

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS EN AGUA SUBTERRÁNEA EN LA  
REGIÓN AGRÍCOLA DE NUEVO LEÓN Y APLICACIÓN DE  
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA Y FOTO ELECTRO-FENTON  
PARA SU DEGRADACIÓN**

**POR**

**M.C. DALAÚ ELIZARRAGAZ DE LA ROSA**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN  
QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL**

**NOVIEMBRE, 2019**

DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS EN AGUA SUBTERRÁNEA EN LA  
REGIÓN AGRÍCOLA DE NUEVO LEÓN Y APLICACIÓN DE FOTOCATÁLISIS  
HETEROGÉNEA Y FOTO ELECTRO-FENTON  
PARA SU DEGRADACIÓN

Aprobación de la Tesis:

---

Presidente

---

Secretaria

---

Vocal

---

Vocal

---

Vocal

---

DRA. MA. ARACELI HERNÁNDEZ RAMÍREZ  
Sub-Directora de posgrado

DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS EN AGUA SUBTERRÁNEA EN LA  
REGIÓN AGRÍCOLA DE NUEVO LEÓN Y APLICACIÓN DE FOTOCATÁLISIS  
HETEROGÉNEA Y FOTO ELECTRO-FENTON  
PARA SU DEGRADACIÓN

Revisión de la Tesis:

---

DR. JORGE LUIS GUZMÁN MAR  
Co-asesor

---

DR. OCTAVIO GASPAR RAMÍREZ  
Co-asesor externo

---

DRA. MA. ARACELI HERNÁNDEZ RAMÍREZ  
Revisora

---

DRA. MARÍA CONCEPCIÓN GARCÍA LOPEZ  
Revisora

---

DRA. MARÍA DE LOURDES MAYA TREVIÑO  
Revisora

---

DRA. MA. ARACELI HERNÁNDEZ RAMÍREZ  
Sub-Directora de Posgrado

## RESUMEN

M.C. Dalaú Elizarragaz de la Rosa

Fecha de graduación: 28/11/19

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS EN AGUA SUBTERRÁNEA EN LA REGIÓN AGRÍCOLA DE NUEVO LEÓN Y APLICACIÓN DE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA Y FOTO ELECTRO-FENTON PARA SU DEGRADACIÓN.

Número de páginas: 140

Candidato para el grado de Doctor en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental

Área de estudio: Química Analítica Ambiental.

### **Propósito y Método del Estudio:**

El propósito de este estudio es la evaluación del grado de contaminación por plaguicidas del agua subterránea cercana a áreas de alta actividad agrícola en el estado de Nuevo León, México. Esto se logró al desarrollar, implementar y validar un método conjuntando las técnicas de microextracción en fase sólida (MEFS) y Cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas (CG-EM). Los plaguicidas detectados en las muestras de agua subterránea se degradaron mediante los procesos de fotocatalisis heterogénea (FH) y foto electro-Fenton (FEF).

### **Contribuciones y Conclusiones:**

El método desarrollado es capaz de analizar 90 plaguicidas simultáneamente en muestras de agua con una sensibilidad en el orden de ng a  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Este es el primer estudio en el país que realiza un análisis de la calidad del agua subterránea en cuestión de plaguicidas, por lo que la información generada sirve como base para la toma de medidas y acciones en beneficio de mejorar la calidad del agua. El tratamiento de mezclas de plaguicidas en concentraciones similares a las encontradas en las muestras de agua subterránea puede lograrse por FEF para eliminar los plaguicidas a concentraciones por debajo de los límites establecidos por regulaciones internacionales.

FIRMA DEL ASESOR: \_\_\_\_\_

FIRMA DEL ALUMNO: \_\_\_\_\_

## AGRADECIMIENTOS

En construcción...

## Tabla de contenido

<b>Introducción</b> .....	1
<b>1. Fundamento Teórico</b> .....	12
<b>1.1 Microextracción en fase sólida (MEFS)</b> .....	12
<b>1.2 Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG-EM)</b> .....	17
<b>1.3 Procesos Avanzados de Oxidación</b> .....	23
<b>1.3.1 Oxidación Anódica</b> .....	24
<b>1.3.2 Proceso Fenton, electro-Fenton y foto electro-Fenton</b> .....	26
<b>1.3.3 Fotocatálisis Heterogénea</b> .....	28
<b>1.4 Antecedentes</b> .....	31
<b>1.4.1 Evaluación de plaguicidas en zonas agrícolas</b> .....	31
<b>1.4.2 Evaluación de plaguicidas en zonas agrícolas de México</b> .....	33
<b>1.4.3 Implementación de procesos avanzados de oxidación para la eliminación de plaguicidas en agua</b> .....	37
<b>1.5 Análisis Crítico</b> .....	41
<b>1.6 Aportación científica</b> .....	42
<b>1.7 Hipótesis</b> .....	42
<b>1.8 Objetivo general</b> .....	42
<b>1.8.2 Objetivos específicos</b> .....	42
<b>Metodología</b> .....	44
<b>2.1 Equipos, instrumentación y reactivos</b> .....	44
<b>2.2 Parte experimental</b> .....	45
<b>2.2.1 Implementación y validación del método MEFS-CG-EM</b> .....	45
<b>2.2.1.1 Verificación de material e instrumentos</b> .....	46
<b>2.2.1.2 Preparación de la disolución madre y disoluciones de trabajo</b> .....	47
<b>2.2.1.3 Condiciones iniciales de la MEFS</b> .....	48
<b>2.2.1.4 Identificación de plaguicidas mediante MEFS-CG-EM</b> .....	49
<b>2.2.1.5 Evaluación del efecto de los parámetros de la MEFS</b> .....	51
<b>2.2.1.6 Implementación y validación del método MEFS-CG-EM</b> .....	52
<b>2.2.1.6.1 Linealidad</b> .....	52

2.2.1.6.2	Precisión .....	53
2.2.1.6.3	Exactitud .....	53
2.2.1.6.4	Límite de detección .....	54
2.2.1.6.5	Límite de cuantificación .....	54
2.2.2	Recolección y caracterización fisicoquímica de las muestras .....	55
2.2.3	Evaluación de la presencia a nivel residual de plaguicidas en agua de pozo de regiones agrícolas en Nuevo León.....	56
2.2.4	Aplicación de los Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de los pesticidas.....	57
Resultados y discusión .....		59
3.1	Identificación de plaguicidas mediante MEFS-CG-EM.....	59
3.2	Optimización de la MEFS .....	67
3.2.1	Tiempo de extracción.....	68
3.2.2	Temperatura de extracción.....	70
3.2.3	Evaluación del efecto de la fuerza iónica .....	71
3.3	Inmersión Directa vs Headspace.....	71
3.4	Implementación y validación del método .....	74
3.5	Determinación de plaguicidas en las muestras de agua subterránea .....	82
3.6	Degradación de la mezcla de plaguicidas mediante PAO .....	89
Conclusiones.....		103
Anexos .....		106
Referencias .....		123

## Índice de figuras

<b>Figura 1.</b> Esquema del dispositivo para la microextracción en fase sólida. ....	12
<b>Figura 2.</b> Procedimiento general para la MEFS, a) Extracción por inmersión directa, b) extracción por headspace, c) desorción sobre el inyector del cromatógrafo de gases (CG). ....	14
<b>Figura 3.</b> Cromatograma típico obtenido por cromatografía de gases. Extraída y modificada de Chromacademy, Theory and instrumentation of GC: Introduction to gas chromatography, Crawford Sci. (2013)[30]. ....	19
<b>Figura 4.</b> Instrumentación de un equipo de cromatografía de gases. Extraída y modificada de Chromacademy, Theory and instrumentation of GC: Introduction to gas chromatography, Crawford Sci. (2013) [30]. ....	20
<b>Figura 5.</b> Esquema general de un equipo de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas. Extraída y modificada de Chromacademy, Theory and instrumentation of GC: Introduction to gas chromatography, Crawford Sci. (2013). ....	21
<b>Figura 6.</b> Esquema de un analizador de masas tipo cuadrupolo. Extraída y modificada de Chromacademy, Theory and instrumentation of GC: Introduction to gas chromatography, Crawford Sci. (2013)[31]. ....	22
<b>Figura 7.</b> Procesos que ocurren en la interfaz del semiconductor-electrolito bajo iluminación. Tomado de M. Yasmina, K. Mourad, S.H. Mohammed, C. Khaoula, Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO <sub>2</sub> , Energy Procedia. 50 (2014) [22]. ....	29
<b>Figura 8.</b> Esquema general para la implementación y validación de un método para la determinación multiresidual de plaguicidas en agua mediante MEFS-CG-EM. ....	46
<b>Figura 9.</b> Mapa del área estudiada y puntos de muestreo. ....	55
<b>Figura 10.</b> Esquema general del proceso de a) fotocátalisis heterogénea y b) foto electro-Fenton. ....	58
<b>Figura 11.</b> Cromatograma en modo <i>full scan</i> obtenido de muestras de agua ultra pura fortificada con plaguicidas (C <sub>0</sub> : 10 µg L <sup>-1</sup> , por plaguicida) mediante MEFS-CG-EM. ....	60
<b>Figura 12.</b> Extracto del cromatograma en modo <i>full scan</i> obtenido de muestras de agua ultra pura fortificada con plaguicidas (C <sub>0</sub> : 10 µg L <sup>-1</sup> , por plaguicida) mediante MEFS-CG-EM. ....	61
<b>Figura 13.</b> Identificación del espectro del clorpirifos mediante la comparación con los espectros en la base de datos de NIST. ....	62
<b>Figura 14.</b> Resultados del plaguicida clorpirifos mediante el modo de adquisición de datos SIM, a) cromatograma del ion cuantificador, b) cromatograma de los iones calificadores (199 m/z azul, 314 m/z rojo, 258 m/z verde) y su abundancia relativa en función del ion cuantificador, c) espectro de masas tomado al tiempo de retención del clorpirifos. ....	67
<b>Figura 15.</b> Efecto de distintos parámetros en la eficiencia de extracción por MEFS. a) A tres distintos periodos de tiempo, b) A tres distintas temperaturas, c) Con la adición de 5 y 10 % (v/v) de	

NaCl. AUC corresponde a la señal del ion cuantificador de cada plaguicida. Cada punto representa el promedio de tres mediciones y las barras de error a la desviación estándar. ....	68
<b>Figura 16.</b> Efecto del modo de extracción de los plaguicidas mediante MEFS. Las barras azules representan el porcentaje de extracción mediante el modo de inmersión directa mientras que las barras rojas mediante el modo headspace. ....	73
<b>Figura 18.</b> Degradación por fotólisis de 15 plaguicidas en mezcla bajo radiación UV ( $13 \text{ W m}^{-2}$ ). Concentración inicial de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada compuesto. ....	92
<b>Figura 19.</b> Degradación de plaguicidas mediante FH con una carga de $\text{TiO}_2$ de $200 \text{ mg L}^{-1}$ . Concentración inicial de $5 \text{ mg L}^{-1}$ de cada compuesto. ....	93
<b>Figura 20.</b> Degradación de plaguicidas mediante FH con una carga de $\text{TiO}_2$ de $400 \text{ mg L}^{-1}$ . Concentración inicial de $5 \text{ mg L}^{-1}$ de cada compuesto. ....	95
<b>Figura 21.</b> Degradación de plaguicidas mediante FEF aplicando una densidad de corriente de $75 \text{ mA cm}^{-2}$ . Concentración inicial de $5 \text{ mg L}^{-1}$ de cada compuesto. ....	98
<b>Figura 22.</b> Degradación de plaguicidas mediante FEF aplicando una densidad de corriente de $150 \text{ mA cm}^{-2}$ . Concentración inicial de $5 \text{ mg L}^{-1}$ de cada compuesto. ....	100
<b>Figura 23.</b> Prueba de toxicidad (Microtox) de la degradación de plaguicidas mediante FH y FEF. ....	101
<b>Figura 24.</b> Imágenes SEM de TiNT y TiNT-RuO <sub>2</sub> recolectados a diferentes aumentos: a, b) $50.0 \text{ K}$ y c, d) $500.0 \text{ K}$ . ....	116
Figura 25. Análisis EDS de TiNT-RuO <sub>2</sub> sintetizados. ....	117
<b>Figura 26.</b> Patrón de difracción de rayos X de haz rasante (GIDRX) de TiNT y TiNT-RuO <sub>2</sub> , obtenidos fijando el ángulo del haz incidente a $5.0^\circ$ . ....	117
<b>Figura 27.</b> Voltamperometría cíclica realizada a $20 \text{ mV s}^{-1}$ para los materiales TiNT y TiNT-RuO <sub>2</sub> en los electrolitos indicados en la figura. ....	118
<b>Figura 28.</b> Evolución de las especies de cloro activo realizadas en NaCl $0.05 \text{ M}$ (círculos azules) y Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> $0.05 \text{ M}$ (cuadrados rojos) en TiNT-RuO <sub>2</sub> a $10 \text{ mA cm}^{-2}$ (pH $5.8$ y $25^\circ \text{ C}$ ), y medido por métodos de valoración yodométrica. ....	119
<b>Figura 29.</b> a) Disminución relativa de las concentraciones de 2,4-D y PCL ( $C_0 = 144$ y $30 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente) durante la destrucción con cloro activo electrogenerado en NaCl $0.05 \text{ M}$ (pH $5,8$ y $25^\circ \text{ C}$ ) utilizando como ánodo TiNT-RuO <sub>2</sub> a $5$ (línea roja) y $10$ (línea azul) $\text{mA cm}^{-2}$ ; y b) cinética de degradación de pseudo primer orden de contaminantes: PCL (cuadrados) y 2,4-D (triángulos). ....	120
<b>Figura 30.</b> Oxidación química de 2,4-D y PCL ( $C_0 = 144$ y $30 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente) se realizó con $1 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido hipocloroso. El experimento se llevó a cabo a pH $5,8$ y $25^\circ \text{ C}$ . ....	122

## Índice de tablas

<b>Tabla 1.</b> Procesos Avanzados de Oxidación.....	24
<b>Tabla 2.</b> Equipo e instrumentación utilizada en el proyecto .....	44
<b>Tabla 3.</b> Reactivos utilizados en el proyecto .....	44
<b>Tabla 4.</b> Parámetros de MEFS para la identificación de plaguicidas en agua mediante CG-EM .....	49
<b>Tabla 5.</b> Parámetros evaluados en la MEFS para la cuantificación de plaguicidas en agua ultra pura mediante CG-EM. ....	52
<b>Tabla 6.</b> Compuestos analizados mediante MEFS-CG-EM, tiempo de retención y sus principales fragmentos, ion cuantificador (verde), iones calificadores (azul) y iones interferentes (rojo).....	63
<b>Tabla 7.</b> Parámetros analíticos de los plaguicidas analizados mediante el método MEFS-CG-EM. ....	75
<b>Tabla 9.</b> Repetibilidad, reproducibilidad y recuperación relativa en dos niveles de concentración de plaguicidas.....	79
<b>Tabla 10.</b> Plaguicidas detectados en las muestras de agua de pozo (n=3) en los municipios de Cadereyta Jiménez (CJ), Linares (L) y Galeana (G). ....	84
<b>Tabla 11.</b> Plaguicidas detectados por muestra.....	86
<b>Tabla 12.</b> Resultados de degradación de plaguicidas por FH utilizando una carga de TiO <sub>2</sub> de 200 mg L <sup>-1</sup> .....	94
<b>Tabla 13.</b> Resultados de degradación de plaguicidas por FH utilizando una carga de TiO <sub>2</sub> de 400 mg L <sup>-1</sup> .....	96
<b>Tabla 14.</b> Resultados de degradación de plaguicidas por FEF aplicando dos densidades de corriente distintas. ....	99

## Nomenclatura

%E	Porcentaje de error
°C	Grados centígrados
$\mu\text{g L}^{-1}$	Microgramos sobre litro
$\cdot\text{OH}$	Radical hidroxilo
2,4-D	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético
AOAC	Asociación de Químicos Analíticos Oficiales
AUC	Área bajo la curva
BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
$C_0$	Concentración inicial
$C_f$	Concentración final
$C_{f\text{max}}$	Concentración máxima de analito sobre la fibra
CG-EM	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
CI	Ionización química
$C_m$	Concentración de analito en matriz
$\text{cm}^2$	Centímetros cuadrados
CNA	Comisión Nacional del Agua
$\text{CO}_2$	Dióxido de carbono
COFEPRIS	Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios
COP	Compuesto Orgánico Persistente
$C_s$	Concentración de analito en agua
DA(CIATEJ- UNE)	Departamento de analítica CIATEJ unidad noreste
DDB	Diamante dopado con boro
DDD	Dicloro difenil dicloroetano
DDE	Dicloro difenil dicloroetileno
DDT	Dicloro difenil tricloroetano
DER	Desviación estándar relativa
DO	Oxígeno disuelto
DVS	Divinilbenceno
DWD	Directiva de agua potable
ECD	Detector de captura de electrones
EDG	Electrodo de difusión de gas
EFS	Extracción en fase sólida
$E_g$	Energía de banda prohibida
EI	Estandar interno
ELL	Extracción líquido-líquido
ENH	Electrodo Normal de Hidrógeno
EPA	Agencia de Protección Ambiental
ESI	Impacto de electrones
eV	electronvoltio
$\text{Fe}^{2+}$	Ión ferroso
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	Hidróxido de hierro (II)
$\text{Fe}^{3+}$	Ión férrico
FEF	Foto electro-Fenton

FeSO <sub>4</sub>	Sulfato ferroso
FH	Fotocatálisis Heterogénea
FID	Detector de ionización a la flama
FPD	Detector fotométrico de llama
H	Horas
h <sup>+</sup>	Hueco
H <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>	Ión hidrógeno
H <sub>2</sub> O	Agua
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrógeno
HCB	Hexaclorobenceno
HCH	Hexaclorociclohexano
HO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	Radical hidroperóxilo
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta resolución
Hv	Energía del foton
IARC	Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer
IrO <sub>2</sub>	Oxido de iridio
ISE	Electrodo de ion selectivo
IT	Trampa de iones
K <sub>fs</sub>	Coefficiente de partición del analito entre la fibra y la muestra
K <sub>fsD</sub>	Coefficiente de distribución del analito entre la muestra y la superficie de la fibra
L <sub>1</sub>	Nivel de concentración bajo
L <sub>2</sub>	Nivel de concentración alto
LC	Límite de cuantificación
LD	Límite de detección
m	Pendiente de la curva
m	Media aritmética
M <sub>(s)</sub>	Ánodo
mA	Miliamperios
MAC	Concentración máxima permisible
MEFS	Microextracción en fase sólida
mg Kg <sup>-1</sup>	Miligramos sobre kilogramo
mm	Milímetros
mM	Milimolar
MRL	Límites máximos residuales
MRM	Monitoreo de reacciones múltiples
MΩ	Mega ohmios
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato de sodio
NaCl	Cloruro de sodio
Ng	Nanogramo
NIST	Instituto Nacional de Estándares y Tecnología
NPD	Detector de nitrógeno y fósforo
O <sub>2</sub>	Oxígeno
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Anión superóxido
O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>	Ozonización en medio alcalino
OA	Oxidación anódica
OCP	Plaguicidas organoclorados
OMS	Organización Mundial de la Salud
OPP	Plaguicidas organofosforados
PA	Poliacrilato
PAO	Proceso Avanzado de Oxidación

PbO <sub>2</sub>	Óxido de plomo
PDMS	Polidimetilsiloxano
PEOA	Proceso Electroquímico de Oxidación Avanzada
pH	Potencial de hidrógeno
PRONAME	Programa Nacional de Monitoreo y Evaluación Ambiental
Pt	Platino
PTAR	Planta de Tratamiento de Agua Residual
Q	Cuadrupolo
Q <sub>1</sub>	Ion cuantificador
q <sub>2</sub>	Ion calificador
q <sub>3</sub>	Ion calificador
R <sub>0</sub>	Distancia entre dos varillas del cuadrupolo
R <sup>2</sup>	Coefficiente de correlación
RDO	Oxígeno disuelto
rpm	Revoluciones por minuto
Rx <sup>+</sup> <sub>ad</sub>	Molécula adsorbida con carga positiva
Rx <sub>ad</sub>	Molécula adsorbida
S	Desviación estándar
SADM	Servicios de Agua y Drenaje Monterrey
SIM	Monitoreo de iones seleccionados
SnO <sub>2</sub>	Óxido de estaño
TCD	Detector de conductividad térmica
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titanio
TOF	Tiempo de vuelo
TPP	Trifenilfosfato
UE	Unión europea
UV	Energía Ultravioleta
UV-A	Energía Ultravioleta A
V	Voltios
v/v	Porcentaje volumen
v <sub>c</sub>	Valor calculado
V <sub>f</sub>	Volúmen de fibra
v <sub>r</sub>	Valor real
V <sub>s</sub>	Volumen de muestra
ZnO	Óxido de zinc

## Introducción

La agricultura es una de las actividades de alto consumo de recursos hídricos: se calculó que para finales del siglo XX a nivel mundial esta actividad consumía el 70% del agua dulce disponible. Así mismo, se ha estimado que para el año 2030 el consumo aumente un 14%, siendo los países en desarrollo los más afectados ya que la explotación de estos recursos es mayor debido a la falta de tecnificación en los sistemas de riego y bajos rendimientos en cuanto a producción y consumo de agua [1].

Por otra parte, el uso de plaguicidas en la agricultura representa la opción más común para mantener la producción de alimentos y satisfacer su demanda actual, por lo que la actividad agrícola requiere cada vez mayor cantidad de estas sustancias. Alrededor del 80% de los principios activos considerados como plaguicidas, son utilizados en actividades agrícolas, mientras que el 20% restante se utiliza en el ámbito industrial, doméstico y sanitario. A pesar del beneficio aparente de los plaguicidas en la agricultura, el uso desmedido de éstos, puede provocar la contaminación generalizada del agua, aire, suelo y hasta los mismos alimentos en los que se aplica [2], siendo el agua subterránea el principal reservorio de estas sustancias.

La presencia de pesticidas en el agua depende de las propiedades fisicoquímicas de estos compuestos como la solubilidad, movilidad en el suelo y la persistencia en el ambiente, además de las características específicas del agua.

Sin embargo, la falta de regulaciones en cuanto al uso, cantidad y la frecuencia con la que se aplican a los cultivos agrícolas pueden incidir de manera directa en la concentración de estos compuestos en el medio acuático superficial y subterráneo.

En países desarrollados como Estados Unidos y la Unión Europea (UE) existen programas de monitoreo de pesticidas, con los cuales se ha demostrado la presencia de estos compuestos en distintos cuerpos de agua como arroyos, acequias, ríos, lagos y embalses que se encuentran adyacentes a campos agrícolas. Encontrando plaguicidas en concentraciones por encima del límite establecido, identificando a la actividad agrícola como el principal contribuyente de esta contaminación [3].

Actualmente, los plaguicidas comprenden un gran número de sustancias que pueden clasificarse según el organismo o plaga al que están destinados, composición química, toxicidad, entre otras; por lo que sus características fisicoquímicas, sus mecanismos de acción y su comportamiento en el medio ambiente son muy diversos. Sin embargo, los efectos negativos, tanto agudos como crónicos, que presentan estas sustancias sobre la salud humana y el medio ambiente han sido ampliamente estudiados, cabe mencionar que el 70% de estas sustancias están catalogadas en el nivel 2a y 2b del Centro Internacional de

Investigación contra el Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés), es decir, como probables y posibles cancerígenos para el ser humano [4].

Por esta razón, diversos organismos a nivel internacional regulan la cantidad de estas sustancias en agua estableciendo límites máximos permisibles basados en la toxicidad y carcinogenicidad de dichos contaminantes. Además, existen listas y tratados internacionales que prohíben o restringen el uso de los plaguicidas por ser considerados altamente tóxicos o cancerígenos en humanos.

Por otra parte, la UE con el fin de proteger la salud humana ante los efectos adversos que derivan de la contaminación del agua potable con micro contaminantes estableció, mediante la Directiva de agua potable (DWD, por sus siglas en inglés), límites de concentración de pesticidas en agua potable denominados concentración máxima permisible (MAC, por sus siglas en inglés) indicando una concentración de  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$  para cualquier sustancia activa individual y  $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$  para la concentración total de pesticidas [5].

No obstante, en países en desarrollo como México, la regulación en cuanto al uso de plaguicidas es aún muy limitada, proponiendo en la mayoría de los casos, medidas motivadas por la presión que ejercen organismos internacionales a los que nuestro país está afiliado (principalmente tratados comerciales). Debido a esto, las acciones que se toman derivan en medidas parciales e inadecuadas para su correcta aplicación [6].

En México, la entidad encargada de regular lo relacionado con los aplicación y uso de los plaguicidas es la Comisión Federal para la Protección contra Riesgos

Sanitarios (COFEPRIS); la cual publicó en 2016 una actualización del Catálogo Oficial de Plaguicidas, creado en 1991 con una única actualización en el 2004, que contiene la lista de los plaguicidas autorizados para su uso, así como los que están prohibidos [7].

En resumen, este catálogo enlista 20 plaguicidas prohibidos, principalmente organometálicos y organoclorados, para su importación, fabricación, formulación, comercialización y uso. Además, se restringe el uso de otros 19, principalmente organoclorados que son de uso exclusivo para la Secretaría de Salud en campañas sanitarias. Cabe resaltar que aun cuando existe un catálogo de plaguicidas prohibidos y restringidos es necesario ampliarlo y actualizarlo, debido a que sustancias actualmente autorizadas en México están prohibidas en otros países en donde ya han demostrado sus efectos tóxicos. Además, en cuanto a la presencia de plaguicidas en agua potable solo existen límites máximos permisibles para 9 compuestos (NOM-127-SSA1-1994) [8], mismos que están prohibidos o restringidos desde hace más de 26 años y no existen límites máximos de concentración para los que se utilizan actualmente.

En cuanto a la agricultura y el uso de recursos hídricos en México, se estima que el 75.7% del agua dulce disponible se utiliza en la agricultura, 14.6% para el abastecimiento público, 5.5%, en las plantas termoeléctricas y 4% en la industria autoabastecida. De este total, el 62.8% del agua proviene de fuentes superficiales, mientras que el 37.2% proviene de fuentes subterráneas. Sin embargo, el agua subterránea representa la principal fuente de abastecimiento (60.4% del volumen) para propósitos domésticos (uso y consumo) [9].

Por otro lado, durante los últimos 65 años, la población en México ha crecido un poco más de cuatro veces, en 1950 había 25.8 millones de personas, en 2015 se estima un número de 119.5 millones de habitantes [10]. En este contexto, disponer de agua en cantidad es una necesidad básica de la población; sin embargo, la calidad del agua es determinante para mantener la buena salud de la población.

Hasta nuestro conocimiento, en México son pocos los trabajos de investigación que se han realizado con el objetivo de detectar y monitorizar residuos de plaguicidas en cuerpos de agua de zonas agrícolas. Dichos trabajos se enfocan a los plaguicidas que más se utilizan en la región estudiada, encontrando sustancias que están prohibidas incluso por la legislación mexicana. Por consiguiente, la falta de estudios en el país referentes a la presencia de pesticidas en mantos acuíferos y la evaluación del impacto en la salud humana y en el ambiente conlleva a la escasez de datos, estadísticas y evidencia científica relevante, lo que supone una barrera para la generación de nuevas leyes y regulaciones en el país [11,12].

Es importante la evaluación de pesticidas en zonas de gran actividad agrícola, debido al riesgo de contaminación de recursos acuíferos, y con ello tener la certeza de que se encuentran en concentraciones que no representen un peligro para la salud humana y al medio ambiente de acuerdo con las regulaciones internacionales vigentes. En este sentido, el estado de Nuevo León cuenta con una región agrícola importante para el país, en donde en el año 2015 alrededor de 347,983.29 ha fueron destinadas para cultivos y representan un valor de producción de 4 mil 125 millones de pesos; siendo el cultivo de cítricos y de papas

dos de las actividades agrícolas más importantes para el estado; a las cuales se destina una gran extensión territorial.

El estado de Nuevo León es el 5° productor nacional de cítricos y de papa, siendo éstos los cultivos con mayor producción (toneladas) en el estado, con una producción anual de 294,163.71 y 90,577.00 ton lo que representa un valor de producción de 437,223.81 y 750,068.94 miles de pesos, respectivamente, contribuyendo con más del 14% de la producción nacional [13]. Ambas regiones agrícolas se ubican en la región hidrológica del río Bravo (RH-24) con importantes recursos hídricos como la cuenca del río San Juan y subcuencas del río Pílon y río Ramos, ésta recibe en promedio de 350 a 750 mm de lluvia anualmente. En cuanto a la disponibilidad y utilización del agua en los cultivos, sólo el 16% de las huertas utilizan el riego temporal debido a que las precipitaciones no cubren la demanda hídrica necesaria para el desarrollo del cultivo, por lo que el 84% restante cuentan con sistemas de riego que se alimentan de agua superficial o agua de pozos aledaños a la zona. Además, la Comisión Nacional del Agua (CNA) publicó en 2015 la nula disponibilidad de agua subterráneas concluyendo que no se pueden dar nuevas concesiones en esta unidad hidrogeológica [14], por lo que se incrementa aún más la necesidad de proteger la calidad de los cuerpos de agua que abastecen a la zona.

Aunado al consumo y nula disponibilidad para el uso de agua subterránea, existen estudios [15] que determinaron residuos de plaguicidas en cítricos de esta región en concentraciones por encima de los límites máximos residuales (MRL, por sus siglas en inglés) ( $0.1 \text{ mg kg}^{-1}$ ) establecidos por la Agencia de Protección

Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés). La presencia de plaguicidas en frutos cítricos de esta región puede suponer la presencia de estos compuestos en otras matrices como agua superficial, sedimentos o agua de pozo debido a que la actividad agrícola ha sido señalada como la principal fuente de contaminación por plaguicidas en agua y suelos en diversos estudios [11,12,16–18].

Por todo lo anterior, en el presente proyecto se planteó la determinación de plaguicidas en agua de pozos, utilizada para consumo humano en la zona de cultivo de cítricos y papa en Nuevo León, México. Dentro de los plaguicidas analizados se contemplaron las 138 sustancias que reporta la COFEPRIS que su uso está autorizado en estos cultivos. Además, se consideraron los plaguicidas que reportaron Suarez-Jacobo *et al.* [15] en el 2017 en un estudio donde se determinaron plaguicidas en naranjas en la región citrícola del estado de Nuevo León. Los resultados obtenidos se compararon con las regulaciones internacionales vigentes como la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Unión Europea, con la finalidad de establecer si existe o no contaminación por plaguicidas; es decir, si las concentraciones de plaguicidas están por encima o debajo de los límites máximos establecidos en agua subterránea de la región.

Debido al efecto de dilución a gran escala que experimentan estos contaminantes en matrices acuosas es necesario contar con el equipo analítico adecuado y utilizar una metodología de tratamiento de muestra que sea simple, práctica y selectiva, evitando pasos adicionales de limpieza y que permita la preconcentración de la muestra y así lograr la determinación de plaguicidas a una

concentración inferior a la establecida en las regulaciones internacionales (regularmente  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

Durante la implementación de una metodología analítica un paso fundamental para alcanzar este nivel de detección es el proceso de extracción debido a que la eliminación de interferencias y preconcentración del analito de interés suceden en este paso. Durante los últimos años se ha estudiado el desempeño de la extracción líquido-líquido (ELL) para la extracción de compuestos orgánicos en matrices acuosas y actualmente se ha estandarizado este proceso para la extracción de distintos plaguicidas en matrices ambientales [19]. Sin embargo, una de las principales desventajas que presenta este tipo de extracción es que se requieren grandes volúmenes de muestra además de repetir varias veces los pasos de extracción para alcanzar niveles de detección en el orden de  $\text{mg L}^{-1}$ , sin mencionar el gran consumo de solventes orgánicos que esta técnica requiere. Para disminuir el uso de solventes se ha recurrido a la microextracción líquido-líquido, la cual es la miniaturización de la ELL, no obstante, se obtiene un efecto negativo en los niveles de detección y cuantificación alcanzados.

Por otra parte, la extracción en fase sólida (EFS) ha sido la técnica elegida para el análisis multiresidual de contaminantes orgánicos en matrices acuosas debido al menor consumo de solventes orgánicos y mayores rendimientos en la extracción de los analitos en comparación con la ELL, no obstante, la EFS requiere grandes volúmenes de muestra y una cantidad considerable de pasos de extracción (acondicionamiento, extracción de la muestra, lavado, elución y preconcentración por evaporación del eluyente).

Recientemente, la micro extracción en fase sólida (MEFS) se ha utilizado ampliamente para la determinación multiresidual de plaguicidas en muestras ambientales como alternativa a las metodologías analíticas tradicionales con eficiencias comparables [20]. Además, esta técnica presenta una serie de ventajas como la simplicidad, capacidad de automatización, pequeños volúmenes de muestra para trabajar y generalmente no precisa del uso de disolventes orgánicos para llevar a cabo la preconcentración, a diferencia de la ELL y la EFS.

Por otro lado, considerando el riesgo de exposición a plaguicidas que puede representar el agua subterránea, es necesario asegurar la eliminación de estos compuestos antes de que lleguen a los cuerpos de agua, es decir lo más cercano a su fuente de generación

Debido a las características recalcitrantes de la mayoría de los plaguicidas (alta resistencia a la fotólisis, hidrólisis y biodegradación) los tratamientos convencionales no pueden eliminarlos eficientemente. En este contexto, en los últimos años se han realizado numerosos estudios para su eliminación del agua en concentraciones en un rango de  $\mu\text{g L}^{-1}$  a  $\text{mg L}^{-1}$  utilizando Procesos Avanzados de Oxidación (PAO). Estos procesos basados en la generación del radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), como una alternativa de pre y post tratamiento en efluentes de plantas tratadoras de agua residual (PTAR) o bien tratando agua fortificada con plaguicidas con la finalidad de evaluar el desempeño de estos procesos para la eliminación de pesticidas a niveles inferiores a las normativas estipuladas para agua potable [21].

Entre los PAO más utilizados para la degradación de contaminantes en disolución acuosa está la fotocatalisis heterogénea (FH). La cual se basa en la absorción de energía radiante mayor o igual a la energía de banda prohibida del fotocatalizador (generalmente un semiconductor de banda ancha); promoviendo la migración del electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) generando a su vez un par electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ). Con el hueco fotogenerado ocurre la oxidación del agua generando radicales hidroxilo, principal especie activa para la degradación de moléculas orgánicas. En tanto, en la banda de conducción los  $e^-$  fotogenerados reducen, principalmente, al  $O_2$  disuelto a radical superóxido, contribuyendo éste a la degradación de compuestos orgánicos. Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos [22], particularmente el  $TiO_2$ , debido a que presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH [23] y que al mismo tiempo posee una energía de banda prohibida ( $E_g=3.2$  eV) que es capaz de activarse por absorción de luz en la región del ultravioleta cercano (UV-A).

