



UNIVERSIDAD DE CHILE - FACULTAD DE CIENCIAS – ESCUELA DE POSTGRADO

**“ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE PLAGUICIDAS EN SEDIMENTOS
FLUVIALES Y OPTIMIZACIÓN DE TÉCNICAS DE
RECUPERACIÓN”**

Tesis entregada a la Universidad de Chile en cumplimiento de los requisitos para optar al Grado de:

MAGÍSTER EN CIENCIAS QUÍMICAS

CAROLINA E. OLAVE SEGUEL

Directora de Tesis: M. Cs. Sylvia V. Copaja C.

Co Director: M. Cs. Héctor R. Bravo V.

Marzo 2019
Santiago-Chile

ESCUELA DE POSTGRADO – FACULTAD DE CIENCIAS – UNIVERSIDAD DE CHILE



INFORME DE APROBACIÓN TESIS

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que la Tesis, presentado por el o (la) candidato (a):

CAROLINA E. OLAVE SEGUEL

“ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE PLAGUICIDAS EN SEDIMENTOS FLUVIALES Y OPTIMIZACION DE TECNICAS DE RECUPERACION”

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento de los requisitos para optar al Grado de Magíster en Ciencias Químicas

COMISIÓN DE EVALUACIÓN

Profesor

Corrector

Profesor

Corrector

Profesor

Corrector

Santiago de Chile, Marzo 2019

RESEÑA



Carolina Olave Seguel nace en Santiago de Chile, su enseñanza básica la realiza en el Mary Anne School y la enseñanza media en el Liceo N°1 Javiera Carrera de Santiago, donde se destacó por ser una alumna estudiosa y aplicada, pero a la vez traviesa e inquieta.

Para su formación de pregrado el año 2002 ingresa a la Universidad de Chile a la carrera de Química Ambiental, donde vivió momentos alegres y de crecimiento personal y profesional, pero también de mucho esfuerzo y dedicación.

Después de su titulación trabaja en el sistema privado donde aplica sus conocimientos y habilidades, su inquietud por la formación y realización personal la llevan a ingresar al programa de Magister en Ciencias Químicas de la Universidad de Chile.

En esta etapa más madura puede disfrutar y valorar la posibilidad de estudiar en la casa de estudios más importantes de Chile y compartir con profesores de excelencia académica.

“Siempre me he sentido afortunada de poder concretar mis metas grandes y pequeñas, Dios ha sido conmigo y este postgrado también es un logro anhelado y esperado, un gran desafío, que requirió tiempo, dedicación, esfuerzo y perseverancia”

***“A Benjamín
A Ricardo”***

AGRADECIMIENTOS

Mi primer agradecimiento es sin lugar a duda a Dios por darme vida y salud para terminar este proyecto, me reconforta saber que siempre está conmigo.

También a mi esposo e hijo por ser generosos y pensar siempre en mi crecimiento profesional y desarrollo personal, sin importar el tiempo y dedicación que esto implique, me hacen sentir especial y afortunada por todo lo que hemos podido lograr como familia e individualmente.

Agradecer al laboratorio de Química Orgánica y Ambiental, a sus profesores Sylvia Copaja y Héctor Bravo, por acogerme en el laboratorio, resolver mis dudas y aportar a mis conocimientos científicos y personales.

A mis compañeros Isi, Pancho, Gigi, Dani, Camila y Pablo por todos los gratos momentos, por su amistad, compañía, almuerzos y celebraciones llenas de alegría y risas. Ellos permitieron que mi Magister lo realizara en un excelente ambiente de trabajo, gracias por su gran acogida y disposición.

Agradecer en párrafo aparte a Isidora y Pancho por ayudarme y darme opiniones valiosas en la escritura de tesis y presentación, gracias de veras, los quiero.

Agradecer al equipo de sustentabilidad de Agrosuper encabezado por Martin Landea por la disposición y apoyo en la etapa final del magister.

Finalmente quiero agradecer a todas aquellas personas que de alguna manera me acompañaron y ayudaron a cursar esta importante etapa de mi vida y me brindaron su apoyo desde algún lugar.....gracias.

INDICE DE CONTENIDOS

INDICE DE FIGURAS	ix
INDICE DE TABLAS.....	xii
RESUMEN	xiv
ABSTRACT.....	xvi
I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Antecedentes Generales.....	1
1.2 Antecedentes Específicos	5
1.2.1 Atrazina	5
1.2.2 Carbofurano	6
1.2.3 Clorpirifos	7
1.2.4 Deltametrina	9
1.2.5 Thiram	10
1.2.6 Trifluralina	11
1.3 Sedimentos	12
1.4 Dinámica de plaguicidas en sedimentos	14
1.5 Procesos de los plaguicidas.....	15
1.6 Interacción plaguicida-adsorbente.....	16
1.7 Factores que influyen en la adsorción de plaguicidas por los sedimentos.....	17
1.8 Adsorción de los plaguicidas en los sedimentos	18
1.8.1 Parámetros de adsorción K_d y K_{oc}	19
1.8.2 Desorción	20
1.8.3 Modelo cinético de Elovich	21
1.8.4 Modelos de adsorción	21
1.8.5 Modelo de Langmuir.....	24
1.8.6 Modelo de Freundlich	25
1.9 Análisis Químico	26
1.9.1 Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia.....	26
1.10 Técnicas de extracción	27
1.10.1 Extracción líquido-líquido.....	28
1.10.2 Extracción en fase sólida (SPE)	29
1.10.3 Extracción QuEChERS.....	29
1.10.4 Extracción asistida con Microondas.....	30
1.11 Sistema en estudio.....	31

1.12	Problemática Ambiental	31
1.13	Hipótesis	32
1.14	Objetivos	33
1.14.1	Objetivo General	33
1.14.2	Objetivos Específicos	33
II.	MATERIALES Y MÉTODOS	34
2.1	Material de vidrio y otros	34
2.2	Equipos.....	35
2.3	Muestras de Sedimentos.....	35
2.4	Tratamiento de muestras (secado y tamizado).....	36
2.5	Preparación de material	37
2.5.1	Lavado de material para caracterización físico-química de sedimentos	37
2.5.2	Lavado material para análisis cromatografico de plaguicidas	37
2.6	Caracterización fisicoquímica de los sedimentos en estudio	37
2.6.1	Determinación de pH y conductividad eléctrica (CE)	37
2.6.2	Determinación de Carbono Orgánico Total.....	38
2.6.3	Carbono Orgánico, por método de Walkley y Black.....	38
2.6.4	Determinación de factor humedad.....	40
2.6.5	Determinación de fósforo.....	40
2.6.6	Capacidad de intercambio catiónico (CIC).....	42
2.6.7	Nitrógeno Total.....	43
2.6.8	Determinación de Cationes	45
2.6.9	Determinación de Aniones.....	47
2.6.10	Determinación de Textura	48
2.7	Validación del método analítico.....	49
2.7.1	Preparación de soluciones plaguicidas.....	49
2.7.2	Curva de calibración de plaguicidas en estudio	50
2.7.3	Análisis Químico.....	50
2.7.4	Rango Lineal	51
2.7.5	Límite de Detección.....	51
2.7.6	Límite de Cuantificación	51
2.7.7	Precisión	52
2.7.8	Exactitud	52
2.8	Determinación del tiempo de equilibrio en sedimentos estudiados.....	52
2.9	Curvas de adsorción de plaguicidas en los sedimentos estudiados	53
2.10	Estudio de desorción.....	54
2.11	Técnicas de Extracción	55

2.11.1	Extracción Líquido-líquido	55
2.11.2	Extracción en Fase Sólida SPE	56
2.11.3	Extracción QuEChERS.....	58
2.11.4	Extracción asistida por Microondas	60
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		61
3.1	Caracterización fisicoquímica de los sedimentos estudiados	61
3.2	Optimización Método Analítico	66
3.3	Análisis Químico por HPLC.....	68
3.4	Determinación del Tiempo de Equilibrio	71
3.4.1	Modelo Cinético de Elovich	72
3.5	Procesos de adsorción.....	73
3.5.1	Isotermas de adsorción	73
3.5.2	Determinación de parámetros de adsorción K_d y K_{oc}	76
3.5.3	Modelo de Langmuir.....	78
3.5.4	Modelo de Freundlich	83
3.5.5	Discusión de modelos de adsorción	87
3.5.6	Estudio de desorción	89
3.6	Extracción de Plaguicidas desde el sedimento.....	90
3.6.1	Extracción líquido-líquido.....	91
3.6.2	Extracción en Fase Sólida (SPE).....	93
3.6.3	Extracción QuEChERS.....	95
3.6.4	Extracción asistida por Microondas	96
3.6.5	Resumen de porcentajes de recuperación de las extracciones	98
3.7	Comportamiento de los plaguicidas estudiados en los sedimentos	99
IV. CONCLUSIONES		108
V. REFERENCIAS		109
VI. ANEXOS		113

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Porcentaje de plaguicidas vendidos en Chile según serie. Total país año 2012.	4
Figura 2.- Volumen de Plaguicidas vendidos por Región en Chile el año 2012 (expresados en Kg L ⁻¹).	4
Figura 3.- Estructura básica del esqueleto de las triazinas (izquierda) y estructura de la Atrazina (derecha).	5
Figura 4.- Estructura básica del esqueleto de los carbamatos (izquierda) y estructura de Carbofurano (derecha).....	6
Figura 5.- Estructura básica del esqueleto de los organofosforados (izquierda) y estructura de Clorpirifos (derecha).....	8
Figura 6.- Estructura básica del esqueleto de los piretroides (izquierda) y estructura de Deltametrina (derecha).	9
Figura 7.- Estructura básica del esqueleto de los ditiocarbamatos (izquierda) y estructura de Thiram (derecha).	10
Figura 8.- Estructura básica del esqueleto de las dinitroanilinas (izquierda) y estructura de Trifluralina (derecha).....	11
Figura 9.- Esquema de formación de los sedimentos.....	13
Figura 10.- Dinámica de sedimentos fluviales.	13
Figura 11.- Dinámica de los plaguicidas en el medio ambiente.	15
Figura 12.- Tipos generales de isothermas de adsorción.	19
Figura 13.- Representación de los 4 tipos fundamentales de las isothermas de adsorción.	22
Figura 14.- Esquema de equipo HPLC.....	27
Figura 15.- Etapas extracción líquido-líquido.	28
Figura 16.- Etapas extracción en fase solida SPE.....	29
Figura 17.- Ubicación geográfica de los sedimentos en estudio.....	36
Figura 18.- Carbono Orgánico Total.....	38
Figura 19.- Carbono Orgánico, Método de Walkley y Black.	39
Figura 20.- Equipo de Digestión Nitrógeno Kjeldahl.	43
Figura 21.- Equipo de destilación Nitrógeno Kjeldahl.	45

Figura 22.- Velocidad de Sedimentación (Método de la Pipeta).	49
Figura 23.- Esquema ensayo para determinación de Adsorción.	54
Figura 24.- Separación de fases con embudo de decantación.	56
Figura 25.- Etapas de extracción en fase sólida.	57
Figura 26.- Equipo Manifold.	58
Figura 27.- Método extracción QuEChERS.	59
Figura 31.- Esquemas del procedimiento para extracción QuEChERS.	59
Figura 29.- Procedimiento extracción asistida por microondas.	60
Figura 30.- Valores de pH en los sedimentos estudiados.	61
Figura 31.- Valores de CE para sedimentos en estudio	61
Figura 32.- Concentración de aniones en los cuatro sitios.	65
Figura 33.- A) Cromatograma estándar de Atrazina. B) Espectro UV de Atrazina.	69
Figura 34.- A) Cromatograma estándar Carbofurano. B) Espectro UV Carbofurano ...	69
Figura 35.- A) Cromatograma estándar Clorpirifos. B) Espectro UV de Clorpirifos.	69
Figura 36.- A) Cromatograma estándar Deltametrina. B) Espectro UV Deltametrina. .	70
Figura 37.- A) Cromatograma estándar de Thiram. B) Espectro UV de Thiram.	70
Figura 38.- A) Cromatograma estándar Trifluralina. B) Espectro UV de Trifluralina.	70
Figura 39.- Tiempo de Equilibrio: Curvas de concentración de plaguicida adsorbido versus tiempo de agitación en sedimento San Francisco de Mostazal (SFM).	71
Figura 40.- Tiempo de Equilibrio: Curvas de concentración de plaguicida adsorbido versus tiempo de agitación en sedimento Melipilla (MEL).	72
Figura 41.- Isotermas de adsorción a) Atrazina, b) Carbofurano, c) Clorpirifos, d) Deltametrina, e) Thiram y f) Trifluralina en sedimento SFM.	74
Figura 42.- Isotermas de adsorción a) Atrazina, b) Carbofurano, c) Clorpirifos, d) Deltametrina, e) Thiram y f) Trifluralina en sedimento MEL.	76
Figura 43.- Isotermas de Adsorción utilizando el modelo de Langmuir para: a) Atrazina, b) Carbofurano, c) Clorpirifos, d) Deltametrina, e) Thiram y f) Trifluralina para sedimento SFM.	79
Figura 44.- Isotermas de Adsorción utilizando el modelo de Langmuir para: a) Atrazina, b) Carbofurano, c) Clorpirifos, d) Deltametrina, e) Thiram y f) Trifluralina para sedimento MEL.	82

Figura 45.- Isotermas de Adsorción utilizando el modelo de Freundlich para: a) Atrazina, b) Carbofurano, c) Clorpirifos, d) Deltametrina, e) Thiram y f) Trifluralina en sedimento SFM.....	84
Figura 46.- Isotermas de Adsorción utilizando el modelo de Freundlich para: a) Atrazina, b) Carbofurano, c) Clorpirifos, d) Deltametrina, e) Thiram y f) Trifluralina para sedimento MEL.....	86
Figura 47.- Porcentaje de desorción en sedimentos SFM y MEL para los plaguicidas estudiados.	89
Figura 48.- Porcentajes de Recuperación de Plaguicidas utilizando extracción en fase solida (SPE).....	93
Figura 49.- Porcentajes de Recuperación de Plaguicidas utilizando extracción QuEChERS.	95
Figura 50.- Porcentajes de Recuperación de Plaguicidas utilizando extracción asistida vía Microondas en 1 gramo de sedimento.	97
Figura 51.- Porcentajes de Recuperación de Plaguicidas utilizando extracción asistida vía Microondas en 10 gramos de sedimento.....	97

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Categorías toxicológicas, vías de ingestión y DL50 (mg/Kg).	3
Tabla 2.- Propiedades fisicoquímicas de Atrazina.	6
Tabla 3.- Propiedades fisicoquímicas de Carbofurano.....	7
Tabla 4.- Propiedades fisicoquímicas de Clorpirifos.	8
Tabla 5.- Propiedades fisicoquímicas de Deltametrina.	9
Tabla 6.- Propiedades fisicoquímicas de Thiram.	10
Tabla 7.- Propiedades fisicoquímicas de Trifluralina.....	12
Tabla 8.- Actividades y coordenadas de los sedimentos en estudio.	36
Tabla 9.- Condiciones de lectura en HPLC de los plaguicidas seleccionados.	50
Tabla 10.- Programas de extracción asistida por microondas.....	60
Tabla 11.- Textura de los Sedimentos	62
Tabla 12.- Resultados caracterización fisicoquímica en los sedimentos estudiados....	63
Tabla 13.- Resultados de Cationes y CIC en sedimentos.	64
Tabla 14.- Balance de masa para cationes.....	66
Tabla 15.- Balance de masa para iones	66
Tabla 16.- Optimización método para los plaguicidas estudiados.....	67
Tabla 17.- Condiciones de lectura en HPLC de los plaguicidas seleccionados.	68
Tabla 18.- Valores de R^2 y % ARE calculados a partir del ajuste del Modelo de Elovich para sedimento SFM y MEL.	73
Tabla 19.- Valores de K_d en Atrazina, Carbofurano, Clorpirifos, Deltametrina, Thiram y Trifluralina calculados para los sedimentos SFM y MEL.	76
Tabla 20.- Valores de K_{oc} en Atrazina, Carbofurano, Clorpirifos, Deltametrina, Thiram y Trifluralina calculados para los sedimentos SFM y MEL.	77
Tabla 21.- Parámetros de Langmuir para sedimento SFM.	80
Tabla 22.- Parámetros de Langmuir para sedimento MEL.....	82
Tabla 23.- Parámetros de Freundlich del sedimento SFM para los plaguicidas estudiados.	84
Tabla 24.- Parámetros de Freundlich del sedimento MEL para los plaguicidas estudiados.	86
Tabla 25.- Resumen de parámetros correspondientes a los modelos de adsorción aplicados a los plaguicidas en ambos sedimentos.....	87

Tabla 26.- Porcentajes de Recuperación de Plaguicidas utilizando extracción líquido-líquido.....	92
Tabla 27.- Método de extracción más adecuado para cada plaguicida en estudio según su porcentaje de recuperación.....	98
Tabla 28.- Resumen del comportamiento de Atrazina en ambos sedimentos.....	100
Tabla 29.- Resumen del comportamiento de Carbofurano en ambos sedimentos.....	101
Tabla 30.- Resumen del comportamiento de Clorpirifos en ambos sedimentos.....	103
Tabla 31.- Resumen del comportamiento de Deltametrina en ambos sedimentos.....	104
Tabla 32.- Resumen del comportamiento de Thiram en ambos sedimentos.....	105
Tabla 33.- Resumen del comportamiento de Trifluralina en ambos sedimentos.....	106

RESUMEN

La descarga de residuos domésticos y agrícolas han aumentado la concentración de plaguicidas en ríos, por lo que es necesario estudiar los procesos adsorción-desorción y posibles técnicas analíticas de extracción para su adecuada determinación.

