11368935	0,1256159	0,14437858	0,15213364	0,16167737	0,16864467
C	nmol/L		0,19445717	0,45700829	0,7781744	1,14434734	1,50891417	1,8647536	2,1864124	2,56310928	2,93086278	3,3114985
C/N			4,39918455	6,11078089	8,30952941	11,0556117	13,2722561	14,8448848	15,1436066	16,8477484	18,1278474	19,6359514
Metamitrón		202	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
agua			1966	2785	5764	7219	9327	12636	15000	18674	30211	32363
membrana			920	1200	1825	1920	2200	2811	2973	3500	5218	5418
total			2886	3985	7589	9139	11527	15447	17973	22174	35429	37781
Cs			0,03187803	0,06022585	0,07214389	0,08403545	0,09542813	0,10918625	0,11579035	0,12627401	0,13255243	0,14340542
Cw	mg/L		0,06812197	0,13977415	0,22785611	0,31596455	0,40457187	0,49081375	0,58420965	0,67372599	0,76744757	0,85659458
Cwo	mg/L		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
C	mol/L		3,3724E-07	6,9195E-07	1,128E-06	1,5642E-06	2,0028E-06	2,4298E-06	2,8921E-06	3,3353E-06	3,7992E-06	4,2406E-06
Co	mol/L		4,9505E-07	9,901E-07	1,4851E-06	1,9802E-06	2,4752E-06	2,9703E-06	3,4653E-06	3,9604E-06	4,4554E-06	4,9505E-06
Metamitrón	N (nmol/g)		0,03156241	0,05962955	0,0714296	0,08320342	0,09448329	0,1081052	0,11464391	0,12502378	0,13124003	0,14198556
C	nmol/L		0,33723747	0,69195125	1,12800053	1,56418093	2,00283106	2,42977104	2,89212697	3,33527716	3,7992454	4,24056725
C/N			10,6847826	11,6041667	15,7917808	18,7994792	21,1977273	22,4759872	25,2270434	26,6771429	28,948831	29,8661868

C_s = concentración de saturación en la membrana C_{18} del analito; C_w = concentración final en agua (mg L^{-1}); C_{wo} = concentración inicial en el agua (mg L^{-1}); C = concentración final (mol L^{-1}); C_0 = concentración inicial (mol L^{-1}); N = número de moles adsorbidos por gramo de adsorbente