Por otra parte, el proceso Fenton, fundamentado en la reacción de peróxido de hidrógeno y  $Fe^{2+}$  para la generación del radical hidroxilo, también ha sido ampliamente estudiado para la degradación de contaminantes en agua. La variante electroquímica de este proceso y que ha probado ser la más eficiente para eliminar contaminantes en agua, es el proceso de foto electro-Fenton (FEF) [24]. Para llevar a cabo este proceso puede utilizarse una fuente de radiación UV (principalmente UVA) para beneficiar su rendimiento, debido a la acción catalítica de la radiación por medio de dos efectos principales.

- i) La producción de radicales hidroxilo por la foto-reducción del complejo  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ .
- ii) La fotólisis de los complejos estables formados entre el  $\text{Fe}^{3+}$  y los ácidos carboxílicos que se forman en las etapas finales del proceso de degradación.

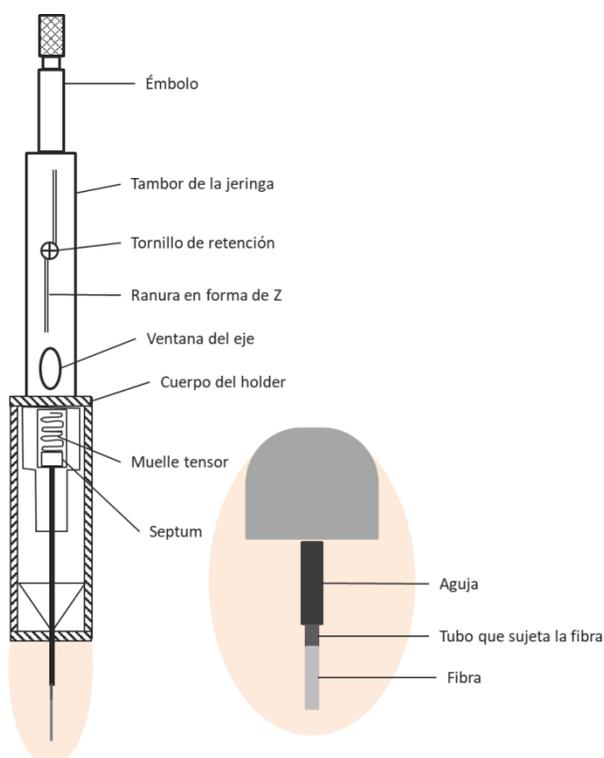
Por lo que el FEF ha demostrado ser un proceso eficiente para la degradación de contaminantes altamente recalcitrantes (colorantes, plaguicidas, fármacos etc.) que además logra la mineralización completa de dichos compuestos.

Debido a la gran importancia que tiene el monitoreo de plaguicidas en agua subterránea de zonas agrícolas, en donde es necesario el desarrollo de metodologías que permitan su determinación a los niveles de concentración en el orden de los  $\mu\text{g L}^{-1}$ , en el presente proyecto se propuso el desarrollo, implementación y validación de un método el cual conjunta la MEFS para extraer estos compuestos de las muestras de agua subterránea y su posterior determinación por cromatografía gaseosa acoplado a espectrometría de masas (CG-EM), dicho método permitió la determinación selectiva y con límites de detección y cuantificación adecuados para poder medir con precisión y exactitud dichos contaminantes en las muestras. Además, una vez determinadas estas sustancias, se llevó a cabo su degradación en mezcla mediante la utilización de los PAO de FH con  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) y el FEF para evaluar la degradación de dichos plaguicidas y la disminución de la toxicidad de la mezcla de estas sustancias en agua.

## 1. Fundamento Teórico

### 1.1 Microextracción en fase sólida (MEFS)

La MEFS se basa en la extracción de los analitos de la matriz de la muestra mediante una fibra de sílice fundida que está recubierta de un sorbente, en la mayoría de los casos, polimérico, seguida de la desorción de los analitos mediante temperatura o un disolvente orgánico [25]. El pequeño tamaño de la fibra y su geometría cilíndrica permiten incorporarla en una jeringa. De esta forma, se facilita su manipulación y al mismo tiempo se protege la fibra cuando no se utiliza, ya que ésta permanece dentro de la aguja de la jeringa. Un esquema del dispositivo comercial de MEFS se muestra en la **Figura 1**.



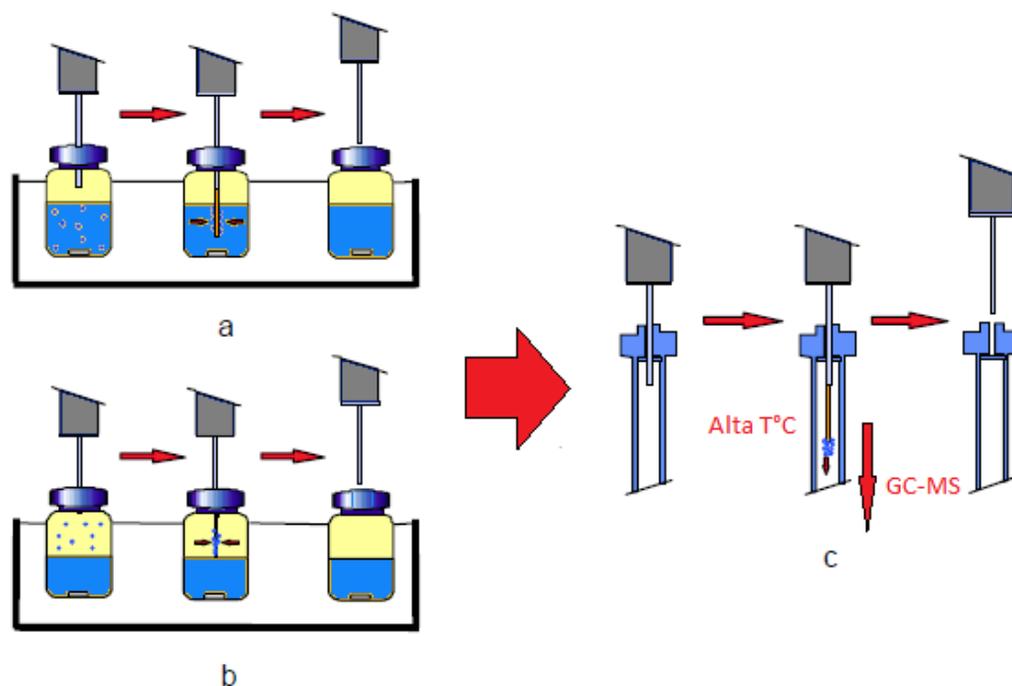
**Figura 1.** Esquema del dispositivo para la microextracción en fase sólida.

El principio en el que se basa la MEFS generalmente es la partición de los analitos entre la matriz de la muestra y el recubrimiento de fibra. Así, el transporte de los analitos desde la matriz de la muestra hasta la fibra comienza cuando ésta entra en contacto con la muestra y la extracción se considera completa cuando la concentración de analito ha alcanzado el equilibrio de distribución entre la muestra y la fibra.

En la **Figura 2** se muestra el procedimiento general para la extracción y desorción de los analitos mediante la MEFS. Como se muestra en la misma figura existen básicamente dos modos de extracción posibles en la MEFS, i) introduciendo la fibra directamente en la muestra (inmersión directa, DI) o bien, ii) en el espacio de cabeza (headspace). El modelo matemático que explica la dinámica del proceso de absorción cuando la fibra se introduce directamente en la muestra [26] confirma la relación lineal que existe entre la cantidad de analito absorbida por la fibra en el estado de equilibrio y la concentración de éste en la muestra. Esta afirmación se muestra reflejada en la **Ecuación (1)**:

$$n = \frac{K_{fs}V_fC_0V_s}{K_{fs}V_f+V_s} \quad (1)$$

En donde  $n$  son los moles de analito absorbidos por la fibra,  $V_f$  y  $V_s$  son los volúmenes de fibra y de muestra respectivamente,  $K_{fs}$  es el coeficiente de partición del analito entre la fibra y la muestra, y  $C_0$  corresponde a la concentración inicial de analito en la muestra.



**Figura 2.** Procedimiento general para la MEFS, a) Extracción por inmersión directa, b) extracción por headspace, c) desorción sobre el inyector del cromatógrafo de gases (CG).

En la **Ecuación (1)** se asume que la matriz de la muestra es una única fase homogénea y no se considera el efecto del espacio de cabeza. El modelo matemático del proceso de MEFS cuando los analitos se extraen del espacio de cabeza fue desarrollado posteriormente y las ecuaciones y conclusiones a las que se llega son similares a las de la extracción por inmersión pero teniendo en cuenta una tercera fase gaseosa [27].

En las condiciones de trabajo de la MEFS, por ejemplo, cuando se realiza un muestreo *in situ* en un río o lago, generalmente se cumple que  $V_s \gg K_{fs} V_f$  ya que en la mayoría de los casos  $V_f$  es mucho más pequeño que  $V_s$  por lo que la ecuación se modifica como se indica en la **Ecuación (2)**:

$$n = K_{fs} V_f C_0 \quad (2)$$

En la **Ecuación (2)** se observa que la cantidad de analito extraída ( $n$ ) es directamente proporcional a la concentración de analito en la muestra ( $C_0$ ) e independiente del volumen de muestra. Esta aproximación no es válida en el caso en que los analitos a determinar tengan valores de  $K_{fs}$  muy elevados (gran afinidad por la fibra) y se estén utilizando volúmenes de muestra muy pequeños. Otro factor que se debe tener en cuenta es el hecho de que no en todos los tipos de fibras existentes actualmente, la extracción de los analitos se realiza mediante un proceso de absorción, que es lo que precisamente se considera en este modelo matemático. En el presente trabajo se utiliza una fibra de polidimetilsiloxano (PDMS) con divinil benceno (DVB) en la cual la interacción de los analitos con la fibra se da por adsorción y no por absorción como se describió anteriormente, por lo que en estos casos el modelo matemático que explica el proceso de extracción es ligeramente diferente [28,29]. La **Ecuación (3)** define el proceso de extracción por adsorción:

$$n = \frac{K_{fs}^D V_f C_0 V_s (C_{fmax} - C_f)}{K_{fs} V_f + V_s (C_{fmax} - C_f)} \quad (3)$$

Donde  $K_{fs}^D$  es el coeficiente de distribución del analito entre la muestra y la superficie de la fibra,  $C_f$  es la concentración final de analito en la superficie de la fibra y  $C_{fmax}$  es la concentración máxima de analito en la superficie de la fibra.

En MEFS también se debe tener en cuenta la cinética del proceso, ya que los analitos deben ser transportados desde la matriz de la muestra a la fibra en

inmersión (modo inmersión directa) o desde la matriz de la muestra al espacio de cabeza (modo headspace) y de allí hacia la fibra, en el caso de que la extracción se realice en el espacio de cabeza de la muestra. Una vez seleccionado el modo de extracción otro parámetro a considerar es la agitación de la disolución. La agitación con barras magnéticas es la más frecuente, aunque algunos autores han comparado los diferentes modos de agitación y, según ellos, el más efectivo es la agitación por ultrasonido [28]; pero tiene como inconveniente que debido a la elevada cantidad de energía suministrada, se produce un calentamiento de la muestra que puede provocar la degradación de los analitos [29]. Como se puede observar en las Ecuaciones (1), (2) y (3) la eficacia de la extracción depende del coeficiente de partición,  $K_{fs}$ , o de distribución,  $K_{fs}^D$ , que es un parámetro característico de cada pareja analito - fibra y que describe las propiedades del recubrimiento de la fibra y su afinidad para cada analito.

En cuanto al proceso de desorción de los analitos, ésta se lleva a cabo térmicamente en el inyector de un cromatógrafo de gases, como se observa en la **Figura 2c**, de forma que al aumentar la temperatura se volatilizan los analitos pasando de la fibra hacia el interior del inyector en fase gaseosa y después son introducidos en la columna analítica por el flujo del gas acarreador. En la **Ecuación (4)** se observa como disminuyen linealmente los coeficientes de partición o distribución al aumentar la temperatura:

$$\log K_{fs} = a \left( \frac{1}{T} \right) + b \quad (4)$$

Donde  $K_{fs}$  es el coeficiente de partición del analito entre la fibra y la muestra líquida,  $a$  y  $b$  son dos constantes y  $T$  es la temperatura en °C. Los puertos de inyección, generalmente los inyectores split/splitless, de los cromatógrafos de gases son muy adecuados para llevar a cabo la desorción de los analitos de la fibra.

## **1.2 Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG-EM)**

La cromatografía de gases es un método físico de separación basado en la distribución de un analito en dos fases: una gaseosa (fase móvil) y una líquida o sólida (fase estacionaria). La fase estacionaria es un lecho de extensa superficie empacada dentro de una columna, esta fase puede ser un sólido o una delgada película líquida (polímero) que recubre al sólido. La fase móvil consiste en un gas que pasa sobre la fase estacionaria. En el caso de la cromatografía de gases la separación de los analitos se basa en la presión de vapor y masa molar que son distintas para cada analito.

El tiempo de retención de las moléculas del analito ocurre debido a las interacciones que se dan con la fase estacionaria más que con la fase móvil, por lo que la fase móvil generalmente se limita al transporte de las sustancias a través de la columna. Por lo tanto, para una fase estacionaria líquida y una fase móvil gaseosa el mecanismo de separación de los analitos se da por la solubilidad de

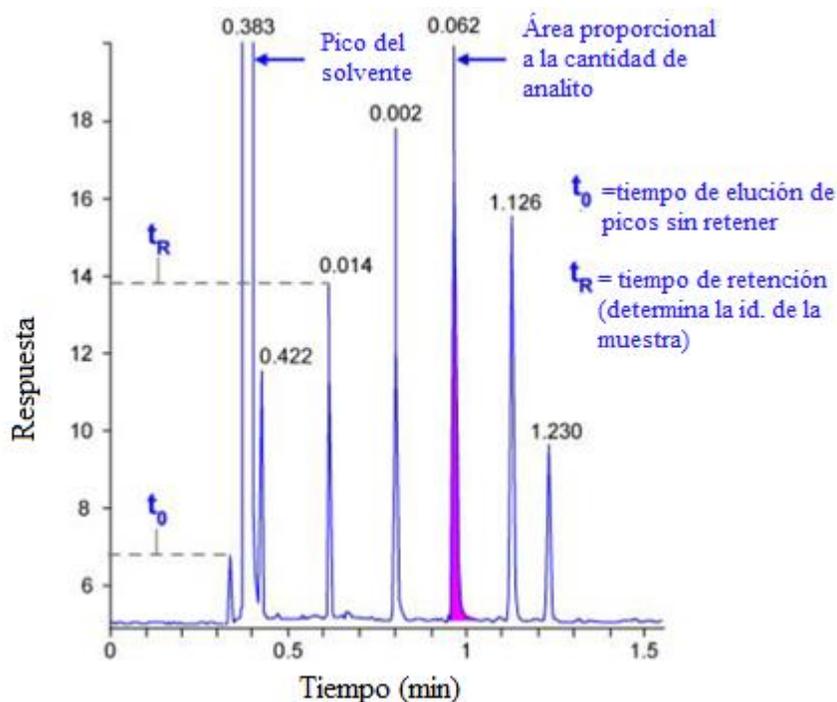
las moléculas sobre la fase estacionaria mediante interacciones de Van der Waals y fuerzas por puentes de hidrógeno.

Las fuerzas de Van der Waals incluyen una serie de interacciones entre átomos, moléculas y superficies, teniendo tres contribuciones principales:

1. Interacción dipolo-dipolo: interacción de dos moléculas que exhiben un dipolo permanente.
2. Interacción dipolo-dipolo inducido: interacción entre dos moléculas una con un dipolo permanente y otra con un dipolo inducido.
3. Dispersión: surgen entre moléculas no polares en las que aparecen dipolos instantáneos.

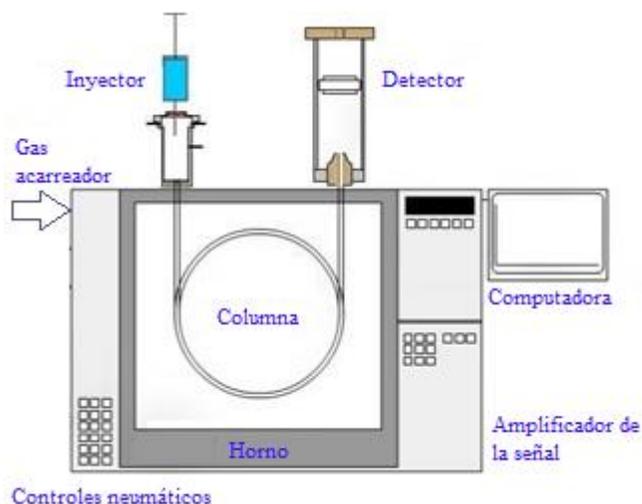
Una vez separados los analitos llegan al detector, donde después se amplifica la respuesta para generar una señal electrónica para un sistema de datos y producir un cromatograma como se muestra en la **Figura 3**.

Los compuestos (analitos y componentes de la muestra) se eluyen como picos de forma aproximadamente gaussiana en el cromatograma. Los tiempos de retención proporcionan el aspecto cualitativo del cromatograma debido a que para cada compuesto será siempre el mismo en condiciones cromatográficas idénticas. La altura del pico cromatográfico o el área del pico está relacionada con la cantidad de analito. Para la determinación de la cantidad real del compuesto, se compara el área o altura con los estándares de concentración conocida.



**Figura 3.** Cromatograma típico obtenido por cromatografía de gases. Extraída y modificada de Chromacademy, Theory and instrumentation of GC: Introduction to gas chromatography, Crawford Sci. (2013)[30].

La instrumentación convencional de un cromatógrafo de gases se muestra en la **Figura 4**. Existen muchos tipos de detectores y la elección del detector adecuado depende en la aplicación del método, propiedades del analito y requerimientos de sensibilidad (límites de detección y cuantificación), incluso si se pretende hacer un análisis cualitativo o cuantitativo. Actualmente los detectores disponibles son: ionización a la flama (FID), captura de electrones (ECD), detector fotométrico de flama (FPD), detector de nitrógeno y fósforo (NPD), conductividad térmica (TCD) y de espectrometría de masas (EM) [30].



**Figura 4.** Instrumentación de un equipo de cromatografía de gases. Extraída y modificada de Chromacademy, Theory and instrumentation of GC: Introduction to gas chromatography, Crawford Sci. (2013) [30].

La espectrometría de masas (EM) es una técnica capaz de proporcionar información acerca de: la composición elemental de las muestras; la estructura de las moléculas inorgánicas, orgánicas y biológicas; de la composición cualitativa y cuantitativa de mezclas complejas y de las relaciones isotópicas de átomos en las muestras.

El espectrómetro de masas es un instrumento diseñado para separar los iones de fase gaseosa según su relación masa/carga ( $m/z$ ).

En el caso del acoplamiento de la cromatografía de gases con espectrometría de masas (CG-EM) se combina la capacidad de separación de la CG y la capacidad de detección de la EM. Una vez que se han separado los iones mediante la corrida cromatográfica, éstos pasan hacia el espectrómetro mediante una línea de transferencia para posteriormente ser ionizados, separados mediante el analizador de masas y determinados como se muestra en la **Figura 5**:



**Figura 5.** Esquema general de un equipo de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas. Extraída y modificada de Chromacademy, Theory and instrumentation of GC: Introduction to gas chromatography, Crawford Sci. (2013).

La espectrometría de masas implica la separación de especies cargadas que son producidas por una variedad de métodos de ionización. En CG-EM los métodos de ionización más comunes son:

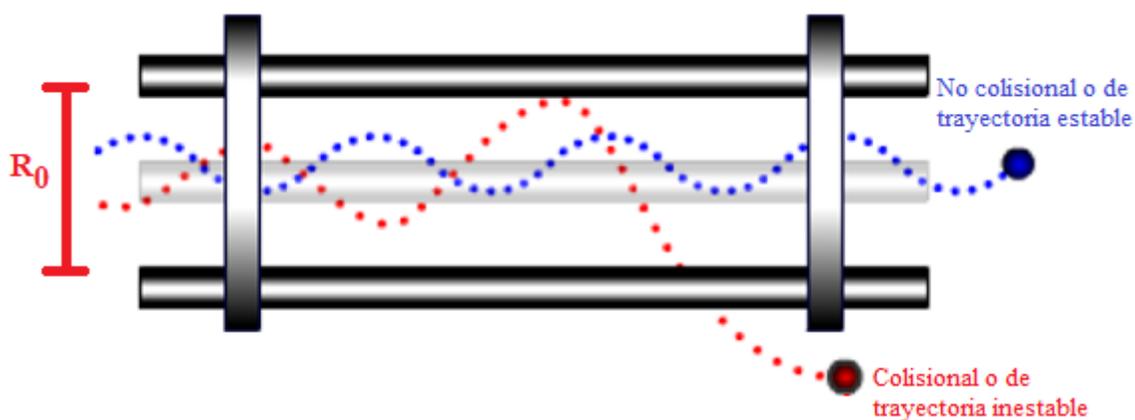
- Impacto de electrones (ESI).
- Ionización química (CI).

La separación de los iones de fase se logra dentro del espectrómetro de masas usando campos eléctricos y/o campos magnéticos para diferenciar los iones.

El analizador de masa se utiliza para clasificar los iones de acuerdo con su relación de masa a carga. Los tipos más populares del analizador incluyen el cuadrupolo (Q), el tiempo del vuelo (TOF), la trampa del ion (IT) y el sector magnético. El analizador de masas puede utilizarse para aislar iones de una relación de masa/carga específica o para realizar un barrido sobre todos los

valores de iones  $m/z$  presentes dependiendo de la naturaleza del análisis requerido.

En los analizadores de masa que se basan en el uso de cuadrupolos, se utilizan campos eléctricos para separar los iones de acuerdo con su relación  $m/z$  a medida que pasan a lo largo del eje central de cuatro barras o polos equidistantes paralelos. La separación de iones se realiza utilizando voltajes controlados aplicados a las varillas del analizador de masa que imparten un campo electrostático dentro del dispositivo de análisis. Como se muestra en la **Figura 6**, mientras que  $x$  e  $y$ , que determinan la posición de un ion desde el centro de las varillas, permanecen por debajo de  $R_0$  (la distancia entre las varillas del cuadrupolo), el ion podrá pasar a través del cuadrupolo sin tocar las varillas. Esto se conoce como una trayectoria no colisional o estable. Cuando se hace que el ion oscile con una trayectoria cuya amplitud sobrepase  $R_0$ , chocará con una varilla y se descargará y posteriormente se bombeará al desecho. Esto se conoce como una trayectoria inestable o colisional.



**Figura 6.** Esquema de un analizador de masas tipo cuadrupolo. Extraída y modificada de Chromacademy, Theory and instrumentation of GC: Introduction to gas chromatography, Crawford Sci. (2013)[31].

De esta manera podemos indicar al equipo que analice, en función del tiempo, todos los iones dentro de un determinado rango de  $m/z$  llamado modo *full scan* o bien si se sabe los iones o fragmentos que generan de los analitos bajo las condiciones de análisis se indica al equipo que solo analice los iones con determinada  $m/z$  el cual es el modo llamado monitorización de iones seleccionados (SIM, por sus siglas en inglés) para eliminar posibles interferencias provenientes de las muestras u otras fuentes.

Por otra parte, el detector se utiliza para "contar" los iones emergentes del analizador de masa, y también puede amplificar la señal generada por cada ion. Los tipos de detectores ampliamente utilizados incluyen: multiplicador de electrones, diodo, fotodiodo y placa multicanal [31].

### 1.3 Procesos Avanzados de Oxidación

Los PAO se basan en la generación *in situ* del radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), el cual tiene un gran poder oxidante debido a su alto potencial estándar de reducción:  $E^\circ_{(\text{OH}/\text{H}_2\text{O})} = 2.80 \text{ V vs. ENH}$  (electrodo normal de hidrógeno), lo que permite la oxidación no selectiva de compuestos orgánicos, logrando la total conversión de los contaminantes hasta  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  [24].

Actualmente, se han desarrollado diversos PAO que involucran reacciones químicas, fotoquímicas y electroquímicas; los cuales se pueden clasificar de acuerdo a la **Tabla 1** [32].

**Tabla 1.** Procesos Avanzados de Oxidación

Procesos no Fotoquímicos	Procesos Fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino ( $O_3/OH^-$ )	Fotólisis directa
Ozonización con peróxido de hidrógeno ( $O_3/H_2O_2$ )	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Procesos Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) y relacionados	UV/ $H_2O_2$
Oxidación electroquímica	UV/ $O_3$
Tratamiento con haces de electrones	Foto-Fenton y relacionados
Plasma no térmico	Fotocatálisis heterogénea
Descarga electrohidráulica-ultrasonido	Radiólisis
Oxidación en agua subcrítica y supercrítica	

La gran diversidad de PAO depende de las reacciones involucradas para generar el radical hidroxilo y en general ofrecen ventajas sobre los procesos convencionales (biodegradación, fisicoquímicos). En años recientes nuevos PAO basados en procesos electroquímicos, llamados procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOA), han sido desarrollados y aplicados en la degradación de contaminantes orgánicos en distintas matrices ambientales.

Los PEOA incluyen procesos heterogéneos donde el radical hidroxilo se genera en la superficie del electrodo y procesos homogéneos donde el radical hidroxilo se genera en el seno de la disolución. A continuación, se describen a detalle el fundamento de los procesos de fotocatalisis heterogénea (FH) y de los PEOA: oxidación anódica (OA), electro-Fenton y foto electro-Fenton (FEF) los cuales se implementaron para la degradación de una mezcla de plaguicidas en agua.

### 1.3.1 Oxidación Anódica

La oxidación anódica (OA) es la forma más simple de los PAOE; dentro de las modalidades de este proceso, la oxidación de los compuestos puede ser de forma directa o indirecta. En caso de la OA directa el contaminante se oxida mediante

una reacción de transferencia de carga entre el electrodo y el compuesto o especie electroactiva, mientras que en la OA indirecta el contaminante se oxida por la acción de especies oxidantes (principalmente el radical hidroxilo) generadas durante la oxidación del agua en el ánodo (M), en la **Ecuación (5)** se representa la generación de los radicales hidroxilo sobre el electrodo [24]:



Un factor crítico para aumentar la eficiencia de generación de especies oxidantes y la consecuente degradación de moléculas orgánicas es el material del que está compuesto el electrodo. Se sabe que el ánodo de diamante dopado con boro (DDB) tiene características fisicoquímicas que lo han convertido en el electrodo más empleado en OA [32]. Entre esas características se resaltan la estabilidad mecánica, térmica y electroquímica, así como una gran ventana de potencial mayor a 3.0 V, lo que le confiere un sobrevoltaje para la evolución de O<sub>2</sub> mucho mayor comparado con los ánodos ampliamente utilizados como el de PbO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub> y Pt.

En la **Ecuación (6)** se representa la oxidación del agua sobre un ánodo de DDB para la generación del radical hidroxilo. Adicionalmente, la débil adsorción del radical hidroxilo en la superficie del DDB (DDB·OH) propicia que este se encuentre disponible para reaccionar con las moléculas orgánicas y así degradarlas a compuestos más sencillos y menos tóxicos [33,34].



### 1.3.2 Proceso Fenton, electro-Fenton y foto electro-Fenton

El proceso Fenton se basa en la reacción entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{Fe}^{2+}$  (reactivo de Fenton) produciendo el radical hidroxilo como se describe en la **Ecuación (7)** y posteriormente degradando los compuestos orgánicos [35,36]. Existen variantes de este proceso, donde la reacción que genera los radicales hidroxilos es la misma, sin embargo, dependiendo de cómo es generado el reactivo de Fenton (si es adicionado o electro generado) o bien si algún tipo de radiación es suministrado el proceso se denomina de manera distinta y se ven involucradas reacciones adicionales que degradan los compuestos orgánicos y los intermediarios de reacción.



El electro-Fenton (EF) es un PEOA basado en la electrogeneración del reactivo de Fenton o bien en la electrogeneración de solo  $\text{H}_2\text{O}_2$  [24]. Nos enfocaremos solo en la parte de generación del  $\text{H}_2\text{O}_2$  describiendo el fundamento y los antecedentes enfocados a la electrogeneración de este reactivo. Para generar peróxido de hidrógeno se utiliza un cátodo de material carbonáceo conductor como grafito, nanotubos de carbono-politetrafluoroetileno, nanotubos de carbono inmovilizados en placas de grafito, de fibra de carbono activado, electrodos de difusión de gas (EDG), por mencionar los más comunes. En este tipo de materiales se produce el  $\text{H}_2\text{O}_2$  por la reducción de  $\text{O}_2$  vía dos electrones en medio ácido como se muestra en la **Ecuación (8)** siendo el EDG el más utilizado en los últimos años para la degradación de compuestos orgánicos persistentes (COP) debido a la alta tasa de generación de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Por otro lado, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  electrogenerado puede oxidarse a  $\text{O}_2$

en el ánodo, vía  $\text{HO}_2^\bullet$  como intermediario, como se muestra en las **Ecuaciones (9) y (10)**, además, puede ocurrir la descomposición química del mismo, **Ecuación (11)**. Por ende, la acumulación del  $\text{H}_2\text{O}_2$  será menor que su electrogeneración por lo que es importante cuantificar la cantidad que puede acumular un sistema electroquímico [24].



Una de las ventajas del EF comparado con el proceso Fenton es la continua generación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y la regeneración de  $\text{Fe}^{2+}$  por la electroreducción del  $\text{Fe}^{3+}$ , **Ecuación (12)**, en consecuencia, aumenta el rendimiento de la reacción Fenton al seguir generando radicales hidroxilos.

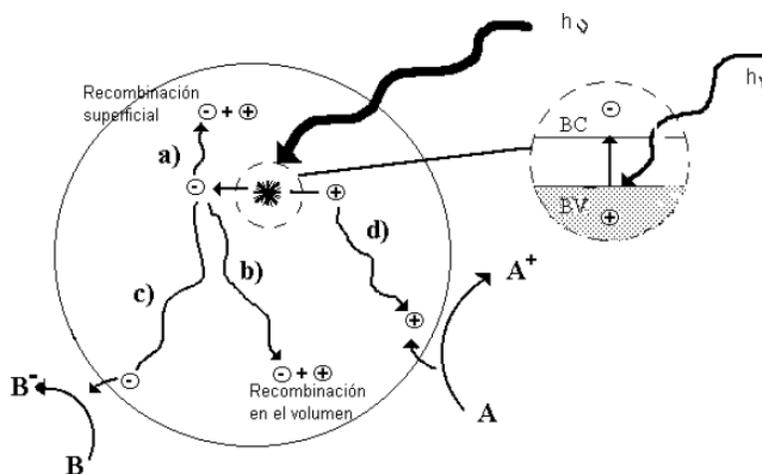
Como se mencionó anteriormente, la utilización de radiación UV en los procesos de Fenton y EF beneficia el rendimiento de ambos debido a la acción catalítica de la radiación por medio de dos efectos principales: i) la producción de radicales hidroxilo adicionales por la foto-reducción del complejo  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , **Ecuación (13)**, y ii) la fotólisis de los complejos estables que se forman entre el  $\text{Fe}^{3+}$  y los ácidos carboxílicos, los cuales son generados en las últimas etapas del proceso de degradación de contaminantes orgánicos, **Ecuación (14)**.



A los procesos que implican el uso de radiación (UV o Vis) se les conoce como foto-Fenton (FF) y foto electro-Fenton (FEF) siendo este último el cual ha sido ampliamente utilizado para el tratamiento de mezcla de contaminantes orgánicos recalcitrantes en agua [37,38].

### **1.3.3 Fotocatálisis Heterogénea**

A continuación, se describe el fundamento de uno de los PAO ampliamente estudiado en los últimos años para la degradación de contaminantes orgánicos persistentes en agua. La fotocatálisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (UV o visible) por un sólido cristalino (el fotocatalizador, generalmente un semiconductor de banda ancha) para la generación de especies altamente oxidantes [39]. Los semiconductores presentan propiedades adecuadas para actuar como fotocatalizadores, la teoría cuántica ha establecido una descripción de los niveles de energía de un semiconductor la cual dice: el espectro de energía en un cristal ideal consiste en grupos de estado de energía llenos y estados de energía vacíos, llamados también bandas de valencia (BV) y de conducción (BC), respectivamente. Entre estas bandas de energía existe una zona en la que no es posible que permanezca un electrón por falta de estados de energía, a esta zona se le llama banda de energía prohibida ( $E_g$ ) [22].

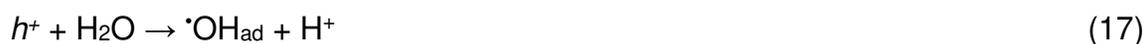


**Figura 7.** Procesos que ocurren en la interfaz del semiconductor-electrolito bajo iluminación. Tomado de M. Yasmina, K. Mourad, S.H. Mohammed, C. Khaoula, Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub>, Energy Procedia. 50 (2014) [22].

En la **Figura 7** se esquematizan los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada por un fotón con energía mayor a la energía de banda prohibida del semiconductor. Estas reacciones se dan en la región interfacial entre el sólido excitado y la disolución y además se da lugar a las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. En estas condiciones, se crean pares electrón-hueco como se muestra en la **Ecuación (15)**, cuyo tiempo de vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (procesos c y d). Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse se recombinan entre ellos y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b, respectivamente) [22].



Muchos trabajos de investigación se han enfocado al estudio de los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha [40], particularmente el TiO<sub>2</sub>, el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, además de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en la región del ultravioleta cercano (UVA). Con los huecos fotogenerados se da lugar a reacciones de oxidación como se muestra en las ecuaciones 16, 17 y 18:



Mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar al proceso de reducción donde el oxígeno molecular disuelto actúa como principal aceptor de electrones formando aniones superóxido, **Ecuación (19)**, que reaccionan en el medio formando peróxido de hidrógeno, **Ecuaciones (20) y (21)**, el cual genera más radicales libres por acción de la radiación UV, **Ecuación (22)**.



Otra de las principales ventajas de este proceso es la fácil recuperación del catalizador al finalizar la reacción y la posible reutilización de este.

## **1.4 Antecedentes**

A continuación, se describen de manera breve los trabajos más relevantes encontrados durante la búsqueda bibliográfica y revisión del estado del arte que se llevó a cabo, enfocándonos en tres puntos principales concernientes al alcance y objetivos de este trabajo de investigación: a) estudios acerca de nuevas metodologías analíticas para la determinación de plaguicidas en agua, b) estudios acerca del monitoreo ambiental de plaguicidas en agua subterránea y c) estudios acerca de la aplicación de procesos avanzados de oxidación para la eliminación de plaguicidas en agua.