En este trabajo se estudió los procesos de adsorción/desorción y técnicas de recuperación para seis plaguicidas; Atrazina, Carbofurano, Clorpirifos, Deltametrina, Thiram y Trifluralina, en sedimentos de la Cuenca del río Maipo. Se seleccionó 4 sitios de estudio: San Francisco de Mostazal, Isla de Maipo, Melipilla y Pelvin. Las muestras de los sedimentos fueron secadas y tamizadas según fracción requerida (≤ 2 mm). La caracterización fisicoquímica: pH, CE, COT, N, P, CIC, Textura, cationes y aniones se realizó mediante métodos descritos. Se optimizó el método analítico para la cuantificación de los plaguicidas estudiados por Cromatografía Líquida de Alta Resolución con Detector de Arreglo de Diodos (HPLC-PDA).

Para el estudio de adsorción se seleccionó sedimentos de dos sitios SFM y MEL debido a su cercanía a tareas agrícolas. Se estudió el tiempo de equilibrio y, mediante experimentos en batch, las isotermas de adsorción y desorción. El estudio del tiempo de equilibrio fue establecido a las 48 horas, el modelo de Elovich, ajustó correctamente con un coeficiente de correlación $R^2 > 0,8$ y un error relativo (ARE) $< 10\%$, esto para todos los plaguicidas en ambos sedimentos. Los resultados muestran que, en general, Deltametrina presentó mayor concentración adsorbida en sólido que en solución con mayores valores de K_d en ambos sedimentos (SFM: 1,385; MEL: 2,533). Respecto a los parámetros Koc y K_d , la adsorción de Trifluralina en SFM y Carbofurano en MEL fueron menores y finalmente Deltametrina presentó los mayores valores en ambos sedimentos. Los porcentajes de desorción de los plaguicidas en ambos sedimentos fueron menores al 30%, sin embargo, Deltametrina no fue desorbido, estos resultados concuerdan con su mayor valor de Koc y K_{ow} lo que indicaría que este plaguicida sería totalmente retenido en ambos sedimentos.

El análisis de los resultados del estudio de adsorción fue de acuerdo a los modelos de Langmuir y Freundlich. Mediante el modelo de Langmuir se determinó que, para Atrazina, Carbofurano y Deltametrina en el sedimento SFM la isoterma obtenida ajusta al modelo ya que se obtiene una correlación que indica linealidad, lo que sugiere

una afinidad de las moléculas de adsorbato con el adsorbente. En el sedimento MEL, Trifluralina es el único plaguicida que ajusta al modelo de Langmuir. Para el modelo de Freundlich; Atrazina, Carbofurano, Deltametrina y Thiram ajustaron de manera lineal en el sedimento SFM, obteniendo una intensidad de adsorción n_f mayor a 1 que indican una adsorción favorable y en el sedimento MEL los plaguicidas Thiram y Trifluralina obtuvieron una correlación lineal que ajusta al modelo y un n_f mayor a 1.

Las técnicas analíticas utilizadas en este trabajo fueron las extracciones líquido-líquido, en fase sólida (SPE), QuEChERS y extracción asistida por microondas; y para esta determinación se utilizó el sedimento San Francisco Mostazal. Según los porcentajes de recuperación de los diferentes métodos de extracción, Atrazina obtuvo el mejor porcentaje de recuperación (95,28%) utilizando QuEChERS, para Carbofurano la extracción en fase sólida (SPE) fue la técnica con mayor eficiencia obteniendo un 94,29%, para Clorpirifos y Thiram se recomiendan otras metodologías ya que sus porcentajes de recuperaciones resultaron bajos, finalmente para Deltametrina y Trifluralina la extracción asistida por microondas entrega la mejor recuperación para ambos plaguicidas (95,02% y 92,65% respectivamente).

El estudio de adsorción-desorción puso de manifiesto las características fisicoquímicas de los sedimentos y de los plaguicidas en estos procesos. Los estudios de adsorción y extracción optimizados podrían contribuir al estudio y monitoreo de sedimentos contaminados con plaguicidas en ríos chilenos.

ABSTRACT

The discharge of household and agricultural waste has increased the concentrations of pesticides in rivers, so it is necessary to study the adsorption-desorption processes and possible analytical extraction techniques for their proper determination.

In this work were studied the adsorption / desorption processes and recovery techniques for six pesticides; Atrazine, Carbofuran, Chlorpyrifos, Deltamethrin, Thiram and Trifluralin, in sediments of the Maipo River Basin. Four study sites were selected: San Francisco de Mostazal, Isla de Maipo, Melipilla and Pelvin. The samples of the sediments were dried and sieved according to the required fraction (≤ 2 mm). The physicochemical characterization: pH, EC, MO, COT, N, P, CIC, Texture, cations and anions was carried out by described methods. The analytical method for the quantification of the pesticides studied by High Resolution Liquid Chromatography with Diode Array Detector (HPLC-PDA) was optimized.

For the adsorption study, sediments from two sites SFM and MEL were selected due to their proximity to agricultural tasks. The equilibrium time was studied and, by batch experiments, the adsorption and desorption isotherms. The study of the equilibrium time was established at 48 hours, the Elovich model, adjusted correctly with a correlation coefficient $R^2 > 0.8$ and a relative error (ARE) $< 10\%$, this result for all pesticides in both sediments. The results show that, in general, Deltamethrin presented a higher adsorbed solid concentration than in solution with higher K_d values in both sediments (SFM: 1.385, MEL: 2.533). Regarding the K_{oc} and K_d parameters, the adsorption of Trifluralin in SFM and Carbofuran in MEL were lower and Deltamethrin presented the highest values in both sediments. The desorption percentages of the pesticides in both sediments were less than 30%, however Deltamethrin was not desorbed, these results agree with their higher value of K_{oc} and K_{ow} which would indicate that this pesticide would be totally retained in both sediments.

The analysis of the results of the adsorption study was according to the Langmuir and Freundlich models. Using the Langmuir model, it was determined that for Atrazine, Carbofuran and Deltamethrin in the SFM sediment the obtained isotherm fits the model since a correlation obtained indicating linearity, which suggests an affinity of the adsorbate molecules with the adsorbent. In the MEL sediment, Trifluralin is the only

pesticide that fits the Langmuir model. For the Freundlich model; Atrazine, Carbofuran, Deltamethrin and Thiram adjusted linearly in the SFM sediment, obtaining an adsorption intensity n greater than 1 indicating favorable adsorption and in the sediment MEL Thiram and Trifluralin pesticides obtained a linear correlation that fits the model and a n greater than 1.

The analytical techniques used in this work were liquid-liquid, solid-phase (SPE), QuEChERS and microwave-assisted extraction; and for this determination the San Francisco Mostazal sediment was used. According to the percentages of recovery of the different extraction methods, Atrazina obtained the best percentage of recovery (95.28%) using QuEChERS, for Carbofuran the extraction in solid phase (SPE) was the technique with the highest efficiency, obtaining 94.29%, for Chlorpyrifos and Thiram other methodologies are recommended since their percentage of recoveries were low, finally for Deltametrina and Trifluralina the microwave-assisted extraction provides the best recovery for both pesticides (95.02% and 92.65% respectively).

The adsorption-desorption study revealed the physicochemical characteristics of sediments and pesticides in these processes. Optimized adsorption and extraction studies could contribute to the study and monitoring of sediments contaminated with pesticides in Chilean rivers.

I. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes Generales

Desde hace más de medio siglo, la población mundial ha mantenido un crecimiento vertiginoso y con ello la necesidad de un aumento en la producción de alimentos, por lo que la agricultura se ha convertido en una actividad importante, basándose principalmente en la cantidad y calidad de los cultivos. Es así como surge la necesidad de aplicar plaguicidas a los cultivos para lograr productos con mejor calidad fitosanitaria.

Existe información de su empleo desde la antigüedad, pero el concepto moderno de plaguicida surge en el siglo XIX, cuando se sintetizaron varias sustancias con propiedades insecticidas que se utilizaron años después. Con el progreso de la industria química se ha suministrado una gran cantidad de agroquímicos de alta toxicidad y persistencia, cuyos efectos sobre el hombre y el equilibrio del ecosistema están relacionados con su uso inapropiado y desmedido. No obstante, también existen evidencias de los beneficios que representan su uso y el aumento que generan en la productividad agrícola.

Según la definición dada por la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), por plaguicida se entiende cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir, atraer, repeler o combatir cualquier plaga, incluyendo los vectores de las enfermedades humanas o de animales, las especies no deseadas de plantas o animales que causan perjuicio, que interfieren de alguna forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas o alimentos para animales, o que puedan administrarse a los animales para combatir ectoparásitos (Ferrer, 2003).

Los plaguicidas o pesticidas son sustancias químicas naturales o sintéticas, las que pueden ser tanto orgánicas como inorgánicas y que están destinadas principalmente a ser utilizadas en la agricultura.

Dada la gran cantidad de plaguicidas existentes, estos pueden clasificarse de diversas formas:

❖ Según su aplicación:

- Plaguicidas de uso fitosanitario: su utilización es en el ámbito de la sanidad vegetal o el control de vegetales.
- Plaguicidas de uso ganadero: su utilización es en el entorno de animales o en actividades relacionadas con su entorno.
- Plaguicidas de uso en la industria alimentaria: utilizados en tratamientos de productos o dispositivos relacionados con la industria alimentaria.
- Plaguicidas de uso ambiental: para el saneamiento de locales o establecimientos públicos o privados.
- Plaguicidas de uso en higiene personal: preparados y útiles para la aplicación directa sobre el ser humano.
- Plaguicidas de uso doméstico: preparados y destinados para la aplicación por personas no especialmente calificadas en viviendas o locales habitados.

❖ Según su acción específica:

- insecticida (insectos)
- acaricida (ácaros)
- rodenticidas (roedores)
- desinfectante (bacterias, virus y protozoos)
- herbicida (plantas indeseadas)
- fungicida (hongos)
- bactericida (bacterias)

❖ Según el estado de presentación en la aplicación:

- gases o gases licuados
- fumigantes y aerosoles
- polvos con diámetro de partículas inferior a 50 μm
- sólidos
- líquidos

- ❖ Según su composición química
 - Arseniacales
 - Carbamatos
 - Derivados de cumarina
 - Derivados de urea
 - Dinitrocompuestos
 - Organoclorados
 - Organofosforados
 - Organometálicos
 - Piretroides
 - Tiocarbamatos
 - Triazinas

- ❖ Según su grado de toxicidad o peligrosidad, entendiéndose éste como la capacidad de producir un daño agudo a la salud, los plaguicidas se pueden clasificar según las categorías que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1.- Categorías toxicológicas, vías de ingestión y DL50 (mg/Kg).

Bandas de color	Categoría toxicológica	Toxicidad	Vía de ingreso, estado físico y DL ₅₀ *			
			Oral		Dérmico	
			Sólido	Líquido	Sólido	Líquido
	I	Extremadamente	≤ 5	≤ 20	≤ 10	≤ 40
	II	Altamente	5 – 50	20 – 200	10 – 100	40 – 400
	III	Moderadamente	50 – 500	200 – 2000	100 – 1000	400 – 4000
	IV	Ligeramente	> 500	> 2000	> 1000	> 4000

El uso de plaguicidas en Chile viene desde los años 40, con la introducción de la llamada “revolución verde” y un avance tecnológico de maquinaria, semillas híbridas, fertilizantes y plaguicidas en la que participa la industria química transnacional.

En Chile el control sobre el uso, fabricación, importación y exportación de plaguicidas depende del Servicio Agrícola y Ganadero (SAG), el cual es un organismo dependiente del Ministerio de Agricultura, quien realiza un examen a cada formulación comercial que se quiere poner a la venta en el mercado nacional. El propio organismo es el encargado de establecer las directrices para el control y fiscalización, tanto en sus condiciones de uso, manejo y comercio a nivel nacional.

En el informe de venta de plaguicidas de uso Agrícola elaborado por el Servicio Agrícola y Ganadero (2012), se informa que las ventas de fungicidas y herbicidas

equivalen a un 47% y un 21% (Figura 1), siendo los tipos de agroquímicos más vendidos en Chile.

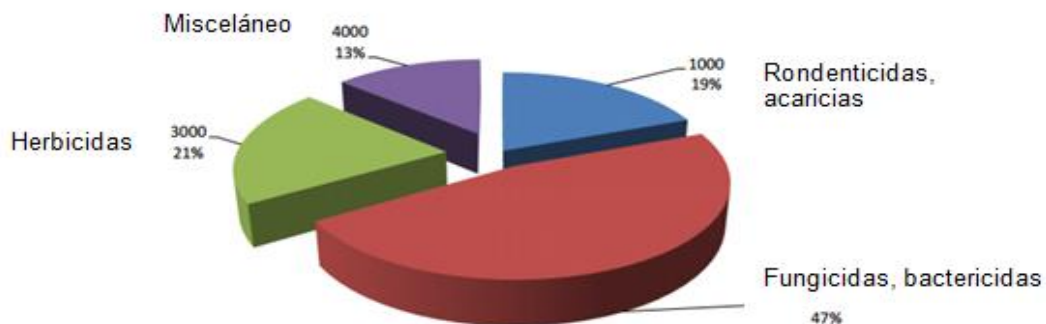


Figura 1.- Porcentaje de plaguicidas vendidos en Chile según serie. Total país año 2012.

Actualmente existen 1.190 productos o formulaciones comerciales autorizadas por el SAG para su aplicación en el territorio nacional. En el año 2012 las ventas de estos productos se concentraron en las regiones Sexta y Séptima (Figura 2), en estas regiones la actividad agrícola es particularmente importante, contribuyendo en gran medida a la economía local.

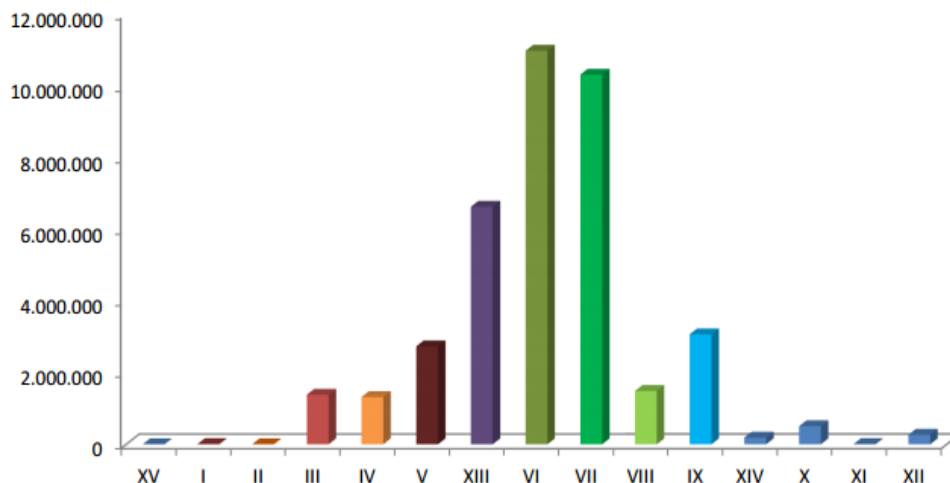


Figura 2.- Volumen de Plaguicidas vendidos por Región en Chile el año 2012 (expresados en Kg L⁻¹).

1.2 Antecedentes Específicos

La clasificación de los plaguicidas en familias químicas se basa en la composición de los diferentes principios activos que presentan una estructura química característica. Algunos ejemplos de las principales familias químicas de plaguicidas son: las triazinas, las dinitroanilinas, los organofosforados, los organoclorados, los carbamatos, piretroides, etc.

1.2.1 Atrazina

Atrazina es un herbicida, que pertenece al grupo de triazinas y triazoles, pertenece a la familia de las triazinas, cuyo esqueleto básico es una triazina (Figura 3).

Su nombre químico, según la IUPAC, es 2-cloro-4-(etilamina)-6-(isopropilamina)-s-triazina.

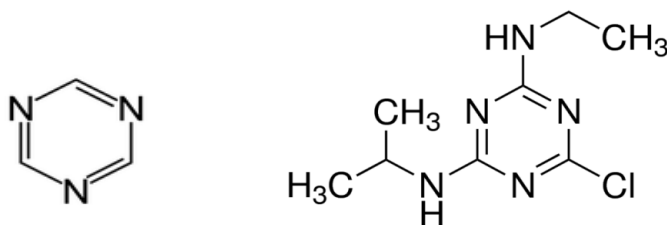


Figura 3.- Estructura básica del esqueleto de las triazinas (izquierda) y estructura de la Atrazina (derecha).

Las características fisicoquímicas de Atrazina se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 2.- Propiedades fisicoquímicas de Atrazina.

Propiedad	Valor	Condición
Nombre común	Atrazina	
Nombre IUPAC	es 2-cloro-4-(etilamina)-6-(isopropilamina)-s-triazina	Familia triazina y triazoles
Clasificación por uso	Herbicida	
Modo de acción	Por contacto	Absorción radicular
Formula molecular	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	
Masa Molar	215,68	
Estado físico	Sólido, cristales blancos	
Punto de fusión (°C)	175	
Punto de ebullición (°C)	Se descompone antes de ebullicir	
Punto de degradación (°C)	-	
Densidad (gmL ⁻¹)	1,23	
Solubilidad en agua en 20°C (mgL ⁻¹)	35	Baja
Otros disolventes orgánicos a 20°C (mgL ⁻¹)	Acetato de Etilo 24000, Cloruro de Metileno 28000, Tolueno 4000, <i>n</i> -Hexano 110	
Constante de Disociación (pKa) a 25°C	1,7	Base muy débil
Degradación DT50 agua-sedimento (días)	80	Moderado a rápido
Presión de Vapor a 25°C (mPa)	0,039	Volátil
Constante de Henry a 25°C (Pa m ³ mol ⁻¹)	1,50 x 10 ⁻⁰⁴	No Volátil
Coeficiente de partición Octanol/agua a pH 7 a 20°C	P: 5,01 x 10 ⁰² Log P: 2,7	Moderado

(University of Hertfordshire, <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/Reports/43.htm>)

1.2.2 Carbofurano

Carbofurano es un insecticida y nematicida que pertenece a la clasificación de carbamato, de toxicidad alta (Clase I) por lo que no está aprobado para su uso en la Unión Europea. Su nombre químico, según la IUPAC, es 2,2-dimetil-2,3-dihidro-1-benzofuran-7-yl metilcarbamato.

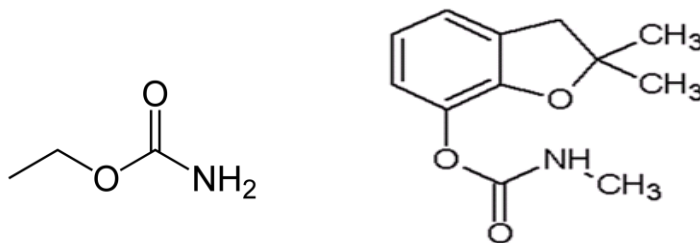


Figura 4.- Estructura básica del esqueleto de los carbamatos (izquierda) y estructura de Carbofurano (derecha).

Las características fisicoquímicas de Carbofurano se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3.- Propiedades fisicoquímicas de Carbofurano.

Propiedad	Valor	Condición
Nombre común	Carbofurano	
Nombre IUPAC	2,2-dimetil-2,3-dihidro-1-benzofurano-7-yl metilcarbamato	Familia Carbamato
Clasificación por uso	Insecticida, Nematicida, Acaricida	
Modo de acción	Sistemático por contacto	Inhibidor de acetilcolinesterasa
Formula molecular	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	
Masa Molar	221,26	
Estado físico	Sólido, polvo cristalino blanco	
Punto de fusión (°C)	153,1	
Punto de ebullición (°C)	254	
Punto de degradación (°C)	276	
Degradación DT50 agua-sedimento (días)	9,7	Rápido
Densidad (gmL ⁻¹)	1,26	
Solubilidad en agua en 20°C (mgL ⁻¹)	322	Moderado
Otros disolventes orgánicos a 20°C (mgL ⁻¹)	Metanol 71700, Acetato de Etilo 61500, Acetona 105200, n-Heptano 110	
Constante de Disociación (pKa) a 25°C	No aplicable	Ninguna disociación
Presión de Vapor a 25°C (mPa)	0,08	Volátil
Constante de Henry a 25°C (Pa m ³ mol ⁻¹)	5,0 x 10 ⁻⁰⁵	No Volátil
Coeficiente de partición Octanol/agua a pH 7 a 20°C	P: 6,31 x 10 ⁰¹ Log P: 1,8	Bajo

(University of Hertfordshire, <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/Reports/118.htm>)

1.2.3 Clorpirifos

Clorpirifos es un acaricida y pesticida de amplio espectro que pertenece a la clasificación de los organofosforados y de toxicidad leve (clase II moderadamente peligroso). Su nombre químico, según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), es O,O-dietil O-3,5,6-tricloro-2-piridilfosforotioato.

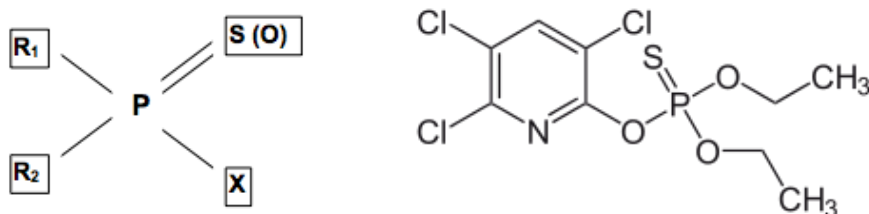


Figura 5.- Estructura básica del esqueleto de los organofosforados (izquierda) y estructura de Clorpirifos (derecha).

Las características fisicoquímicas de Clorpirifos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4.- Propiedades fisicoquímicas de Clorpirifos.

Propiedad	Valor	Condición
Nombre común	Clorpirifos	
Nombre IUPAC	O, O-dietil O-3,5,6-tricloro-2-piridilfosforotioato	Familia organofosforado
Clasificación por uso	Insecticida, acaricida	
Modo de acción	No sistémico de triple acción (contacto, ingestión e inhalación)	Inhibidor de acetilcolinesterasa
Formula molecular	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	
Masa Molar	350,89	
Estado físico	Sólido, cristales blancos/ámbar	
Punto de fusión (°C)	41,5	
Punto de ebullición	Se descompone antes de ebullicir	
Punto de descomposición (°C)	170	
Densidad (gmL ⁻¹)	1,51	
Degradación DT50 agua-sedimento (días)	36,5	Moderado a rápido
Solubilidad en agua en 20°C (mgL ⁻¹)	1,05	Baja
Otros disolventes orgánicos a 20°C (mgL ⁻¹)	Hexano 774000-Metanol 290000 Acetato de etilo 4000000-Tolueno 4000000	Soluble en disolventes apolares
Constante de Disociación (pKa) a 25°C	No aplicable	Ninguna disociación
Presión de Vapor a 25°C (mPa)	1,43	Volátil
Coeficiente de partición Octanol/agua a pH 7 a 20°C	P: 5,01 x 10 ⁰⁴	
	Log P: 4,7	Alto

(University of Hertfordshire, <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/Reports/154.htm>)

1.2.4 Deltametrina

Deltametrina es un insecticida de la familia de los piretroides sintéticos. Es un insecticida de toxicidad moderada (Clase III). Deltametrina también es útil para uso veterinario y está aprobada para su uso en la Unión Europea, Australia y los EE.UU.

Su nombre químico, es (S)- α -ciano-3-fenoxibenzilo (1R,3R)-3-(2,2-dibromovinil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato.

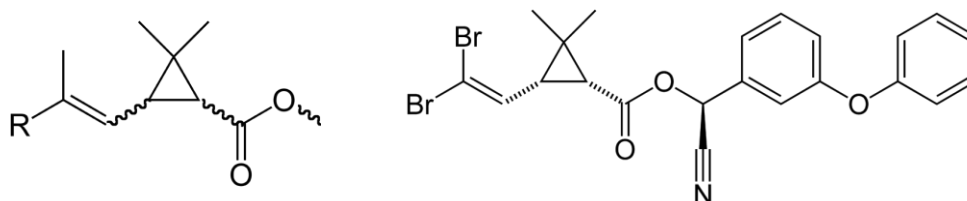


Figura 6.- Estructura básica del esqueleto de los piretroides (izquierda) y estructura de Deltametrina (derecha).

Las características fisicoquímicas de Deltametrina se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 5.- Propiedades fisicoquímicas de Deltametrina.

Propiedad	Valor	Condición
Nombre común	Deltametrina	
Nombre IUPAC	(S)- α -ciano-3-fenoxibenzilo (1R,3R)-3-(2,2-dibromovinil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato)	Familia piretroide
Clasificación por uso	Insecticida, Metabolito, sustancia veterinaria	
Modo de acción	No sistémico, de contacto e ingestión	Modulador del canal de sodio
Formula molecular	C ₂₂ H ₁₉ Br ₂ NO ₃	
Masa Molar	505,2	
Estado físico	Sólido, cristales incoloros	
Punto de fusión (°C)	101	
Punto de ebullición	Se descompone antes de ebullicir	
Punto de degradación (°C)	-	
Densidad (gmL ⁻¹)	0,55	
Degradación DT50 agua-sedimento (días)	65	Moderado a rápido
Solubilidad en agua en 20°C (mgL ⁻¹)	2 x 10 ⁻⁰⁴	Baja

Otros disolventes orgánicos a 20°C (mgL ⁻¹)	Acetona 450000, Xileno 175000, Metanol 8150, n-Heptano 2470	Soluble en disolventes apolares
Constante de Disociación (pKa) a 25°C	No aplicable	Ninguna disociación
Presión de Vapor a 25°C (mPa)	12,4 x 10 ⁻⁰⁶	Estado intermedio
Constante de Henry a 25°C (Pa m ³ mol ⁻¹)	3,10 x 10 ⁻⁰²	No volátil
Coeficiente de partición Octanol/agua a pH 7 a 20°C	P: 3,98 x 10 ⁰⁴	
	Log P: 4,6	Alto

(University of Hertfordshire, <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/Reports/205.htm>)

1.2.5 Thiram

Thiram es un fungicida de amplio espectro y está clasificado como ligeramente peligroso (clase III) según la OMS. Actúa sobre los sistemas enzimáticos provocando una acumulación de ácido pirúvico que impide la germinación de las esporas. Pertenece al grupo de los ditiocarbamatos y su nombre químico, según la IUPAC, es disulfuro de tetrametiltiuram.

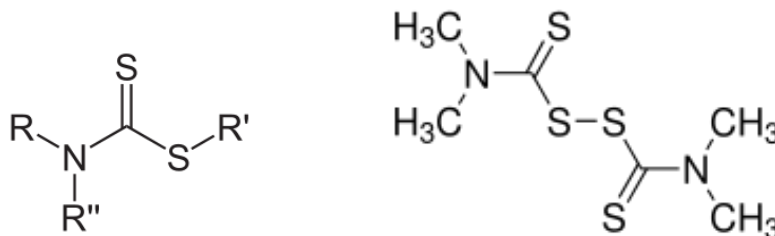


Figura 7.- Estructura básica del esqueleto de los ditiocarbamatos (izquierda) y estructura de Thiram (derecha).

Las características fisicoquímicas de Thiram se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 6.- Propiedades fisicoquímicas de Thiram.

Propiedad	Valor	Condición
Nombre común	Thiram	
Nombre IUPAC	Disulfuro de tetrametiltiuram	Familia ditiocarbamatos
Clasificación por uso	Fungicida, Repelente, Metabolito	
Modo de acción	Por contacto y repelente	
Formula molecular	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄	
Masa Molar	240,43	
Estado físico	Polvo cristalino blanco amarillento	
Punto de fusión (°C)	145	

Punto de ebullición	Se descompone antes de ebullicir	
Punto de degradación (°C)	-	
Densidad (gmL ⁻¹)	1,36	
Degradación DT50 agua-sedimento (días)	1,6	Rápido
Solubilidad en agua en 20°C (mgL ⁻¹)	16,5	Baja
Otros disolventes orgánicos a 20°C (mgL ⁻¹)	Acetato de etilo 13000, Acetona 69700, Hexano 93, Xileno 8300	Soluble en disolventes apolares
Constante de Disociación (pKa) a 25°C	8,19	Acido débil
Presión de Vapor a 25°C (mPa)	2,3	Volátil
Constante de Henry a 25°C (Pa m ³ mol ⁻¹)	3,30 x 10 ⁻⁰²	No volátil
Coeficiente de partición Octanol/agua a pH 7 a 20°C	P: 5,37 x 10 ⁰¹	
	Log P: 1,73	Bajo

(University of Hertfordshire, <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/Reports/642.htm>)

1.2.6 Trifluralina

Trifluralina es un producto químico utilizado como herbicida y perteneciente a la familia de las dinitroanilinas. Es considerado ligeramente peligroso (Clase III) según la OMS y su nombre químico, según la IUPAC, es α,α,α -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropil-p-toluidine.