### **1.4.1 Evaluación de plaguicidas en zonas agrícolas**

Existen diversos reportes que relacionan la presencia de plaguicidas en agua de consumo humano con la aplicación intensiva de estas sustancias en zonas agrícolas, lo cual representa un potencial riesgo de exposición para el ser humano. Al respecto, diversas organizaciones en varias partes del mundo han establecido programas de monitoreo para evaluar la presencia de estas sustancias en cuerpos de agua contaminada con plaguicidas provenientes de la actividad agrícola [41]. Aquí se describen los trabajos más relevantes correspondientes a la determinación de estos compuestos en agua, haciendo énfasis en las técnicas de extracción y análisis, comparando los residuos de plaguicidas detectados con los límites establecidos en las legislaciones correspondientes a la calidad del agua de consumo humano.

Martínez-Vidal, *et al.* (2004) [16] determinaron la presencia de 45 plaguicidas (organofosforados y organoclorados) en agua subterránea procedente de pozos superficiales (8-12 m de profundidad) y en agua superficial procedente de cauces con caudal temporal (ramblas) en Almería, España. Se utilizó la técnica de MEFS para la extracción de los plaguicidas en la matriz acuosa para su posterior análisis por CG-EM/EM en un rango lineal de trabajo de 25-1000 ng L<sup>-1</sup>. El uso de la detección de masas en tándem (EM/EM) presenta una mejora en la sensibilidad y selectividad del método analítico para el análisis de trazas, en comparación con otro tipo de detectores. Permitiendo una confirmación inequívoca de los analitos mediante la comparación de los espectros de EM/EM del estándar y de la muestra. Se encontraron plaguicidas en 10 de las 16 muestras de agua subterránea siendo el endosulfán  $\alpha$ , endosulfán sulfato y clorpirifos etil los más frecuentemente encontrados. En tanto que endosulfán, aldrín y malatión superaron los MAC en la EU-DWD establecido en 0.1  $\mu\text{g L}^{-1}$  [42]. En las muestras de agua superficial y subterránea se encontraron residuos en 8 de 10 sitios, encontrando principalmente endosulfán y sus productos de degradación, al contrario de los residuos de dicloro difenil tricloroetano (DDT) y subproductos de degradación que solo se encontraron en agua subterránea dando indicios de que su presencia puede ser debido a aplicaciones en años anteriores. Otros residuos detectados en agua superficial que rebasaron los niveles máximos establecidos fueron el metil paratión, clorpirifos, malatión y dieldrín. Por último, los autores concluyen que la metodología analítica propuesta mediante MEFS-CG-EM/EM permite la extracción, preconcentración y determinación de estas sustancias a los niveles exigidos por la legislación europea para agua de consumo humano y la

determinación de estas sustancias por encima de estos niveles sugiere la necesidad de un control sistemático de plaguicidas en la zona.

En un trabajo similar, para detectar y monitorear plaguicidas en agua subterránea a mayor escala, el grupo de Water and Soil Quality Research Group, Catalan Water Agency y el Catalan Institute for Water Research (2014) [43] llevaron a cabo la monitorización de plaguicidas en agua subterránea de Cataluña, España, durante 4 años. Desarrollaron una tecnología analítica basado en la dilución isotópica en un sistema en línea SPE-LC-EM/EM optimizada para la detección de 22 plaguicidas en un rango de 0.3-1000 ng L<sup>-1</sup>. Se analizaron 6 compuestos triazínicos, 4 fenilureas, 2 organofosforados, 1 anilida, 2 cloroacetil idinas, 1 tiocarbamato y 4 herbicidas ácidos, siendo los compuestos más frecuentemente encontrados simazina, atrazina, desetilatrazina y diuron, de acuerdo con la Directiva 2006/118/EC, 13 pesticidas sobrepasaron los límites requeridos por plaguicida individual (0.1 µg L<sup>-1</sup>) y 14 muestras sobrepasaron el límite de suma de plaguicidas (0.5 µg L<sup>-1</sup>).

#### **1.4.2 Evaluación de plaguicidas en zonas agrícolas de México**

En cuanto a la investigación de plaguicidas en México se destaca los trabajos relacionados con la evaluación de plaguicidas órgano clorados (OCP), organofosforados (OPP) y su efecto en diversos modelos animales, sin embargo, la evaluación de plaguicidas en cuerpos de agua a sido escasamente estudiada. A continuación, se describen los trabajos que han contribuido a conocer la situación

de contaminación por plaguicidas en cuerpos de agua cercanos a zonas agrícolas de México, haciendo énfasis en las técnicas de extracción y análisis para lograr la determinación de plaguicidas en matrices acuosas y en sedimentos en el orden de concentración de  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Hernández-Romero, *et al.* (2004) [12] evaluaron la calidad del agua del sistema lagunar Pozuelos-Murillo, Chiapas, durante tres periodos entre marzo y octubre del 2002. Se enfocaron en la determinación de plaguicidas organofosforados y organoclorados por el uso recurrente que tienen en actividades agrícolas y sanitarias en la región. La metodología de extracción y análisis se describe como micro extracción en fase sólida seguida por cromatografía de gases utilizando una fibra de polidimetilsiloxano (PDMS) realizando la extracción por inmersión directa en la muestra de agua, evitando así la utilización de solventes. La desorción se realizó directamente en el inyector del cromatógrafo alcanzando un límite de detección de hasta  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ , también se evaluó el desempeño de la extracción líquido-líquido, la cual consistió en tres extracciones utilizando éter y hexano (6:94, 15:85 y 50:50, respectivamente v/v) seguida de un paso de purificación utilizando una columna empacada con florisil y eluyendo nuevamente tres veces con la misma proporción de solventes. Ningún plaguicida se encontró en niveles cuantificables mediante este método de extracción. Así mismo, se realizó un análisis multivariante para regionalizar el sistema lagunar en función de los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos; se detectaron residuos de dicloro difenil dicloroetano (DDD,  $2.0 \mu\text{g L}^{-1}$ ) en agua y dicloro difenil dicloroetileno (DDE) y endosulfán I en sedimentos. La distribución espacial de dichos plaguicidas indica

que los sitios más contaminados corresponden a las áreas de mayor actividad pesquera lo que implica un mayor riesgo potencial a la salud.

Hernández-Antonio, *et al.* (2011) [11] determinaron la presencia de plaguicidas triazínicos, fenoxiclorados y organoclorados en canales, drenes, arroyos, ríos, zona costera, pozos y norias, pertenecientes al distrito de riego 63 (ubicado en la cuenca hidrológica pacífico norte) en Sinaloa. La extracción de los plaguicidas se realizó mediante extracción líquido-líquido por el método AOAC-991.07 para atrazina y sus metabolitos, EPA-8081A para organoclorados y EPA-515.4 para el 2,4-D, la detección se realizó mediante cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG-EM) para atrazina y 2,4-D y mediante cromatografía de gases con detector de captura de electrones (CG-ECD) para organoclorados. Detectaron la presencia de atrazina y su metabolito desetilatrizina en agua de río y desetilatrizina en agua de noria rebasando los límites establecidos por la OMS ( $2 \mu\text{g L}^{-1}$ ) para agua de uso y consumo humano. También se detectaron plaguicidas como el dicloro difenil tricloroetano (DDT) y sus metabolitos DDE y DDD, lindano y clordano en agua superficial y sedimentos, encontrando que el DDD y DDE estuvieron por encima de los límites permitidos para protección de la vida acuática. Estos autores sugieren la necesidad de un programa de monitoreo debido a que se encontraron plaguicidas en agua en concentraciones superiores a los límites establecidos.

Ruiz-Toledo *et al.* (2014) [44] se enfocaron en la determinación de glifosato en agua en campos agrícolas y dos áreas naturales protegidas en la Región Soconusco en Chiapas, debido a que este pesticida es el más comúnmente

empleado en el país (aun cuando ha sido prohibido en otros países) y no existen estudios sobre su presencia en cuerpos de agua cercanos a campos agrícolas. En este trabajo se utilizó un kit de inmunoensayo, el cual consiste en anticuerpos monoclonales adheridos a partículas paramagnéticas y que en conjunto son específicos para cuantificar este pesticida, por lo que alcanzaron límites de detección y cuantificación de 0.05 y 0.13  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. En resumen, se evaluaron 23 sitios de muestreo, incluyendo las áreas naturales protegidas, durante época de sequía y de lluvias. Como era de esperarse en época de lluvias se encontró menor concentración del plaguicida debido al efecto de dilución, mientras que en época de sequía se determinó en una concentración de hasta 36.71  $\mu\text{g L}^{-1}$  en agua superficial y hasta 18.43  $\mu\text{g L}^{-1}$  en agua subterránea, además el glifosato fue detectado en todos los sitios muestreados incluyendo las áreas naturales protegidas y aunado a esto la concentración encontrada en pozos de agua utilizados para uso doméstico excede el estándar propuesto por la EU-DWD (0.1  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) poniendo en alto riesgo el impacto negativo a la salud humana.

Hablando específicamente de la zona citrícola de Nuevo León, Suárez-Jacobo *et al.* (2017) [15] realizaron un análisis multiresidual de 96 plaguicidas en naranja en huertas de la región citrícola, se analizaron 100 muestras en 36 huertas encontrando 15 residuos de plaguicidas, seis de ellos organofosforados siendo el clorpirifos, malatión, metidatión, dimetoato, ometoato y paratión-metil ordenados de mayor a menor frecuencia y en una concentración en el rango de 0.0045-0.4409 mg/kg, adicionalmente el imidacloprid, plaguicida perteneciente a la familia de los neonicotinoides, se encontró en un rango de concentración de 0.0061-

0.0138 mg/kg. Cabe resaltar que dichos plaguicidas están incluidos en las listas de vigilancia de monitoreo de agua en la directiva europea, recientemente lanzada en el 2015, como sustancias prioritarias de monitoreo [42].

Por otra parte, cabe mencionar que una de las prácticas recomendadas a los agricultores es el denominado triple lavado, el cual es utilizado para la disposición final de los envases de plaguicidas y está establecido en la NOM-232-SSA1-2009 [45], dicho tratamiento consiste en el enjuague por triplicado de los envases con residuos de plaguicidas para la posterior disposición del mismo, el agua resultante de esta práctica puede ser una posible fuente de contaminación si no es correctamente dispuesta o tratada, por lo que la aplicación de fotocátalisis heterogénea (FH) y foto electro-Fenton (FEF) para la eliminación de estos contaminantes en agua puede ser adecuada para tratar dicha agua de lavado.

### **1.4.3 Implementación de procesos avanzados de oxidación para la eliminación de plaguicidas en agua**

En las últimas décadas se ha reportado la presencia de plaguicidas en cuerpos de agua superficiales y subterráneas en concentraciones que van desde  $\text{ng L}^{-1}$  hasta  $\mu\text{g L}^{-1}$ . La remoción de estos compuestos en plantas tratadoras de agua residual y agua potable ha resultado inefectiva, por lo que se han propuesto los PAO como alternativa para la eliminación de estos compuestos en agua residual, agua tratada y agua potable. Sin embargo, el desempeño de cada proceso debe ser evaluado al tratar concentraciones de plaguicidas a niveles tan bajos.

A continuación, se mencionan los trabajos más relevantes que han utilizado PAO para eliminar plaguicidas en las concentraciones encontradas en efluentes reales.

Los procesos basados en la reacción de Fenton han sido utilizados para la remoción de pesticidas en concentraciones en el orden de  $\text{mg L}^{-1}$  siendo el pentaclorofenol, clorfenvinfos (plaguicida organofosforado), atrazina y alacloro los estudiados por este proceso, no obstante, las concentraciones no son equivalentes a las comúnmente encontradas en muestras de agua ambiental. Además, la degradación de estos contaminantes se realizó principalmente en muestras de agua fortificada con plaguicidas y solo en pocos estudios tratan agua de un efluente real [46]. El proceso de foto Fenton se ha utilizado para degradar pesticidas enlistados en la Directiva 2013/39/EU, pero solo algunos estudios degradan contaminantes en concentraciones menores a  $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ , tal es el caso del trabajo publicado por De Luca, *et al.* (2013) [47] que compararon los procesos de Fenton, foto Fenton UV-A y foto Fenton UV-C para la degradación de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de atrazina utilizando como matriz agua proveniente de un tratamiento secundario de una PTAR. El reactor utilizado en este trabajo consistió en un cilindro de vidrio pyrex de 2 L, se emplearon dos fuentes de radiación, una lámpara de fluorescencia (Philips TUV 8W, G8T5) que emite una radiación entre 200-280 nm, con un máximo en 254 nm, y una lámpara de luz negra (Philips TL 8W-08 FAM) que emite radiación entre 350-400 nm, con un máximo en 365 nm, para los experimentos con UV-C y UV-A respectivamente. Encontraron una mayor eficiencia de degradación mediante el proceso de foto Fenton UV-C, con respecto

al proceso de foto Fenton UV-A, alcanzando un máximo de degradación de 70% del contaminante en 120 min.

Continuando con los procesos relacionados con la reacción de Fenton, el proceso de foto electro-Fenton (FEF) es considerado como uno de los PAOE más amigables con el medio ambiente [32]. Se ha utilizado para la degradación de contaminantes enlistados en la directiva anteriormente mencionada como clorofenoles (pentaclorofenol), dioxinas (dibenzo-p-dioxina hepta clorada) y pesticidas (atrazina y diuron). La concentración inicial de contaminantes en la mayoría de los trabajos reportados fue superior a los  $3000 \mu\text{g L}^{-1}$ , a excepción de las dioxinas y por lo general el proceso se llevó a cabo en agua fortificada y a nivel laboratorio [24]. Se concluye que al menos en la literatura consultada no se ha encontrado algún reporte donde se evalúe el desempeño de este proceso para el tratamiento de pesticidas en agua en concentraciones similares a las encontradas en agua ambiental (menores a  $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

Por otra parte, existen muchos reportes de la aplicación de fotocatalisis heterogénea (FH) para la degradación de pesticidas en concentraciones menores a  $1000 \mu\text{g L}^{-1}$  en agua superficial y subterránea (adicionada y sin adición de pesticidas).

Fenoll, *et al.* (2012) [48] compararon el proceso de FH utilizando ZnO y TiO<sub>2</sub> en presencia de un oxidante (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) para la degradación de los plaguicidas alacloro, atrazina, simazina y terbutrin en agua de lixiviación con una concentración inicial de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ . El proceso fotocatalítico fue llevado a cabo en una planta piloto solar en Murcia, España (latitud 37°59'N, longitud 1°08'W)

utilizando radiación solar natural (equivalente a una radiación UV de  $40 \text{ W m}^{-2}$ ), el volumen del reactor fue de 150 L y se optimizó el proceso utilizando distintas concentraciones de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  ( $0\text{-}250 \text{ mg L}^{-1}$ ) y  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ( $0\text{-}250 \text{ mg L}^{-1}$ ). Observaron que con la adición de persulfato de sodio aumentaba la fotoxidación de los plaguicidas logrando hasta un 85% de degradación de plaguicidas (excepto para alacloro que solo se eliminó un 70%) después de 240 min de irradiación utilizando  $\text{ZnO}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

Prieto-Rodríguez, *et al.* (2012) [49] trataron un efluente proveniente de una PTAR utilizando  $\text{TiO}_2$  ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ), la muestra de agua se trató sin previa fortificación y se identificaron principalmente atrazina, clorfenvinfos, diclofenaco, diuron, isoprutón y simazina junto con 52 contaminantes más en concentraciones mayores a  $750 \text{ ng L}^{-1}$ . Los experimentos a nivel laboratorio se llevaron a cabo en un simulador solar (Suntest XLS+, Atlas) equipado con una lámpara de xenón (rango de ajuste de radiación:  $765\text{-}250 \text{ W m}^{-2}$  y  $61\text{-}24 \text{ W}$ , visible y UV respectivamente,  $1.4 \times 10^{20} - 5.5 \times 10^{19} \text{ fotones m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) y manteniendo una temperatura de  $35^\circ\text{C}$ . Se utilizó un reactor tubular (170 mm, 32 mm de diámetro) en un volumen de 1.2 L. Concluyeron que el diámetro del reactor es un factor importante en el proceso cuando pequeñas cantidades de catalizador son utilizadas y en las mejores condiciones (carga de  $\text{TiO}_2$   $20 \text{ mg L}^{-1}$ , diámetro del reactor tubular 46.4 mm) lograron una remoción del 90% de la carga total de plaguicidas en 300 min de reacción.

### 1.5 Análisis Crítico

Hasta hoy en día, son escasos los estudios en cuanto a la determinación de pesticidas en agua subterránea en zonas agrícolas de México; y los que existen, solo se enfocan a los plaguicidas mayormente utilizados en la región o bien, se limitan al análisis de una sola especie debido al impacto negativo que tiene ésta sobre la región de interés. En Nuevo León no se han reportado trabajos que aborden la presencia de plaguicidas en cuerpos de agua. La técnica de MEFS-CG-EM/EM ha resultado ser una opción viable para el análisis multiresidual de plaguicidas en agua, alcanzando niveles de detección en el orden de los  $\text{ng L}^{-1}$  sin pasos adicionales de preconcentración y evitando el uso de solventes orgánicos.

Los procesos avanzados de oxidación y en particular los de Fenton y foto-Fenton han sido empleados para la degradación de plaguicidas al degradar muestras provenientes de PTAR fortificadas con plaguicidas en el orden de  $\mu\text{g L}^{-1}$ , sin embargo, no han logrado la completa eliminación de estos contaminantes en mezcla.

El proceso de FEF ha sido ampliamente utilizado para la degradación de contaminantes orgánicos persistentes, no obstante, no se ha evaluado su desempeño en el orden de concentración detectada en cuerpos de agua, por lo que dicho proceso puede ser implementado con el fin de mejorar la degradación de contaminantes en este tipo de matriz.

Por otro lado, el proceso de FH ha resultado efectivo para la eliminación de pesticidas en muestras de agua proveniente de varias fuentes y representa una

opción viable para su uso en el tratamiento de agua en estas condiciones.

### **1.6 Aportación científica**

Evaluación del grado de contaminación por plaguicidas del agua subterránea de zonas agrícolas de los municipios de Cadereyta Jiménez, Linares y Galeana; Nuevo León., mediante las técnicas de MEFS acoplado a CG-EM y la degradación de dichos plaguicidas a través de los procesos de fotocátalisis heterogénea y foto electro-Fenton.

### **1.7 Hipótesis**

La concentración total de plaguicidas en agua subterránea de la región citrícola es superior a  $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$  y la aplicación de los procesos de fotocátalisis heterogénea o foto electro-Fenton logran su degradación hasta niveles inferiores a este límite.

### **1.8 Objetivo general**

Determinar plaguicidas en agua subterránea en la región agrícola de Nuevo León y aplicar los procesos de FH y FEF para degradar estos contaminantes.

#### **1.8.2 Objetivos específicos**

- Implementar y validar un método para la determinación multiresidual de

plaguicidas en agua mediante MEFS-CG-EM.

- Establecer las regiones y puntos de muestreo.
- Llevar a cabo la recolección y caracterización fisicoquímica de las muestras de agua subterránea.
- Evaluar la presencia a nivel residual de plaguicidas en agua de pozos de Cadereyta Jiménez, Linares y Galeana, Nuevo León.
- Aplicar los procesos FEF y FH para degradar los plaguicidas detectados en las muestras de agua.
- Realizar el seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante MEFS-CG-EM.
- Evaluar la toxicidad de las muestras de agua antes y después del tratamiento.

## Metodología

### 2.1 Equipos, instrumentación y reactivos

En la **Tabla 2** se muestran los equipos que se utilizaron en el presente proyecto.

**Tabla 2.** Equipo e instrumentación utilizada en el proyecto

Equipo	Ubicación
Parrilla de calentamiento y agitación 10" x 10", CIMAREC	
Balanza analítica, AND HR-200	LAFEAM (DEP-FCQ)
Potenciómetro, THERMO SCIENTIFIC ORION STAR A214 Deltatox II	
Cromatógrafo de gases 7890 A, acoplado a un detector de masas con cuadrupolo 5975C, Agilent Technologies	DA (CIATEJ-UNE)

A continuación, se muestra la lista de los reactivos empleados en el presente proyecto, el agua ultra pura (con resistividad igual o mayor a 18.2 MΩ) utilizada para los ensayos de implementación y validación del método fue obtenida mediante un equipo de purificación de agua marca Barnstead Thermo Scientific modelo 7143. La lista completa de los estándares de plaguicidas utilizados se encuentra en el **Anexo I**.

**Tabla 3.** Reactivos utilizados en el proyecto

Reactivo	Marca	Pureza (grado)
Acetonitrilo	LC-MS Ultra CHROMASOLV <sup>®</sup> , tested for UHPLC-MS	HPLC-MS
Metanol	Vtek	HPLC
Ácido Acético	Sigma-Aldrich	Ultra traza
Dióxido de Titanio		
Sulfato de sodio	Desarrollo de especialidades químicas (DEQ)	99%
Sulfato ferroso	Jalmek	99%

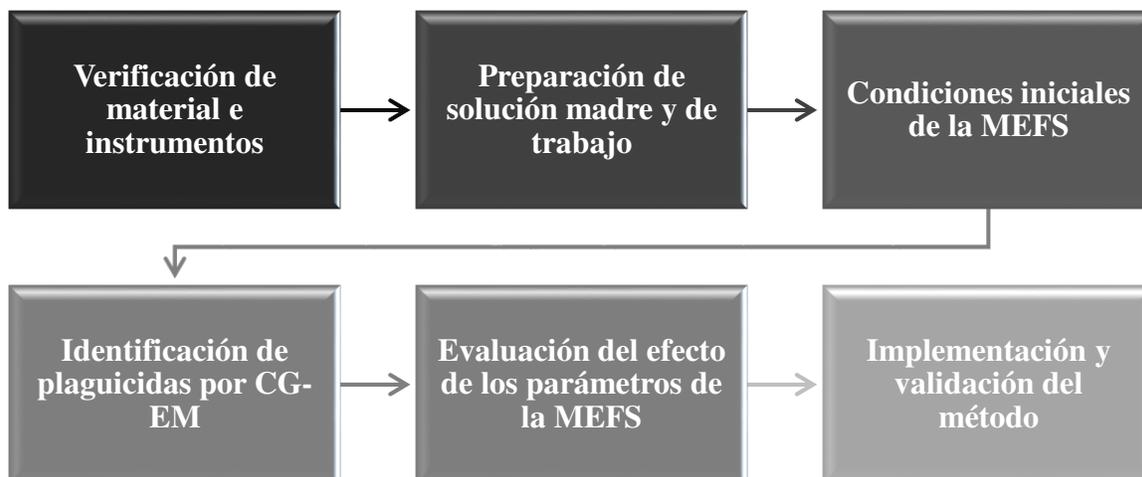
## 2.2 Parte experimental

### 2.2.1 Implementación y validación del método MEFS-CG-EM

Para llevar a cabo la implementación del método para la determinación multiresidual de plaguicidas en agua mediante MEFS y su acoplamiento a CG-EM fue necesario considerar algunos aspectos concernientes a la metodología de la extracción y la técnica de análisis tales como la selectividad de la fibra, características fisicoquímicas de los analitos, el rango de concentraciones de análisis, por mencionar algunos. Por lo que fue necesario implementarlo en dos partes:

- i) Identificación de los analitos, que involucra la extracción con MEFS y la selección de las condiciones cromatográficas y espectrométricas, lo que determina cuáles son los analitos que puede extraer la fibra y cuales son analizables según la técnica cromatográfica.
- ii) Determinación de las mejores condiciones de la extracción en función de la capacidad de extracción de los analitos previamente identificados y su posterior cuantificación.

En la **Figura 8** se muestra un esquema general para la implementación y validación del método.



**Figura 8.** Esquema general para la implementación y validación de un método para la determinación multiresidual de plaguicidas en agua mediante MEFS-CG-EM.

A continuación, se describirá con mayor detalle cada una de las etapas para la implementación del método para la determinación multiresidual de plaguicidas en agua.

### 2.2.1.1 Verificación de material e instrumentos

Dado que el método a emplear implica la determinación a nivel residual de plaguicidas (en el orden de  $\text{ng-}\mu\text{g L}^{-1}$ ), es necesario tener la certeza de las mediciones que se realizan en todo el material e instrumentos utilizados, eliminando posibles fuentes de error y conociendo la incertidumbre de cada medida y así mejorar el desempeño del método. Por dicha razón se llevó a cabo la verificación de las balanzas y el material volumétrico por gravimetría. Las balanzas se verificaron de acuerdo con la guía técnica de trazabilidad e incertidumbre en la magnitud de masa del Centro Nacional de Metrología [50]; el cual consiste en

realizar 10 mediciones con 3 pesas de calibración en el rango de 5 mg a 50 g y calcular el porcentaje de error (%E) como se indica en la **Ecuación (23)**:

$$\%E = \frac{V_r - V_c}{V_r} \times 100 \quad (23)$$

donde  $V_r$  es el valor real o exacto de las pesas y  $V_c$  es el valor calculado.

La verificación de las micropipetas (2-20, 20-200 y 100-1000  $\mu\text{L}$ ) y de los matraces volumétricos se realizó conforme lo establece la norma de la ISO 8655-6:2002 [51].

Para cada micropipeta se realizaron 10 ensayos a tres niveles distintos (medio, bajo y alto) correspondientes al mínimo y máximo volumen que puede medir cada micropipeta y el tercero a un nivel intermedio, se dispensó agua a temperatura ambiente y se registraron las lecturas en la balanza previamente verificada. Para los matraces volumétricos, estos se tararon y posteriormente se aforaron con agua a temperatura ambiente registrando su peso, para ambos casos se calculó el porcentaje de error como se indica en la **Ecuación 23**, donde se el resultado es aceptable si el porcentaje de error es menor al 5%.

### 2.2.1.2 Preparación de la disolución madre y disoluciones de trabajo

Se prepararon las disoluciones madre a partir de los estándares de 180 plaguicidas (177 plaguicidas y 3 estándares internos) pesando 0.0100 g de cada estándar de plaguicida y disolviéndolo en acetonitrilo (grado HPLC) acidificado al 0.1% con ácido acético (grado trazas de metales) aforando a 10 mL para obtener

una concentración final de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de cada plaguicida. A partir de las disoluciones madre se prepararon las disoluciones stock mezclando los plaguicidas y aforando a 10 mL con acetonitrilo acidificado al 0.1% para obtener las mezclas con tres concentraciones distintas (S1, S2 y S3), 10,000, 1,000 y  $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ .

A partir de las disoluciones stock se prepararon las disoluciones de trabajo, las cuales consistían en alícuotas de 10 mL de agua ultra pura fortificadas con plaguicidas en un rango de trabajo de  $0.05\text{-}10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de cada plaguicida. Además, a cada disolución de trabajo se añadieron  $30 \text{ } \mu\text{L}$  del estándar interno (EI) obteniendo una concentración final de  $5.74 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  para trifenil fosfato (TPP).

### **2.2.1.3 Condiciones iniciales de la MEFS**

La MEFS se llevó acabo de manera manual utilizando una fibra y con ayuda de los aditamentos para inyección manual obtenidos de Supelco (Bellafonte, USA). Se utilizó una fibra de PDMS/DVB ( $60 \text{ } \mu\text{m}$  de espesor, 10 mm de largo) la cual se eligió debido a su capacidad para la adsorción de compuestos de baja a mediana polaridad y en un rango de masa molar 200 a  $500 \text{ kg mol}^{-1}$ , que son las características que presentan la mayoría de los analitos seleccionados.

Previo a la extracción la fibra se acondicionó a una temperatura de  $250^\circ\text{C}$  por 30 min como recomienda el fabricante, posteriormente se realizó una inyección blanco para confirmar la eliminación de impurezas de la fibra. La extracción, tanto para estándar como muestra real, se llevó a cabo por inmersión directa

exponiendo totalmente la fibra a 15 mm de profundidad, bajo las condiciones previamente establecidas para la identificación de plaguicidas en agua como describen varios autores [52,53], mismos que se especifican en la **Tabla 4**.

**Tabla 4.** Parámetros de MEFS para la identificación de plaguicidas en agua mediante CG-EM

Condiciones	Valor
Volumen de muestra	10 mL
Temperatura de adsorción	60°C
Tiempo de adsorción	30 min
Agitación	900 rpm

Cabe mencionar que no se realizaron ajustes de pH ni de conductividad de la solución para evitar modificar en la medida de lo posible la matriz.

Después de la extracción, la fibra fue introducida directo en el puerto de inyección del cromatógrafo de gases a 250°C por 5 min para la desorción térmica de los pesticidas. La fibra permaneció por tres min más a 250°C para eliminar posibles remanentes de plaguicidas y evitar problemas de contaminación cruzada.

#### 2.2.1.4 Identificación de plaguicidas mediante MEFS-CG-EM

Se utilizó un cromatógrafo de gases marca Agilent 7890A Series, equipado con inyector split/splitless acoplado al espectrómetro de masas modelo 5975C. Los analitos fueron desorbidos directamente en el puerto de inyección del cromatógrafo el cual estaba equipado con un liner ultrainerte de 0.75 mm (i.d.) (Supelco, Bellafonte, USA) en modo splitless durante 5 min a 250°C. La

profundidad de la aguja de MEFS se estandarizó en 40 mm para todas las inyecciones posteriores. La separación cromatográfica se llevó a cabo mediante las siguientes condiciones con base en un método validado para determinación de plaguicidas en frutos [15]: columna capilar DB-5MS (15 m × 0.25 mm × 0.25 μm) marca Agilent J&W utilizando helio como gas acarreador a un flujo de 1 mL min<sup>-1</sup>, utilizando una rampa de temperatura a razón de 60°C por 1 min, después se aumentó de 60 a 170°C a razón de 40°C min<sup>-1</sup> y por último de 170 a 310°C a razón de 10°C min<sup>-1</sup>.

El método de análisis en el espectrómetro de masas fue empleando una fuente de ionización por impacto electrónico a una temperatura de 220°C y 70 eV. Se trabajó en dos modos de adquisición, en *full scan* en el rango de 50-500 m/z para la identificación de los plaguicidas y en modo SIM (Selected Ion Monitoring) para la cuantificación de plaguicidas seleccionando al menos 3 iones específicos por analito.

Para la identificación de plaguicidas se realizaron ensayos por triplicado utilizando las condiciones de extracción descritas en la sección 2.2.1.3 y las disoluciones de trabajo descritas en la sección 2.2.1.2 con una concentración de 10 μg L<sup>-1</sup>. Los datos fueron analizados mediante el software Mass Hunter (Agilent Technologies, CA, USA) [54] y los espectros obtenidos para cada compuesto fueron comparados con la base de datos del NIST (Instituto Nacional de Estándares y Tecnología) [55] para su identificación. Para la confirmación de cada compuesto se tomó como referencia que no hubiera variación en el tiempo de

retención y que el porcentaje de similitud del espectro obtenido en comparación con el espectro en la base de datos del NIST fuera mayor al 80%.

Una vez identificados los compuestos se eligieron al menos tres iones específicos para cada plaguicida, de los cuales uno se seleccionó como ion cuantificador ( $Q_1$ ) y los otros dos como iones calificadores ( $q_2$  y  $q_3$ ) por analito.

#### **2.2.1.5 Evaluación del efecto de los parámetros de la MEFS**

Para los plaguicidas que pudieron ser identificados por el método mencionado en la sección anterior se llevó a cabo la evaluación de los parámetros que afectan la MEFS para elegir las mejores condiciones que beneficien la extracción de dichos plaguicidas. La eficiencia de extracción de estas sustancias se evaluó utilizando el modo de adquisición SIM, en función al área bajo la curva (AUC) del ion cuantificador de cada analito. La temperatura de extracción, tiempo de extracción y la fuerza iónica en la muestra (% m/v de NaCl) fueron los parámetros evaluados.

La evaluación de los parámetros se llevó a cabo en modo univariante utilizando una disolución de agua ultra pura fortificada con plaguicidas con una concentración de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  cada uno. En la **Tabla 5** se muestran los parámetros evaluados.

**Tabla 5.** Parámetros evaluados en la MEFS para la cuantificación de plaguicidas en agua ultra pura mediante CG-EM.

Parámetros	Niveles	Unidades
Tiempo de extracción	20, 40, 60	Min
Temperatura de extracción	25, 40, 60	°C
Cantidad de NaCl	0, 5, 10	%(p/v)

Cada uno de los experimentos se realizó por triplicado y se obtuvo un valor promedio junto a su desviación estándar.

### 2.2.1.6 Implementación y validación del método MEFS-CG-EM

Una vez optimizados los parámetros de la MEFS se prosiguió con la implementación y validación del método. Para la validación se evaluaron la linealidad, límites de detección (LD), límites de cuantificación (LC), precisión y exactitud del método.

#### 2.2.1.6.1 Linealidad

Se utilizaron estándares de calibración a siete niveles de concentración en el rango de 0.05 a 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  y se realizaron ensayos por triplicado. Una vez obtenida el AUC del ion cuantificador de cada uno de los analitos en los distintos niveles de concentración, se realizó el análisis de regresión por mínimos cuadrados y se elaboró la curva de calibración correspondiente graficando el cociente de la abundancia absoluta de cada analito entre la abundancia absoluta del estándar interno en función de la concentración. Se calculó la correlación de Pearson ( $R^2$ ) para cada uno de los plaguicidas.

### 2.2.1.6.2 Precisión

Para determinar la precisión (repetibilidad y reproducibilidad), se realizaron ensayos en 10 mL de agua ultra pura adicionando los plaguicidas a dos niveles de concentración,  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$  como nivel bajo ( $L_1$ ) y  $5.0 \mu\text{g L}^{-1}$  como nivel alto ( $L_2$ ). Para evaluar la repetibilidad se realizaron extracciones el mismo día a tres disoluciones independientes. Para la reproducibilidad se realizaron extracciones a tres soluciones independientes en dos días no consecutivos. Con los datos de concentración obtenidos, se calculó el promedio, la desviación estándar y la desviación estándar relativa (DER).

### 2.2.1.6.3 Exactitud

La exactitud fue evaluada tanto para el sistema como para el método, en función del porcentaje de recuperación. Se calculó el promedio de seis datos de concentración obtenidos a partir de la extracción de soluciones adicionadas a dos niveles de concentración ( $0.1$  y  $5.0 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Estas muestras se analizaron utilizando el método implementado y fueron cuantificadas con una curva de calibración elaborada el día de trabajo. Se calculó el porcentaje de recuperación mediante la **Ecuación (24)**, debido a que la MEFS no es una técnica de extracción exhaustiva, el término de recuperación relativa (RR) se utilizará de aquí en adelante ya que es más adecuado que el término de recuperación absoluta.

$$RR = (C_m/C_a) \times 100 \quad (24)$$

donde  $C_m$  es la concentración promedio de cada plaguicida obtenido cuando estos se extraen de una muestra de agua de pozo fortificada con plaguicidas y  $C_a$  es el valor promedio de cada plaguicida obtenido cuando estos se extraen de una muestra de agua ultra pura fortificada con plaguicidas.