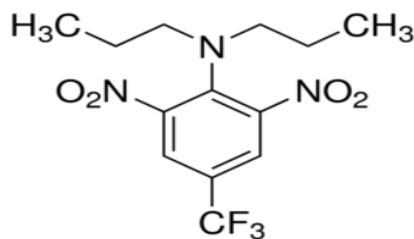
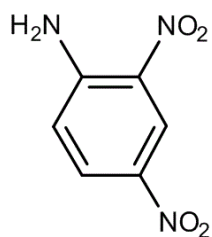


Figura 8.- Estructura básica del esqueleto de las dinitroanilinas (izquierda) y estructura de Trifluralina (derecha).

Las características fisicoquímicas Trifluralina se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 7.- Propiedades fisicoquímicas de Trifluralina.

Propiedad	Valor	Condición
Nombre común	Trifluralina	
Nombre IUPAC	α,α,α -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidine	Familia dinitro anilinas
Clasificación por uso	Herbicida	
Modo de acción	Selectivo	Inhibición de la mitosis y división celular, oxidación de la hemoglobina
Formula molecular	$C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$	
Masa Molar	335,28	
Estado físico	Sólido, polvo cristalino naranja-amarillento	
Punto de fusión (°C)	47,2	
Punto de ebullición	Se descompone antes de ebullicir	
Punto de degradación (°C)	202	
Densidad (gmL ⁻¹)	1,36	
Degradación DT50 agua-sedimento (días)	5,5	Rápido
Solubilidad en agua en 20°C (mgL ⁻¹)	0,221	Baja
Otros disolventes orgánicos a 20°C (mgL ⁻¹)	Hexano 250000, Tolueno 250000, Acetona 250000, Metanol 142000	Soluble en disolventes orgánicos
Constante de Disociación (pKa) a 25°C	No aplicable	Ninguna disociación
Presión de Vapor a 25°C (mPa)	9,5	Volátil
Constante de Henry a 25°C (Pa m ³ mol ⁻¹)	10,2	Volátil moderado
Coeficiente de partición Octanol/agua a pH 7 a 20°C	P: $1,86 \times 10^5$	
	Log P: 5,27	Alto

(University of Hertfordshire, <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/Reports/667.htm>)

1.3 Sedimentos

Un sedimento es un material sólido acumulado en el fondo de un río, lago u océano, derivado de las acciones de fenómenos y procesos que actúan en la atmósfera, la hidrósfera y la biósfera como: vientos, variaciones de temperatura, precipitaciones meteorológicas, circulación de aguas superficiales o subterráneas, escorrentía,

desplazamiento de masas de agua en ambiente marino o lacustre, acciones de agentes químicos, acciones de organismos vivos, entre otros.

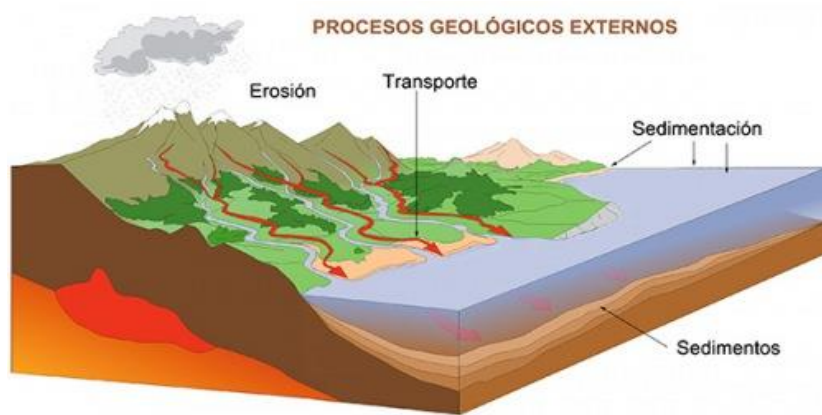


Figura 9.- Esquema de formación de los sedimentos.

Un sedimento fluvial puede ser receptor de numerosas especies químicas, adsorbiendo en ellos diferentes materiales de desecho agrícolas, urbanos, mineros o industriales como sales, metales pesados o plaguicidas, que son arrastrados por las corrientes de los cuerpos de agua, deposición atmosférica, escorrentía, vertidos directos, entre otros.

Los sedimentos pueden permanecer estables durante largos períodos de tiempo, hasta consolidarse en rocas. También pueden ser movidos por fuerzas naturales como el viento o escurrimiento de agua. La dinámica de los sedimentos determina numerosos fenómenos entre ellos la adsorción y desorción de especies químicas.



Figura 10.- Dinámica de sedimentos fluviales.

1.4 Dinámica de plaguicidas en sedimentos

Debido a la gran cantidad de plaguicidas utilizados, su amplio espectro de aplicaciones y sus diferentes propiedades fisicoquímicas, los residuos de estos compuestos han sido detectados en todos los componentes del medio, es decir, en el agua, suelo y aire (Planas y col, 1998).

En el caso de la actividad agrícola, los agroquímicos se aplican ya sea directa o indirectamente en el suelo. Independiente de su aplicación, entre un 30 y 100% del plaguicida aplicado llega al suelo, donde ocurren diversos procesos que determinan la dinámica de estos (Sánchez M. y Sánchez C., 1984).

La dinámica de los plaguicidas se basa en su interacción con los distintos reservorios (suelo, solución-suelo, aguas, sedimento, atmósfera), y la degradación química y biológica que ocurre en el proceso (Figura 11). Si bien el ingreso o salida de un plaguicida al suelo y su tiempo de persistencia son procesos de tipo físico (no hay cambios en la cantidad de sustancia, solo en su distribución), el fundamento de los mismos es químico, siendo útil el análisis estructural del compuesto, pues determina dos procesos importantes (Frank, 1993):

- **Distribución** (difusión, volatilidad, solubilidad). Involucra la acumulación o el transporte del compuesto.
- **Reactividad** (degradación química y biológica). Refleja la variación en la cantidad total del compuesto.

Los principales procesos de los plaguicidas que ocurren en el medio ambiente se detallan a continuación.

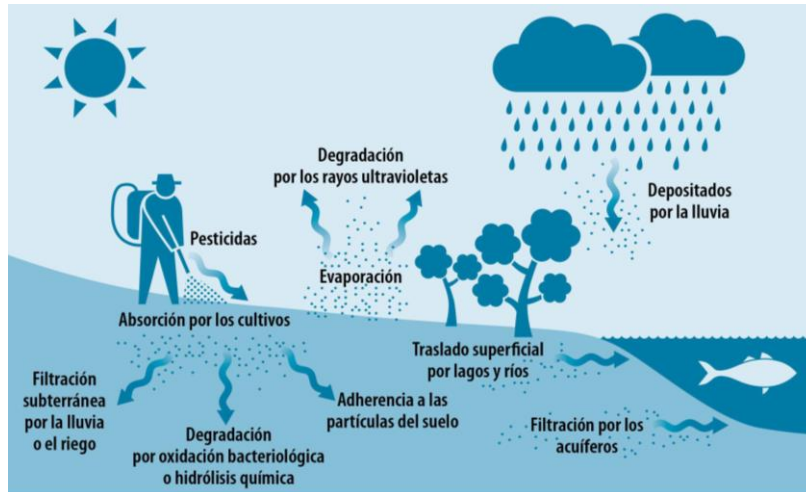


Figura 11.- Dinámica de los plaguicidas en el medio ambiente.

1.5 Comportamiento de los plaguicidas

Algunos procesos involucrados en la dinámica de plaguicidas en suelos pueden también encontrarse en sedimentos, estos se explican a continuación:

▪ Procesos de acumulación

- Adsorción y desorción: es la capacidad de un compuesto orgánico a ser adsorbido (retenido) o desorbido (liberado) por los suelos o sedimentos, sobre todo en coloides orgánicos. La medida de esta capacidad es calculada a través del coeficiente de adsorción de carbono orgánico (Koc), llamado también coeficiente de adsorción sedimento/agua. En general mientras más hidrófobo es un plaguicida más adsorbido será por los coloides de la materia orgánica.
- Persistencia: mide la permanencia de un plaguicida en el ecosistema, el termino más frecuentemente utilizado para caracterizar la persistencia de un plaguicida es el denominado tiempo de vida media, que se designa por $t_{1/2}$ y es el tiempo necesario para la disipación de la mitad de la cantidad del plaguicida inicialmente agregado.

- **Procesos de transformación**

- Degradación química: se produce debido a condiciones fisicoquímicas que permiten su degradación. Particularmente existen reacciones de degradación por oxidación, hidrólisis y fotodescomposición, en la cual la radiación ultravioleta y visible (240-700nm) rompe enlaces de la molécula del plaguicida, especialmente aquellos dobles enlaces conjugados.
- Degradación biológica: ésta ocurre por acción de microorganismos y sistemas enzimáticos que actúan sobre los compuestos transformándolos completamente. En los sedimentos los plaguicidas pueden degradarse completamente transformándose en especies inorgánicas de baja masa molar como agua, CO₂, NH₄⁺, PO₄⁻³, etc. Este proceso llamado mineralización es lo que idealmente se pretende alcanzar con estos compuestos, transformándolos en materiales disponibles para la vida. En contraposición con esto, existen residuos de plaguicidas o productos de degradación que permanecen en los suelos o sedimentos por algún tiempo debido a la formación de otros compuestos muchas veces más tóxicos que los compuestos originales.

1.6 Interacción plaguicida-adsorbente

Las moléculas de los plaguicidas poseen propiedades que podrían determinar su adsorción por los sedimentos. Algunas de estas propiedades se detallan a continuación.

a) Estructura molecular, está determinada fundamentalmente por el número, tipo y posición relativa de los grupos funcionales, siendo mayor la adsorción de compuestos que tengan grupos funcionales con átomos con pares de electrones no compartidos (P=O, C=O, NH, etc.), estos aumentan su capacidad de formación de puentes de hidrógeno y su poder de coordinación a los cationes de cambio.

b) Tamaño y estructura molecular, influyen en la adsorción y en la disposición de las moléculas orgánicas adsorbidas, especialmente por efectos estéricos.

c) Acidez o basicidad del compuesto, determinado por el valor del pKa o pKb y del pH del sistema. Los compuestos ácidos a valores altos de pH forman especies aniónicas, debido a su disociación, mientras que los compuestos básicos cuando se protonan forman especies catiónicas.

Diversos mecanismos de interacción plaguicida-adsorbente tales como: cambio iónico, enlace de hidrógeno, ión-dipolo y coordinación, transferencia de carga, fuerzas de Van der Waals, intercambio de ligando y enlace hidrofóbico (Senesi, 1992; Gevaio y col., 2000) han sido descritos para explicar los procesos de adsorción de plaguicidas en diferentes matrices. Estos mecanismos están relacionados con la estructura química del plaguicida y con las propiedades físicas y químicas de la matriz.

Finalmente, entre las propiedades más importantes implicadas en la adsorción de plaguicidas, se encuentran el Kow del plaguicida. La constante de **partición Octanol/Agua (Kow)** indica la capacidad de un compuesto de establecer puentes de hidrogeno, el cual sugiere que a valores mayores a 3, el compuesto tendría una mayor afinidad por matrices lipofílicas como el carbono orgánico donde podría quedar retenido.

1.7 Factores que influyen en la adsorción de plaguicidas por los sedimentos

Los factores más importantes que influyen en la extensión de la adsorción de plaguicidas por los sedimentos son: las propiedades fisicoquímicas de los sedimentos y los factores del medio (Bintein y Deviller, 1994; Sonon y Schwab, 1995; Fushiwaki y Urano, 2001). Entre las características más relevantes del sedimento, que pueden afectar la adsorción de los plaguicidas, se encuentran la textura, carbono orgánico, pH del sedimento y la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).

El **carbono orgánico** es muy importante en la adsorción de plaguicidas y puede clasificarse, en líneas generales, en sustancias no húmicas y húmicas. La presencia de grupos funcionales que contienen oxígeno en estas sustancias húmicas (grupos carboxílicos, fenólicos, alifáticos, enólicos, -OH, carbonilos y estructuras aromáticas) son fundamentales para establecer interacciones con los plaguicidas (Stevenson, 1994). Por otra parte, algunos estudios ponen también de manifiesto que el carbono orgánico soluble puede facilitar el transporte de pesticidas (Gigliotti y col., 2005; Cox y col., 2007; Delgado-Moreno y col., 2010), bien mediante el establecimiento de fuertes interacciones entre el carbono orgánico disuelto y pesticida (Müller y col., 2007) o bien mediante un fenómeno de competencia por los sitios activos del sedimento (Cox y col., 2004; Fernández y col., 2006).

La importancia del **pH del sedimento** en la adsorción de plaguicidas dependerá de la naturaleza química de éstos, de los constituyentes del sedimento y del tipo de enlaces que se establezcan en la adsorción. La adsorción presenta un máximo para los valores de pH próximos al pK_a del plaguicida, pero este máximo también depende de otras propiedades (Barriuso y col., 1992a). Los cambios que con el tiempo sufre el pH del sedimento debido a diferentes descargas en la columna de agua, pueden afectar eventualmente al comportamiento de los pesticidas presentes en los sedimentos (Kookana y col., 1998), ya que el pH podría influir en la solubilidad de los plaguicidas y en la extensión de los procesos biológicos que podrían afectar la adsorción y degradación de los mismos.

1.8 Adsorción de los plaguicidas en los sedimentos

Como se mencionó anteriormente entre los procesos de acumulación, se pueden destacar la adsorción. El proceso de adsorción corresponde a un fenómeno mediante el cual se extrae una especie desde una fase y se concentra sobre la superficie de otra, generalmente una fase sólida (Fassbender y Bornemisza, 1987). En sedimentos, este proceso se atribuye a las interacciones entre la superficie activa de las partículas sólidas y el adsorbato. Las interacciones que se presentan pueden ser de dos tipos, adsorciones físicas o fisisorción y adsorciones químicas o quimisorción.

La adsorción física, resulta de las fuerzas de atracción secundarias (débiles) que se dan entre las partículas, dentro de las que se encuentran las fuerzas de Van der Waals y las interacciones dipolo-dipolo como los puentes de Hidrógeno (Fisisorción energía $< -25 \text{ kJmol}^{-1}$) (Atkins, P.W., 1999). Por otro lado, la quimisorción se caracteriza por la formación de enlaces químicos. Esta interacción se traduce en una interacción química entre el adsorbato y el adsorbente, la cual puede ser de tipo covalente o iónico (Quimisorción energía $> -40 \text{ kJmol}^{-1}$) (Atkins, P.W., 1999).

Una forma de describir el fenómeno de adsorción es mediante curvas denominadas isotermas de adsorción que representan la cantidad de compuesto adsorbido por gramo de suelo en función de la concentración en el equilibrio del adsorbato a una temperatura constante (Rodríguez R. y col. 2009). El proceso de adsorción de los solutos puede ser favorable, lineal o no favorable, descrito de manera general en la Figura 12.

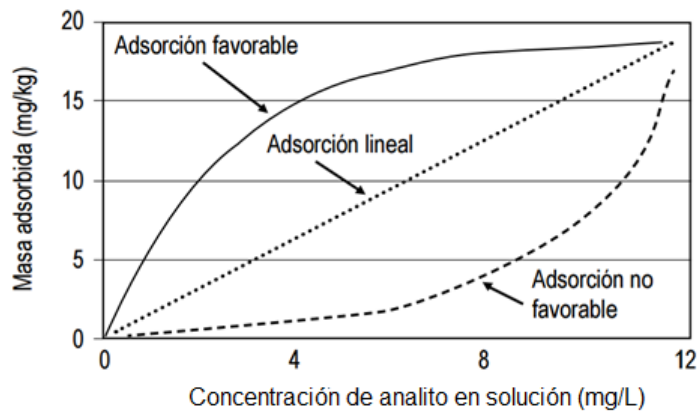


Figura 12.- Tipos generales de isoterma de adsorción.

La adsorción depende de una interacción favorable (“afinidad”) entre una sustancia (adsorbato) y una superficie (adsorbente). Si el proceso de adsorción ha de ser favorable, el cambio de entalpia tiene que ser negativo. Por esta razón, todos los procesos de adsorción son exotérmicos. Cuando la isoterma es lineal, no cambia la superficie de adsorción, mientras que, cuando es no favorable esa “afinidad” no se observa.

1.8.1 Parámetros de adsorción K_d y K_{oc}

El grado de los procesos de adsorción depende de algunas características de los sedimentos como pH, contenido de materia orgánica, tipo y porcentaje de arcillas (Kerndorf, H. y col., 1980). También existen otras propiedades influyentes del sedimento en los procesos de adsorción como, contenido de carbonato, contenido de óxidos de Fe, Mn y Al y la capacidad de intercambio catiónico (Gomes, P.C. y col., 2001; Vega, F.A. y col., 2006).

El proceso de adsorción, por lo general es caracterizado mediante la constante de distribución K_d , en el caso de los plaguicidas, esta constante representa la relación entre las concentraciones de plaguicida en el agua y en el sedimento (Beltrán y col., 1995), (Ecuación 1):

$$K_d = \frac{C_s}{C_e} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde C_s , es la concentración del plaguicida adsorbido en el sedimento y C_e es la concentración del plaguicida en la solución. K_d representa la afinidad de la adsorción

del plaguicida por la fase sólida del sedimento, por lo tanto, indica la capacidad de un sedimento para retener un contaminante y que puede llegar a ser removido a la fase líquida.

Dicho coeficiente resulta de gran utilidad para comparar la capacidad de adsorción de diferentes materiales adsorbentes para un elemento en particular.

El concepto de K_d requiere que se cumplan dos condiciones:

- ✓ Existe una infinita oferta de sitios de adsorción en la superficie de los sólidos.
- ✓ Todas las superficies del adsorbente tienen igual afinidad para las diferentes especies químicas del adsorbato.

El valor de K_d no es constante y varía considerablemente en función de las propiedades del sedimento estudiado (Beltrán, J., y col, 1995). Debido a ello, es que se utiliza una forma que permite normalizar los valores de la constante de distribución que es en base al contenido de carbono orgánico del sedimento, para obtener una constante de adsorción K_{oc} , aplicable a todo tipo de sedimento (Ecuación 2).

$$K_{oc} = \frac{K_d \cdot 100}{\%CO} \quad \text{Ecuación 2}$$

Este parámetro fisicoquímico es una medida de la tendencia de un compuesto orgánico para ser adsorbido (retenido) por un sedimento.

1.8.2 Desorción

Un proceso contrario a la adsorción corresponderá a la desorción, que es definido como el paso del soluto adsorbido por la fase sólida, hacia la fase líquida o gaseosa. Mediante el conocimiento de este proceso, será posible inferir la fuerza de adsorción y la posible liberación del compuesto adsorbido, frente a la modificación de algunos factores ambientales. El mecanismo de desorción del compuesto dependerá principalmente de la energía de adsorción, cuanto mayor sea esta energía, más difícil será la desorción del plaguicida de nuevo a la solución del sedimento (Sánchez y col. 1984). El mecanismo de desorción puede ser estudiado mediante el fenómeno de histéresis, que es definido como el grado de reversibilidad que tendrá el proceso de adsorción.

Es importante determinar la desorción de los compuestos por la fase sólida del sedimento, ya que da a conocer la distribución del compuesto en el ambiente, llegando a ser especialmente importante para predecir su comportamiento y movilidad.

1.8.3 Modelo cinético de Elovich

La cinética del proceso de adsorción permite determinar la cantidad de adsorbato que se recupera en un tiempo establecido (Manchero P, 2009), existen varios modelos, uno de los mas utilizados es el modelo cinético de Elovich.

El modelo cinético de Elovich (Turner, N.H., 1975) ha sido aplicado para la interpretación de la quimisorción de un gas por un sólido, siendo sugerida como el mejor procedimiento disponible para describir la cinética de quimisorción.

Este modelo considera un intercambio de especies en la superficie del sólido, donde los sitios activos de adsorbente son heterogéneos. Esto, produce que las Energías de Activación sean diferentes, debido a procesos de reacciones de segundo orden. En forma especial este modelo se aplica para establecer el tiempo de contacto en que se logra el equilibrio en la interacción entre un adsorbente y un adsorbato. Su aplicación está determinada por la siguiente ecuación.

$$C_s = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t) \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde C_s es la cantidad de adsorbato adsorbido; t es el tiempo en horas; a es la velocidad de adsorción inicial y b es la constante de desorción.

Para determinar si el análisis realizado mediante el modelo cinético se ajusta, se analizan dos parámetros experimentales: $R^2 > 0,8$ y el ARE (error relativo) $< 10\%$, lo cual indicaría una correlación entre los valores experimentales y teóricos obtenidos del modelo (Isern Roselló, R. y col, 2011).

1.8.4 Modelos de adsorción

El fenómeno de adsorción se define como la retención de sustancias en las superficies coloidales. Este proceso ocurre debido a que el adsorbente posee sitios activos, por lo que, dependiendo de la afinidad de los compuestos y de las características

fisicoquímicas y los sitios de adsorción se podrán saturar formando una película adsorbida, si hay una concentración suficiente se creará en este momento un estado de equilibrio entre adsorbente y adsorbato, en donde ya no se adsorben más moléculas y en la solución quedara aún concentración residual de la especie adsorbente.

Generalmente el proceso de adsorción se describe mediante curvas denominadas isothermas de adsorción que son representaciones de C_s en función de C_e a temperatura constante. Para ello se hacen interaccionar cantidades conocidas de sólido y disoluciones de plaguicida con diferentes concentraciones iniciales. Una vez alcanzado el equilibrio, se determina la cantidad de plaguicida en disolución (C_e), así como la cantidad adsorbida (C_s), para las distintas concentraciones iniciales (Rodríguez y col. 2009). Según Giles y col. (1960) las isothermas de adsorción pueden ser clasificadas en cuatro tipos distintos, dependiendo de la pendiente del tramo inicial de la curva. En la Figura 13 se muestran los 4 tipos de isothermas de adsorción que a continuación se describen:

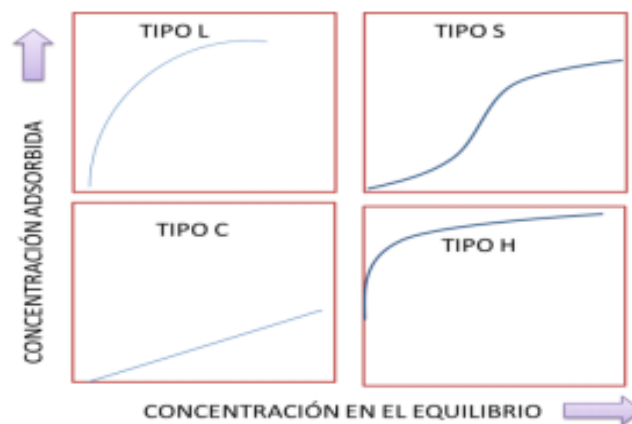


Figura 13.- Representación de los 4 tipos fundamentales de las isothermas de adsorción.

- Isoterma tipo L

Es la más conocida y muchas veces llamada isoterma normal o de Langmuir, esta última por seguir su ecuación de adsorción. Representan una alta afinidad relativa entre el soluto y el adsorbente en la fase inicial de la curva. Mientras los sitios específicos de adsorción van siendo ocupados, le resulta más difícil al soluto encontrar un lugar libre para adsorberse. Estas isotermas indican: i) múltiples interacciones entre el adsorbato y el adsorbente; ii) fuerte atracción molecular entre las moléculas de adsorbato y iii) poca competencia entre el adsorbato y especies adsorbentes por los sitios de adsorción.

- Isoterma tipo S

Estas isotermas son típicas de adsorbatos con una alta afinidad por superficie adsorbente. La dirección inicial de la curvatura indica que la adsorción se ve facilitada a medida que aumenta la concentración del plaguicida. Estas isotermas indican: i) una interacción específica entre el adsorbato y el adsorbente; ii) una atracción intermolecular moderada y iii) competencia entre el adsorbato y especies adsorbentes por los sitios específicos de adsorción.

- Isoterma tipo C

Estas isotermas resultan de los casos en que el adsorbato penetra en la fase sólida más rápidamente que el disolvente. Se caracterizan por un reparto constante del adsorbato y la superficie adsorbente, hasta el máximo valor que se pueda llegar.

- Isoterma tipo H

Son isotermas muy poco comunes y representan un caso especial de las isotermas tipo L. Se observan cuando hay una afinidad muy elevada entre el soluto y la superficie adsorbente que, a bajas concentraciones de soluto, todo o prácticamente todo, queda adsorbido en la superficie. La parte inicial de la isoterma es por esta razón vertical. Es poco habitual y suele darse para adsorbatos de elevado peso molecular como micelas iónicas o especies poliméricas.

1.8.5 Modelo de Langmuir

El modelo de la isoterma de Langmuir tiene en cuenta las siguientes consideraciones:

- Todos los sitios del sólido tienen la misma actividad para la adsorción.
- No hay interacciones entre las moléculas adsorbidas.
- Toda la adsorción se presenta por medio del mismo mecanismo y cada complejo del adsorbente tiene la misma estructura.
- El grado de adsorción, es no más de una capa monomolecular sobre la superficie.

La isoterma de Langmuir es el modelo de adsorción más ampliamente utilizado para describir el equilibrio de una especie sobre una superficie, y en términos prácticos, determina la capacidad máxima de adsorción de una especie en la superficie de un sólido, es decir, el modelo considera que la superficie del material adsorbente (sedimento) es termodinámicamente homogénea y por lo tanto, solamente una molécula de la especie puede ser adsorbida en un sitio, sin presentar interacción entre ellas.

La ecuación del modelo de Langmuir viene dada por:

$$C_s = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Ecuación 4}$$

Sin embargo, dicha ecuación corresponde a la forma no linealizada del modelo. La ecuación de Langmuir linealizada, aplicada al sistema en estudio está dada la siguiente ecuación:

$$\frac{C_e}{C_s} = \frac{C_e}{Q_0} + \frac{1}{b Q_0} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde C_e es la concentración en el equilibrio; C_s es la concentración adsorbida en el sedimento; Q_0 representa un límite de capacidad de adsorción del adsorbente, asumiendo que la superficie está completamente cubierta con el adsorbente; y b es la constante de Langmuir, relacionada con la afinidad de los sitios de enlace de la superficie. Una característica esencial de la isoterma de Langmuir se encuentra en la constante adimensional denominada factor de separación o parámetro de equilibrio (R_L), definida mediante la expresión de la siguiente ecuación:

$$R_L = \frac{1}{1+bC_a} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde b es la constante de Langmuir en el equilibrio, y C_a es la concentración agregada del plaguicida en (mgL^{-1}). De R_L se puede inferir la afinidad de la adsorción sobre superficies homogéneas, sus valores se deben encontrar entre 0–1 para determinar que la adsorción en monocapa es favorable (Chamorro, A.F., 2012).

1.8.6 Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich (Yuh – Shan y col., 2005) se basa en una adsorción en multicapas sobre superficies heterogéneas, donde los sitios de adsorción tienen distintas afinidades, en primer lugar, se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente la fuerza de enlace decrece logarítmicamente al incrementar la ocupación de sitios de adsorción. Este modelo, permite describir la dinámica del proceso de adsorción mediante la determinación de la proporción entre la concentración adsorbida en la superficie del adsorbato con la concentración de soluto presente en la fase líquida.

La ecuación del modelo de Freundlich está dada por:

$$C_s = K_F C_e^{n_F} \quad \text{Ecuación 7}$$

Dicha ecuación no está en su forma linealizada. Para el presente trabajo se utilizó la ecuación linealizada que se detalla a continuación:

$$\text{Log}C_s = 1/n_F \text{Log}C_e + \text{Log}K_F \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde C_s es la concentración adsorbida en el sedimento; C_e la concentración de adsorbato en el equilibrio; n_F intensidad de adsorción; K_F es la constante de Freundlich e indica la capacidad de adsorción del adsorbente. Este modelo asume que una intensidad de adsorción mayor a 1, describe una adsorción favorable.

1.9 Análisis Químico

La cromatografía es un método de separación, se utiliza para la caracterización de mezclas complejas, la cual tiene aplicación en todas las ramas de la ciencia y la física. Es un conjunto de técnicas basadas en el principio de retención selectiva, cuyo objetivo es separar los distintos componentes de una mezcla, permitiendo identificar y determinar las cantidades de dichos componentes.

Las técnicas cromatograficas son muy variadas, pero en todas ellas hay una fase móvil que consiste en un fluido gas, líquido o fluido supercrítico, moviliza a la muestra a través de una fase estacionaria que puede ser un sólido o líquido. Los componentes de la mezcla interaccionan en distinta forma con la fase estacionaria y la fase líquida. De este modo, los componentes atraviesan la fase estacionaria a distintas velocidades de migración, permitiendo la separación. Una vez separados son llevados al detector en medio líquido o gaseoso, generando una señal específica que depende de la concentración y del tipo de compuesto llamado cromatograma (Skoog, Douglas., 1994).

1.9.1 Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia

La Cromatografía líquida de alta eficiencia (High performance liquid chromatography) es un técnica utilizada para separar los componentes de una mezcla, basándose en diferentes tipos de interacciones químicas entre las sustancias analizadas y la columna cromatografica.

Esta técnica utiliza una fase estacionaria polar y una fase móvil apolar, y se utiliza cuando el compuesto de interés es de carácter polar. El compuesto polar se asocia y es retenido por la fase estacionaria. La fuerza de adsorción aumenta a medida que se incrementa la polaridad del compuesto y la interacción entre el compuesto polar y la fase estacionaria polar aumenta el tiempo de retención (Abbott y Andrews, 1970).

Dentro de los parámetros más importantes de la cromatografía líquida están los valores de presión, flujo, fase móvil y que la columna debe estar dentro de un horno para descartar variaciones de la viscosidad de los solventes producto de la temperatura.

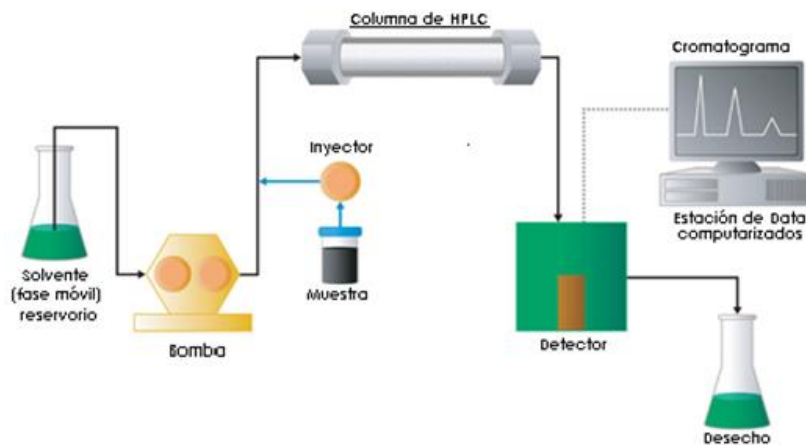


Figura 14.- Esquema de equipo HPLC.