#### 2.2.1.6.4 Límite de detección

El límite de detección (LD) se determinó atendiendo las recomendaciones de la Conferencia Internacional de Armonización [56], basado en la curva de calibración con el uso de la desviación estándar residual de la línea de regresión y el valor de la pendiente según la **Ecuación (26)**:

$$LD = (3.3 * s)/m \quad (26)$$

Donde  $s$  es la desviación estándar del nivel más bajo de la curva y  $m$  es la pendiente de la curva.

#### 2.2.1.6.5 Límite de cuantificación

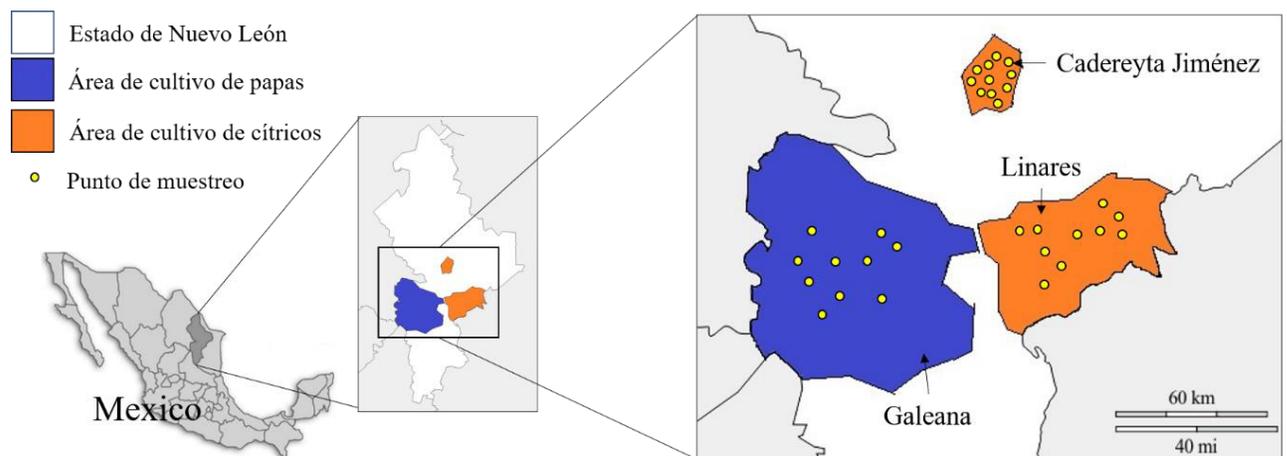
El límite de cuantificación (LC) del sistema y método, fue calculado también atendiendo los lineamientos de la Conferencia Internacional de Armonización, mediante el uso de los datos de la curva de calibración según la **Ecuación (27)**:

$$LC = (10 * s)/m \quad (27)$$

Donde  $s$  es la desviación estándar del nivel más bajo de la curva y  $m$  es la pendiente de la curva.

## 2.2.2 Recolección y caracterización fisicoquímica de las muestras

Se tomaron muestras de agua subterránea procedente de pozos cercanos a huertas agrícolas, en los municipios de Cadereyta Jiménez, Linares y Galeana, Nuevo León. Para el acceso a los pozos de agua se contó con el apoyo de las comisiones locales de Servicios de Agua y Drenaje de Monterrey (SADM), con previa autorización de la dirección general de esta institución. De cada pozo muestreado se recabaron datos como la ubicación geográfica, profundidad del pozo y cercanía a campos agrícolas. En la **Figura 9** se muestra el mapa que representa las zonas y los puntos en que se realizaron los muestreos. Además, se tomó una muestra de un pozo profundo (más de 100 m de profundidad) que no estuviera cercano a zonas agrícolas para utilizarse como blanco de matriz.



**Figura 9.** Mapa del área estudiada y puntos de muestreo.

Para la toma de muestras se tomó como referencia el manual de métodos de muestreo y preservación de muestras de las sustancias prioritarias para las matrices prioritarias del Programa Nacional de Monitoreo y Evaluación Ambiental (PRONAME) [57]. Los parámetros como pH, oxígeno disuelto y conductividad se midieron *in situ* usando un potenciómetro portátil pH / ISE / Conductividad / RDO / DO Orion Star A329 (Thermo Fisher Scientific, Beverly, MA, EE. UU.), posteriormente, las muestras se tomaron en botellas de polietileno de alta densidad de 0.25 L de capacidad cerradas con tapones herméticos y se transportaron en hielo al laboratorio donde se filtraron mediante discos de membranas con tamaño de poro de 0.45  $\mu\text{m}$  y se conservaron en oscuridad a  $-28^{\circ}\text{C}$ . El análisis de las muestras se realizó en un lapso no mayor a 72 h de la toma de muestra.

### **2.2.3 Evaluación de la presencia a nivel residual de plaguicidas en agua de pozo de regiones agrícolas en Nuevo León.**

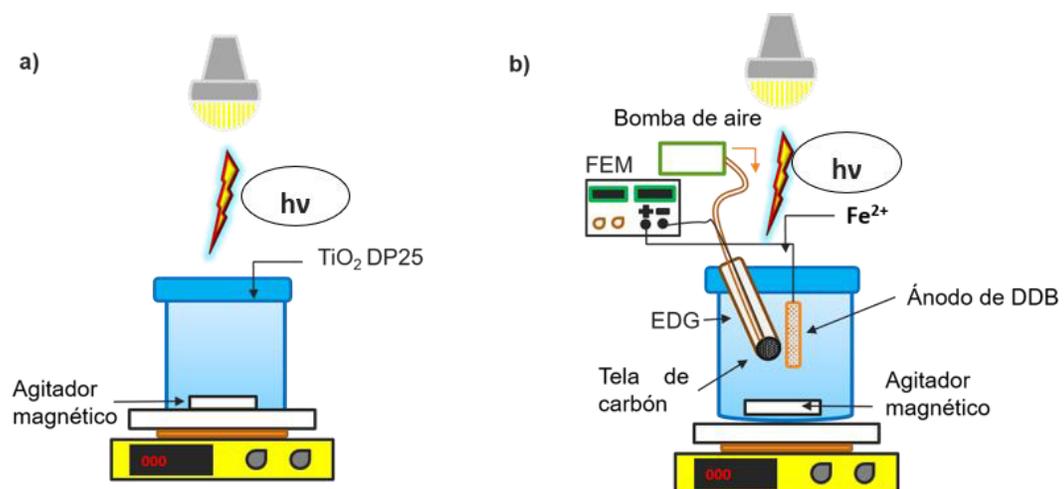
Una vez filtradas las muestras, se tomaron alícuotas de 10 mL para su análisis con la previa adición de estándar interno (TPP). Para cada lote de muestras (10 muestras) se utilizaron los siguientes controles de calidad: blanco reactivo, nivel de la curva, un duplicado de muestra y una muestra adicionada.

## 2.2.4 Aplicación de los Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de los pesticidas

Se fortificaron muestras de agua con los plaguicidas encontrados en las muestras de agua de pozo y se degradaron en mezcla a una concentración inicial de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  por plaguicida y se procedió a tratarlas mediante FH y FEF.

El proceso de FH se llevó a cabo usando  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 ( $\text{TiO}_2$  DP25) probando dos cargas de catalizador ( $0.2$  y  $0.4 \text{ g L}^{-1}$ ) utilizando una lámpara que emite en la región UV (rango de emisión:  $310\text{-}400 \text{ nm}$ , intensidad promedio:  $13 \text{ W m}^{-2}$ ) en un volumen de  $0.5 \text{ L}$  al pH natural ( $6.8$ ) del agua sin la adición de algún otro reactivo como se muestra en la **Figura 10 a**. El proceso de FEF se llevó a cabo en una celda electroquímica de dos electrodos con un volumen de  $500 \text{ mL}$  usando un ánodo de DDB ( $6.25 \text{ cm}^2$ ) y un electrodo de difusión de oxígeno ( $1.33 \text{ cm}^2$ ) como cátodo utilizando la misma fuente de radiación que en el proceso de FH tal y como se muestra en la **Figura 10 b**. Se evaluó la aplicación de  $75$  y  $150 \text{ mA cm}^{-2}$ , como electrolito soporte se utilizó  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en concentración de  $0.05 \text{ M}$  y como catalizador  $\text{FeSO}_4$  en una concentración de  $0.03 \text{ mM}$  y pH  $3$ .

La toma de muestras durante la degradación se realizó en función de tiempo, para el seguimiento de la degradación se utilizó el método previamente validado en este trabajo para evaluar la degradación de los plaguicidas, además, se evaluó la toxicidad inicial y final de la muestra mediante la prueba estandarizada DeltaTox<sup>®</sup> II.



**Figura 10.** Esquema general del proceso de a) fotocatalisis heterogénea y b) foto electro-Fenton.

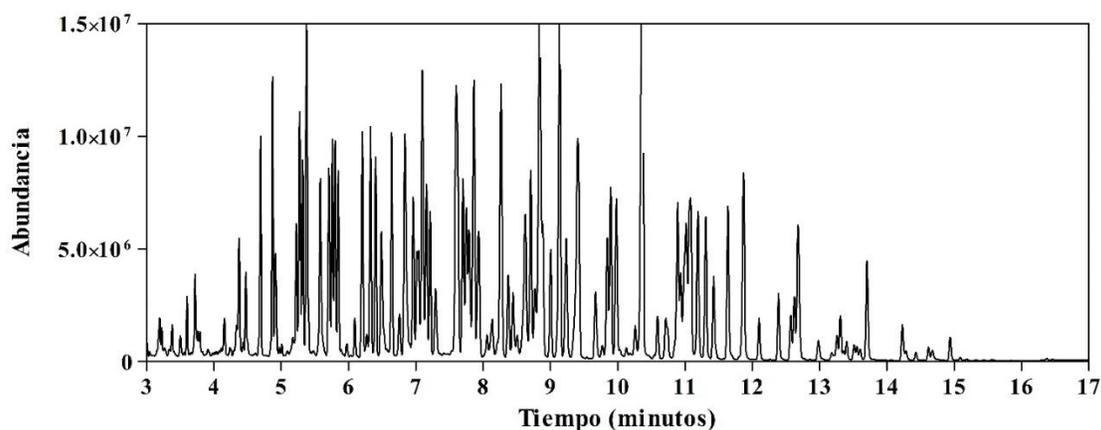
## Resultados y discusión

### 3.1 Identificación de plaguicidas mediante MEFS-CG-EM

De las 180 sustancias (177 plaguicidas, 3 estándares internos) presentes en la mezcla se identificaron 107 por el método aquí propuesto. A continuación, se describe el procedimiento y los criterios utilizados para la identificación de cada uno de los plaguicidas estudiados en el presente trabajo. En la **Figura 11** se muestra el cromatograma en modo *full scan* obtenido en un rango de 50-500 m/z, en este se aprecian los picos cromatográficos pertenecientes a los analitos que se pudieron extraer con la fibra.

En general, al realizar un análisis multiresidual de plaguicidas no se logra la completa separación de los analitos debido a la cantidad de plaguicidas que se analizan simultáneamente y a que éstos comparten características fisicoquímicas similares por lo que muchas veces pueden co-eluir. Sin embargo, al utilizar CG-EM es posible diferenciar dos o más analitos que co-eluyen mediante el uso de software que permiten la identificación de patrones de fragmentación específicos para cada compuesto. En este trabajo se utilizaron dos herramientas, uno para el tratamiento de los datos y otro para la identificación de los plaguicidas:

- i) El software Mass Hunter (Agilent Technologies) para deconvolución de los picos cromatográficos.
- ii) La base de datos del NIST, para comparar los patrones de fragmentación obtenidos con los de la base de datos.



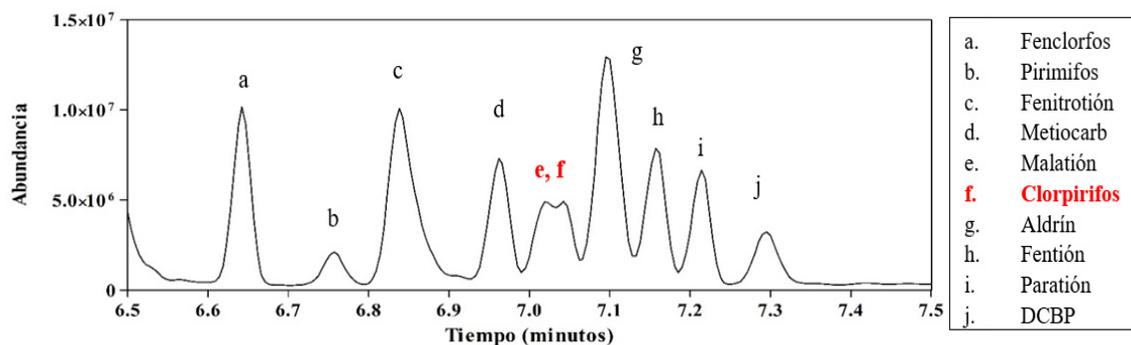
**Figura 11.** Cromatograma en modo *full scan* obtenido de muestras de agua ultra pura fortificada con plaguicidas ( $C_0$ :  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , por plaguicida) mediante MEFS-CG-EM.

La **Figura 12** es una ampliación del cromatograma anterior en el intervalo de 6.5 a 7.5 min, en esta figura se aprecia de manera más clara la elución de distintos plaguicidas observándose la resolución entre cada uno. La identificación de cada analito se llevó a cabo utilizando como criterio el tiempo de retención ( $n=3$ ) y el patrón de fragmentación usando los softwares anteriormente mencionados.

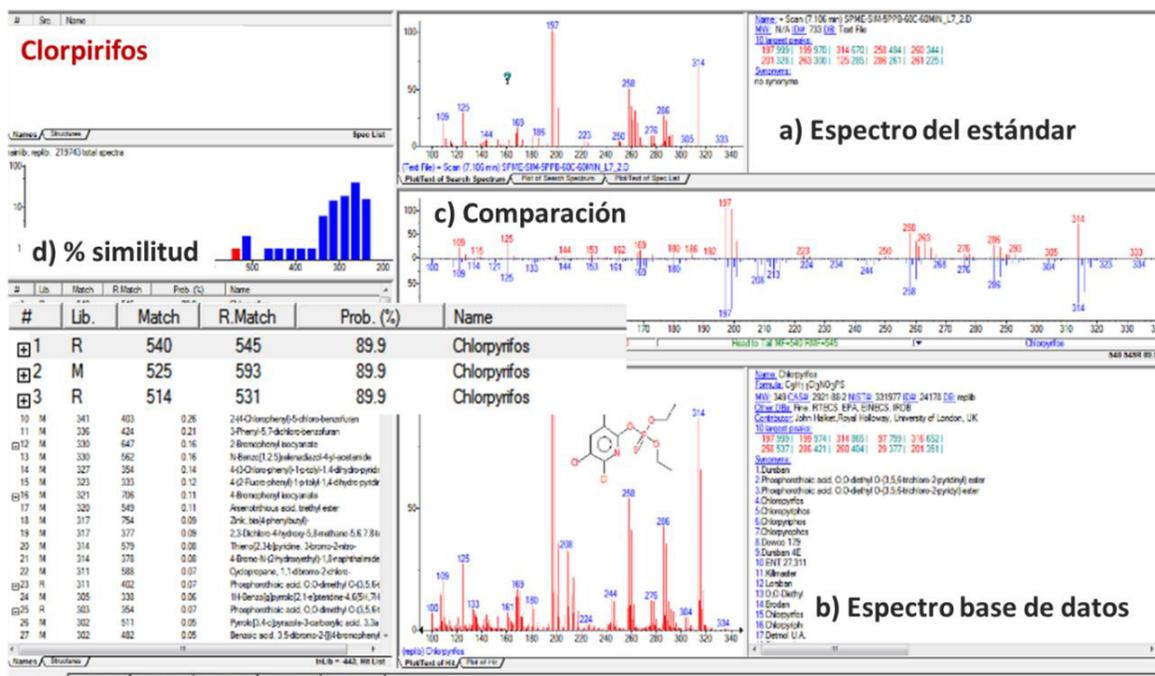
Con la intención de explicar el proceso utilizado para la identificación de cada analito, se tomó como ejemplo el plaguicida clorpirifos el cual se describe a continuación. Una vez que se ha identificado el pico cromatográfico

correspondiente se obtiene el espectro de masas a ese tiempo de retención y se compara con el espectro de masas de la base de datos del NIST.

En la **Figura 13** se muestra la pantalla que despliega esta base de datos, el programa indica el espectro de masas obtenido de la muestra (**a**) por otra parte se muestra el patrón de fragmentación del clorpirifos de la base de datos (**b**), después el software realiza una comparación entre ambos espectros (**c**) y resuelve un % de similitud entre ambos espectros (**d**) basados en el nivel de coincidencia de la  $m/z$  de los fragmentos y sus abundancias relativas. Este mismo procedimiento se realizó para todos los analitos, si el porcentaje de similitud entre el espectro de masas obtenido experimentalmente y el de la base de datos fue mayor al 80% se tomó como identificación positiva y se procedió a realizar una base de datos con los principales fragmentos  $m/z$  de los plaguicidas identificados.



**Figura 12.** Extracto del cromatograma en modo *full scan* obtenido de muestras de agua ultra pura fortificada con plaguicidas ( $C_0$ :  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , por plaguicida) mediante MEFS-CG-EM.



**Figura 13.** Identificación del espectro del clorpirifos mediante la comparación con los espectros en la base de datos de NIST.

La **Tabla 6** enlista los plaguicidas identificados junto con el tiempo de retención promedio ( $n=3$ ) y sus fragmentos correspondientes. A partir de esta lista se hizo una base de datos donde para cada uno de los plaguicidas identificados se tomaron al menos dos fragmentos específicos por analito.

Para mayor facilidad en la adquisición y tratamiento de los datos, fue necesario dividir la corrida cromatográfica en intervalos de tiempo (indicados en la **Tabla 6**) para llevar a cabo el modo de adquisición SIM. Mediante este modo de adquisición de datos se indicó al software del equipo que sólo se analizaran los fragmentos pertenecientes a los plaguicidas que eluyen en ese intervalo de tiempo, esto con la finalidad de obtener mayor selectividad y sensibilidad del método en comparación con el modo *full scan*, debido a que en el modo SIM solo se adquieren los datos

provenientes de los fragmentos específicos para cada uno de los plaguicidas y descarta las señales pertenecientes a interferencias de la matriz [58].

Una vez establecidos los intervalos de tiempo, se evaluaron los posibles iones interferentes (marcados en rojo en la **Tabla 6**), es decir, fragmentos que comparten los analitos que co-eluyen en el mismo intervalo y por lo tanto no pueden tomarse como referencia para identificar y cuantificar dichos analitos. En la **Tabla 6** se identifica el ion cuantificador (Q1) para cada analito (marcado en verde), dicho ion es el fragmento más abundante y específico de cada analito, y al menos dos iones calificadores (q2 y q3; marcado en azul), fragmentos específicos del analito que auxilian para la identificación de este tomando en cuenta su abundancia relativa en función de la abundancia del ion cuantificador.

**Tabla 6.** Compuestos analizados mediante MEFS-CG-EM, tiempo de retención y sus principales fragmentos, ion cuantificador (verde), iones calificadores (azul) y iones interferentes (rojo).

No.	Compuesto	t <sub>R</sub>	Fragmentos				Ventana	
1	Diclorvos	3.343	109.0	184.9	144.9	187.1	1	
2	Ftalimida	4.166	147.0	76.0	104.0	103.0	2	
3	Tetrahidroftalimida, cis-1,2,3,6-	4.257	79.0	80.0	151.0	122.0		123.0
4	Fenilfenol, 2-	4.378	170.0	169.0	141.0	115.0		142.0
5	Molinato	4.476	126.0	187.0	83.0	98.0		
6	Tecnazeno	4.695	203.0	201.0	215.0	261.0		213.0
7	Difenilamina	4.873	169.0	168.0	167.0	84.0		51.0
8	Etoprofos	4.911	158.0	139.0	126.0	200.0	168.0	
9	Forato	5.227	75.0	121.0	97.0	260.0	231.0	3
10	Sulfallate	5.269	188.0	88.0	148.0	189.0		
11	BHC (alpha isomer)	5.282	181.0	183.0	219.0	217.0	109.0	
12	Hexachlorobenzene	5.318	284.0	286.0	282.0	142.0	249.0	
13	Pentachloroanisole	5.380	265.0	237.0	280.0	263.0	267.0	
14	Dicloran	5.400	176.0	124.0	206.0	160.0	178.0	
15	Carbofuran	5.469	164.0	149.0				
16	Atrazine	5.543	200.0	215.0	173.0	202.0	217.0	
17	Pentaclorofenol	5.571	266.0	268.0	264.0	165.0	167.0	
18	Propazina	5.591	214.0	172.0	229.0	187.0	216.0	

19	Propetamfos	5.700	138.0	194.0	110.0	122.0	
20	Terbufos	5.707	231.0	153.0	103.0	186.0	
21	Fonofos	5.755	109.0	137.0	246.0	110.0	
22	Diazinon	5.801	137.0	179.0	152.0	199.0	304.0
23	Clorotalonil	5.850	266.0	264.0	268.0	229.0	
24	Pentacloroanilina	6.202	265.0	263.0	267.0	269.0	192.0
25	Diclofention	6.326	279.0	223.0	162.0	251.0	109.0
26	Clorpirifos metil	6.401	286.0	125.0	288.0	290.0	197.0
27	Paration metil	6.483	109.0	263.0	125.0		
28	Fipronil desulfenil	6.475	388.0	333.0			
29	Carbarilo	6.569	144.0	115.0	116.0	201.0	
30	Fenclorfos	6.645	285.0	287.0	125.0	109.0	
31	Pirimifos metil	6.831	290.0	276.0	305.0	125.0	180.0
32	Fenitrotion	6.847	277.0	125.0	109.0	260.0	4
33	Metiocarb	6.864	168.0	153.0	225.0		
34	Malation	7.005	125.0	173.0	127.0	158.0	143.0
35	Clorpirifos	7.088	197.0	199.0	314.0	258.0	
36	Aldrin	7.104	263.0	265.0	261.0	293.0	291.0
37	Fention	7.145	278.0	169.0	153.0		
38	Paration	7.204	291.0	109.0	139.0	155.0	186.0
39	Diclorobenzofenona, 4,4'-	7.295	139.0	141.0	111.0	250.0	
40	Fipronil sulfuro	7.568	351.0	420.0	255.0	213.0	
41	Ciprodinil	7.609	224.0	225.0	210.0		
42	Heptacloro epoxide	7.692	353.0	355.0	351.0	237.0	263.0
43	Fipronil	7.725	367.0	351.0	255.0		
44	Chlorfenvinfos	7.775	267.0	269.0	323.0	295.0	
45	Fentoate	7.841	274.0	246.0	135.0	157.0	5
46	Quinalfos	7.850	146.0	157.0	173.0	193.0	241.0
47	Captan	7.692	117.0	264.0	299.0	119.0	
48	Folpet	7.908	260.0	262.0	104.0	130.0	297.0
49	Metidation	8.061	145.0	125.0	85.0		
50	Paclobutrazol	8.193	236.0	167.0	238.0	127.0	
51	Flumetralin	8.251	143.0	145.0	107.0	157.0	404.0
52	Mepanipirim	8.355	222.0	223.0	221.0	207.0	
53	Napropamida	8.432	128.0	100.0	115.0	271.0	
54	Fenamifos	8.484	303.0	154.0	217.0	288.0	260.0
55	Fludioxonil	8.588	248.0	127.0	154.0	182.0	
56	Profenofos	8.618	208.0	206.0	339.0	337.0	374.0
57	Dieldrin	8.705	263.0	265.0	277.0	108.0	
58	Fipronil sulfona	8.737	383.0	385.0	255.0	213.0	
59	Miclobutanil	8.763	179.0	150.0	206.0	245.0	288.0
60	Flusilazole	8.809	233.0	206.0	234.0		
61	2,4-D etil hexilester	8.828	220.0	222.0			
62	Oxifluorfen	8.841	252.0	361.0	300.0	280.0	
63	Kresoxim metil	8.874	116.0	131.0	206.0		
64	Clorfenapir	8.984	247.0	59.0			
65	Pertane	9.121	223.0	165.0	193.0	178.0	224.0
66	Endosulfan	9.224	195.0	237.0	159.0	265.0	277.0
67	p,p'-DDT	9.386	235.0	237.0	165.0	199.0	
68	Etion	9.405	231.0	153.0	125.0	384.0	

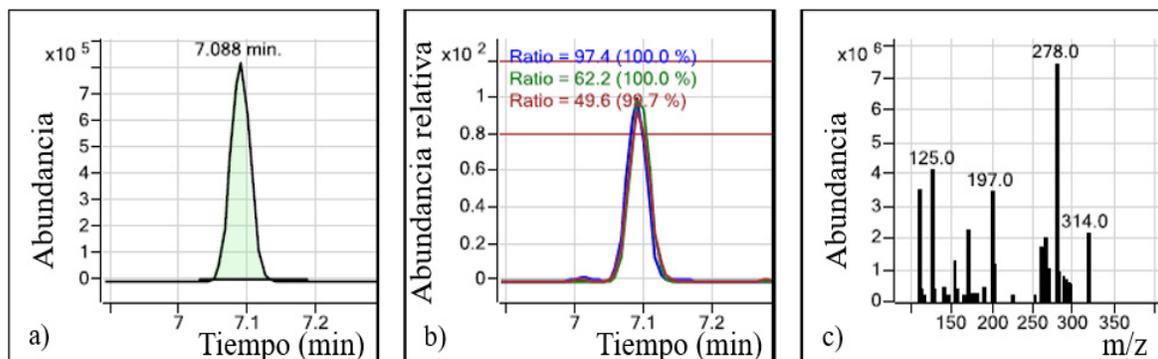
69	Triazofos	9.655	161.0	162.0	172.0	257.0	208.0	7
70	Carfentrazone etil	9.833	312.0	290.0	330.0	340.0	376.0	
71	Quinoxifen	9.885	237.0	272.0	307.0	309.0		
72	Trifloxistrobin	9.965	116.0	131.0	186.0	220.0		
73	Tebuconazole	10.243	125.0	250.0	127.0	139.0	252.0	8
74	Trifenil fosfate (EI)	10.350	326.0	325.0	170.0	215.0	233.0	
75	Espiromesifen	10.585	272.0	273.0	254.0	231.0		
76	Piridafention	10.705	188.0	199.0	204.0	340.0		
77	Iprodione	10.737	314.0	316.0	187.0	245.0	216.0	
78	Bromopropilato	10.882	341.0	183.0	185.0	339.0	157.0	
79	Bifentrina	10.926	181.0	166.0	165.0	182.0		
80	Fenoxicarb	10.977	116.0	186.0	255.0	301.0		
81	Bifenazato	10.996	199.0	258.0	197.0			
82	Dicofol	11.015	139.0	251.0	111.0	254.0	141.0	
83	Etoazol	11.059	141.0	204.0	300.0	330.0	359.0	
84	Fenpropatrin	11.078	181.0	265.0	208.0	125.0		
85	Fenazaquin	11.186	145.0	160.0	146.0	117.0		
86	Tetradifon	11.300	159.0	127.0	227.0	229.0	356.0	
87	Fosalone	11.414	182.0	121.0	154.0	183.0	367.0	
88	Azinfos metil	11.446	160.0	132.0	105.0	104.0		
89	Piriproxifen	11.629	136.0	226.0	137.0			
90	Cihalotrina	11.864	181.0	197.0	208.0	141.0	152.0	
91	Acrinatrina	12.098	208.0	181.0	289.0	247.0		
92	Espirodiclofen	12.389	109.0	312.0	157.0	259.0		9
93	Permetrin cis	12.567	183.0	163.0	165.0	184.0	127.0	
94	Coumafos	12.620	262.0	226.0	210.0	109.0		
95	Pyridaben	12.666	147.0	148.0	117.0	132.0	309.0	
96	Permetrin trans	12.693	183.0	163.0	165.0	184.0	127.0	
97	Fenbuconazol	12.977	129.0	198.0	125.0			10
98	Ciflutrina	13.254, 13.307	163.0	165.0	206.0	226.0	199.0	
99	Boscalid	13.353 13.339,	140.0	112.0	342.0	344.0		
100	Cipermetrina	13.505, 13.551	163.0	165.0	181.0	209.0		
101	Etofenprox	13.697	163.0	135.0	107.0	183.0	376.0	
102	Fenvalerato I	14.226	124.0	167.0	181.0	152.0	169.0	
103	Piraclostrobina	14.279	132.0	164.0	111.0	133.0		
104	Fenvalerato II	14.427	167.0	181.0	209.0	225.0		
105	Difenoconazol	14.616, 14.675	323.0	265.0	325.0	267.0	202.0	
106	Deltametrina	14.933	181.0	253.0	209.0	172.0	251.0	12
107	Azoxistrobina	15.082	344.0	388.0	345.0	372.0		
108	Temefos	16.455	125.0	203.0				13

En la **Figura 14** se muestran los resultados del modo de adquisición SIM ejemplificando con el caso del plaguicida clorpirifos, los cuáles son los criterios tomados para llevar a cabo la identificación y cuantificación de cada uno de los plaguicidas. En la **Figura 14 a)** donde se observa el cromatograma del ion cuantificador del plaguicida ( $Q_1$ : 197 m/z) y su tiempo de retención ( $t_R$ : 7.088 min) donde el área bajo la curva (AUC) está en función de la concentración del analito, en el inciso **b)** de la misma figura se muestra el cromatograma de los iones calificadoros ( $q_{2,3,4}$ : 199, 314 y 258 m/z), donde se compara la abundancia absoluta de los iones calificadoros con la abundancia absoluta del ion cuantificador ( $Q_1$ ) y con ello se obtiene la abundancia relativa. Por lo tanto, se estableció que la abundancia relativa de los iones calificadoros en comparación con el ion cuantificador debe estar en el rango entre 80 y 120% para considerarla como identificación positiva al plaguicida.

Es importante señalar que en este cromatograma no se observan picos adyacentes que pudieran interferir en la cuantificación de clorpirifos, aun cuando el plaguicida aldrin eluye en un tiempo de retención muy cercano ( $t_R$ : 7.104 min) debido a que ambos compuestos no comparten iones en su patrón de fragmentación (aldrin,  $Q_1$ : 265 m/z,  $q_{2,3,4}$ : 261,293 y 291 m/z). Por último en la **Figura 14 c)** se muestra el patrón de fragmentación del clorpirifos obtenido al  $t_R$  7.088 min.

Una vez establecido el modo de adquisición SIM para todos los plaguicidas, se procedió a realizar la optimización de los parámetros de la MEFS utilizando como

respuesta el AUC del Q<sub>1</sub> de cada plaguicida siendo esta proporcional a la cantidad de analito extraído [53].



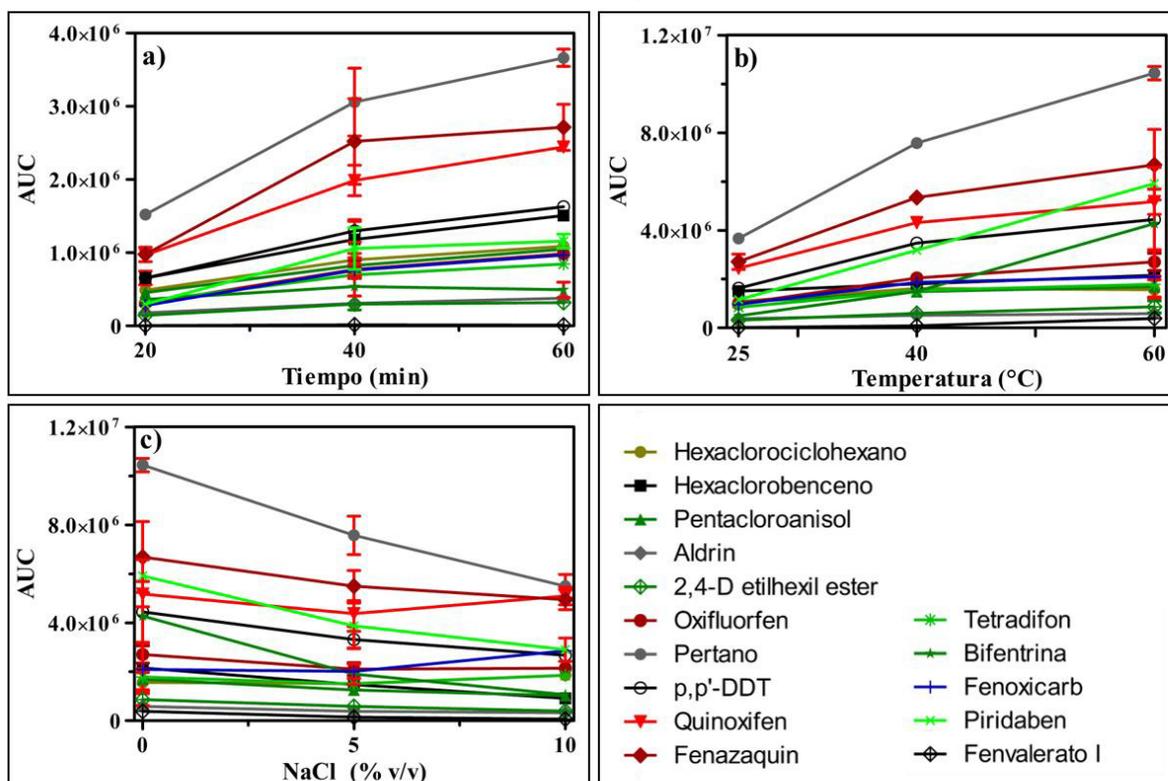
**Figura 14.** Resultados del plaguicida clorpirifos mediante el modo de adquisición de datos SIM, a) cromatograma del ion cuantificador, b) cromatograma de los iones calificadores (199 m/z azul, 314 m/z rojo, 258 m/z verde) y su abundancia relativa en función del ion cuantificador, c) espectro de masas tomado al tiempo de retención del clorpirifos.

### 3.2 Optimización de la MEFS

Los distintos parámetros que afectan la eficiencia, tiempo y temperatura de la extracción, así como la fuerza iónica de la solución fueron evaluados para determinar las mejores condiciones de extracción. Estas pruebas experimentales se llevaron a cabo con todos los plaguicidas estudiados en este trabajo. Sin embargo, para una mejor presentación y entendimiento de los resultados se presentan solo con algunos plaguicidas representativos. Se consideran representativos ya que estos fueron los plaguicidas detectados en las muestras de agua de pozo como se describirá posteriormente en la sección 3.6.