1.10 Técnicas de extracción

En los últimos años, el análisis de plaguicidas ha incorporado nuevas tecnologías para el desarrollo y los procedimientos de rutina, que minimizan daños ambientales, tiempo de trabajo y exposición a químicos tóxicos (Ahmed, 2001; Zambonin et al., 2004).

El método clásico para la determinación de plaguicidas en sedimentos y suelos corresponde a la extracción sólido-líquido con diferentes tipos de solventes; limpieza y posterior análisis por cromatografía. También se han desarrollado metodologías que requieren menores cantidades de solventes como es el caso de la extracción con fluidos supercríticos, extracción en fase sólida (SPE, por sus siglas en ingles) y extracción asistida con microondas.

La extracción es un procedimiento que separa una sustancia de su matriz ya sea por procesos de lixiviación o sustancias inmiscibles, con distinto grado de solubilidad y que están en contacto a través de una interfase. La relación de las concentraciones de dicha sustancia en cada uno de los disolventes, a una temperatura determinada, es constante. Esta constante se denomina coeficiente de reparto y puede expresarse como:

$$K = \frac{\text{sustancia}_1}{\text{sustancia}_2} \qquad \text{Ecuación 9}$$

Existen diferentes métodos analíticos de extracción de plaguicidas siendo los algunos de los más utilizados:

- Extracción líquido-líquido
- Extracción en fase sólida (SPE)
- Extracción QuEChERS.
- Extracción asistida con microondas

1.10.1 Extracción líquido-líquido

La extracción líquido-líquido, a veces llamada extracción con solventes, consiste en la extracción de un soluto de un líquido a otro líquido. La transferencia de materia se consigue mediante el contacto directo entre las dos fases líquidas. Una de las fases es dispersada en la otra para aumentar la superficie interfacial y aumentar el caudal de materia transferida.

Por lo general es deseable que los dos líquidos sean inmiscibles en el otro, ya que los procesos de extracción con solventes pueden llevarse a cabo siempre que haya dos fases líquidas separadas (Martins et al., 2013) (CHROMacademy, 2015).

En el proceso de extracción hay factores que se deben considerar, entre ellos, la solubilidad del o los analitos en estudio en cada uno de los líquidos inmiscibles que participan del proceso de extracción, para esto es necesario conocer valores de solubilidad en agua de cada uno de los componentes.

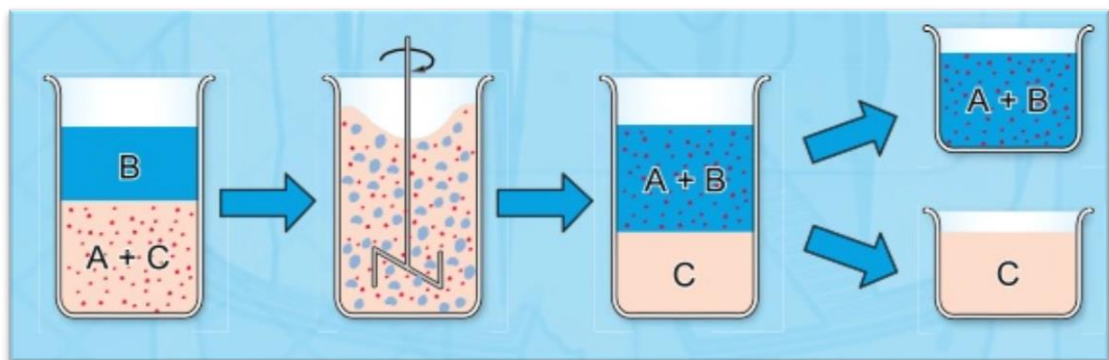


Figura 15.- Etapas extracción líquido-líquido.

1.10.2 Extracción en fase sólida (SPE)

La extracción en fase sólida actualmente se utiliza para la preparación rápida y selectiva de muestras. La versatilidad de SPE permite el uso de esta técnica para muchos objetivos, tales como la purificación de compuestos, la desalinización de muestras, etc. (Martins et al., 2013). El fundamento de SPE es similar al de extracción líquido-líquido, que implica una partición de los solutos entre dos fases líquidas. En lugar de dos fases líquidas inmiscibles, SPE implica partición entre un líquido (matriz de la muestra o disolvente con analitos) y una fase sólida (adsorbente). Esta técnica de tratamiento de la muestra permite la concentración y la purificación de los analitos de la solución por adsorción sobre un sorbente sólido y purificación del extracto después de la extracción. El procedimiento general consiste en activar o acondicionar el adsorbente contenido en un cartucho un solvente adecuado, luego cargar o aplicar la muestra y hacerla pasar por el adsorbente a un flujo constante, luego lavar el sólido haciendo eluir los analitos, para finalmente evaporar el solvente no deseado reconstituyendo la solución final con un solvente adecuado para el análisis.

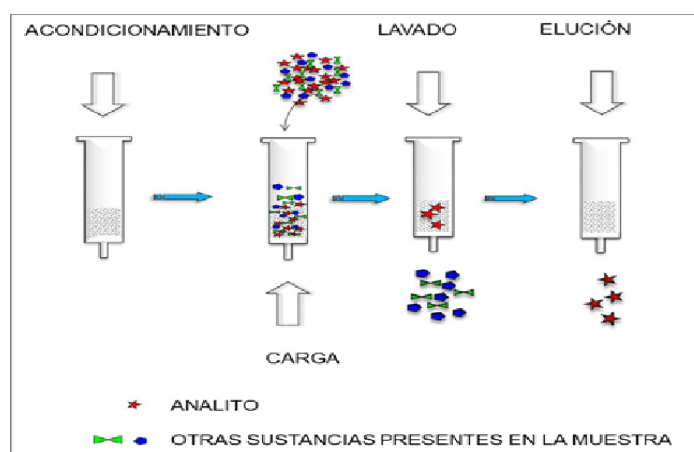


Figura 16.- Etapas extracción en fase solida SPE.

1.10.3 Extracción QuEChERS

El método de extracción QuEChERS, acrónimo en inglés que significa rápido, fácil, económico, efectivo, sólido y seguro (Quick Easy Cheap Effective Rugged Safe). Esta siendo muy utilizada, ya que ha demostrado ser una metodología alternativa en el análisis de residuos de plaguicidas principalmente en productos alimenticios. El método

QuEChERS se basa en una extracción simplificada y simultánea de compuestos polares y no polares, por lo que puede ser adecuado para la extracción de una amplia gama de compuestos con características muy diferentes (J.T.Baker, 2012).

El método QuEChERS se basa en dos etapas, la primera de extracción simple y una segunda etapa de purificación mediante la extracción en fase sólida dispersiva (EFSd). En la primera etapa se adiciona un estándar interno, Acetonitrilo y sales buffer a una pequeña cantidad de muestra homogeneizada, el que permite extraer los analitos de interés en la capa orgánica. En la segunda etapa se emplea EFSd apropiado en función del tipo de matriz que vaya a analizar y el método empleado. En este paso, se añade una alícuota del extracto obtenido de la muestra en la primera etapa, a una pequeña cantidad de sorbente EFSd y MgSO_4 . El sorbente retira impurezas de la matriz que puedan interferir, mientras que el MgSO_4 ayuda a eliminar el exceso de agua y mejora el reparto de los analitos (Agilent Technologies, 2011).

Las fases de EFSd que se han usado hasta ahora como sorbente en el método QuEChERS son: amina primaria-secundaria (PSA) para la eliminación de ácidos, pigmentos polares y azúcares; C18 para la eliminación de lípidos y componentes no polares y Carbón grafitado (GCB) para la eliminación de pigmentos de color como la clorofila. Después de las etapas descritas, el extracto obtenido puede analizarse por cromatografía de gases o cromatografía líquida.

1.10.4 Extracción asistida con Microondas

El método de extracción asistida con microondas surge como una alternativa de extracción para compuestos orgánicos solubles en diversas matrices (suelos, sedimentos, arcillas, lodos y residuos sólidos), posee un calentamiento controlado, rápido y eficaz. En este caso la muestra es colocada en un recipiente (este por lo general es capaz de soportar altas temperaturas y presiones siendo de un material resistente e inerte a la muestra y solvente utilizados) se le adiciona el disolvente y se somete a la radiación de microondas. Posteriormente el extracto debe ser filtrado para ser cuantificado mediante la técnica de detección seleccionada. El disolvente se debe elegir en función de su comportamiento en el equipo microondas, su interacción con la matriz y la solubilidad de los analitos. La energía microondas es absorbida por moléculas con

momento dipolar permanente produciendo su rotación, siendo esta la responsable del calentamiento de la muestra. La gran ventaja de la extracción vía microondas la presentan los tiempos de análisis, los bajos volúmenes de disolvente y el análisis simultáneo de muestras.

1.11 Sistema en estudio

El Río Maipo es la principal hoya hidrográfica de la Región Metropolitana, sus aguas provienen tanto de precipitaciones invernales como deshielos cordilleranos. Esta cuenca hidrográfica abarca prácticamente la totalidad del territorio de la Región Metropolitana y parte de la V y VI Región, drenando una superficie de 15.034 Km² y con una longitud de 250 Km, siendo la principal fuente de agua de la Región Metropolitana, atendiendo alrededor del 70% de la demanda actual de agua potable y cerca de un 90% de las demandas de regadío, además de otros usos de la cuenca como utilización de los caudales de estas aguas para centrales hidroeléctricas.

En zonas altas y media del río Maipo el régimen hidrológico es marcadamente nival, presentando un gran aumento de caudal en los meses de primavera producto de los deshielos cordilleranos. El 90% de la escorrentía total se genera por la precipitación que cae en el invierno, entre abril y septiembre.

La geología de la cuenca del río Maipo presenta rellenos por sedimentos fluviales y fluvioglaciales y cenizas volcánicas, rocas graníticas paleozoicas y mesozoicas, además de rocas volcánicas y sedimentarias cretácicas.

Esta cuenca posee una alta concentración de habitantes con doce localidades densamente pobladas, además cuenta con diversas industrias. Por las condiciones del terreno su superficie es utilizada para actividades agrícolas y ganaderas, como cultivos, viñas, crianza de animales, etc.

1.12 Problemática Ambiental

Desde el punto de vista político-administrativo, la cuenca del Río Maipo abarca prácticamente la totalidad del territorio de la Región Metropolitana, parte de la V y VI regiones. En la cuenca existen 163 localidades pobladas, de las cuales 22 son ciudades y el resto corresponden a poblados y asentamientos rurales. En esta cuenca 246.447 Hectáreas son utilizadas como terrenos agrícolas y 22.916 Hectáreas de rotación de

cultivo en pradera, lo que conlleva a la utilización de diversos productos agroquímicos, como plaguicidas y fertilizantes. Sus residuos son arrastrados a los lechos de los ríos, depositándose en los sedimentos. Desde que los plaguicidas ingresan a los ríos están expuestos a diferentes procesos físicos, químicos y microbiológicos, que determinan su destino final. En cuencas extensas el 2% de los plaguicidas aplicados escurren hacia las aguas superficiales, esto ocurre durante y después a su aplicación.

El mal manejo de los plaguicidas afecta a los ecosistemas y a las poblaciones que habitan en ellos, ya que sus organismos son expuestos directa o indirectamente a través de la trama trófica y los ciclos biogeoquímicos (Tejada et. al., 1995; Berg, 2001 y Varca, 2012).

Para estudiar la magnitud de la contaminación de los sedimentos por causa de los plaguicidas, es importante conocer la composición química del plaguicida y los procesos de adsorción-desorción de plaguicidas en sedimentos, lo cual es crucial en la propuesta de estrategias efectivas de mitigación, reducción o eliminación de estos tóxicos en los sistemas naturales. (Dali-youcef, N.,y col., 2006).

Los resultados de diversos trabajos han concluido que la capacidad de retención de los plaguicidas por sedimentos puede ser descrita por medio de isotermas de adsorción, y por parámetros de adsorción como K_d y K_{oc} . De ahí la importancia de conocer el tipo de interacción sedimento-plaguicida para predecir la movilidad de estos últimos (Chamorro, A.F., y col., 2012).

1.13 Hipótesis

“Los plaguicidas utilizados en sectores agrícolas, pueden caer a un cuerpo de agua y ser depositados en los sedimentos, transformándolos en un colector de especies químicas. Siendo los sedimentos un indicador de la calidad del sistema acuático, será necesario conocer la interacción sedimento-plaguicida para determinar su capacidad de contaminación.”

1.14 Objetivos

1.14.1 Objetivo General

Estudiar la adsorción y recuperación de plaguicidas de diferente naturaleza como: Atrazina, Carbofurano, Clorpirifos, Deltametrina, Thiram y Trifluralina en sedimentos fluviales y comparar técnicas analíticas de extracción para seleccionar en base a su porcentaje de recuperación, la más adecuada.

1.14.2 Objetivos Específicos

- Seleccionar sitios de muestreo y coleccionar los sedimentos a estudiar.
- Caracterizar fisicoquímicamente los sedimentos en estudio.
- Optimizar y validar el método analítico HPLC para la determinación de plaguicidas.
- Determinar el tiempo de contacto de todos los plaguicidas en los sedimentos en estudio y aplicar el modelo de Elovich.
- Estudiar el efecto de las características fisicoquímicas de los sedimentos y agroquímicos en el proceso adsorción-desorción.
- Analizar los resultados de acuerdo a los modelos de Langmuir y Freundlich.
- Optimizar diferentes métodos de extracción y determinar la recuperación de los plaguicidas en estudio.
- Estudiar el efecto de las características fisicoquímicas de los sedimentos y de los agroquímicos en el proceso de adsorción- desorción.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Material de vidrio y otros

- Bagueta de vidrio.
- Bandeja de plástico.
- Bureta de 25 mL.
- Celdas de cuarzo.
- Crisoles de porcelana.
- Cronómetro digital (Casio HS-80TW).
- Desecador
- Espátula.
- Embudo analítico.
- Equipo de filtración con membrana al vacío.
- Filtro 0,45 μm (Millipore).
- Filtros PVDF 0,45 μm
- Frascos de polietileno de 150 mL.
- Frascos de vidrio de 500 y 1000 mL.
- Frascos de vidrio ámbar de 1 L.
- Guantes de nitrilo.
- Jeringas plásticas desechables de 5mL.
- Magnetos.
- Matraz Erlenmeyer de 250 mL.
- Matraz de aforo de 10, 20, 25, 50, 100,250, 500, 1000 y 2000 mL.
- Micropipetas de 100–1000 μL y 1–10 mL (Transferpette® Brand).
- Mortero y pistilo de porcelana.
- Navecillas.
- Papel-filtro de poro < 8 μm (Rundfilter MN).
- Pala plástica.
- Parafilm.
- Pipeta Pasteur.
- Puntas plásticas para micropipetas.
- Probetas de 5, 10, 25, 50, 100 y 1000 mL.
- Propipeta.
- Tamiz malla luz diámetro 2 mm E 01003 (Humboldt Mfg. USA Standard Sieve).
- Termómetro digital (Multi-Thermometer).
- Tubos de centrifuga de 15 y 50 mL.
- Tubos de digestión y destilación nitrógeno Kjeldahl.
- Tubos de llama cónicos para equipo de Absorción atómica.
- Tubos de teflón para digestión en microondas.
- Vasos de precipitado de 10, 50, 100, 250, 500 y 1000 mL.