Por lo tanto, en la **Figura 15** se presentan los efectos de estos tres parámetros en estos 15 plaguicidas. Como ya se mencionó, los experimentos se realizaron en alícuotas de 10 mL de agua ultra pura adicionada con los estándares con una

concentración de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  por plaguicida. La eficiencia de extracción fue determinada como el AUC del ion cuantificador de cada uno de los plaguicidas. Cada experimento se realizó por triplicado.



**Figura 15.** Efecto de distintos parámetros en la eficiencia de extracción por MEFS. a) A tres distintos periodos de tiempo, b) A tres distintas temperaturas, c) Con la adición de 5 y 10 % (v/v) de NaCl. AUC corresponde a la señal del ion cuantificador de cada plaguicida. Cada punto representa el promedio de tres mediciones y las barras de error a la desviación estándar.

### 3.2.1 Tiempo de extracción

Los experimentos se llevaron a cabo a  $25^{\circ}\text{C}$  y agitación magnética continua a 900 rpm y variando el tiempo de extracción 20, 40 y 60 min. Bajo estas condiciones se generaron los perfiles de adsorción-tiempo para cada uno de los 107 plaguicidas detectados y en la **Figura 15 a** se muestran los resultados únicamente de 15 plaguicidas representativos de distintas familias químicas. De

acuerdo con los resultados, la señal analítica para la mayoría de los compuestos se incrementa con el tiempo, como se puede observar en la gráfica a los 60 min, se registra prácticamente el doble de la señal registrada a 20 min.

Se observa una mayor adsorción de los analitos después de 60 min respecto al tiempo anterior, sin embargo, el incremento es menor que en el lapso de 20 a 40 min. Por lo que puede suponerse que la adsorción de los plaguicidas sobre la fibra llegase a un estado de equilibrio.

No obstante, existen compuestos que no mantienen este comportamiento: esta excepción la presentaron el espiromesifen y los plaguicidas piretroides bifentrina, acrinatrina, fenvalerato I y fenvalerato II, los cuales presentaron una mayor adsorción a los 40 min de extracción; a pesar de ésto no se observaron cambios en la señal analítica de estos compuestos cuando el tiempo de extracción se extendió a 60 min.

Debido a que la MEFS es una técnica basada en el equilibrio de distribución de los analitos entre la solución acuosa y la fibra, a mayor tiempo de extracción se observa la tendencia al equilibrio de adsorción del analito sobre la fibra, lo que se traduce en una menor variación de la cantidad de analito adsorbido y se refleja en una mayor reproducibilidad de los datos. Sin embargo, extender el tiempo de extracción repercute en la practicidad del método de análisis, ya que se requiere mayor tiempo para cada determinación y como consecuencia disminuye la cantidad de muestras analizadas, por lo que debe encontrarse el tiempo de extracción adecuado para que no se extienda el tiempo de análisis, pero sin repercutir negativamente en los resultados. Los resultados obtenidos para este

parámetro concuerdan con lo reportado por Tankiewicks *et al.*, (2013) [53], donde implementaron un método para evaluar 16 residuos de plaguicidas en agua mediante MEFS-CG-EM, al optimizar las condiciones de extracción concluyen que entre mayor el tiempo de extracción mayor fue la adsorción de los plaguicidas hasta un máximo de 60 min, adicionalmente ellos evaluaron la extracción de dichos plaguicidas a un tiempo de 80 min, pero no se observó ningún aumento significativo en la adsorción. Por lo tanto, en el presente trabajo se eligió el tiempo de extracción de 60 min para los análisis posteriores.

### 3.2.2 Temperatura de extracción

El efecto de la temperatura en la eficiencia de extracción se estudió a 25, 40 y 60°C a un tiempo constante de 60 min y agitación constante a 900 rpm. Como se puede ver en la **Figura 15 b** el aumento de la temperatura mejoró la movilidad de los pesticidas a través de la fase líquida hacia la fibra obteniéndose mayor eficiencia de extracción a 60°C, ya que esta condición proporcionó una respuesta tres veces mayor que la obtenida a 20°C para la mayoría de los compuestos. En resumen, se logró una mayor extracción a 60°C para 71 pesticidas, mientras que sólo 19 pesticidas mostraron una extracción máxima a 40 °C. En diversos trabajos se ha reportado que a temperaturas superiores a 60°C , la capacidad de la fibra de PDMS/DVB para adsorber plaguicidas comienza a disminuir [53]. Ésto se debe a que la adsorción es un proceso exotérmico y, por lo tanto, está desfavorecida a altas temperaturas. Por lo tanto, la eficiencia de extracción óptima se logró a 60°C y esta temperatura se seleccionó para los experimentos posteriores.

### 3.2.3 Evaluación del efecto de la fuerza iónica

El aumento en la fuerza iónica de la disolución debilita la interacción entre los analitos y la matriz de la muestra, facilitando así la difusión de pesticidas a la fibra [20]. El efecto de la fuerza iónica fue evaluado mediante la adición de cloruro de sodio a una concentración 5 y 10 % (m/v) de NaCl. La extracción se llevó a cabo durante 60 min a una temperatura de 60°C con agitación continua de 900 rpm. Como se muestra en la **Figura 15 c**, una concentración de NaCl al 5% no afectó la adsorción de la mayoría de los pesticidas. A pesar de que una concentración de 10% de NaCl aumentó la extracción de 51 pesticidas, se observó un efecto contrario para los compuestos fenólicos y piretroides, para los cuales la inhibición de la eficiencia de extracción fue mayor 90%. Además, la adición de NaCl afectó la repetibilidad para la mayoría de los compuestos. El mismo efecto también fue observado por Filho *et al.*, (2010) [52] para la determinación simultánea de 16 pesticidas en aguas subterráneas por MEFS-CG-EM, donde ellos reportan que la adición del 5% de NaCl mejoró la eficiencia de extracción, pero repercutió negativamente sobre la repetibilidad. Por lo tanto, los experimentos posteriores se realizaron sin la adición de NaCl.

### 3.3 Inmersión Directa vs Headspace

Debido a que en este estudio se analiza un gran número de plaguicidas y que además poseen características fisicoquímicas muy diversas entre sí como la solubilidad en agua, presión de vapor, volatilidad, por mencionar algunas; se

realizó una prueba rápida para comparar los dos modos de extracción, inmersión directa y headspace, utilizando las condiciones previamente establecidas (temperatura de 60°C, tiempo de adsorción de 60 min, 900 rpm). Como se observa en la **Figura 16** se representa el porcentaje de extracción de cada uno de los plaguicidas cuando se extraen en modo de inmersión directa (barras azules) y modo headspace (barras rojas), como puede verse, la mayoría de las sustancias tiene un mayor porcentaje de adsorción cuando se utiliza el modo de inmersión directa por lo que este modo de extracción fue el que se utilizó para experimentos posteriores.

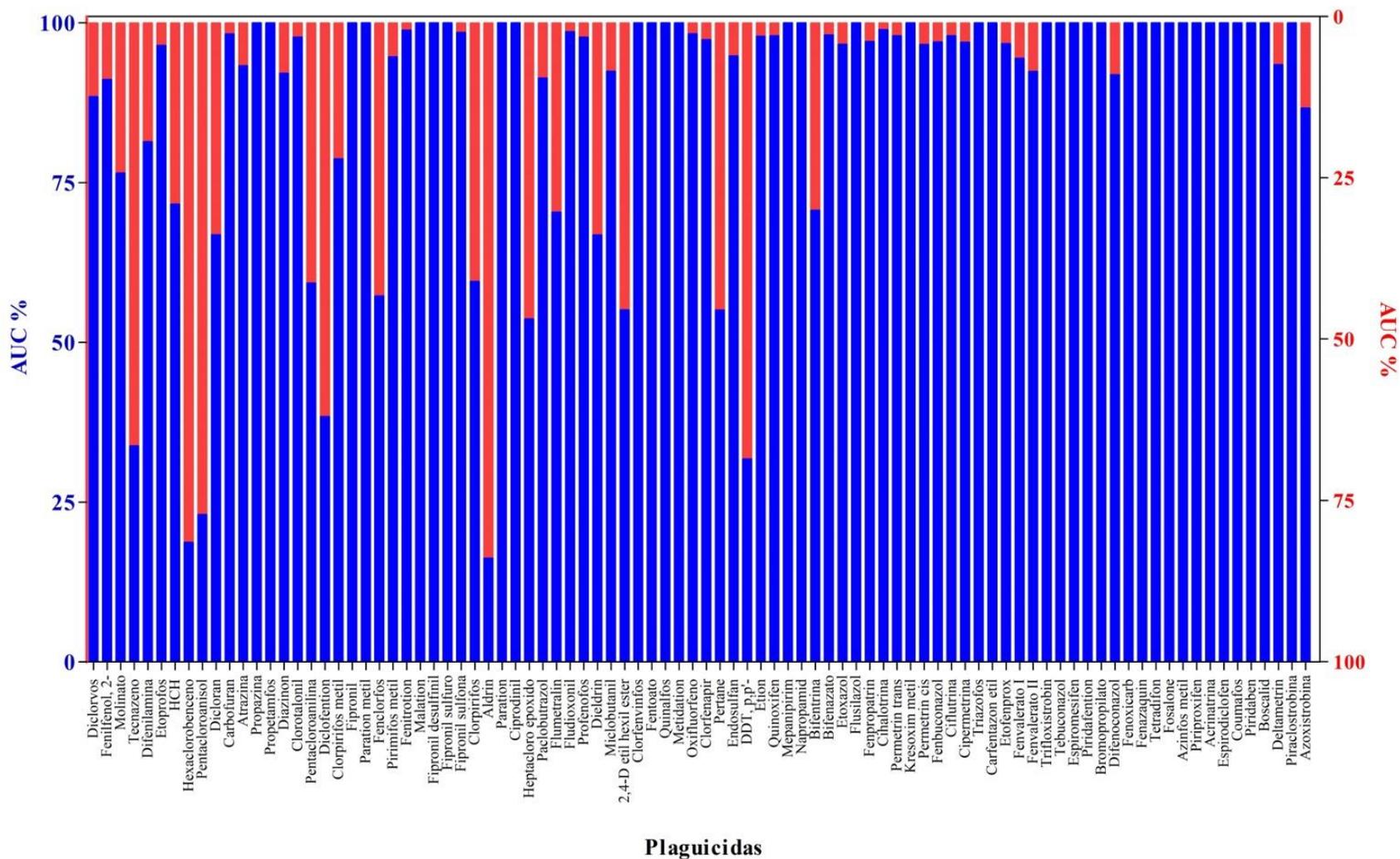


Figura 16. Efecto del modo de extracción de los plaguicidas mediante MEFS. Las barras azules representan el porcentaje de extracción mediante el modo de inmersión directa mientras que las barras rojas mediante el modo headspace.

### 3.4 Implementación y validación del método

Los parámetros analíticos evaluados en este trabajo de investigación fueron: rango lineal, límite de detección, límite de cuantificación, precisión (repetibilidad y reproducibilidad) y exactitud. Por lo que se construyó una curva de calibración para cada estándar (107 curvas en total) utilizando siete niveles de concentración, los cuales se analizaron en secuencia siguiendo el orden creciente de concentración. Cada nivel de concentración se analizó por triplicado. En la **Tabla 7** se resumen los parámetros de los plaguicidas estudiados, los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) obtenidos se encuentran entre 0.9681 a 0.9999. Estos resultados son comparables con otros estudios donde consideran una correlación lineal aceptable arriba de 0.98 [52,53,56,59–61].

En total de los 107 plaguicidas que pudieron analizarse mediante MEFS-CG-EM, solo 90 plaguicidas tuvieron un comportamiento lineal en el rango de concentración estudiado por lo cual solo se obtuvieron los parámetros analíticos y de validación para estas 90 sustancias. Los límites de detección y cuantificación se encuentran en el rango de 0.003-0.322  $\mu\text{g L}^{-1}$  y 0.009-0.976  $\mu\text{g L}^{-1}$  respectivamente.

Como se muestra en la **Tabla 7** el LC de 56 plaguicidas se encuentran en una concentración por debajo del límite establecido por la EU (0.1  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), indicando la sensibilidad del método para analizar plaguicidas en agua en concentraciones menores a los límites establecidos por regulaciones internacionales para estas 56 sustancias, mientras que para los otros 34 plaguicidas se obtuvo un LC entre 0.1

$\mu\text{g L}^{-1}$  y  $1.0 \mu\text{g L}^{-1}$ . Regularmente, la técnica de MEFS acoplado a CG-EM es uno de los más usados para el análisis de plaguicidas en agua proveniente de distintos reservorios (agua de río, agua de lluvia, agua potable, agua de pozo) donde los LC alcanzados se encuentran en el rango de  $\text{ng-} \mu\text{g L}^{-1}$ .

**Tabla 7.** Parámetros analíticos de los plaguicidas analizados mediante el método MEFS-CG-EM.

Plaguicida	Ecuación	Rango Lineal <sup>a</sup>	R <sup>2</sup>	LD <sup>a</sup>	LC <sup>a</sup>
Diclorvos	$y = 0.0067x + 0.0041$	0.05-10	0.9812	0.087	0.265
2-fenilfenol	$y = 0.0773 + 0.013$	0.05-10	0.9966	0.036	0.110
Molinato	$y = 0.0896x + 0.0341$	0.05-10	0.9908	0.032	0.097
Tecnazeno	$y = 0.0691x + 0.0019$	0.05-5	0.9998	0.044	0.133
Difenilamina	$y = 0.2468x + 0.0871$	0.05-10	0.9931	0.026	0.080
Etoprofos	$y = 0.0375x + 0.0035$	0.05-8	0.9965	0.036	0.110
Hexaclorociclohexano	$y = 0.0796x + 0.0082$	0.05-5	0.9954	0.021	0.064
Hexaclorobenceno	$y = 0.1057x + 0.0129$	0.05-8	0.9996	0.016	0.049
Pentacloroanisol	$y = 0.0839x + 0.0072$	0.05-5	0.9991	0.033	0.100
Dicloran	$y = 0.0141x + 0.0004$	0.05-10	0.9985	0.041	0.124
Carbofurano	$y = 0.0036x + 0.0003$	0.05-8	0.9944	0.060	0.181
Atrazina	$y = 0.0017x - 0.0001$	0.05-10	0.9943	0.135	0.408
Propazina	$y = 0.0149x + 0.00006$	0.05-5	0.9982	0.033	0.101
Propetamfos	$y = 0.1027x + 0.0051$	0.05-8	0.9987	0.040	0.121
Diazinon	$y = 0.0753x + 0.0068$	0.05-10	0.9982	0.034	0.102
Clorotalonil	$y = 0.069x + 0.0066$	0.05-5	0.9908	0.022	0.068
Pentacloroanilina	$y = 0.1728x + 0.0171$	0.05-5	0.9991	0.018	0.054
Diclofentión	$y = 0.1298x + 0.0031$	0.05-5	0.9999	0.031	0.093
Clorpirifos metil	$y = 0.1663x + 0.0053$	0.05-10	0.9993	0.028	0.084
Fipronil	$y = 0.0481x + 0.0013$	0.05-8	0.9974	0.028	0.085
Paratión metil	$y = 0.0425x - 0.001$	0.05-10	0.9993	0.024	0.071
Fenclorfos	$y = 0.2142x + 0.0037$	0.05-8	0.9998	0.025	0.075
Pirimifos metil	$y = 0.0992x - 0.0037$	0.05-8	0.9987	0.030	0.092
Fenitrotión	$y = 0.0633x - 0.0052$	0.05-10	0.999	0.023	0.068
Malatión	$y = 0.0412x + 0.0255$	0.05-8	0.9971	0.320	0.971
Fipronil desulfínil	$y = 0.0888x + 0.0057$	0.05-5	0.9992	0.030	0.090
Fipronil sulfuro	$y = 0.0266x + 0.0009$	0.05-5	0.9994	0.040	0.121
Fipronil sulfona	$y = 0.0576x - 0.0028$	0.05-10	0.9988	0.019	0.057
Clorpirifos	$y = 0.0955x + 0.0064$	0.05-8	0.9992	0.011	0.034
Aldrin	$y = 0.3018x + 0.0856$	0.05-10	0.9928	0.022	0.066
Paratión	$y = 0.0678x + 0.0037$	0.05-5	0.999	0.008	0.024
Ciprodinil	$y = 0.0457x + 0.0004$	0.05-5	0.9974	0.105	0.318
Epóxido de heptacloro	$y = 0.0849x + 0.0026$	0.05-10	0.9992	0.023	0.069
Paclobutrazol	$y = 0.1197x - 0.0043$	0.05-8	0.9999	0.021	0.064
Flumetralin	$y = 0.1044x - 0.0018$	0.05-8	0.9993	0.020	0.061
Fludioxonil	$y = 0.0283x - 0.0018$	0.05-10	0.9985	0.025	0.076
Profenofos	$y = 0.0163x - 0.0038$	0.05-10	0.9804	0.053	0.159
Dieldrin	$y = 0.2832x - 0.0069$	0.05-5	0.9996	0.024	0.074
Miclobutanil	$y = 0.1998x - 0.0072$	0.05-8	0.9982	0.018	0.056
2,4-D etilhexil ester	$y = 0.0564x + 0.0035$	0.05-8	0.9972	0.016	0.050
Clorfenvinfos	$y = 0.0528x + 0.0067$	0.05-8	0.9952	0.027	0.081
Fentoato	$y = 0.0481x + 0.0018$	0.05-10	0.9981	0.029	0.087

Quinalfos	$y = 0.0323x + 0.0021$	0.05-8	0.9996	0.014	0.043
Metidati3n	$y = 0.0466x + 0.0003$	0.05-8	0.9979	0.046	0.140
Oxifluorfen	$y = 0.0232x + 0.0003$	0.05-8	0.9966	0.042	0.126
Clorfenapir	$y = 0.1828x + 0.0145$	0.05-5	0.9927	0.024	0.071
Pertano	$y = 0.0419x + 0.0028$	0.05-8	0.9987	0.051	0.153
Endosulfan	$y = 0.1273 - 0.0098$	0.05-8	0.9996	0.017	0.052
p, p'-DDT	$y = 0.1595 + 0.0107$	0.05-5	0.9939	0.008	0.025
Eti3n	$y = 0.2017x + 0.0096$	0.05-8	0.9992	0.033	0.100
Quinoxifen	$y = 0.4634x + 0.0201$	0.05-5	0.9973	0.039	0.117
Mepanipirim	$y = 0.0201x + 0.0004$	0.05-8	0.9996	0.066	0.199
Napropamida	$y = 0.1977x + 0.014$	0.05-5	0.999	0.032	0.096
Bifentrina	$y = 0.1862x - 0.0158$	0.05-8	0.9995	0.006	0.017
Bifenazato	$y = 0.063x - 0.0056$	0.05-10	0.9985	0.017	0.050
Etoxazol	$y = 0.0806x + 0.0014$	0.05-10	0.9982	0.032	0.097
Flusilazol	$y = 0.2352x + 0.0058$	0.05-8	0.9995	0.010	0.029
Fenpropatrin	$y = 0.1451x - 0.0026$	0.05-8	0.9993	0.016	0.050
Cihalotrin	$y = 0.0312x - 0.0006$	0.05-10	0.9957	0.055	0.166
Permetrina trans	$y = 0.0213x - 0.0028$	0.05-8	0.9946	0.016	0.049
Kresoxim metil	$y = 0.0142x - 0.0042$	0.05-10	0.995	0.035	0.105
Permetrina cis	$y = 0.1722x + 0.001$	0.05-10	0.995	0.030	0.092
Fenbuconazol	$y = 0.2008x - 0.0015$	0.05-8	0.9966	0.089	0.270
Ciflutrina	$y = 0.1087x - 0.0199$	0.05-10	0.999	0.029	0.089
Cipermetrina	$y = 0.0286x + 0.0004$	0.05-10	0.9992	0.113	0.343
Triazofos	$y = 0.026x + 0.0018$	0.05-10	0.9987	0.103	0.311
Carfentrazone etil	$y = 0.0927x + 0.004$	0.05-8	0.9987	0.031	0.094
Etofenprox	$y = 0.3496x - 0.0193$	0.05-8	0.9996	0.020	0.062
Fenvalerato I	$y = 0.081x - 0.0022$	0.05-8	0.9999	0.019	0.058
Fenvalerato II	$y = 0.0975x - 0.0274$	0.05-10	0.9976	0.006	0.019
Trifloxistrobina	$y = 0.0058x - 0.0009$	0.05-5	0.9952	0.014	0.041
Tebuconazol	$y = 0.3805x - 0.0293$	0.05-8	0.9995	0.017	0.052
Spiromesifen	$y = 0.1711x - 0.0085$	0.05-8	0.9996	0.032	0.098
Piridafention	$y = 0.0302x - 0.0099$	0.05-8	0.9874	0.026	0.079
Bromopropilato	$y = 0.0079x - 0.0001$	0.05-8	0.9929	0.042	0.128
Difenoconazol	$y = 0.0768x + 0.0041$	0.05-8	0.9897	0.054	0.165
Fenoxicarb	$y = 0.0262x - 0.0085$	0.05-10	0.9962	0.003	0.009
Fenazaquin	$y = 0.2818x - 0.0425$	0.05-8	0.9982	0.017	0.050
Tetradifon	$y = 0.1059x - 0.0052$	0.05-5	0.9993	0.037	0.111
Fosalon	$y = 0.0307x - 0.0038$	0.05-10	0.9902	0.082	0.247
Azinfos metil	$y = 0.0275x - 0.0007$	0.05-8	0.9926	0.063	0.192
Piriproxifen	$y = 0.017x - 0.0061$	0.05-10	0.9889	0.039	0.119
Acinatrina	$y = 0.0294x - 0.0006$	0.05-8	0.9914	0.039	0.118
Espirodiclofeno	$y = 0.2406x + 0.0248$	0.05-8	0.995	0.055	0.165
Coumafos	$y = 0.0195x + 0.0016$	0.05-8	0.9822	0.081	0.245
Piridaben	$y = 0.0112x - 0.0063$	0.05-10	0.9754	0.022	0.068
Boscalid	$y = 0.005x + 0.0004$	0.05-8	0.9812	0.275	0.833
Deltametrina	$y = 0.0158x - 0.0015$	0.05-8	0.9681	0.322	0.976
Piraclostrobina	$y = 0.0166x + 0.0007$	0.05-8	0.9808	0.064	0.193
Azoxistrobin	$y = 0.0035x + 0.0002$	0.05-10	0.9772	0.300	0.910

<sup>a</sup>  $\mu\text{g L}^{-1}$

Los niveles de concentraci3n alcanzados dependen principalmente del material de la fibra utilizada, si el proceso es manual, semiautomatizado o completamente

automatizado y de las características de los plaguicidas analizados [19].

En este sentido, la sensibilidad del método aquí implementado es comparable con lo reportado con diversos autores que han implementado y validado metodologías para la determinación de plaguicidas en agua utilizando las mismas técnicas de extracción y de análisis, Mac Manus *et al.* (2013) [62] reportó que para el análisis de tres plaguicidas organoclorados (OCP) y dos metabolitos mediante MEFS-CG-EM los LC obtenidos estuvieron en el rango de 0.015-0.05  $\mu\text{g L}^{-1}$  donde el hexaclorociclohexano (reportado como lindano) tiene un LC de 0.05  $\mu\text{g L}^{-1}$  en comparación con el 0.06  $\mu\text{g L}^{-1}$  alcanzado en el presente estudio, Lambropoulou *et al.* (2001) [63] reporta para el análisis de una mezcla de siete plaguicidas organofosforados (OPP) mediante MEFS-CG-EM los LC estuvieron en el rango de 0.02-0.04  $\mu\text{g L}^{-1}$ , comparando los plaguicidas analizados en el trabajo de Lambropoulou y el presente estudio coinciden los plaguicidas diazinon, fenitrotión, paratión etil y etión, en donde el LC para los últimos 3 plaguicidas mencionados fue menor en el presente estudio.

Como se puede observar, la **Tabla 8** cita los trabajos de investigación que se han enfocado al análisis multiresidual de compuestos orgánicos en diversas matrices acuosas con la finalidad de contrastar con el método aquí implementado. Debido a que la finalidad de un análisis multiresidual es que en una sola corrida cromatográfica se determinen la mayor cantidad de analitos sin comprometer la sensibilidad, selectividad y en general la eficiencia del método, es importante destacar que la cantidad de plaguicidas aquí estudiados es mayor que los reportados por la literatura consultada.

**Tabla 8.** Comparación del desempeño del método MEFS-CG-EM con otros autores

Compuestos	Muestra	Método de extracción	Método de análisis	LC	REF
Presente estudio Multiresidual (90 plaguicidas)	Agua de pozo	MEFS manual en modo ID con fibra de PDMS/DVB	CG-EM en modo SIM	0.009-0.976 *	
Multiresidual (44 plaguicidas)	Agua residual	MEFS automatizado en modo HS con fibra de PA	CG-EM/EM en modo MRM	0.1-150.0 **	[64]
Multiresidual (16 plaguicidas)	Agua potable	MEFS manual en modo ID con fibra de PDMS/DVB	CG-EM en modo SIM	0.045-0.37 *	[53]
Multiresidual (16 plaguicidas)	Agua de río y pozo	MEFS manual en modo ID con fibra de PA	CG-EM en modo SIM	0.05-1.0 *	[52]
Multiresidual (46 plaguicidas)	Agua potable y agua de río	MEFS automatizado en modo ID con fibra de PDMS/DVB	CG-EM en modo SIM	0.012-0.097 *	[65]
Multiresidual (44 plaguicidas)	N/A	MEFS manual en modo ID con fibra de PDMS/DVB	CG-EM en modo SIS	0.001-5.32 *	[58]
Piretroides (14 sustancias)	Agua superficial	MEFS manual en modo HS con fibra de PA	CG-EM en modo <i>full scan</i>	0.003-0.11 *	[66]
8 plaguicidas y 3 metabolitos	Agua de lluvia	MEFS manual en modo ID con fibra de PA	CG-EM/EM en modo MRM	0.03-0.15 *	[67]

\* $\mu\text{g L}^{-1}$ , \*\*  $\text{ng L}^{-1}$ , HS: headspace, ID: inmersión directa, PA: poliacrilato, MRM: monitoreo de reacciones múltiples, SIS: almacenamiento de iones seleccionados.

Además de presentar LC menores comparado con trabajos de investigación donde se utiliza un sistema automatizado de extracción, además, el presente estudio se obtuvieron resultados comparables inclusive con los obtenidos por otros autores cuando utilizan técnicas más sofisticadas y con mayor sensibilidad como la cromatografía de gas-espectrometría de masas en tándem (CG-EM/EM) [64,67].

En la **Tabla 9** se muestran los resultados de los ensayos de precisión (repetibilidad y reproducibilidad), los cuales se evaluaron en dos niveles de concentración tal y como se indica en la sección **2.2.1.6.2** de este documento. La **Tabla 9** muestra la repetibilidad (expresada como DER) la cual varió de 0.23% (tetradifon) hasta 22.3% (bifentrina) en el nivel de concentración bajo, y de 0.24%

(aldrin) hasta 28.7% (acrinathrin) en el nivel de concentración alto. La reproducibilidad (expresada como DER) varió de 2.13% (epóxido de heptacloro) hasta 38.4% (bifenazato) en el nivel de concentración bajo, mientras que en el nivel de concentración alta varió de 2.20% (fipronil sulfuro) hasta 43.8% (acrinatrina). La repetibilidad para todos los compuestos se encuentra dentro de los valores aceptables presentando variaciones menores a un 30 %. Las excepciones fueron fenvalerato II y acrinatrina en el nivel de concentración alto. Se observó un comportamiento similar para los ensayos de reproducibilidad, en donde solo fipronil, bifentrina y bifenazato, en el nivel de concentración bajo, deltametrina, fenvalerato I, fenvalerato II y acrinatrina, en el nivel de concentración alto, estaban fuera de los valores aceptables.

**Tabla 9.** Repetibilidad, reproducibilidad y recuperación relativa en dos niveles de concentración de plaguicidas.

Compound	Precisión (RSD%)				RR (%) ± RSD	
	Repetibilidad (n=3)		Reproducibilidad (n=6)		L <sub>1</sub> <sup>a</sup> (n=3)	L <sub>2</sub> <sup>b</sup> (n=3)
	L <sub>1</sub> <sup>a</sup>	L <sub>2</sub> <sup>b</sup>	L <sub>1</sub> <sup>a</sup>	L <sub>2</sub> <sup>b</sup>		
Diclorvos	3.61	9.08	8.74	9.73	-	103.3 ± 6.0
2-fenilfenol	7.71	3.39	7.03	7.13	-	100.8 ± 4.6
Molinato	6.49	5.43	6.94	6.24	-	106.6 ± 2.8
Tecnazeno	3.02	3.27	17.82	9.73	83.2 ± 2.7	86.6 ± 0.3
Difenilamina	3.50	1.77	5.54	2.69	-	98.0 ± 2.2
Etoprofos	8.03	6.43	8.74	9.34	88.7 ± 10.0	108.6 ± 1.9
Hexaclorociclohexano	5.89	1.15	5.50	5.53	110.9 ± 2.8	100.7 ± 1.2
Hexaclorobenceno	2.67	12.48	2.81	13.02	110.7 ± 6.5	100.5 ± 1.1
Pentacloroanisol	1.35	7.15	8.05	7.29	107.4 ± 8.9	103.8 ± .5
Dicloran	3.40	8.14	15.41	13.14	105.8 ± 6.0	99.9 ± 3.2
Carbofurano	7.71	0.67	13.14	10.86	77.3 ± 10.4	83.7 ± 4.1
Atrazina	17.88	6.05	21.84	4.57	105.1 ± 4.6	112.1 ± 4.0
Propazina	5.10	2.37	6.85	3.31	91.0 ± 9.8	114.4 ± 3.4
Propetamfos	4.92	9.52	21.68	12.50	-	71.8 ± 0.3
Diazinon	3.78	1.10	12.50	3.81	-	94.0 ± 1.2
Clorotalonil	5.57	2.58	6.07	5.97	105.5 ± 7.0	115.8 ± 3.7
Pentacloroanilina	4.27	2.24	4.93	4.66	70.0 ± 3.2	93.9 ± 1.6
Diclofentión	3.69	4.85	13.87	8.63	70.5 ± 5.1	95.7 ± 0.4
Clorprifos metil	1.17	1.47	10.82	6.33	60.2 ± 6.2	101.2 ± 2.0
Fipronil	4.75	3.88	6.48	2.88	74.7 ± 7.7	111.9 ± 2.2
Paratión metil	2.05	8.43	14.14	8.78	106.3 ± 10.9	97.5 ± 2.5
Fenclorfos	1.41	3.67	7.62	7.49	69.4 ± 1.1	101.6 ± 0.5

Pirimifos metil	2.95	0.99	17.38	3.27	67.7 ± 3.6	100.7 ± 0.7
Fenitrotión	2.45	4.67	14.14	6.50	77.2 ± 2.1	97.7 ± 1.7
Malatión	17.72	10.25	19.93	13.20	-	90.1 ± 0.8
Fipronil desulfínil	4.52	3.47	10.82	7.35	71.2 ± 8.3	93.0 ± 0.7
Fipronil sulfuro	2.41	0.24	10.34	12.12	102.2 ± 3.8	99.5 ± 1.0
Fipronil sulfona	3.36	4.00	13.30	4.22	66.4 ± 5.7	93.7 ± 0.3
Clorpirifos	1.00	2.08	3.97	2.20	80.7 ± 1.7	106.1 ± 0.3
Aldrin	1.82	2.76	5.41	3.55	-	102.0 ± 1.9
Paratión	1.65	2.77	2.13	8.59	61.4 ± 0.7	98.4 ± 1.4
Ciprodinil	2.79	10.77	34.76	11.59	-	102.0 ± 0.3
Epóxido de heptacloro	2.90	4.21	7.96	5.58	77.3 ± 4.4	100.2 ± 0.9
Paclobutrazol	3.27	2.54	15.45	5.69	67.6 ± 3.8	88.9 ± 1.2
Flumetralin	0.65	3.36	10.10	5.71	67.1 ± 5.2	102.1 ± 1.2
Fludioxonil	10.52	13.21	17.35	13.79	76.8 ± 7.5	98.1 ± 1.6
Profenofos	5.80	0.37	14.59	7.35	95.9 ± 8.2	104.6 ± 0.7
Dieldrin	8.81	2.63	14.71	11.09	91.8 ± 13.8	86.9 ± 2.6
Miclobutanil	6.62	4.11	7.34	5.56	78.2 ± 3.2	109.7 ± 1.8
2,4-D etilhexil éster	2.84	6.24	4.26	6.95	85.3 ± 14.0	105.5 ± 1.0
Clorfenvinfos	4.08	6.51	6.01	8.26	66.5 ± 12.0	114.0 ± 1.4
Fentoato	3.38	1.70	11.30	4.36	88.3 ± 5.1	86.5 ± 1.3
Quinalfos	3.65	2.14	4.61	4.90	117.2 ± 2.4	96.9 ± 1.0
Metidatión	9.77	2.45	11.84	3.25	74.1 ± 3.3	112.1 ± 0.2
Oxifluorfen	7.39	11.01	13.74	12.31	82.1 ± 3.9	115.8 ± 0.10
Clorfenapir	3.84	6.93	6.93	7.87	103.8 ± 6.0	108.9 ± 1.0
Pertano	8.88	8.58	12.22	13.78	111.6 ± 15.2	92.2 ± 7.1
Endosulfan	4.94	2.06	12.86	6.71	93.6 ± 1.7	90.0 ± 1.2
p, p'-DDT	3.37	5.40	2.93	6.05	64.4 ± 9.3	89.8 ± 0.1
Etión	6.55	3.11	9.69	3.55	113.6 ± 5.3	95.0 ± 0.1
Quinoxifen	7.27	8.00	8.76	9.48	90.8 ± 9.7	95.0 ± 5.6
Mepanipirim	4.18	2.42	19.80	4.57	48.8 ± 5.0	52.7 ± 0.3
Napropamida	10.88	3.22	11.50	11.78	70.2 ± 2.3	98.7 ± 0.7
Bifentrina	3.33	1.70	5.14	2.68	80.7 ± 3.4	96.4 ± 1.2
Bifenazato	7.85	4.84	12.12	7.65	76.8 ± 3.5	102.1 ± 1.2
Etoxazol	4.09	3.99	12.74	4.29	63.3 ± 7.9	73.3 ± 0.1
Flusilazol	0.86	1.58	2.94	2.67	114.3 ± 16.3	102.0 ± 1.5
Fenpropatrin	5.52	3.71	9.22	6.88	97.4 ± 7.9	88.8 ± 1.3
Cihalotrin	5.67	13.04	18.79	17.64	108.6 ± 9.7	105.6 ± 2.1
Permetrina trans	12.41	3.48	12.56	5.28	117.5 ± 14.0	64.2 ± 3.2
Kresoxim metil	5.19	7.68	14.39	13.35	97.3 ± 12.1	113.8 ± 1.0
Permetrina cis	0.43	2.62	12.79	4.95	108.3 ± 7.0	99.5 ± 0.1
Fenbuconazol	22.25	8.21	28.66	10.26	-	110.8 ± 7.6
Ciflutrina	1.25	6.53	16.00	6.58	107.5 ± 7.5	103.9 ± 0.3
Cipermetrina	9.95	2.91	38.39	3.23	46.3 ± 18.9	40.5 ± 3.9
Triazofos	8.26	2.60	11.65	2.92	91.1 ± 5.6	116.8 ± 0.5
Carfentrazone etil	4.19	2.80	12.01	10.25	109.5 ± 10.0	100.2 ± 5.0
Etofenprox	7.34	2.93	7.95	5.16	108.9 ± 7.7	103.9 ± 1.4
Fenvalerato I	0.23	3.34	6.40	4.10	109.9 ± 5.5	100.9 ± 1.9
Fenvalerato II	1.33	9.33	7.98	12.83	95.1 ± 9.1	108.3 ± 1.0
Trifloxistrobina	3.72	11.83	6.64	16.64	91.2 ± 14.4	111.0 ± 2.7
Tebuconazol	5.00	4.15	6.12	5.29	104.2 ± 13.5	102.4 ± 0.7
Spiromesifen	7.97	6.29	20.05	13.40	98.3 ± 10.8	81.2 ± 6.9
Piridafention	11.74	28.68	13.72	43.84	102.6 ± 16.5	88.8 ± 8.7
Bromopropilato	10.83	9.37	11.74	14.29	110.6 ± 16.0	88.3 ± 4.0
Difenoconazol	9.68	4.62	12.63	9.64	95.1 ± 20.5	108.9 ± 7.1
Fenoxicarb	2.53	9.24	3.08	13.18	94.0 ± 6.5	108.0 ± 2.2
Fenazaquin	14.86	5.65	18.03	9.29	108.6 ± 8.2	105.4 ± 3.8

Tetradifon	6.99	4.25	12.53	8.81	100.4 ± 18.0	108.8 ± 6.0
Fosalon	9.98	6.17	10.54	13.81	94.1 ± 22.3	102.2 ± 6.9
Azinfos metil	11.37	12.00	16.74	16.20	80.0 ± 14.2	71.6 ± 5.6
Piriproxifen	20.80	6.62	21.30	11.56	107.4 ± 13.4	113.4 ± 2.6
Acrinatrina	5.35	2.97	9.20	10.94	79.2 ± 7.40	104.2 ± 4.8
Espirodiclofeno	6.41	9.82	11.82	12.16	67.8 ± 18.6	107.8 ± 1.0
Coumafos	9.93	14.92	10.43	20.33	77.2 ± 12.6	97.1 ± 0.2
Piridaben	4.65	10.65	7.86	17.54	92.3 ± 1.8	91.6 ± 0.6
Boscalid	19.49	17.22	24.69	30.83	85.3 ± 5.4	-
Deltametrina	3.65	4.23	11.94	13.14	80.1 ± 13.9	95.6 ± 22.4
Piraclostrobina	12.25	13.30	14.42	20.18	78.1 ± 11.7	93.3 ± 2.5
Azoxistrobin	11.96	4.26	14.09	17.49	78.5 ± 14.9	98.2 ± 13.5

<sup>a</sup>L<sub>1</sub> = 0.1 µg L<sup>-1</sup>

<sup>b</sup>L<sub>2</sub> = 5.0 µg L<sup>-1</sup>

Los ensayos de recuperación se realizaron utilizando agua subterránea como matriz. El agua subterránea de un pozo profundo (180 m de profundidad) y ubicado lejos de los sitios agrícolas se usó como matriz libre de pesticidas y en tanto que el agua ultrapura se usó como blanco para verificar la ausencia de picos de interferencia. Las recuperaciones medias se obtuvieron para cada plaguicida a dos niveles de concentración (0.1 y 5.0 µg L<sup>-1</sup>) en muestras de agua.