2.2 Equipos

- Agitador magnético-térmico Are Heating Magnetic F20520162.
- Agitador orbital (Already Enterprise Inc, modelo DSR-2800A).
- Balanza analítica (Shimadzu modelo AUX 220).
- Balanza de precisión (Acculab® modelo V-600).
- Centrífuga (Boeco Germany, modelo U-320).
- Desionizador (Millipore Simplicity).
- Destilador (VELP® Scientifica, modelo UDK 127).
- Digestor (VELP® Scientifica, modelo DK 6).
- EAA (Shimadzu, modelo AA-6800, equipado con auto sampler ASC-6100 y software wizAArd).
- Electrodo de platino (HANNA, modelo HJ3131B).
- Espectrofotómetro de UV-visible (Shimadzu, modelo Pharmaspec 1700).
- Estufa (Electro Termostathic Oven, modelo DHG-9147A).
- Cromatógrafo Líquido, WATERS 1525 BINARY HPLC Pump., columna Waters C-18 Symmetry, detector de arreglo de fotodiodos Waters 2996.
- WATERS 1515 Isocratic Pump., Detector Waters 432 Conductivity.
- Microondas (CEM, Mars MarsXpress, modelo Mars 240/50 n°907511).
- Mufla (Barnstead International, modelo FB 1300).
- pH-metro y conductímetro HANNA, modelo HI9813 Grochek Meter R-5-47.
- Potenciómetro HANNA Instruments HI111 pH/ORP Meter

2.3 Muestras de Sedimentos

De las localidades aledañas a la cuenca del Río Maipo, cuatro sectores fueron utilizados para el estudio de plaguicidas en sedimentos correspondientes a: Isla de Maipo (IM), San Francisco de Mostazal (SFM), Melipilla (MEL) y Pelvin (PEL).

Tabla 8.- Actividades y coordenadas de los sedimentos en estudio.

Sitio	Coordenadas	Observaciones
Isla de Maipo (IM)	33°44' 58" S; 70°53' 26"O	Se observan actividades agrícolas y ganaderas
San Francisco de Mostazal (SFM)	33°58' 19" S; 70°42' 56"O	Se sustenta de actividades vinícolas y agrícolas
Melipilla (MEL)	33°42' 49" S; 71°12' 39"O	Actividades industriales, ganaderas y de agricultura
Pelvin (PEL)	33°36' 21" S; 70°54' 33"O	Actividades de cultivo, labores de lechería y ecoturismo

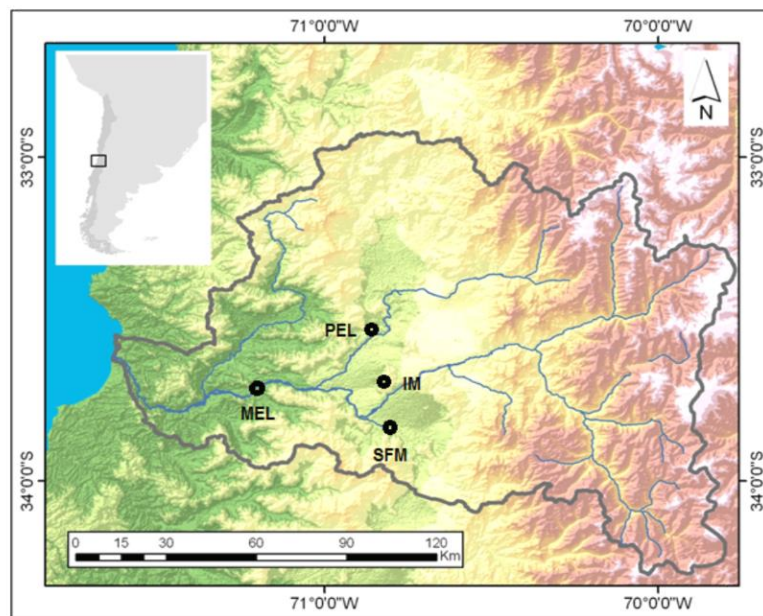


Figura 17.- Ubicación geográfica de los sedimentos en estudio.

La toma de muestras de sedimentos se realizó en enero de 2016, siguiendo el protocolo de muestreo descrito en Handbook for Sediment Quality Assessment (Csiro, 2005).

2.4 Tratamiento de muestras (secado y tamizado)

Las muestras de sedimentos se secaron a temperatura ambiente. Se tamizaron para obtener una fracción <2 mm, posteriormente se almacenaron en frascos limpios y secos para la realización de los análisis requeridos.

2.5 Preparación de material

2.5.1 Lavado de material para caracterización físico-química de sedimentos

El material utilizado para realizar la caracterización fisicoquímica de los sedimentos se sometió a un protocolo de limpieza, con el fin de evitar y descartar una posible contaminación, este protocolo consistió en:

- Lavar material con Extran® Merck.
- Enjuagar con abundante agua potable.
- Enjuagar con agua destilada.
- Enjuagar con agua desionizada de grado Milli-Q.

2.5.2 Lavado material para análisis cromatográfico de plaguicidas

Al material utilizado para el análisis de plaguicidas a estudiar, se le aplicó un protocolo de limpieza especial, el cual se detalla a continuación:

- Se lavó el material con Extran® Merck, se enjuagó con agua potable y con agua destilada.
- Se enjuagó con agua desionizada de grado Milli-Q y finalmente se realizó un lavado con metanol.

2.6 Caracterización fisicoquímica de los sedimentos en estudio (Sadzawka, A., 2006)

2.6.1 Determinación de pH y conductividad eléctrica (CE)

Reactivos y solventes.

- Agua desionizada de grado Milli-Q.
- Solución estándar Buffer pH 4,0-7,0-10,0.
- Solución estándar conductividad 1413 μScm^{-1} .

Procedimiento experimental.

Se masó 20 g de cada sedimento (<2 mm) en duplicado con exactitud 0,1g en un frasco de plástico de boca ancha y se incluyó un frasco para el blanco, luego se agregó a cada frasco 50 mL de agua desionizada y se agitó en el agitador orbital durante dos horas a 100 rpm. Se calibró los electrodos con las soluciones buffer. A continuación, se agitó manualmente y se introduzco el electrodo en la parte superior de la suspensión

para leer el pH y la conductividad eléctrica una vez estabilizada la lectura. Los resultados se expresaron en unidades de pH y ds/m respectivamente.

2.6.2 Determinación de Carbono Orgánico Total. Método de Calcinación

Procedimiento experimental.

En crisoles de porcelana previamente secos a masa constante, se adicionó 3 g con exactitud 0,1 g de sedimento (<2 mm), se dispuso el crisol con el sedimento en la estufa a 105°C durante 5 horas aproximadamente a hasta obtener masa constante. Posteriormente se introdujo cada crisol en la muffle a 550°C durante 11 horas hasta obtener masa constante. Cada ensayo se realizó por duplicado.

El contenido de Carbono Orgánico se obtiene por diferencia en masa según la siguiente ecuación:

$$\text{Carbono Total (\%)} = \frac{a - b}{a} \times 100 \quad \text{Ecuación 10}$$

Dónde:

a = masa en g del sedimento seco a 105°C antes de la calcinación

b = masa en g del sedimento calcinado a 550°C



Figura 18.- Carbono Orgánico Total

2.6.3 Carbono Orgánico, por método de Walkley y Black

Reactivos y solventes.

- Ácido fosfórico concentrado ((H₃PO₄) 85% Emsure® p.a Merck).
- Ácido sulfúrico concentrado ((H₂SO₄) 95-97 % Emsure® p.a Merck).
- Agua desionizada de grado Milli-Q.

- Dicromato de potasio 0,1667 M ((K₂Cr₂O₇) p.a Merck). Disolver 49,04 g de K₂Cr₂O₇ y diluir a 1L.
- Sulfato de hierro (II) heptahidratado 1 M ((FeSO₄·7H₂O)) Emsure® p.a Merck). Disolver 278 g de FeSO₄·7H₂O en 750 mL de agua desionizada, agregar 15 mL de H₂SO₄ y diluir a 1 L con agua.

Procedimiento experimental. Se masó 0,5 g de cada sedimento en duplicado con exactitud 0,1 g en matraces Erlenmeyer de 250 mL y se incluyó un blanco, luego se agregó a cada matraz 10 mL de Dicromato de potasio 0,1667 M y cuidadosamente 20 mL de Ácido sulfúrico concentrado, se agitó manualmente y se dejó reposar por 30 minutos bajo campana. Posteriormente se agregó 10 mL de Ácido fosfórico y 180 mL de agua desionizada. Finalmente se realizó una titulación potenciométrica con Sulfato de hierro (II) y electrodo de platino.

Para determinar el contenido de Carbono Orgánico se utilizó la siguiente ecuación:

$$C (\%) = \frac{V_1 - V_2}{S} \times M \times 0,39 \times fh \quad \text{Ecuación 11}$$

Dónde:

V₁ = mL de solución de sulfato de hierro (II) gastados en el blanco

V₂ = mL de solución de sulfato de hierro (II) gastados en la muestra

M = molaridad de la solución de sulfato de hierro (II)

0,39 = (3*100*1,3/1000, donde 3 peso equivalente del carbono, 1,3 factor de compensación por la combustión incompleta de la MO y 1000 Meq/eq)

fh = factor de humedad

S = masa en g de la muestra de sedimento



Figura 19.- Carbono Orgánico, Método de Walkley y Black.

2.6.4 Determinación de factor humedad

Procedimiento experimental: Se utilizó crisoles a masa constante. Luego se masó 3 g de cada muestra en duplicado y se colocaron en estufa a 105°C hasta masa constante. Se retiró de la estufa, se tapó y enfrió en desecador por lo menos 45 minutos. Finalmente se calculó la Humedad y Factor de Humedad según las siguientes ecuaciones.

$$\text{Humedad (\%)} = \frac{a - b}{b - c} \times 100 \quad \text{Ecuación 12}$$

Dónde:

a = masa en g del sedimento seco al aire + recipiente

b = masa en g del sedimento seco a 105°C + recipiente

c = masa en g del recipiente

$$fh = \frac{100 + \text{Humedad (\%)}}{100} \quad \text{Ecuación 13}$$

2.6.5 Determinación de fósforo, extracción con NaHCO₃ 0,5 M a pH 8,5 (Método Olsen).

Reactivos y solventes.

- Ácido sulfúrico ((H₂SO₄) 95-97 % Emsure® p.a Merck) 4 M. Lentamente agregar 56 mL de ácido concentrado a 150 mL de agua desionizada, agitando constantemente. Una vez frío diluir a 250 mL con agua.
- Agua desionizada de grado Milli-Q.
- Bicarbonato de Sodio 0,5 M a pH 8,5. Disolver 42 g de NaHCO₃ en 1 L de agua desionizada. Ajustar el pH a 8,5.
- Solución de ácido ascórbico ((C₆H₈O₆) Calbiochem). Disolver 1,75 g de ácido ascórbico en 100 mL de agua desionizada.
- Solución molibdato de amonio (((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O)) analytical reagent BDH Chemicals). Disolver 4 g de molibdato en 100 mL de agua desionizada.
- Solución de tartrato de potasio y antimonio ((KSbOC₄H₄O₆) p.a Merck). Disolver 0,275 g de tartrato en 100 mL de agua desionizada.
- Reactivo mezclado (preparar antes del uso):
 - 200 mL de agua.
 - 50 mL de H₂SO₄ 4 M.
 - 15 mL de solución molibdato de amonio.

5 mL de solución de K y Sb.

30 mL de solución de ácido ascórbico.

- Solución estándar de fósforo de 100 mgL⁻¹. La solución estándar se prepara a partir de una sal de fosfato monoácido (Merck).

Preparación serie de estándares de Fósforo.

A partir de la solución estándar de Fósforo de 100 mgL⁻¹, se preparó una serie de estándares de concentración 0,0-0,4-0,8-1,2-1,6-2,0 mgL⁻¹. Para ello se tomó alícuotas de 0-1-2-3-4-5 mL respectivamente del estándar y se enrasó a 250 mL con bicarbonato de sodio.

Procedimiento experimental.

Se masó 2,5 g de cada sedimento en duplicado con exactitud 0,1 g en frascos agitables y se incluyó un frasco para un blanco, luego se agregó a cada frasco 50 mL bicarbonato de sodio 0,5 M a pH 8,5. Se agito en el agitador orbital durante 30 minutos y se filtró. Se tomó una alícuota de 3 mL de los extractos filtrados y de la serie de estándares de la curva de calibración y se agregaron a un tubo de ensayo, a continuación, se agregó lentamente 3 mL de reactivo mezclado agitando para desprender el CO₂. Se dejó reposar por lo menos 1 hora para que el color azul se desarrolle al máximo y se midió la absorbancia a 880 nm. Finalmente se realiza una curva de calibración y se interpolaron las muestras para obtener la concentración de fosforo según la siguiente ecuación.

$$P \text{ (mg/Kg)} = \frac{(a - b) \times 50 \times fh}{c} \quad \text{Ecuación 14}$$

Dónde:

a = mg L⁻¹ de P en el extracto de la muestra de sedimento

b = mg L⁻¹ de P en el blanco

50 = volumen de extracción (bicarbonato de sodio)

fh = factor de humedad

c = masa en g de la muestra de sedimento

2.6.6 Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

Reactivos y solventes.

- Acetato de Amonio ((CH₃COONH₄) Emsure® p.a Merck) 1 M. Disolver 77 g de NH₄Ac en agua desionizada, ajustar el pH a 7,0 con amoniaco o ácido acético diluidos y luego diluir a 1 L.
- Acetato de sodio trihidratado ((CH₃COONa·3H₂O) Emsure® p.a Merck) 1M. Disolver 136 g de NaAc·3H₂O en agua desionizada, ajustar el pH a 8,2 y luego diluir a 1 L.
- Ácido nítrico ((HNO₃) Suprapur® p.a Merck).
- Agua desionizada de grado Milli-Q.
- Etanol ((C₂H₅OH) Tec 96° BiosLabChile).
- Solución supresora de cesio al 0,2%. Disolver 5 g de CsCl, agregar 33 mL de HNO₃ 6M y enrasar con agua desionizada a 2 L.
- Solución estándar de 100 mgL⁻¹ Sodio. Pipetear 10 mL de una solución de Na⁺ de 1000 mgL⁻¹ (Titrisol®, Merck) y enrasar a 100 mL con agua desionizada.

Preparación serie de estándares de sodio.

A partir de la solución estándar de 100 mgL⁻¹, se preparó una serie de estándares de concentración 0,0-0,5-1,0-2,0-2,5 mgL⁻¹. Para ello se tomó alícuotas de 0-125-250-500-625 µL respectivamente del estándar, se agregó 12,5 mL de solución supresora Cs 0,2% y se aforó a 25 mL con agua desionizada.

Procedimiento experimental.

Se masó 5,0 gramos de cada sedimento en duplicado con exactitud 0,1 g en frascos y se incluyó un frasco para un blanco, luego se agregó a cada frasco 50 mL de Acetato de Sodio 1,0 N y se dejó reposar por 24 horas. Al día siguiente se filtró la solución guardando el papel filtro en el embudo analítico. Posteriormente se realizaron 3 lavados con porciones de 50 mL de Etanol para finalmente colocar el embudo en un matraz de aforo de 50 mL agregando Acetato de Amonio 1,0 N a pH 7,0 hasta enrasar. Se toma 1 mL del filtrado y se agrega 9 mL de solución supresora de Cesio al 0,1%. El Sodio se determinó por Espectrofotometría de Absorción Atómica a 589,0 nm. Finalmente se realizó una curva de calibración y se interpolaron las muestras para obtener la concentración de CIC según la siguiente ecuación.

$$\text{CIC (cmol(+)/Kg)} = \frac{(a - b) \times 4,35 \times fh}{S}$$

Ecuación 15

Dónde:

a = mg L⁻¹ de Na en el filtrado de la muestra de sedimento

b = mg L⁻¹ de Na en el blanco

4,35 = 10*100/(23,00*10), 23,00 peso atómico del Sodio.

fh = factor de humedad

S = masa en g de la muestra de sedimento

2.6.7 Nitrógeno Total (Digestión KJELDAHL: Destilación de NH₃)

➤ Digestión KJELDAHL

Reactivos y solventes.