En la **Tabla 9** se muestra la recuperación relativa (RR) a bajo nivel de concentración el cual estuvo en el rango de 46.4 ± 3.9% para bifenazato a 117.5 ± 14.0% para espiromesifeno y de 40.5 ± 3.9% para bifenazato a 115.8 ± 3.7% para clorotalonil en el nivel de concentración alto. El rango del porcentaje de recuperación esta función del nivel de concentración de los analitos. Se ha descrito un valor de recuperación aceptable en el rango de 70-125% para niveles de concentración por debajo de 10 µg L<sup>-1</sup> y 50-120% por niveles de concentración por debajo de 1 µg L<sup>-1</sup> [68,69]. El porcentaje aceptable de RR se estableció en el rango de 60-120% donde los 90 pesticidas analizados estuvieron dentro de este intervalo.

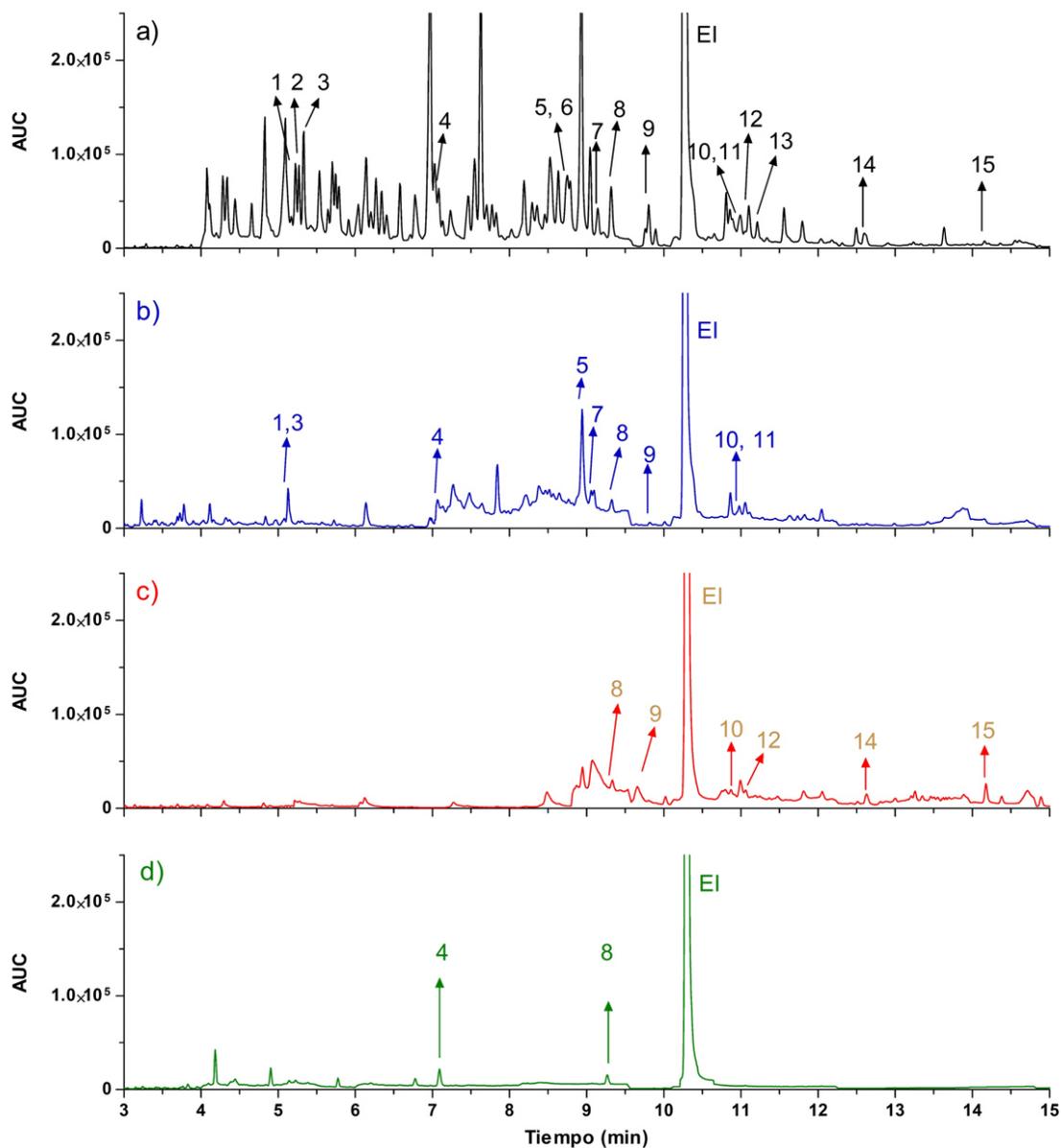
De los ensayos de recuperación resulta evidente la relación entre el efecto de matriz y la concentración sobre el porcentaje recuperación de los plaguicidas ya que se determinó que 17 compuestos estaba fuera del rango aceptable en el nivel de concentración bajo ( $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ ), mientras que solo tres pesticidas estaban fuera del rango aceptable a un nivel de concentración alto ( $5 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Estos resultados indicaron que el método MEFS-CG-EM aquí propuesto puede ser adecuado para evaluar pesticidas de múltiples clases en muestras de agua subterránea usando una fibra PDMS / DVB.

### 3.5 Determinación de plaguicidas en las muestras de agua subterránea

Una vez establecido y desarrollado el método considerando todos los parámetros analíticos descritos anteriormente se procedió a emplear el método en la detección de plaguicidas en muestras de agua de pozo. El método permite la determinación simultánea de 90 pesticidas de muestras tomadas de 31 pozos ubicados en los municipios de Cadereyta Jiménez, Linares y Galeana, Nuevo León, México. La extracción y la cuantificación de las muestras se llevaron a cabo mediante MEFS y CG-EM, respectivamente. Los parámetros fisicoquímicos de cada muestra de agua, así como los datos de cada uno de los pozos de donde fue obtenida se presentan en el **Anexo II**.

La **Figura 17** muestra los cromatogramas de una muestra correspondiente a cada municipio, en particular se presenta como ejemplo la muestra que mayor número de plaguicidas presentó en cada municipio. La **Figura 17a**, corresponde al cromatograma que contiene la mezcla de los 90 plaguicidas, en este caso y solo

para efectos comparativos solo se rotularon los 15 plaguicidas que se encontraron en las muestras. Los cromatogramas restantes corresponden a la muestra CJ-01 del municipio Cadereyta Jiménez (**Figura 17b**), muestra L-07 del municipio Linares (**Figura 17c**) y la muestra G-10 del municipio de Galeana (**Figura 17d**).



**Figura 17.** Cromatograma mediante CG-EM en modo SIM de a) muestra de agua de pozo fortificada con la mezcla de 90 plaguicidas a una concentración de  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$  por plaguicida, b) muestra CJ-01, c) muestra L-07 y d) muestra G-10. En el cromatograma se rotularon los 15 plaguicidas detectados en las muestras tal como se indica a continuación, 1: hexaclorociclohexano, 2: hexaclorobenceno, 3: pentacloroanisol, 4: aldrin, 5: 2,4-D etilhexil éster, 6: oxifluorfen, 7: pertano, 8: p, p'-DDT, 9: quinoxifen, 10: bifentrina, 11: fenoxicarb, 12: fenazaquin, 13: tetradifon, 14: piridaben, 15: fenvalerato I y EI:

De los 31 pozos analizados en 23 se encontraron residuos de plaguicidas; estos resultados se resumen en la **Tabla 10**. Como se puede observar, los plaguicidas detectados con mayor frecuencia fueron p, p'-DDT encontrado en el 58.7% de las muestras, seguido de bifentrina encontrado en el 54.8%, ambos se detectaron en los tres municipios estudiados. En total, de los 90 plaguicidas investigados, solo se encontraron 15 plaguicidas en al menos un punto de muestreo, y en el 96% de los casos los plaguicidas se encontraron por debajo del LC.

Como se observa en la **Tabla 10**, solo dos plaguicidas pudieron determinarse por encima de su LC, los cuales fueron el oxifluorfen encontrado en una muestra a una concentración de  $0.08 \mu\text{g L}^{-1}$  y el fenoxicarb el cual fue determinado a una concentración de  $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$ , concentración que supera el límite establecido por la EU-DWD de  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$  por plaguicida, por lo que de las 31 muestras analizadas sólo en esta muestra se rebasó el límite establecido por plaguicida individual.

**Tabla 10.** Plaguicidas detectados en las muestras de agua de pozo (n=3) en los municipios de Cadereyta Jiménez (CJ), Linares (L) y Galeana (G).

Plaguicidas	Frecuencia %	Concentración *	Municipios	LC *
p, p'-DDT	58.1	< LOQ	CJ, G, L	0.1
Bifentrina	54.8	< LOQ	CJ, G, L	0.27
2,4-D etilhexil éster	25.8	< LOQ	CJ, L	0.15
Aldrin	22.6	< LOQ	CJ, L	0.12
Quinoxifen	19.4	< LOQ	CJ, G	0.03
Pentacloroanisol	16.1	< LOQ	CJ	0.10
Pertano	12.9	< LOQ	CJ	0.12
Hexaclorociclohexano	3.2	<LOQ	CJ	0.06
Fenoxicarb	3.2	0.2	CJ	0.09
Tetradifon	3.2	<LOQ	CJ	0.06
Hexaclorobenceno	3.2	< LOQ	CJ	0.05
Oxifluorfen	3.2	0.08	CJ	0.05
Fenazaquin	3.2	< LOQ	G	0.06
Piridaben	3.2	<LOQ	G	0.05
Fenvalerato I	3.2	<LOQ	G	0.25

\*  $\mu\text{g L}^{-1}$

Con la finalidad de visualizar mejor estos resultados, en la **Tabla 11** se presenta la información de los pesticidas desglosando cuántos, y cuáles se detectaron por muestra.

Cabe resaltar que en el total de las muestras recolectadas en el municipio de Cadereyta Jiménez se encontró al menos un residuo de plaguicida, mientras que en los municipios de Linares y Galeana hubo muestras en las que no se detectó ninguno de los 90 plaguicidas evaluados. Además, fue en la muestra CJ-01 el único punto de muestreo donde se superó el límite establecido por la EU-DWD de  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$  por plaguicida individual (fenoxicarb  $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Así mismo, este organismo también establece que la concentración de la sumatoria total de plaguicidas en una muestra no debe ser mayor a  $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ . Por esta razón, aun cuando en la mayoría de las muestras la concentración de los plaguicidas se encuentra por debajo del LC, se debe considerar la sumatoria de las concentraciones de los plaguicidas detectados por muestra.

En este sentido, se tiene que el 9.7% de las muestras contiene solo un residuo de pesticida, el 19.3% contiene dos residuos de pesticidas y el 41.9% contenía tres o más residuos de pesticidas. Siguiendo este criterio, el riesgo de superar el límite de  $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$  es mayor en las muestras en las que se encontró mayor número de plaguicidas ya que si bien no se puede cuantificar la cantidad de plaguicida, la sumatoria podría ser mayor a  $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ , este es el caso para las muestras CJ-01, CJ-06, CJ-07, CJ-08 y G-10, donde la sumatoria de los LC de los plaguicidas encontrados en dichas muestras es mayor a  $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Adicionalmente, es importante considerar el LC de los plaguicidas detectados, en este caso de los 15 plaguicidas encontrados todos tienen un LC menor al límite de  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ , la excepción fue para los plaguicidas bifentrina, 2,4-D etilhexil éster, aldrin, pertano y fenvalerato I, los cuales presentan un LC mayor al límite establecido de  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$  y por lo tanto no se puede determinar con certeza si la concentración de estos plaguicidas se encuentra por debajo de esta concentración.

**Tabla 11.** Plaguicidas detectados por muestra

Municipio	Identificación de la muestra	Número de plaguicidas detectados	Plaguicidas
Cadereyta Jiménez	CJ-01	9	p, p'-DDT, bifentrina, 2,4-D etilhexil éster, pentacloroanisol, aldrin, pertano, quinoxifen, fenoxicarb, hexaclorociclohexano.
	CJ-02	3	p, p'-DDT, 2,4-D etilhexil éster, aldrin
	CJ-03	2	p, p'-DDT, bifentrina
	CJ-04	3	p, p'-DDT, bifentrina, pentacloroanisol
	CJ-05	3	p, p'-DDT, bifentrina, pentacloroanisol
	CJ-06	8	p, p'-DDT, bifentrina, 2,4-D etilhexil éster, pentacloroanisol, aldrin, pertano, quinoxifen, tetradifon
	CJ-07	6	p, p'-DDT, bifentrina, 2,4-D etilhexil éster, pertano, quinoxifen, oxifluorfen
	CJ-08	6	p, p'-DDT, bifentrin, 2,4-D etilhexil éster, pentacloroanisol, pertano, hexaclorobenceno
	CJ-09	2	p, p'-DDT, bifentrina
	CJ-10	3	p, p'-DDT, bifentrina, aldrin
	CJ-11	1	p, p'-DDT
Linares	L-01	3	Aldrin, 2,4-D etilhexil ester, bifentrina
	L-02	3	Aldrin, p, p'-DDT, bifentrina
	L-04	2	2,4-D etilhexil ester, bifentrina
	L-07	2	Aldrin, p, p'-DDT
Galeana	G-03	1	Bifentrina
	G-05	3	p, p'-DDT, bifentrina, quinoxifen
	G-06	1	Bifentrina
	G-07	3	p, p'-DDT, bifentrina, quinoxifen
	G-08	2	p, p'-DDT, bifentrina
	G-09	2	p, p'-DDT, bifentrina, quinoxifen
	G-10	6	p, p'-DDT, bifentrina, quinoxifen, fenazaquin, piridaben, fenvalerato I

Respecto a las características fisicoquímicas y clasificación química los plaguicidas detectados comparten algunas características y pueden conjuntarse en distintos grupos o familias químicas. El primer grupo corresponde a los plaguicidas organoclorados (OCP, por sus siglas en inglés), dentro de este grupo se encuentran el p, p'-DDT, aldrin, pertano, hexaclorociclohexano (HCH) y hexaclorobenceno (HCB). Los OCP son considerados compuestos altamente persistentes en el medio ambiente y tienden a bioacumularse y biomagnificarse [70], debido a estas características su presencia en agua subterránea, generalmente, se atribuye a aplicaciones en cultivos agrícolas en años anteriores [12].

Particularmente, el p, p'-DDT, está catalogado como una sustancia restringida en México por la COFEPRIS, esto quiere decir que su uso está prohibido para la aplicación de cultivos desde el año 1991, sin embargo, la única instancia que puede hacer uso de este plaguicida es la Secretaría de Salud para uso exclusivo en campañas sanitarias, principalmente para controlar enfermedades transmitidas por insectos vectores, como la malaria. Para determinar si la presencia de DDT en muestras ambientales se debe a su uso reciente o a su uso en años previos, es importante determinar sus metabolitos principales diclorodifenildicloroetileno y diclorodifenildicloroetano (DDD y DDE). En donde el cociente entre la concentración del DDT y sus metabolitos nos puede indicar si su presencia en agua subterránea se debe a la aplicación de pesticidas a cultivos en años anteriores o se debe a su uso actual para cuestiones sanitarias [12,71].

Al mismo tiempo, los OCP, debido a sus propiedades fisicoquímicas, tienen una alta tasa de adsorción sobre las partículas y materia orgánica presente en estas matrices y finalmente se acumulan en los sedimentos [72,73]. En este sentido, diversos trabajos de investigación se han centrado en un estudio integral llevando a cabo la determinación de estos compuestos en ambas matrices reportando que, generalmente, en los sedimentos encuentran concentraciones más altas en que en el agua.

En este contexto Wei Wang *et al.* (2017) [74] analizaron los sedimentos a lo largo del río Pearl River Delta en zonas urbanas y rurales. En este trabajo de reporta la determinación un de 16 OCP de los cuales hexaclorobenceno, endrines (aldrin, dieldrina y endrina) y hexaclorociclohexano son los comúnmente detectados en distintas capas de sedimento, además, concluyen que el riesgo ecotoxicológico combinado de los sedimentos en áreas rurales es mayor que el de los sedimentos en los ríos urbanos afectados. Sin embargo, este trabajo está enfocado a la determinación de plaguicidas en agua subterránea, ya que debido a la profundidad de los pozos no fue posible tomar muestras de sedimentos en ellos.

En este trabajo, también se encontraron pesticidas no persistentes: 2,4-D etilhexil éster (clorofenoxi éster), bifentrina (piretroide), fenoxicarb (carbamato) y fenvalerato I (piretroide). De estos, la bifentrina fue una de las sustancias más detectadas con mayor frecuencia la cual estuvo presente en los tres municipios analizados. Este plaguicida es utilizado extensamente en distintas regiones del mundo por su efecto insecticida, ha sido ampliamente reportado en distintos cuerpos de agua, Filho *et al.* (2010) [52] determinó bifentrina en agua subterránea

en el rango de concentración de 1.89 a 2.57  $\mu\text{g L}^{-1}$  en 3 pozos de agua subterránea, por su parte el grupo de Tankiewicz *et al.* en 2013 [53] determinaron bifentrina en agua de un canal que irrigaba zonas agrícolas a una concentración de 0.27  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

En lo que respecta a trabajos de investigación sobre la determinación de plaguicidas en agua subterránea en el país son escasos o se tiene difícil acceso a la información, aunado a la falta de información oficial del uso de plaguicidas en actividades agrícolas. Diversos autores han reportado que la bifentrina es una de las sustancias más utilizadas en la agricultura en México y su presencia en las aguas subterráneas se atribuye principalmente a esta actividad [6,11].

Por otra parte, el pentacloroanisol el cual en sí, no es un plaguicida si no un subproducto de la transformación del pentaclorofenol; mismo que es utilizado ampliamente como insecticida, pesticida, fungicida, alguicida y desinfectante, sin embargo, el pentaclorofenol también tiene otras aplicaciones industriales [75] como la preservación de madera y como ingrediente en pinturas antiincrustantes para tuberías, por lo que su presencia en el agua subterránea puede atribuirse a que proviene de las tuberías utilizadas para la extracción del agua.

### **3.6 Degradación de la mezcla de plaguicidas mediante PAO**

Posterior a la determinación de plaguicidas en las muestras de agua subterránea de pozos cercanos a zonas de alta actividad agrícola en municipios del estado de Nuevo León, México, se procedió a la degradación de una mezcla

de los plaguicidas que fueron detectados en dichas muestras (15 sustancias en total) fortificando las muestras de agua a una concentración inicial de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  por plaguicida ( $75 \mu\text{g L}^{-1}$  en total). Los ensayos de degradación se realizaron aplicando los procesos de FH y FEF en las condiciones descritas en la sección 2.2.4.

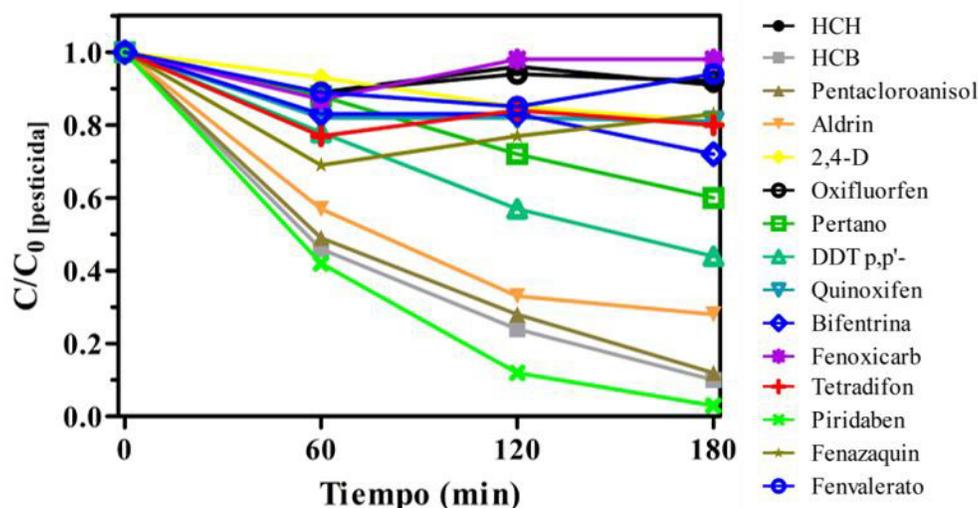
La degradación de compuestos orgánicos persistentes en agua mediante PAO ha sido ampliamente estudiada en los últimos años. En la última década, los procesos basados en la reacción de Fenton y la fotocatalisis heterogénea han sido los procesos más frecuentemente aplicados para eliminar estas sustancias en agua [21].

Debido a que las condiciones operativas de ambos procesos involucran la irradiación de la muestra, en este caso de manera artificial con una lámpara que emite en la región del UV (310 a 400 nm), se llevaron a cabo pruebas control donde se evaluó el efecto de la fotólisis sobre los plaguicidas.

En la **Figura 18** se muestran los resultados de la prueba control de fotólisis de la mezcla de los 15 plaguicidas. Como puede observarse, se presenta la disminución de la concentración de los plaguicidas respecto a su concentración inicial ( $C/C_{\text{Oplaguicida}}$ ) en función de tiempo de reacción. Plaguicidas como el hexaclorociclohexano, fenoxicarb, oxifluorfen y fenvalerato resultan ser resistentes a la fotólisis ya que tuvieron una degradación menor al 10% después de 3 h de reacción. Por otra parte, los plaguicidas más susceptibles a degradarse por

fotólisis fueron pentacloroanisol, HCB y piridabén con un 88, 90 y 97% de degradación, respectivamente, después de 3 h de reacción.

No obstante, aun cuando estos plaguicidas tuvieron un alto porcentaje de degradación por fotólisis no lograron degradarse a una concentración por debajo del límite establecido por la EU-DWD de  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ . Por ejemplo, el piridabén remanente en la disolución corresponde a una concentración del  $0.27 \mu\text{g L}^{-1}$ , la concentración de hexaclorobenceno remanente corresponde a  $0.54 \mu\text{g L}^{-1}$  y el pentacloroanisol remanente corresponde a una concentración  $0.75 \mu\text{g L}^{-1}$ , haciendo únicamente mención de los más susceptibles a la fotólisis. Adicionalmente, la degradación por fotólisis no garantiza la completa destrucción de los compuestos o la eliminación de su efecto tóxico, ya que los plaguicidas se pueden degradar parcialmente generando compuestos más tóxicos que las moléculas iniciales, por lo tanto, es necesario la aplicación de PAO para asegurar la degradación de los plaguicidas hacia compuestos menos tóxicos y más sencillos de eliminar por métodos convencionales. Por lo tanto, se procedió a llevar a cabo la degradación mediante fotocatalisis heterogénea y foto electro-Fenton.

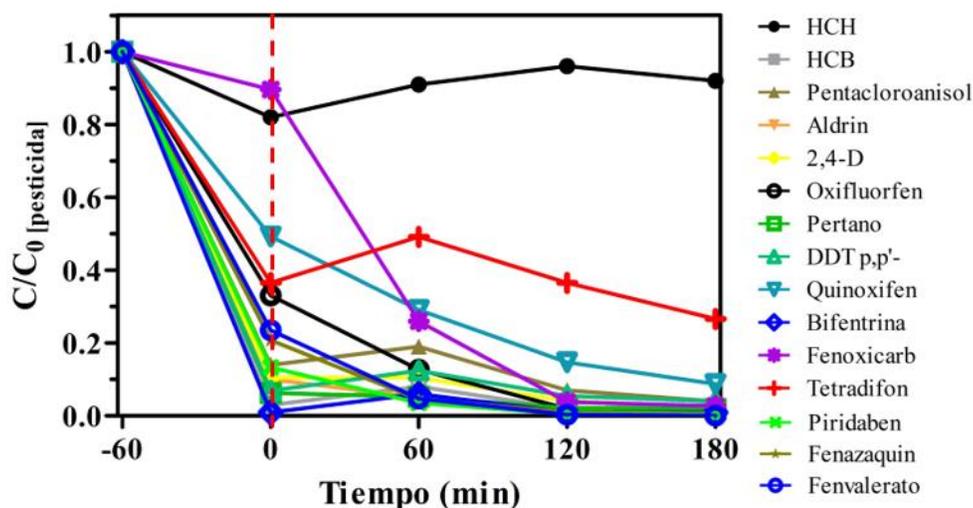


**Figura 18.** Degradación por fotólisis de 15 plaguicidas en mezcla bajo radiación UV ( $13 \text{ W m}^2$ ). Concentración inicial de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada compuesto.

El proceso de FH se llevó a cabo utilizando diferentes cargas de  $\text{TiO}_2$  al inicio de la reacción de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  y  $400 \text{ mg L}^{-1}$ ; en ambos casos, previo al inicio de la reacción se hizo la prueba control de adsorción, la cual consiste en agregar los plaguicidas junto con el catalizador en suspensión y dejarlos en oscuridad durante una hora en agitación continua de 250 rpm, esto, con la finalidad de saturar el catalizador con los plaguicidas antes de iniciar la reacción fotocatalítica y también para evaluar la cantidad de plaguicida que se adsorbe sobre el catalizador.

En la **Figura 19** se observan los resultados de la degradación cuando la carga inicial de  $\text{TiO}_2$  es de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , en la gráfica se presenta la disminución en la concentración de los plaguicidas ( $C/C_0$ ) en función del tiempo, en este caso se inicia en el tiempo **-60**, el cual se refiere al inicio de la prueba de adsorción, es decir, en el intervalo de tiempo entre el minuto **-60** a **0** (de la línea roja punteada a la izquierda) es previo a la reacción de FH.

Resulta evidente que la mayoría de los plaguicidas presenta un alto grado de adsorción sobre el catalizador, estos resultados se desglosan en la **Tabla 12** donde se presenta la remoción de plaguicidas después de una hora de adsorción sobre el catalizador y después de tres horas del proceso de fotocátalisis.



**Figura 19.** Degradación de plaguicidas mediante FH con una carga de  $\text{TiO}_2$  de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ . Concentración inicial de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de cada compuesto.

Como puede observarse, después de una hora de la prueba de adsorción la mayoría de los plaguicidas son removidos casi en su totalidad solamente por el proceso de adsorción sobre el catalizador. Solamente los plaguicidas fenoxicarb y HCH presentan un bajo porcentaje de adsorción, 11 y 18 %, respectivamente, sin embargo, una vez iniciado el proceso de fotocátalisis el fenoxicarb es rápidamente degradado mientras que el HCH, es pobremente degradado inclusive su concentración en la solución aumenta ligeramente, este efecto puede ser debido a que la reacción se lleva a cabo en un reactor abierto y al ser irradiado con la

lámpara, parte de esa radiación calienta la solución provocando la evaporación del agua con la consecuente preconcentración del HCH.

**Tabla 12.** Resultados de degradación de plaguicidas por FH utilizando una carga de  $\text{TiO}_2$  de  $200 \text{ mg L}^{-1}$

Plaguicida	% de eliminación de plaguicidas después de 1 h de adsorción	% de eliminación de plaguicidas después de 3 h de reacción	Concentración después de 3 h de reacción ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Hexaclorociclohexano (HCH)	18	8	6.4
Hexaclorobenceno (HCB)	95	100	< LC (0.05)
Pentacloroanisol	82	96	0.19
Aldrin	90	100	< LC (0.12)
2,4-D	90	100	< LC (0.15)
Oxifluorfen	67	100	< LC (0.05)
Pertano	94	100	< LC (0.12)
p, p'-DDT	94	100	< LC (0.10)
Quinoxifen	51	91	0.83
Bifentrina	99	100	< LC (0.27)
Fenoxicarb	11	98	0.38
Tetradifon	64	74	1.1
Piridaben	87	100	< LC (0.05)
Fenazaquin	80	100	< LC (0.06)
Fenvalerato I	77	100	< LC (0.25)

Después de tres horas de fotocatalisis, los plaguicidas HCB, aldrin, 2,4-D, oxifluorfen, pertano, p, p'- DDT, bifentrina, piridabén y fenvalerato I fueron completamente eliminados de la solución. Sin embargo, al cuantificar los plaguicidas remanentes después al término de la reacción los plaguicidas HCH, pentacloroanisol, quinoxifen, fenoxicarb y tetradifon permanecen en la solución a concentraciones de  $6.4$ ,  $0.19$ ,  $0.83$ ,  $0.38$  y  $1.1 \mu\text{g L}^{-1}$  respectivamente, superando por mucho los límites establecidos por la EU-DWD de  $0.1$  y  $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ , para plaguicida individual y sumatoria de plaguicidas, respectivamente.

La carga de catalizador se incrementó al doble ( $400 \text{ mg L}^{-1}$ ) con la finalidad de eliminar por completo todos los plaguicidas en la mezcla. Como se muestra en la **Figura 20**, la adsorción de los plaguicidas sobre el catalizador aumenta ligeramente al duplicar la carga de  $\text{TiO}_2$ .

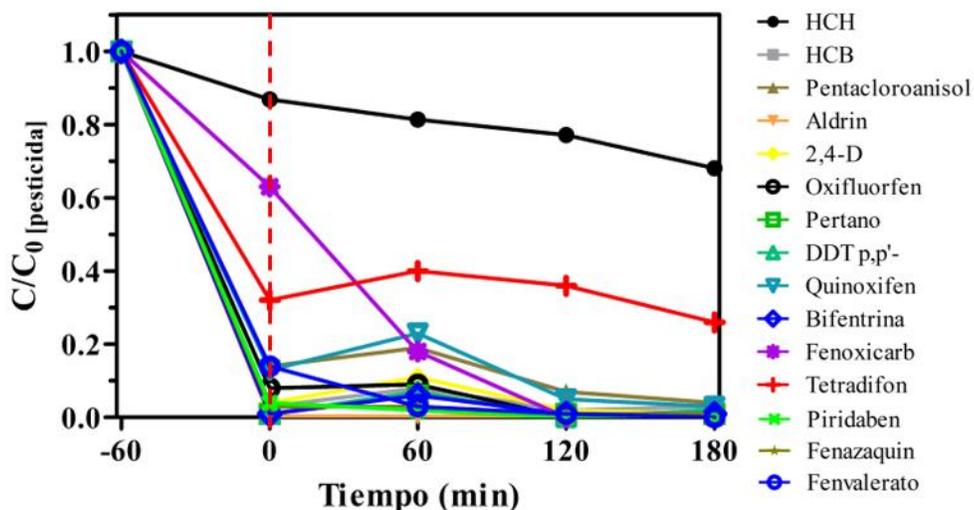


Figura 20. Degradación de plaguicidas mediante FH con una carga de  $\text{TiO}_2$  de  $400 \text{ mg L}^{-1}$ . Concentración inicial de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de cada compuesto.

No obstante, como puede verse en la **Tabla 13**, aun cuando se logró mejorar su eliminación, los plaguicidas HCH, pentacloroanisol, quinoxifen y tretadifon quedaron remantes en la solución a concentraciones de  $4.7$ ,  $0.19$ ,  $0.24$  y  $1.0 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, indicando que aun con mayor carga de catalizador el proceso de FH, en las condiciones aquí implementadas, no logra disminuir la concentración de los plaguicidas por debajo de los límites de la EU-DWD de  $0.1$  y  $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ , para plaguicida individual y sumatoria de plaguicidas, respectivamente.

**Tabla 13.** Resultados de degradación de plaguicidas por FH utilizando una carga de TiO<sub>2</sub> de 400 mg L<sup>-1</sup>

Plaguicida	% de eliminación de plaguicidas después de 1 h de adsorción	% de eliminación de plaguicidas después de 3 h de reacción	Concentración después de 3 h de reacción (µg L <sup>-1</sup> )
Hexaclorociclohexano (HCH)	14	32	4.7
Hexaclorobenceno (HCB)	97	100	< LC (0.05)
Pentacloroanisol	86	98	0.19
Aldrin	97	100	< LC (0.12)
2,4-D	96	100	< LC (0.15)
Oxifluorfen	92	100	< LC (0.05)
Pertano	99	100	< LC (0.12)
p, p'-DDT	99	100	< LC (0.10)
Quinoxifen	87	97	0.24
Bifentrina	99	100	< LC (0.27)
Fenoxicarb	47	100	< LC (0.09)
Tetradifon	68	74	1.0
Piridaben	96	100	< LC (0.05)
Fenazaquin	97	100	< LC (0.06)
Fenvalerato I	86	100	< LC (0.25)

Como se mencionó antes, la aplicación de la FH se ha estudiado principalmente para la degradación de compuestos en el orden de mg L<sup>-1</sup>, sin embargo, estas concentraciones no son representativas de las concentraciones presentes en las matrices ambientales. Sin embargo, algunos estudios se han enfocado a degradar compuestos orgánicos a concentraciones a las determinadas en efluentes reales.

La baja eficiencia de degradación de la FH cuando se tratan muestras de agua con compuestos orgánicos persistente en bajas concentraciones (en el orden de ng a µg L<sup>-1</sup>) ha sido documentada en algunos trabajos de investigación.

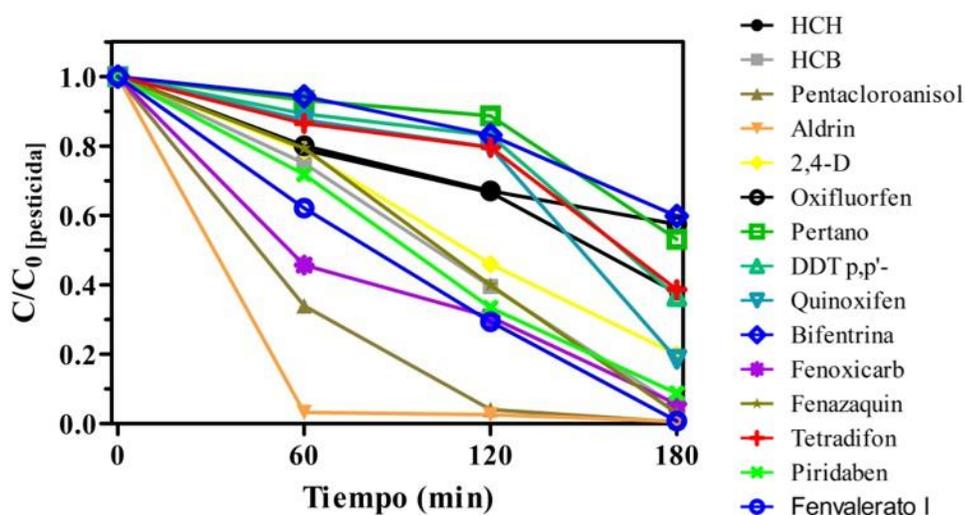
En este contexto, Prieto-Rodríguez *et al.* (2012) [49] evaluaron la degradación de cinco contaminantes emergentes en mezcla a una concentración de 100 µg L<sup>-1</sup> (sulfametoxazol, flumequine, carbamacepina, 2-hidroxi-bifenil and progesterona) mediante FH con TiO<sub>2</sub> donde mencionan que uno de los pasos limitantes a estas condiciones de concentración inicial de los contaminantes y de cargas de

catalizador por debajo del valor óptimo es la transferencia de masa, en resumen, una vez establecidas las mejores condiciones de carga de catalizador y configuración del reactor lograron degradar el 75% de todos los plaguicidas en 100 min de reacción.

Fenoll *et al.* (2012) [48] estudiaron la degradación de una mezcla de herbicidas triazínicos (simazina, terbutrina, atrazina y pometrina) y derivados de la cloroacetanilida (propaclor, terbutilazina, s-metolaclor y alaclor) mediante FH utilizando como  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  ( $150$  y  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ) como fotocatalizadores y utilizando radiación solar. La mezcla de plaguicidas con una concentración inicial de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  se hizo pasar a través de un suelo simulado para evaluar el efecto de lixiviación, entonces el porcentaje de plaguicidas lixiviados fue del 50 al 65 % para todos los compuestos y está fue la concentración inicial que se utilizó para los ensayos de degradación. En resumen, los mejores resultados los obtuvieron utilizando  $\text{ZnO}$  ( $200 \text{ mg L}^{-1}$ ), después de 240 min de reacción, donde más del 85% de los herbicidas fue degradado (excepto el propaclor, el cual se degradó el 70%), sin embargo, se generaron distintos intermediarios de reacción los cuales quedaron remanentes en la solución y de los cuales solo cuantificaron desetil-terbutilazina, 2-hidroxi-terbutilazina, desiopropil-atrazina y desetil-atrazina a una concentración de 0.3, 0.4, 1.2 y  $0.4 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, al final de la reacción.

Por lo tanto, se puede observar que cuando se lleva a cabo el proceso de FH bajo estas condiciones de concentración inicial de los analitos, se logra la degradación parcial de los compuestos y la generación de subproductos que pueden quedar remanentes en la solución al final del proceso de degradación.

Los resultados de los ensayos de degradación mediante el proceso de FEF se muestran en la **Figura 21**, en donde se observa la degradación gradual de los plaguicidas durante las tres horas de reacción, solamente el plaguicida aldrin es completamente degradado en 60 min de reacción cuando se aplica una densidad de corriente de  $75 \text{ mA cm}^{-2}$ . Cuando se aplica una densidad de corriente de  $75 \text{ mA cm}^{-2}$  se logra la completa degradación solo de pentacloroanisol, aldrin y fenvalerato I en tres horas de reacción, quedando en la solución los demás plaguicidas en concentraciones por en concentraciones superiores al límite de EU-DWD.



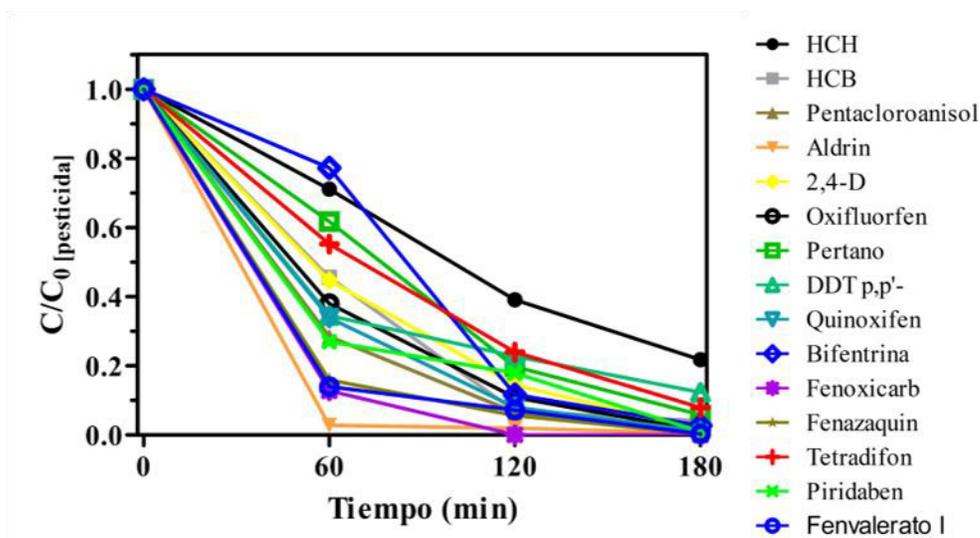
**Figura 21.** Degradación de plaguicidas mediante FEF aplicando una densidad de corriente de  $75 \text{ mA cm}^{-2}$ . Concentración inicial de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de cada compuesto.

En la **Tabla 14** se comparan los resultados del proceso FEF aplicando distintas densidades de corriente.

**Tabla 14.** Resultados de degradación de plaguicidas por FEF aplicando dos densidades de corriente distintas.

Plaguicida	% de degradación de plaguicidas después de 3 h de reacción		Concentración después de 3 horas de reacción ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	
	J: 75 mA cm <sup>-2</sup>	J: 150 mA cm <sup>-2</sup>	J: 75 mA cm <sup>-2</sup>	J: 150 mA cm <sup>-2</sup>
Hexaclorociclohexano (HCH)	63	78	3.3	1.9
Hexaclorobenceno (HCB)	95	96	0.19	0.13
Pentacloroanisol	100	100	< LC (0.10)	< LC (0.10)
Aldrin	100	100	< LC (0.12)	< LC (0.12)
2,4-D	80	100	1.0	< LC (0.15)
Oxifluorfen	43	100	4.4	< LC (0.05)
Pertano	47	94	3.0	0.31
p, p'-DDT	64	88	2.4	0.56
Quinoxifen	82	100	1.9	0.08
Bifentrina	40	100	2.3	< LC (0.27)
Fenoxicarb	94	100	0.7	< LC (0.09)
Tetradifon	97	100	0.3	< LC (0.06)
Piridaben	62	92	4.1	0.89
Fenazaquin	91	99	0.50	0.19
Fenvalerato I	100	100	< LC (0.25)	< LC (0.25)

En la **Figura 22**, se muestran los resultados al duplicar la intensidad de corriente aplicada, observándose que la mayoría de los plaguicidas se degradan completamente en tres horas de reacción. No obstante, aun cuando se aplica la densidad de corriente de 150 mA cm<sup>-2</sup> los plaguicidas HCH, HCB, pertano, p,p'-DDT, quinoxifen, piridabén y fenazaquin quedan remanentes en la solución en una concentración relativamente baja pero aun por encima del límite establecido de 0.1  $\mu\text{g L}^{-1}$ .



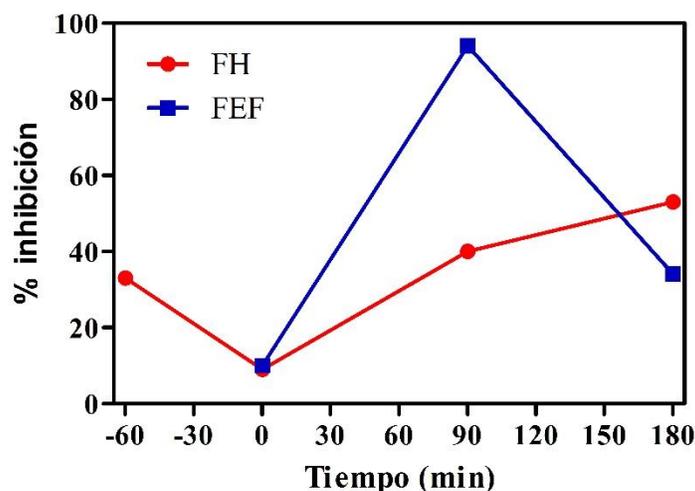
**Figura 22.** Degradación de plaguicidas mediante FEF aplicando una densidad de corriente de  $150 \text{ mA cm}^{-2}$ . Concentración inicial de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de cada compuesto.

Debido a que ambos procesos bajo las condiciones aquí estudiadas degradaron parcialmente la mezcla de plaguicidas, se realizaron pruebas para evaluar la toxicidad de la solución al inicio, a mitad de la reacción y al final.

Se realizaron ensayos de toxicidad (como se muestra en el Anexo III) de la solución de plaguicidas tratada por ambos procesos, para el proceso de FH se llevó a cabo utilizando una carga de catalizador de  $400 \text{ mg L}^{-1}$ , mientras que el proceso de FEF aplicando una corriente de  $150 \text{ mA cm}^{-2}$ .

En la **Figura 23** se grafica el porcentaje de inhibición de la bacteria *Vibrio fisheri* al inicio, intermedio y final de la reacción, para el proceso de FH se tomó también la lectura al tiempo  $-60$ , es decir, antes del tiempo de adsorción y al tiempo  $0$ , esto es, una hora después de adsorción en oscuridad. Como puede observarse para el proceso de FH la concentración inicial de los 15 plaguicidas en solución ( $5 \mu\text{g L}^{-1}$  por plaguicida) presentan una inhibición del 33% en la bioluminiscencia de la

bacteria, después de hora de adsorción (tiempo 0) este porcentaje de inhibición disminuye al 9%, indicando que la solución es menos tóxica comparada con el tiempo inicial (tiempo -60), esto debido a que la mayor cantidad de plaguicidas quedaron adsorbidos sobre el catalizador. Posteriormente, se inició la reacción fotocatalítica donde al minuto 90 el % de inhibición aumenta al 40%, esto podría indicar que posiblemente tanto los plaguicidas adsorbidos sobre el catalizador pueden desorberse y regresar a la solución una vez iniciada la reacción, conjuntamente, este aumento en el porcentaje de inhibición en comparación al porcentaje inicial (33%) puede indicar que durante la degradación fotocatalítica ocurre la degradación parcial de los plaguicidas y por lo tanto la generación de subproductos que pueden ser más tóxicos que las moléculas inicial, ya que al final de la reacción (180 min) aumenta la inhibición de la bioluminiscencia hasta el 53%.



**Figura 23.** Prueba de toxicidad (Microtox) de la degradación de plaguicidas mediante FH y FEF.

Por otro lado, para el proceso de FEF se observó un resultado distinto, al tiempo inicial la concentración inicial de plaguicidas (las mismas concentraciones que al inicio del proceso de FH) presentó un porcentaje de inhibición del 10%, después de 90 min de reacción, el porcentaje de inhibición aumento drásticamente hasta un 94%, esto nos indica que a este tiempo de reacción ocurre la degradación parcial de los plaguicidas y la generación de subproductos con mayor toxicidad en comparación con las moléculas iniciales. No obstante, al final de la reacción (180 min) el porcentaje de inhibición disminuyó al 34%, lo que puede indicar que los subproductos tóxicos comienzan a ser degradados generando compuestos de menor toxicidad, por lo que extender el tiempo de reacción del FEF podría disminuir la toxicidad de la disolución.

Tal como se establece en el manual del usuario del equipo DeltaTox® II[76], muestras que presentan un porcentaje de inhibición entre el 40 al 75% se consideran de moderada a elevada toxicidad, por lo que la solución tratada por el proceso FH entraría en esta categoría de toxicidad, mientras que la solución tratada mediante el proceso de FEF estaría catalogada como de baja toxicidad.

## Conclusiones

El método MEFS-CG-EM desarrollado permitió la cuantificación simultánea y de manera confiable de 90 plaguicidas de 30 diferentes grupos químicos en el orden de concentración de  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Las mejores condiciones para la extracción de los plaguicidas fueron temperatura de 40°C y 60 min de extracción. La adición de NaCl no tuvo efecto significativo en la extracción.

Se detectaron solo 15 plaguicidas diferentes en el total de las muestras (n=31) de los 3 municipios; siendo Cadereyta Jiménez el municipio con mayor presencia de plaguicidas, seguido por Galeana y Linares.

Los plaguicidas detectados en Cadereyta Jiménez y Linares se encontraron los mismos plaguicidas (en CJ 12 plaguicidas y en L 4 plaguicidas), los cuales están autorizados por la COFEPRIS para su uso es principalmente en cultivos de cítricos, en tanto que en Galeana se detectaron tres plaguicidas que no se encontraron en los otros dos municipios, de estos plaguicidas el fenvalerato I está autorizado por la COFEPRIS para su uso en cultivos de papa.

La sumatoria de la concentración de los plaguicidas detectados en las muestras no supera el límite establecido por la legislación europea ( $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ ) a excepción de las muestras CYT-1, 6-8, LIN-01 y GAL-10 en donde no se puede establecer si se supera este criterio, debido a que la concentración detectada en algunos compuestos es inferior a los límites de detección.

Individualmente, solo el fenoxicarb superó el límite establecido por la legislación europea ( $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ ) en un solo punto de muestreo, su presencia puede ser atribuida a una aplicación reciente debido a su baja persistencia en el ambiente (29 días).

Cuando se aplica FH en la mezcla de plaguicidas se logró la disminución de cada uno de ellos desde  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  hasta  $< 0.1 \mu\text{g L}^{-1}$  después de tres horas de reacción. a excepción del HCH, pentacloroanisol, quinoxifen y tetradifon que tuvieron valores superiores. Sin embargo, la eliminación de estos contaminantes se da en gran parte por el proceso de adsorción y no por degradación.

Por otro lado, el proceso de FEF eliminó la misma mezcla de plaguicidas hasta  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$  después de 3 h de reacción. A excepción del HCH, HCB, pertano, DDT, tetradifon y piridabén. La eliminación de los contaminantes por el proceso FEF se atribuye directamente a la degradación y no a la adsorción sobre los electrodos.

Los procesos de FH y FEF no lograron disminuir la concentración de plaguicidas hasta el nivel establecido de  $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Los ensayos de toxicidad indicaron que mediante ambos procesos existe la degradación parcial de los plaguicidas con la generación de subproductos tóxicos durante la reacción. Sin embargo, mediante el proceso de FEF se observa una tendencia de disminución de la toxicidad al tiempo final de la reacción debido a que los subproductos generados durante la reacción comienzan a degradarse. Por lo cual, el extender el tiempo de reacción en el proceso de FEF podría eliminar por completo la toxicidad de la disolución.

## **Anexos**



Anexo II. Propiedades fisicoquímicas de las muestras							
Municipio	Clave	Nombre del pozo	T°C	pH	Conductividad ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	Oxígeno disuelto ( $\text{mg L}^{-1}$ )	TOC ( $\text{mg L}^{-1}$ )
Cadereyta	CYT-01	Las Palmas	24.2	7.15	1664	5.63	22.14
	CYT-02	Atongo	24.8	7.42	804.6	5.81	22.95
	CYT-03	Adjuntas	22.8	7.41	711.9	5.94	23.01
	CYT-04	La Purísima	25.6	7.39	857.2	4.53	18.76
	CYT-05	Palmitos	25.0	7.29	1027	5.66	24.42
	CYT-06	Casas Viejas	25.3	7.37	1062	6.45	24.24
	CYT-07	Las Trancas	26.4	7.26	1428	6.93	20.25
	CYT-07b	Las Trancas	26.4	7.34	1465	6.93	18.77
	CYT-08	San Juan 2	25.6	7.4	847.4	6.62	18.4
	CYT-09	Haciendita	25.0	7.15	1211	7.91	21.99
	CYT-10	Santa Isabel	24.9	7.21	1074	5.54	20.98
CYT-11	Dolores	23.9	7.16	1100	5.52	22.11	
Linares	LIN-01	El Refugio	22.3	7.22	755.4	6.95	< 1
	LIN-02	El Chemizal	23.6	7.54	643	7.5	< 1
	LIN-02b	El Chemizal	23.6	7.39	632.3	6.73	< 1
	LIN-03	San Julián	24.8	7.2	1843	6.75	< 1
	LIN-04	Cerro prieto	26.3	7.68	771	2.2	< 1
	LIN-05	Cascajoso	26.1	7.24	1324	4.26	< 1
	LIN-06	Hacienda de Guadalupe	24.0	7.21	862.8	7.28	< 1
	LIN-07	La Reforma	25.1	7.16	881.5	4.22	< 1
	LIN-08	Vista Hermosa	24.4	6.87	1165	2.37	< 1
	LIN-09	San Rafael	24.2	7.38	709.8	7.3	< 1
LIN-10	San Francisco Tanamaxtle	21.8	7.55	795.8	7.26	< 1	
Galeana	Gal-01	Parque de beisbol	22.6	6.94	2160	5.13	< 1
	Gal-02	Ojo de agua	26.8	6.72	450	6.12	< 1
	Gal-03	La Habana	21.7	7.1	651	8.1	< 1
	Gal-04	Derramadero #4	21.0	6.71	625	7.21	< 1
	Gal-05	Porvenir #2	21.5	6.51	717	5.86	< 1
	Gal-06	El Río Verde #1	20.0	6.75	318	7.3	< 1
	Gal-07	El Río Verde #2	21.7	6.73	348	6.66	< 1
	Gal-08	El Potosí	22.2	6.7	345	7.14	< 1
	Gal-09	La Paz	23.1	6.77	890	5.74	< 1
	Gal-10	Adobes	22.7	7.25	974	4.64	< 1

### Anexo III. Ensayos de toxicidad

El análisis de toxicidad se realizó por medio del sistema Microtox utilizando la bacteria marina luminiscente *Vibrio fischeri*. Ésta ha sido ampliamente utilizada en los últimos años para ensayos de ecotoxicidad, ya que es un método rápido, sencillo, fácil de estandarizar y con una alta sensibilidad para una gran variedad de contaminantes.

Para llevar a cabo las mediciones de toxicidad, se seleccionó la opción de medición de baja toxicidad la cual se recomienda usar con matrices que tengan concentraciones bajas de contaminantes orgánicos, por ejemplo, agua proveniente de un efluente de un tratamiento terciario.

El procedimiento es el siguiente:

Se enciende el equipo Microtox y se selecciona la opción BTox que aparece en la pantalla.

Se ajusta un baño de agua a una temperatura a 15°C, donde se colocan 8 celdillas (7 muestras y 1 control) en la gradilla, estas 8 celdillas se posicionan en la hilera A, de A1 a A8, mientras que otras 8 celdillas se ponen en la hilera B, de B1 a B8 y la última celdilla en el pocillo de incubación.

En la celdilla A1 se añaden 1000 µL de solución diluyente mientras que en las celdillas A2-A8 se agregan 1000 µL de muestra, después a estas mismas celdillas se les añade 100 µL de solución de ajuste osmótico.

Se reconstituye la bacteria utilizando 300 µL de solución diluyente por cada vial que contiene la bacteria.

En las celdillas B1 a B8 se añaden 100  $\mu\text{L}$  de bacteria reconstituida y se deja incubar por 15 min.

Transcurrido el tiempo de incubación, se mide la emisión de luz de las bacterias. Se leyeron las celdillas B1 a B8, donde B1 se tomó como control y B2 a B8 como las muestras.

Después, se añaden 900  $\mu\text{L}$  de la solución diluyente a la celdilla B1 (control) y de las celdillas A2-A8 se toman 900  $\mu\text{L}$  de muestra y se añaden a las celdillas B2-B8 y se agitan manualmente para mezclar, se deja incubar por 10 min.

Después de transcurrido el tiempo de contacto de la bacteria con la solución de contaminante se vuelven a medir las celdillas B1-B8 y se registra si hubo perdida o ganancia en la emisión de luz, siendo, que la perdida en la emisión de luz está relacionada con la inhibición o muerte de la bacteria por elementos tóxicos en la muestra y la ganancia en la emisión de luz crecimiento o estimulación de la bacteria por nutrientes presentes en la muestra.

#### **Anexo IV. Degradación de Picloram y 2,4-D mediante electrocatálisis utilizando un electrodo de nanotubos de TiO<sub>2</sub> modificado con RuO<sub>2</sub>**

Se realizó una estancia de investigación en la Unidad Profesional Interdisciplinaria en Ingeniería y Tecnologías Avanzadas del Instituto Politécnico Nacional (UPIITA-IPN) en la Ciudad de México. El objetivo de la estancia fue la síntesis de un ánodo de nanotubos de TiO<sub>2</sub> (TiNT) modificado con RuO<sub>2</sub> para la generación de especies de cloro activo y ser utilizado como electro catalizador para la degradación de plaguicidas en mezcla acuosa.

Los ánodos se sintetizaron a partir del anodizado de placas de Ti y la posterior electrodeposición de Ru. Se llevó a cabo la caracterización del material sintetizado, micro estructuralmente por DRX y texturalmente usando SEM. También se realizó la caracterización electroquímica en NaCl 0.05 M para evaluar la producción de cloro activo y por ultimo se realizaron los ensayos con respecto a la degradación de la formulación comercial Tordon® 101 la cual está compuesta por una mezcla de herbicidas 2,4-D (38 % p/v), PCL (12% p/v) y excipientes (50% p/v, agua, etanol y tensioactivos). La degradación de la concentración de las moléculas iniciales y la formación de intermedios que surgen del proceso de degradación fueron analizados por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

#### **Materiales y métodos**

Los estándares analíticos Picloram y 2,4-D fueron suministrados por Sigma Aldrich, mientras que la formulación comercial de estos herbicidas (Tordon® 101)

fue suministrada por Dow AgroSciences. Cloruro de rutenio ( $\text{RuCl}_3$ ), fluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), etilenglicol, etanol, cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ), perclorato de potasio ( $\text{KClO}_4$ ), sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), yoduro de potasio ( $\text{KI}$ ), heptamolibdato de amonio fueron reactivos de grado analítico y se usaron como se recibieron. Todas las soluciones se prepararon con agua ultrapura (sistema Milli-Q® Direct 8, Millipore,  $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ). Se usó una lámina de titanio (Alfa Aesar, 0.25 mm de espesor, 99.5% de pureza) para fabricar los electrodos.

### **Preparación de los electrodos**

Los TiNT y los nanotubos de titanio modificados con rutenio ( $\text{TiNT-RuO}_2$ ) se fabricaron con un área expuesta de  $3.0 \text{ cm}^2$  utilizando anodización potencioestática de láminas de Ti a 70 V durante 50 minutos en una celda de dos electrodos, empleando un alambre de Pt (Alfa Aesar, 99.99%) como contraelectrodo, en una solución de etilenglicol que contenía  $\text{H}_2\text{O}$  (15% p/v) y  $\text{NH}_4\text{F}$  (0.3 M). Los TiNT recientemente formados se lavaron con agua ultrapura y etanol, y se secaron durante 30 minutos a temperatura ambiente, luego se calcinaron a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos en atmósfera de aire usando una rampa de temperatura de  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Para depositar las nanopartículas de  $\text{RuO}_2$  en los TiNT primero estos se sumergieron en una solución saturada de  $\text{H}_2\text{O}$ : etanol  $\text{KClO}_4$  al 70:30 (% v/v) que contenía  $\text{RuCl}_3$  0.05 M. La electrodeposición pulsada de nanopartículas de Ru en TiNT se realizó en una celda convencional de tres electrodos con TiNT como electrodo de trabajo, una placa de carbón vítreo y un electrodo  $\text{Ag/AgCl}$ , como contra electrodo y de referencia, respectivamente, utilizando las siguientes condiciones:  $E_{\text{on}} = -3\text{V vs Ag / AgCl}$ ,  $t_{\text{on}} = 0.3 \text{ s}$ ,  $E_{\text{off}} = \text{OCP}_{\text{inicial}}$ ,  $t_{\text{off}} = 1 \text{ s}$  durante

300 ciclos. Posteriormente, los TiNT-RuO<sub>2</sub> se lavaron con agua ultrapura y se secaron a temperatura ambiente durante 30 minutos, luego se calcinaron en atmósfera de aire a 450 ° C durante 30 minutos usando la misma rampa de temperatura mencionada anteriormente.

### **Caracterización de los electrodos**

Se obtuvieron imágenes SEM para los ánodos TiNT y TiNT-RuO<sub>2</sub> con un microscopio de emisión de alto campo JMS-7600F, usando un voltaje de aceleración de 5.0 kV, y equipadas con capacidades de espectroscopía de rayos X (EDS) dispersiva de energía para análisis elemental. La estructura cristalina de los electrodos se determinó utilizando un difractómetro de rayos X (Bruker D-8 Advance con radiación Cu-K $\alpha$ ) en la difracción de rayos X de haz rasante (GIXRD), fijando el ángulo del haz incidente a 5.0 °. Los datos de rayos X se analizaron utilizando el software HighScore Plus V.3.0.5 (PANalytical B.V., Almelo, Países Bajos). La caracterización electroquímica se realizó en un potencióstato / galvanostato VMP3 (Bio-Logic Science Instrument) controlado por el software EC-Lab, equipado con un Analizador de Respuesta de Frecuencia (FRA), empleando una celda de tres electrodos (200 ml), utilizando TiNT o TiNT-RuO<sub>2</sub> como electrodo de trabajo, varilla de grafito (30.0 cm de largo x 1.016 cm de diámetro, Alfa Aesar, 99.997%) y Ag / AgCl (0.197 V vs SHE) como contraelectrodo y de referencia, respectivamente. La voltametría cíclica (CV) se realizó en NaCl 0.05 M a 20 mV s<sup>-1</sup> para evaluar la actividad electroquímica de los electrocatalizadores hacia el mecanismo de reacción de evolución de cloro (CER).

La concentración de especies de cloro activo se rastreó por métodos yodométricos. Las alícuotas muestreadas de la celda electroquímica se agregaron a una celda de cuarzo que contenía yoduro de potasio (0.1 M) y heptamolibdato de amonio (0.01 M). La absorbancia se registró después de 2 minutos de reacción a 350 nm usando un espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR.

### **Degradación de Tordon 101® mediante electrocatálisis**

La producción de cloro activo en el electrodo TiNT-RuO<sub>2</sub> se probó para la degradación de Tordon® 101. La degradación se llevó a cabo mediante en un reactor que contenía 150 ml de NaCl 0,05 M (pH 5,8) y una concentración inicial de pesticida Tordon® 101 equivalente a 30 y 144 mg L<sup>-1</sup> de PCL y 2, 4-D, respectivamente. Se impusieron diferentes densidades de corriente constante (5 y 10 mA cm<sup>-2</sup>) durante 120 minutos, y se realizó un muestreo cada 20 minutos para analizar la disminución de la concentración de los pesticidas y la evolución de los subproductos (ácidos fórmico y oxálico).

Para evaluar el rendimiento de degradación del cloro activo electrogenerado (es decir, formado en el electrocatalizador), se realizó una prueba de degradación de control utilizando ácido hipocloroso 1 M (es decir, cloro soluble) para Tordon® 101 en las mismas condiciones establecidas anteriormente (volumen del reactor 150 ml, concentraciones iniciales de 30 y 144 mg L<sup>-1</sup> para PCL y 2,4-D, respectivamente). El pH de la solución inicial se ajustó a 5,8 con HCl.

La degradación de PCL y 2,4-D se monitorizó mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en fase reversa utilizando una columna Hyperclone C-18

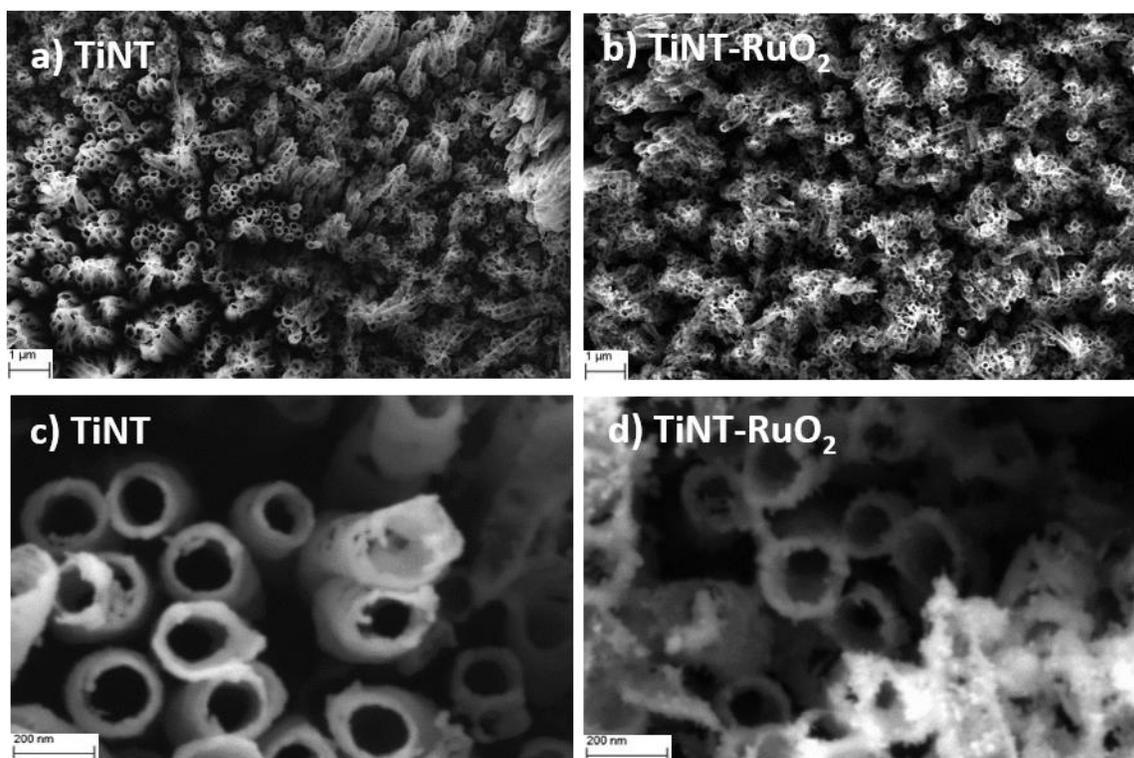
(250 mm × 4,6 mm, tamaño de partícula de 5 µm, de Phenomenex®) y una mezcla de H<sub>2</sub>O acidificada con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a pH 2,4 y acetonitrilo (60: 40V / V) en modo de elución isocrática como la fase móvil a un flujo de 0,8 mL min<sup>-1</sup>. Los compuestos PCL y 2,4-D presentan una absorbancia máxima a 224 nm, por lo tanto, esta longitud de onda se usó para detectar estos compuestos en diferentes tiempos de retención. El volumen de inyección y la temperatura de la columna fueron 20 µL y 25 ° C, respectivamente.

La evolución de los ácidos orgánicos se monitorizó por HPLC usando una columna de ácidos orgánicos Prevail (150 mm × 4,6 mm, tamaño de partícula de 5 µm, de Alltech-Grace), y un buffer de fosfatos (0.25 M a pH 2.5) como fase móvil en un modo de elución isocrática a un flujo de 0.8 mL min<sup>-1</sup>. Se detectaron ácidos fórmico y oxálico a 200 nm. El volumen de inyección y la temperatura de la columna fueron 30 µL y 25 ° C, respectivamente.

## Resultados

### Caracterización de los electrodos

La Figura 24 muestra la superficie de los ánodos de TiNT sintetizados (a, c) y RuO<sub>2</sub>-TiNT (b, d) a diferentes aumentos de SEM. Particularmente, las Figuras 24a y 24 c exhiben una estructura bien organizada de TiNT con diámetros internos que varían de 180 a 190 nm y un diámetro promedio de alrededor de 100 nm. Las Figuras 24b y 24d revelan nanopartículas de RuO<sub>2</sub> (tamaño <10 nm) depositadas en las paredes y alrededor de las bocas de los TiNT, sin bloquearlas.



**Figura 24.** Imágenes SEM de TiNT y TiNT-RuO<sub>2</sub> recolectados a diferentes aumentos: a, b) 50.0 K y c, d) 500.0 K.

La Figura 25 muestra el análisis EDS realizado con TiNT-RuO<sub>2</sub>, que muestra la siguiente composición elemental promedio de la superficie: oxígeno (OK 40,2% en peso), titanio (Ti K 54,6% en peso) y rutenio (Ru L 3,1% en peso). También se encontró flúor (F K 1,4% en peso) como residuo de síntesis, ya que los TiNT se sintetizaron usando un electrolito que contenía NH<sub>4</sub>F. Este análisis de composición confirma los elementos contenidos en el catalizador y la carga de carga muy baja del Ru metálico.

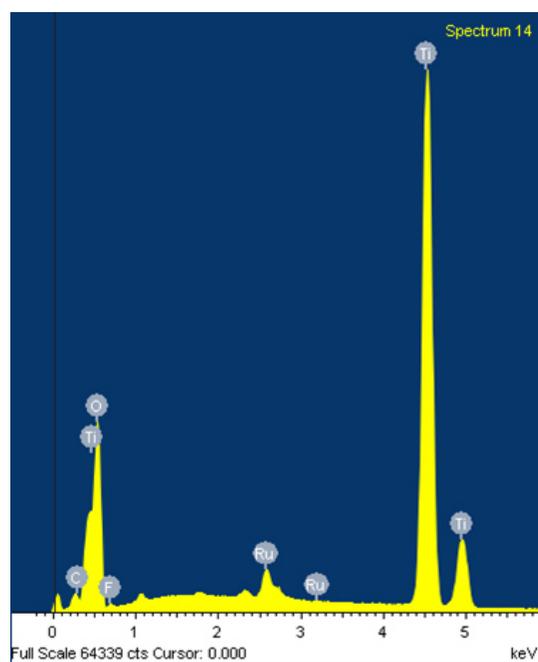
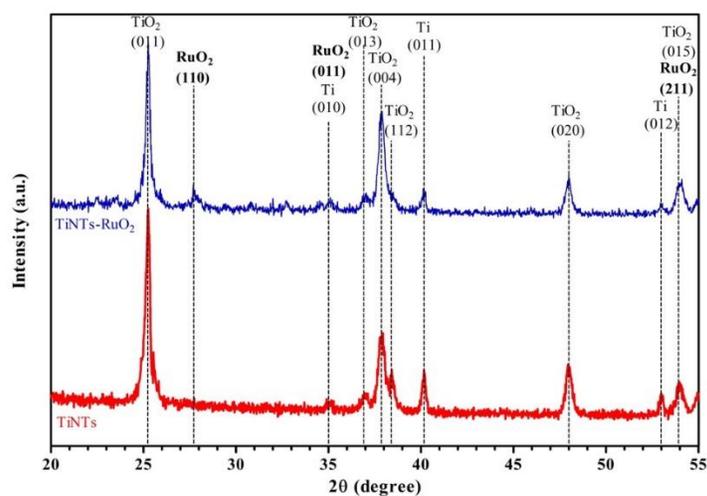


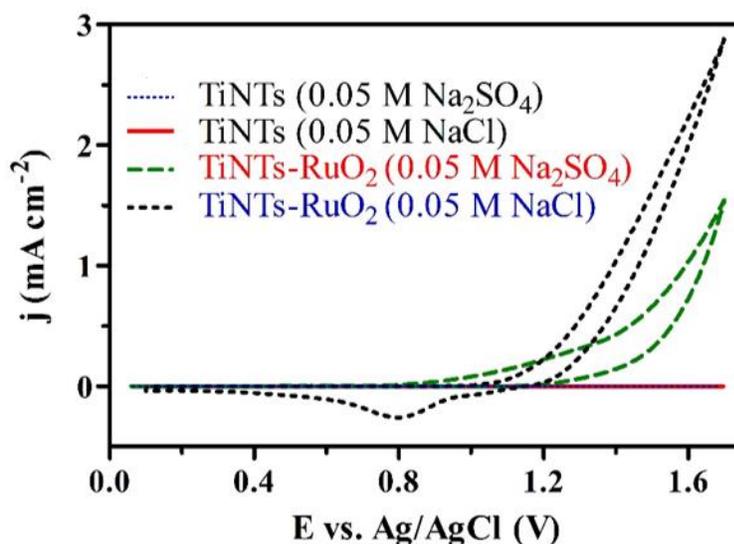
Figura 25. Análisis EDS de TiNT-RuO<sub>2</sub> sintetizados.

Los patrones de difracción de rayos X (GIXRD) de TiNTs y TiNTs-RuO<sub>2</sub> se muestran en la Figura 26. Como se observó para los TiNT solo se detectan picos asociados con titanio metálico y la fase anatasa de TiO<sub>2</sub>, mientras que para los TiNT-RuO<sub>2</sub> también se observan señales relacionadas con la fase rutilo del RuO<sub>2</sub>.



**Figura 26.** Patrón de difracción de rayos X de haz rasante (GIDRX) de TiNT y TiNT-RuO<sub>2</sub>, obtenidos fijando el ángulo del haz incidente a 5.0 °.

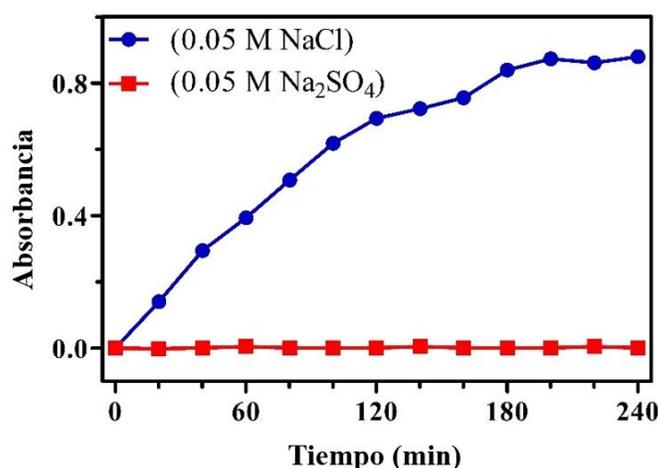
Las mediciones de voltametría cíclica realizadas en medios de sulfato y cloruro indican que los TiNT por si solos no son activos para realizar ninguna reacción electroquímica debido a sus características semiconductoras. Como podemos ver en la Figura 27, TiNTs-RuO<sub>2</sub> realiza preferentemente la formación de cloro activo sobre la evolución de oxígeno debido a la presencia de las nanopartículas de RuO<sub>2</sub>.



**Figura 27.** Voltamperometría cíclica realizada a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  para los materiales TiNT y TiNT-RuO<sub>2</sub> en los electrolitos indicados en la figura.

La estimación de la producción de cloro activo por análisis químico es crucial para confirmar su presencia durante la oxidación de cloruro en TiNTs-RuO<sub>2</sub>. Por lo tanto, la titulación yodométrica (pH 5.8) se realizó durante la electrólisis realizada en NaCl 0.05 M y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 M utilizando los TiNT- RuO<sub>2</sub> como electrodo de trabajo y aplicando una densidad de corriente constante de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  para rastrear la formación de oxidantes en estos dos medios. La Figura 28 muestra la

evolución de los oxidantes durante 240 minutos, donde es evidente que su concentración (absorbancia) aumenta hasta 180 minutos, logrando un comportamiento casi constante después de este tiempo. Este oxidante detectado en la curva se ha asociado principalmente con HClO generado en la superficie del electrocatalizador (es decir, HClO<sub>ads</sub>) a diferencia de lo obtenido en las pruebas realizadas en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, donde no se observó la generación de especies oxidantes.

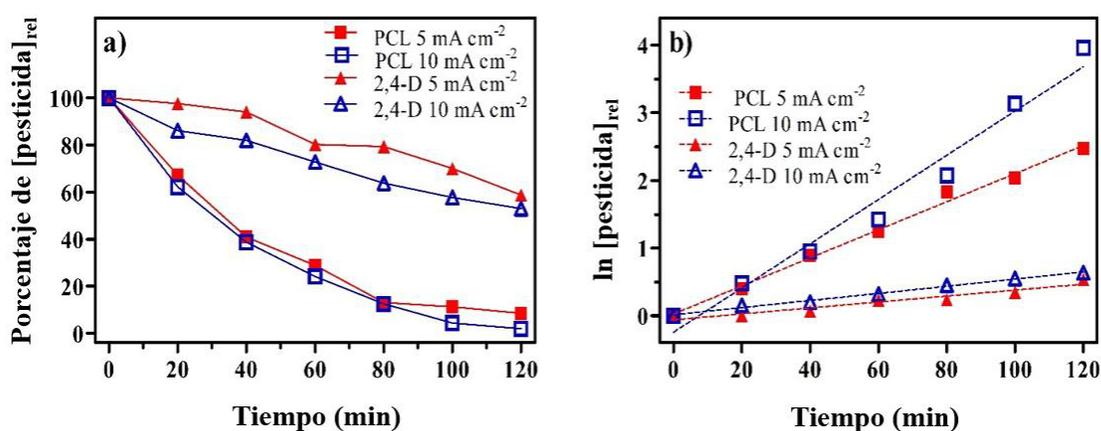


**Figura 28.** Evolución de las especies de cloro activo realizadas en NaCl 0.05 M (círculos azules) y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 M (cuadrados rojos) en TiNT-RuO<sub>2</sub> a 10 mA cm<sup>-2</sup> (pH 5.8 y 25 ° C), y medido por métodos de valoración yodométrica.

### Degradación de la mezcla de plaguicidas

La figura 29a muestra el porcentaje relativo de disminución de PCL ([PCL]<sub>inicial</sub>: 30 mg L<sup>-1</sup>) y 2,4-D ([2,4-D]<sub>inicial</sub>: 5.1 mg L<sup>-1</sup>) en función del tiempo de la electrocatálisis usando TiNT-RuO<sub>2</sub> como ánodo aplicando diferentes densidades de corriente (5 y 10 mA cm<sup>-2</sup>). Por lo tanto, la disminución de la concentración de pesticida en función del tiempo de electrólisis (t) resulta de la electrogeneración *in situ* de

especies de cloro activo. Estas curvas se muestran en sus valores relativos (con respecto a la concentración inicial), es decir,  $[PCL]_{rel} = [PCL]_t / [PCL]_{inicial}$ ,  $[2,4-D]_{rel} = [2,4-D]_t / [2,4-D]_{inicial}$ . Como se observa en la figura 6a, se logra una degradación completa de PCL en 2 h de electrocatálisis cuando se aplica  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , mientras que se alcanza el 90% de degradación en el mismo tiempo de reacción cuando se usan  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ . Por otro lado, la disminución de la concentración de 2,4-D es 42 y 48% cuando se aplican 5 y  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , respectivamente.

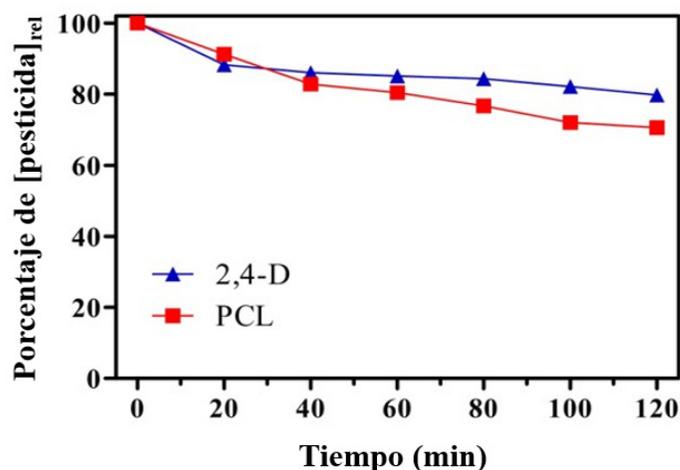


**Figura 29.** a) Disminución relativa de las concentraciones de 2,4-D y PCL ( $C_0 = 144$  y  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente) durante la destrucción con cloro activo electrogenerado en NaCl 0.05 M (pH 5,8 y  $25^\circ \text{C}$ ) utilizando como ánodo TiNT-RuO<sub>2</sub> a 5 (línea roja) y 10 (línea azul)  $\text{mA cm}^{-2}$ ; y b) cinética de degradación de pseudo primer orden de contaminantes: PCL (cuadrados) y 2,4-D (triángulos)..

Bajo esta condición, la tasa de degradación inicial de PCL y 2,4-D parece depender ligeramente de la densidad de corriente, aunque se observan valores de degradación más altos cuando se aumenta  $j$ . Estas diferencias de velocidad pueden observarse más claramente en la figura 26b, suponiendo que la degradación de PCL y 2,4-D sigue una cinética de pseudo primer orden, lo que sugiere un control de transferencia de masa típico presumiblemente asociado con

el transporte de los contaminantes para entrar contacto con los oxidantes. Los valores de constante aparente ( $k$ ) y coeficiente de determinación ( $R^2$ ) para PCL fueron  $1.8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0.9964$ ) y  $2.6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0.9795$ ) a 5 y 10  $\text{mA cm}^{-2}$ , respectivamente; y para 2,4-D fueron  $3,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0.9310$ ) y  $4,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0.9927$ ) a 5 y 10  $\text{mA cm}^{-2}$ , respectivamente. La evolución del ácido fórmico y oxálico se detectaron a 207 y 2.58 min de tiempo de retención, respectivamente. Esta generación de ácidos carboxílicos condujo a un ligero cambio en el pH a condiciones más ácidas (4.6 después de 2 h) pero sin influir en el predominio de HClO (predomina en el rango de pH de 3 a 6). Se observó una rápida evolución de ambos ácidos en los primeros 30 minutos de reacción, seguido de un aumento ligero y constante hasta los 120 minutos, alcanzando concentraciones de 58.04 y 24.84  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente.

Por otro lado, la actividad del cloro activo electrogenerado ( $\text{HOCl}_{\text{ads}}$ ) el cual degrada al PCL y 2,4-D en Tordon® 101 se comparó con la actividad del HOCl soluble, para confirmar en qué estado (adsorbido o soluble) la especie de cloro es un mejor oxidante. La primera evidencia se ha proporcionado en la Figura 28, donde no se producen oxidantes en ausencia de cloruro en la solución ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Adicionalmente, las pruebas control de degradación realizadas en 1 M de ácido hipocloroso (pH = 5,8) se consideraron para evaluar el grado de eliminación de los plaguicidas mostrado en la Figura 30.



**Figura 30.** Oxidación química de 2,4-D y PCL ( $C_0 = 144$  y  $30$  mg  $L^{-1}$ , respectivamente) se realizó con  $1$  mol  $L^{-1}$  de ácido hipocloroso. El experimento se llevó a cabo a pH 5,8 y  $25$  °C.

Como se observa, la eliminación de estos contaminantes usando HOCl soluble no fue significativa (es decir, inferior al 30% para ambos pesticidas) en comparación con la disminución de la concentración mostrada en la Figura 29a con el HClO electrogenerado ( $HOCl_{ads}$ ), lo que confirma un mayor poder oxidante de las especies de cloro electrogeneradas. Además, no se detectaron ácidos orgánicos en la prueba de control, lo que indica la nula mineralización de los plaguicidas en presencia de HOCl soluble.

## Referencias

- [1] FAO, Lucha Contra la Contaminación Agrícola de los Recursos Hídricos., Food & Agriculture Organization of the United Nations (Fao), 1997.
- [2] D.J. Ecobichon, Pesticide use in developing countries., *Environ. Health Perspect.* 160 (2001) 27–33. doi:10.2307/3434166.
- [3] C.A. Morrissey, P. Mineau, J.H. Devries, F. Sanchez-Bayo, M. Liess, M.C. Cavallaro, K. Liber, Neonicotinoid contamination of global surface waters and associated risk to aquatic invertebrates: A review, *Environ. Int.* 74 (2015) 291–303. doi:10.1016/j.envint.2014.10.024.
- [4] M.C.R. Alavanja, J.A. Hoppin, F. Kamel, Health Effects of Chronic Pesticide Exposure: Cancer and Neurotoxicity, *Annu. Rev. Public Health.* 25 (2004) 155–197. doi:10.1146/annurev.publhealth.25.101802.123020.
- [5] T. Dolan, P. Howsam, D.J. Parsons, M.J. Whelan, Is the EU Drinking Water Directive Standard for Pesticides in Drinking Water Consistent with the Precautionary Principle?, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 4999–5006. doi:10.1021/es304955g.
- [6] M.A. Pérez, H. Navarro, E. Miranda, Residuos de plaguicidas en hortalizas: Problemática y riesgo en México, *Rev. Int. Contam. Ambient.* 29 (2013) 45–64.
- [7] COFEPRIS, Catalogo de plaguicidas, (2004). [http://www.cofepris.gob.mx/AZ/Paginas/Plaguicidas\\_y\\_Fertilizantes/CatalogoPlaguicidas.aspx](http://www.cofepris.gob.mx/AZ/Paginas/Plaguicidas_y_Fertilizantes/CatalogoPlaguicidas.aspx) (accessed September 8, 2016).
- [8] S. de Salud, Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización, (2000). [http://www.dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=2063863&fecha=31/12/1969](http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=2063863&fecha=31/12/1969) (accessed November 11, 2018).
- [9] CONAGUA, Estadísticas del Agua en México, CONAGUA. 2014 (2014) 242. <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/EAM2014.pdf>.
- [10] INEGI, Principales Resultados de la encuesta intercensal 2015, 2015. doi:http://www.beta.inegi.org.mx/contenidos/proyectos/enchogares/especiales/intercensal/2015/doc/eic2015\_resultados.pdf.
- [11] A. Hernández-Antonio, A.M. Hansen, Uso de plaguicidas en dos zonas agrícolas de México y evaluación de la contaminación de agua y sedimentos, *Rev. Int. Contam. Ambient.* 27 (2011) 115–127.
- [12] A.H. Hernández-Romero, C. Tovilla-Hernández, E.A. Malo, R. Bello-Mendoza, Water quality and presence of pesticides in a tropical coastal wetland in southern Mexico, *Mar. Pollut. Bull.* 48 (2004) 1130–1141. doi:10.1016/j.marpolbul.2004.01.003.
- [13] Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera, Avance de Siembras y Cosechas: Resumen nacional por estado, (2018). [http://infosiap.siap.gob.mx:8080/agricola\\_siap\\_gobmx/AvanceNacionalCultivo.do](http://infosiap.siap.gob.mx:8080/agricola_siap_gobmx/AvanceNacionalCultivo.do) (accessed March 20, 2019).
- [14] CONAGUA, Actualización de la disponibilidad media anual de agua en el acuífero Citrícola Norte (1912), Estado de Nuevo León, México, D.F., 2015.

- [15] A. Suárez-Jacobo, V.M. Alcantar-Rosales, D. Alonso-Segura, M. Heras-Ramírez, D. Elizarragaz-De La Rosa, O. Lugo-Melchor, O. Gaspar-Ramirez, Pesticide residues in orange fruit from citrus orchards in Nuevo Leon State, Mexico, *Food Addit. Contam. Part B.* 10 (2017) 192–199. doi:10.1080/19393210.2017.1315743.
- [16] J. Martínez Vidal, A. Gonzalez-Rodríguez, A. Belmonte Vega, A. Garrido Frenich, Estudio de la contaminación por pesticidas en aguas ambientales de la provincia de Almería, *Ecosistemas. Rev. Científica y Técnica Ecol. y Medio Ambient.* 13 (2004) 30–38.
- [17] A. Derbalah, A. Ismail, S. Shaheen, Monitoring of organophosphorus pesticides and remediation technologies of the frequently detected compound (chlorpyrifos) in drinking water, *Polish J. Chem. Technol.* 15 (2013) 25–34. doi:10.2478/pjct-2013-0040.
- [18] B.Y. Fosu-Mensah, E.D. Okoffo, G. Darko, C. Gordon, Organophosphorus pesticide residues in soils and drinking water sources from cocoa producing areas in Ghana, *Environ. Syst. Res.* 5 (2016) 10. doi:10.1186/s40068-016-0063-4.
- [19] I. Domínguez, R. Romero González, F.J. Arrebola Liébanas, J.L. Martínez Vidal, A. Garrido Frenich, Automated and semi-automated extraction methods for GC–MS determination of pesticides in environmental samples, *Trends Environ. Anal. Chem.* 12 (2016) 1–12. doi:10.1016/j.teac.2016.09.001.
- [20] H. Piri-Moghadam, F. Ahmadi, J. Pawliszyn, A critical review of solid phase microextraction for analysis of water samples, *TrAC Trends Anal. Chem.* 85 (2016) 133–143. doi:10.1016/j.trac.2016.05.029.
- [21] A.R. Ribeiro, O.C. Nunes, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU, *Environ. Int.* 75 (2015) 33–51. doi:10.1016/j.envint.2014.10.027.
- [22] M. Yasmina, K. Mourad, S.H. Mohammed, C. Khaoula, Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub>, *Energy Procedia.* 50 (2014) 559–566. doi:10.1016/j.egypro.2014.06.068.
- [23] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 1 (2000) 1–21. doi:10.1016/S1389-5567(00)00002-2.
- [24] E. Brillas, A review on the degradation of organic pollutants in waters by UV photoelectro-fenton and solar photoelectro-fenton, *J. Braz. Chem. Soc.* 25 (2014) 393–417. doi:10.5935/0103-5053.20130257.
- [25] R.A. Doong, S.M. Chang, Y.C. Sun, Solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for the determination of high molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons in water and soil samples, *J. Chromatogr. Sci.* 38 (2000) 528–534. <http://chromsci.oxfordjournals.org/content/38/12/528.full.pdf>.
- [26] K. Jung, V. Stelzenmüller, G.-P. Zauke, Análisis espacial de la concentración de metales en el camarón gris *Crangon crangon* (Linnaeus, 1758) en el Mar del Norte meridional, *Sci. Mar.* 73 (2009) 205. doi:10.3989/scimar.2009.73n1105.
- [27] Z. Zhang, J. Pawliszyn, Headspace solid-phase microextraction, *Anal. Chem.* 65 (1993) 1843–1852. doi:10.1021/ac00062a008.
- [28] T. Górecki, X. Yu, J. Pawliszyn, Theory of analyte extraction by selected porous polymer SPME fibres†, *Analyst.* 124 (1999) 643–649. doi:10.1039/a808487d.
- [29] J. Pawliszyn, *Applications of Solid Phase Microextraction*, 2007. doi:10.1039/9781847550149.
- [30] Chromacademy, Theory and instrumentation of GC: Introduction to gas chromatography, Crawford Sci. (2013). <http://www.chromacademy.com/lms/sco10/01-Gas-chromatography-Aims-and-Objectives.html>.

- [31] CHROMAcademy, Mass Spectrometry Fundamental GC-MS Introduction, Crawford Sci. (2012) 2–28. doi:www.chromacademy.com.
- [32] I. Sirés, E. Brillas, M.A. Oturan, M.A. Rodrigo, M. Panizza, Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 8336–8367. doi:10.1007/s11356-014-2783-1.
- [33] F. Hachami, M. Errami, L. Bazzi, R. Salghi, M. Hilali, L. Bazzi, Anodic oxidation of Methidation at boron-doped diamond electrode and degradation mechanism, *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (2014) 1516–1523.
- [34] X. Zhu, M. Tong, S. Shi, H. Zhao, J. Ni, Essential Explanation of the Strong Mineralization Performance of Boron-Doped Diamond Electrodes, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 4914–4920. doi:10.1021/es800298p.
- [35] M.A. Rodrigo, N. Oturan, M.A. Oturan, Electrochemically assisted remediation of pesticides in soils and water: a review, *Chem. Rev.* 114 (2014) 8720–8745. doi:10.1021/cr500077e.
- [36] E.J. Ruiz, C. Arias, E. Brillas, A. Hernández-Ramírez, J.M. Peralta-Hernández, Mineralization of Acid Yellow 36azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode, *Chemosphere.* 82 (2011) 495–501. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.11.013.
- [37] A. El-Ghenmy, N. Oturan, M.A. Oturan, J.A. Garrido, P.L. Cabot, F. Centellas, R.M. Rodríguez, E. Brillas, Comparative electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton degradation of the antibiotic sulfanilamide using a stirred BDD/air-diffusion tank reactor, *Chem. Eng. J.* 234 (2013) 115–123. doi:10.1016/j.cej.2013.08.080.
- [38] F.C. Moreira, S. Garcia-Segura, V.J.P. Vilar, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, Decolorization and mineralization of Sunset Yellow FCF azo dye by anodic oxidation, electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes, *Appl. Catal. B Environ.* 142–143 (2013) 877–890. doi:10.1016/j.apcatb.2013.03.023.
- [39] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735–758. doi:10.1021/cr00035a013.
- [40] A. Hernandez-Ramirez, I. Ramirez-Medina, *Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterización and Environmental Applications*, Springer, 2015.
- [41] M. Tankiewicz, J. Fenik, M. Biziuk, Determination of organophosphorus and organonitrogen pesticides in water samples, Elsevier Ltd, 2010. doi:10.1016/j.trac.2010.05.008.
- [42] 2015/495, COMMISSION IMPLEMENTING DECISION (EU) 2015, of 20 March, Off. J. Eur. Union. L78/40 (2015) 20–30. doi:http://eur-lex.europa.eu/pri/en/oj/dat/2003/l\_285/l\_28520031101en00330037.pdf.
- [43] M. Köck-Schulmeyer, A. Ginebreda, C. Postigo, T. Garrido, J. Fraile, M. López de Alda, D. Barceló, Four-year advanced monitoring program of polar pesticides in groundwater of Catalonia (NE-Spain), *Sci. Total Environ.* 470–471 (2014) 1087–1098. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.10.079.
- [44] J. Ruiz-Toledo, R. Castro, N. Rivero-Pérez, R. Bello-Mendoza, D. Sánchez, Occurrence of glyphosate in water bodies derived from intensive agriculture in a tropical region of southern Mexico, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 93 (2014) 289–293. doi:10.1007/s00128-014-1328-0.
- [45] SSA, NORMA Oficial Mexicana NOM-232-SSA1-2009, Plaguicidas:que establece los requisitos de envase, embalaje y etiquetado de productos grado técnico y para uso agrícola, forestal, pecuario, jardinería, urbano, industrial y doméstico., (2009) 1–24.
- [46] A.R. Ribeiro, M. Pedrosa, N.F.F. Moreira, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, Environmental friendly method for urban wastewater monitoring of micropollutants defined in the Directive 2013/39/EU and Decision 2015/495/EU, *J. Chromatogr. A.* 1418 (2015) 140–149.

- doi:10.1016/j.chroma.2015.09.057.
- [47] A. De Luca, R.F. Dantas, A.S.M. Simões, I.A.S. Toscano, G. Lofrano, A. Cruz, S. Esplugas, Atrazine removal in municipal secondary effluents by fenton and photo-fenton treatments, *Chem. Eng. Technol.* 36 (2013) 2155–2162. doi:10.1002/ceat.201300135.
- [48] J. Fenoll, P. Hellín, C.M. Martínez, P. Flores, S. Navarro, Semiconductor-sensitized photodegradation of s-triazine and chloroacetanilide herbicides in leaching water using TiO<sub>2</sub> and ZnO as catalyst under natural sunlight, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 238 (2012) 81–87. doi:10.1016/j.jphotochem.2012.04.017.
- [49] L. Prieto-Rodríguez, S. Miralles-Cuevas, I. Oller, A. Agüera, G.L. Puma, S. Malato, Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO<sub>2</sub> concentrations, *J. Hazard. Mater.* 211–212 (2012) 131–137. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.09.008.
- [50] CENAM, Guía Técnica de Trazabilidad Metrológica e Incertidumbre de Medida en la Magnitud de Masa para Calibración de Instrumentos para Pesar de Funcionamiento No Automático, (2013) 1–93.
- [51] ISO, INTERNATIONAL STANDARD of measurement error, 2002 (2002).
- [52] A.M. Filho, F.N. dos Santos, P.A. de P. Pereira, Development, validation and application of a method based on DI-SPME and GC-MS for determination of pesticides of different chemical groups in surface and groundwater samples, *Microchem. J.* 96 (2010) 139–145. doi:10.1016/j.microc.2010.02.018.
- [53] M. Tankiewicz, C. Morrison, M. Biziuk, Multi-residue method for the determination of 16 recently used pesticides from various chemical groups in aqueous samples by using DI-SPME coupled with GC-MS, *Talanta.* 107 (2013) 1–10. doi:10.1016/j.talanta.2012.12.052.
- [54] A. Technologies, MassHunter, (2017). <http://www.agilent.com/en/products/software-informatics/masshunter-suite/masshunter/masshunter-software>.
- [55] U.S./Department of Commerce, Libro del web de Química del NIST, (2017). <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [56] R.I. Bonansea, M.V. Amé, D.A. Wunderlin, Determination of priority pesticides in water samples combining SPE and SPME coupled to GC-MS. A case study: Suquía River basin (Argentina), *Chemosphere.* 90 (2013) 1860–1869. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.10.007.
- [57] N. American, C. For, North American Commission for Environmental Cooperation ( Nacec ) Desarrollo De Los Protocolos Base Para El Programa Nacional De Monitoreo Y Evaluación ( Proname ), (2012) 55.
- [58] C. Gonçalves, M.F. Alpendurada, Solid-phase micro-extraction-gas chromatography-(tandem) mass spectrometry as a tool for pesticide residue analysis in water samples at high sensitivity and selectivity with confirmation capabilities, *J. Chromatogr. A.* 1026 (2004) 239–250. doi:10.1016/j.chroma.2003.10.117.
- [59] C. Ch, P. Camp, On-fibre solid-phase microextraction coupled to conventional liquid chromatography versus in-tube solid-phase microextraction coupled to capillary liquid chromatography for the screening analysis of triazines in water samples, 1125 (2006) 159–171. doi:10.1016/j.chroma.2006.05.056.
- [60] C. Ch, P. Camp, In-tube solid-phase microextraction-capillary liquid chromatography as a solution for the screening analysis of organophosphorus pesticides in untreated environmental water samples, 1141 (2007) 10–21. doi:10.1016/j.chroma.2006.11.105.
- [61] M.F. Alpendurada, C omparison of three different poly ( dimethylsiloxane )– divinylbenzene fibres for the analysis of pesticide multiresidues in water samples : structure and efficiency, 963 (2002) 19–26.
- [62] S.-L.L. McManus, C.E. Coxon, K.G. Richards, M. Danaher, Quantitative solid phase

- microextraction – Gas chromatography mass spectrometry analysis of the pesticides lindane, heptachlor and two heptachlor transformation products in groundwater, *J. Chromatogr. A.* 1284 (2013) 1–7. doi:10.1016/j.chroma.2013.01.099.
- [63] D.A. Lambropoulou, T.A. Albanis, Optimization of headspace solid-phase microextraction conditions for the determination of organophosphorus insecticides in natural waters, *J. Chromatogr. A.* 922 (2001) 243–255. doi:10.1016/S0021-9673(01)00953-0.
- [64] J. Robles-Molina, B. Gilbert-López, J.F. García-Reyes, A. Molina-Díaz, Comparative evaluation of liquid–liquid extraction, solid-phase extraction and solid-phase microextraction for the gas chromatography–mass spectrometry determination of multiclass priority organic contaminants in wastewater, *Talanta.* 117 (2013) 382–391. doi:10.1016/j.talanta.2013.09.040.
- [65] E. Beceiro-González, E. Concha-Graña, A. Guimaraes, C. Gonçalves, S. Muniategui-Lorenzo, M.F. Alpendurada, Optimisation and validation of a solid-phase microextraction method for simultaneous determination of different types of pesticides in water by gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1141 (2007) 165–173. doi:10.1016/j.chroma.2006.12.042.
- [66] V. Casas, M. Llompарт, C. Garcia-Jares, R. Cela, T. Dagnac, Effects of sample pretreatment and storage conditions in the determination of pyrethroids in water samples by solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 387 (2007) 1841–1849. doi:10.1007/s00216-006-1072-3.
- [67] N. Sauret-szczepanski, P. Mirabel, H. Wortham, Development of an SPME e GC e MS / MS method for the determination of pesticides in rainwater : Laboratory and field experiments, *Environ. Pollut.* 139 (2006) 133–142. doi:10.1016/j.envpol.2005.04.024.
- [68] SANTE/11813/2017, Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed, (2017). [http://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmpl\\_article.asp?CntID=727&LabID=100&Lang=EN](http://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmpl_article.asp?CntID=727&LabID=100&Lang=EN).
- [69] AOAC, Appendix K: Guidelines for Dietary Supplements and Botanicals, AOAC (Association Off. Anal. Chem. Off. Methods Anal. (2013).
- [70] A. Kouzayha, A. Al Ashi, R. Al Akoum, M. Al Iskandarani, H. Budzinski, F. Jaber, Occurrence of Pesticide Residues in Lebanon’s Water Resources, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 91 (2013) 503–509. doi:10.1007/s00128-013-1071-y.
- [71] V. Oller-Arlandis, J. Sanz-Valero, Cáncer por contaminación química del agua de consumo humano en menores de 19 años: una revisión sistemática, *Rev. Panam. Salud Pública.* 32 (2012) 435–443. doi:10.1590/S1020-49892012001400007.
- [72] C.M. Alonso-Hernandez, M. Mesa-Albernas, I. Tolosa, Organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from the Gulf of Batabanó, Cuba, *Chemosphere.* 94 (2014) 36–41. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.09.007.
- [73] K.T. Lee, S. Tanabe, C.H. Koh, Distribution of organochlorine pesticides in sediments from Kyeonggi Bay and nearby areas, Korea, *Environ. Pollut.* 114 (2001) 207–213. doi:10.1016/S0269-7491(00)00217-7.
- [74] W. Wang, J. Bai, G. Zhang, X. Wang, J. Jia, B. Cui, X. Liu, Depth-distribution, possible sources, and toxic risk assessment of organochlorine pesticides (OCPs) in different river sediment cores affected by urbanization and reclamation in a Chinese delta, *Environ. Pollut.* 230 (2017) 1062–1072. doi:10.1016/j.envpol.2017.06.068.
- [75] Pesticides Properties Data Base, Univ. Hertfordsh. (2018). <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/index.htm> (accessed April 20, 2018).
- [76] Modernwater, DeltaTox II USER ’ S MANUAL, 2013. [www.modernwater.com%0D](http://www.modernwater.com%0D).