- Ácido sulfúrico ((H₂SO₄) 95-97 % Emsure® p.a Merck).
- Agua desionizada de grado Milli-Q.
- Hidróxido de sodio (en perlas, Vimaroni) 35%. Disolver 350 g de NaOH en 800 mL de agua desionizada, dejar enfriar con vaso cubierto para evitar la absorción de CO₂, una vez frío diluir a 1L.
- Mezcla catalítica Devarda (p.a Merck).

Procedimiento experimental.

Se masó 1,0 g de cada sedimento en duplicado con exactitud 0,1 g en tubos de digestión Kjeldahl y se incluyó un tubo para un blanco, luego se agregó 1 g de aleación Devarda y se agregó 8 mL de Ácido sulfúrico concentrado, se colocaron las muestras en el digestor por 90 minutos a 420 °C. Se sacó los tubos una vez terminada la digestión y se dejó enfriar.



Figura 20.- Equipo de Digestión Nitrógeno Kjeldahl.

➤ Destilación de NH₃

Reactivos y solventes.

- Ácido bórico ((H₃BO₃) p.a Merck)- indicador. Disolver 10 g de H₃BO₃ en 800 mL de agua desionizada caliente, dejar enfriar y agregar 20 mL de solución indicadora Kjeldahl, diluir a 1 L con agua desionizada y homogeneizar. Almacenar refrigerado en frasco ámbar.
- Ácido clorhídrico ((HCl) 37% p.a Merck) 0,01 N. Diluir una alícuota de 1,66 mL de HCl en 2 L de agua desionizada.
- Agua desionizada de grado Milli-Q.
- Hidróxido de sodio (en perlas, Vimaroni) 25%. Disolver 500 g de NaOH en 1,5 L de agua desionizada, dejar enfriar con vaso cubierto para evitar la absorción de CO₂ y luego diluir a 2 L.
- Solución indicadora Kjeldahl. Disolver 0,13 g de rojo de metilo (ACS, Reag. Ph Eur, Merck) y 0,20 g de verde de bromocresol (ACS, Merck) en 200 mL de etanol ((C₂H₅OH) Tec 96° BiosLabChile).

Procedimiento experimental. Se dispuso el tubo de digestión en el destilador, se agregó 25 mL de solución ácido bórico-indicador en un matraz Erlenmeyer, se depositó bajo el extremo del condensador, se adicionó aproximadamente 40 mL de hidróxido y se realizó la destilación durante 7 minutos. Una vez finalizada la destilación se tituló la solución contenida en el matraz con HCl hasta viraje de color verde a púrpura. Finalmente se determinó la concentración de Nitrógeno mediante la siguiente ecuación.

$$N (\%) = \frac{(a - b)}{S} \times M \times 1,4 \times fh \quad \text{Ecuación 16}$$

Dónde:

a = mL de HCl gastados en la muestra de sedimento

b = mL de HCl gastados en el blanco

M = Molaridad del HCl

1,4 = 14*100/1000 peso atómico del Nitrógeno

fh = factor de humedad

S = masa en g de la muestra de sedimento



Figura 21.- Equipo de destilación Nitrógeno Kjeldahl.

2.6.8 Determinación de Cationes

Reactivos y solventes.

- Ácido nítrico 6 M (HNO_3) Suprapur® p.a Merck) diluir 375 mL de HNO_3 66% (16M) y enrasar a 1 L con agua desionizada.
- Agua desionizada de grado Milli-Q.
- Hexametáfosfato de Sodio al 0,1%. Disolver 10 g de Hexametáfosfato de Sodio y enrasar a 100 mL con agua desionizada.
- Solución supresora de cesio al 0,2%. Disolver 5 g de CsCl , agregar 33 mL de HNO_3 6M y enrasar con agua desionizada a 2 L.
- Solución supresora de lantano al 1%. Disolver 62,3 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua desionizada agregar 33 mL HNO_3 6M y enrasar a 2 L con agua desionizada
- Solución estándar de 100 mgL^{-1} Calcio. Pipetear 10 mL de una solución de Ca^{++} de 1000 mgL^{-1} (Titrisol®, Merck) y enrasar a 100 mL con agua desionizada.
- Solución estándar de 100 mgL^{-1} Magnesio. Pipetear 10 mL de una solución de Mg^{++} de 1000 mgL^{-1} (Titrisol®, Merck) y enrasar a 100 mL con agua desionizada.
- Solución estándar de 100 mgL^{-1} Potasio. Pipetear 10 mL de una solución de K^+ de 1000 mgL^{-1} (Titrisol®, Merck) y enrasar a 100 mL con agua desionizada.

- Solución estándar de 100 mgL⁻¹ Sodio. Pipetear 10 mL de una solución de Na⁺ de 1000 mgL⁻¹ (Titrisol®, Merck) y enrasar a 100 mL con agua desionizada.

Preparación serie de estándares:

A partir de la solución estándar de 100 mgL⁻¹, se preparó una serie de estándares con las concentraciones que se detallan a continuación:

Estándares de 0,0-0,5-1,0-1,5-2,0-2,5 mgL⁻¹ de Sodio

Estándares de 0,0-0,2-0,4-0,6-0,8-1,0 mgL⁻¹ de Potasio

Estándares de 0,0-5,0-10,0-15,0-20,0-25,0 mgL⁻¹ de Calcio

Estándares de 0,0-0,2-0,4-0,6-0,8-1,0 mgL⁻¹ de Magnesio

Procedimiento experimental. Se masó 50 gramos de cada sedimento en duplicado con exactitud 0,1g en un frasco plástico de boca ancha y se incluyó un frasco para un blanco, luego se agregó agua suficiente para saturar la muestra, se revolvió suavemente con una espátula hasta alcanzar el punto de saturación. Los criterios de este punto son:

- o cuando se golpea el frasco contra el mesón no debe colectarse agua en la superficie.
- o la pasta brilla por el reflejo de la luz
- o la pasta fluye lentamente cuando el vaso se inclina
- o la pasta se desliza libre y limpiamente de la espátula

Se anotó el volumen de agua utilizado y se cubrió el frasco, se dejó reposar durante la noche. Al día siguiente se chequeo la pasta según criterios anteriores y se ajustó las condiciones de ser necesario. A continuación, se centrifugo la pasta colectando el sobrenadante en tubos limpios, guardándola con una gota de hexametáfosfato de sodio al 0,1% para prevenir la precipitación del carbonato de calcio.

Se tomó una alícuota de 2 mL de los extractos provenientes de la pasta saturada, para Calcio y Magnesio se agregó 2 mL de solución supresora de Lantano al 1%, y para Potasio y Sodio se agregaron 2 mL de la solución supresora de Cesio 0,2%. Se midieron los estándares y las muestras por Espectrofotometría de adsorción atómica (EAA). Para Calcio y Magnesio por absorción atómica a 422,7 nm y 285,2 nm respectivamente, y las concentraciones de Potasio y Sodio por emisión atómica a 766,5 nm y 589,0 nm

respectivamente. Finalmente se calcularon las concentraciones de las muestras para obtener la concentración de los cationes, según la siguiente ecuación:

$$\text{Cación (mgKg}^{-1}\text{)} = \frac{(a - b) \times V \times \text{dilución}}{c} \quad \text{Ecuación 17}$$

Dónde:

a = mgL⁻¹ del catión en el extracto de la muestra de sedimento

b = mgL⁻¹ del catión en el blanco

V = volumen de agua utilizado en la saturación

dilución = factor de dilución si procede

c = masa en g de la muestra de sedimento

2.6.9 Determinación de Aniones

Reactivos y solventes.

- Agua desionizada de grado Milli-Q.
- Hexametáfosfato de Sodio al 0,1%. Disolver 10 g de Hexametáfosfato de Sodio y enrasar a 100 mL con agua desionizada.
- Solución estándar de 100 mgL⁻¹ CO₃. Pipetear 10 mL de una solución de CO₃ de 1000 mgL⁻¹ (Titrisol®, Merck) y enrasar a 100 mL con agua desionizada.
- Solución estándar de 100 mgL⁻¹ Cl⁻. Pipetear 10 mL de una solución de Cl⁻ de 1000 mgL⁻¹ (Titrisol®, Merck) y enrasar a 100 mL con agua desionizada.
- Solución estándar de 100 mgL⁻¹ NO₃⁻. Pipetear 10 mL de una solución de NO₃⁻ de 1000 mgL⁻¹ (Titrisol®, Merck) y enrasar a 100 mL con agua desionizada.
- Solución estándar de 100 mgL⁻¹ SO₄⁻. Pipetear 10 mL de una solución de SO₄⁻ de 1000 mgL⁻¹ (Titrisol®, Merck) y enrasar a 100 mL con agua desionizada.

Preparación serie de estándares.

A partir de la solución estándar de 100 mgL⁻¹, se preparó una serie de estándares con las concentraciones que se detallan a continuación:

Estándares de 10-20-40-60-80-100 mgL⁻¹ CO₃

Estándares de 10-20-40-60-80-100 mgL⁻¹ Cl⁻

Estándares de 10-20-40-60-80-100 mgL⁻¹ NO₃⁻

Estándares de 10-20-40-60-80-100 mgL⁻¹ SO₄⁼

Procedimiento experimental.

Se midió los estándares y las muestras por IP-HPLC con detector de conductividad, cada analito posee un tiempo de retención que hace posible su diferenciación. Finalmente se analizan las curvas de calibración de concentración versus área obtenida, y se interpolaron las muestras para obtener la concentración de los iones, según la siguiente ecuación:

$$\text{Ión (mgKg}^{-1}\text{)} = \frac{(a - b) \times V \times \text{dilución}}{c} \quad \text{Ecuación 18}$$

Dónde:

a = mgL⁻¹ del ión en el extracto de la muestra de sedimento

b = mgL⁻¹ del ión en el blanco

V = volumen de agua utilizado en la saturación

Dilución = factor de dilución si procede

c = masa en g de la muestra de sedimento

2.6.10 Determinación de Textura

Se masó 100 g del sedimento y se trasvasijó en un frasco de polietileno, se agregó 100 mL de agua destilada y se agitó hasta formar una suspensión, posterior a esto se agregó 30 mL de oxalato de sodio saturado, se agitó manualmente y se depositó en una probeta graduada de 1000 ± 5,0 mL, luego se afora con agua destilada. Se midió la temperatura de la suspensión y se determinó la constante K, la velocidad de sedimentación. Se procedió a extraer la muestra a un tiempo t₁ dependiendo del cálculo de cada sedimento (aproximadamente entre 40-50 segundos) a una profundidad de 10 cm, tomando una alícuota de 25 mL que fue depositada en un vaso precipitado previamente masado y llevado a sequedad en una estufa a 110°C durante 24 horas. Para determinar la cantidad de arcilla se extrae la muestra en un tiempo t₂ dependiendo del cálculo de cada sedimento (aproximadamente entre 3-4 horas) a una profundidad de 3 cm, tomando una alícuota de 25 mL que fue depositada en un vaso precipitado previamente masado y llevado a sequedad en una estufa a 110°C durante 24 horas.



Figura 22.- Velocidad de Sedimentación (Método de la Pipeta).

2.7 Validación del método analítico

2.7.1 Preparación de soluciones plaguicidas

Se preparó las curvas de calibración de Atrazina, Carbofurano, Clorpirifos, Deltametrina, Thiram y Trifluralina para la validación del método analítico y para la determinación de los compuestos.

Reactivos y solventes.

- Agua desionizada de grado Milli-Q.
- Acetonitrile gradient grade for liquid chromatography, Merck 1.00030.4000
- Estándar de Atrazina G 30027 Ciba-Beigy, Batch 126/106, Purity 99,2%
- Estándar de Carbofurano PS-754 Chem Service, Lot 371-888, Purity 99,5%
- Estándar de Chlorpyrifos PS-674 Chem Service, Lot 303-27B, Purity 99,5%
- Estándar de Deltamethrin PS-2071 Chem Service, Lot 310-101C, Purity 99%
- Estándar de Trifluralin PS-393 Chem Service, Lot 320-52B, Purity 99,5%
- Estándar de Thiram 45689 Sigma Aldrich, Cas 137-26-8, Purity 100%

Preparación serie de estándares.

Se masó 10 mg de cada pesticida y se aforó a 10 mL con Acetonitrilo, obteniendo una solución de 1000 mgL^{-1} de cada pesticida en estudio. Se homogenizó la solución y se almacenó en frascos de vidrio lavados con el protocolo descrito en el punto 2.5 de lavado de material.

2.7.2 Curva de calibración de plaguicidas en estudio

A partir de la solución estándar de 1000 mgL⁻¹ se preparó una solución de 100 mgL⁻¹, luego se preparó una serie de estándares para cada pesticida de concentración 0-10-20-40-60-80-100 mgL⁻¹, obteniendo la curva alta. Para ello se tomó alícuotas de 0-1,0-2,0-4,0-6,0-8,0-10,0 mL del estándar de 100 mgL⁻¹ y se aforó a 10 mL con Acetonitrilo.

Para la curva baja se tomó alícuotas de 0-2,0-4,0-6,0-8,0-10,0 mL del estándar de 10 mgL⁻¹ y se aforó a 10 mL con Acetonitrilo, obteniendo una serie de estándares de concentración 0-2-4-6-8-10 mgL⁻¹.

2.7.3 Análisis Químico

La determinación de los diferentes plaguicidas se realizó en un equipo cromatografico liquido (HPLC) WATERS 1525 BINARY HPLC Pump. Las muestras fueron separadas en una columna Waters C-18 Symmetry, Velocidad de Flujo: 1 mL min⁻¹, Temperatura de Horno a 30 ± 3 °C. La detección de los plaguicidas se realizó con un detector de arreglo de fotodiodos Waters 2996 y para el procedimiento de datos se utilizó el software Empower.

En la siguiente tabla se muestran las diferentes condiciones para la determinación de los diferentes plaguicidas.

Tabla 9.- Condiciones de lectura en HPLC de los plaguicidas seleccionados.

Pesticida	t _R	Fase Móvil	λ	μL inyectados
	Min	Acetonitrilo/Agua Acida		
Atrazina	1,77	70:30	221	20
Carbofurano	2,26	50:50	280	20
Clorpirifos	4,09	80:20	228	20
Deltametrina	5,68	70:30	225	20
Thiram	3,39	50:50	220	20
Trifluralina	8,37	70:30	273	20

El agua ácida se preparó con 500 uL de Ácido Fosfórico aforados a 1000 mL de agua grado Milli-Q.

2.7.4 Rango Lineal

Se midió un amplio rango de concentraciones desde 2 a 100 mgL⁻¹ de los diferentes plaguicidas y se determinó la función de calibración que describe la respuesta del instrumento frente a la concentración del pesticida utilizando como modelo una regresión lineal.

$$y = a + bx \quad \text{Ecuación 19}$$

Dónde:

a = intercepto

b = pendiente de la regresión

A través de esta función de calibración se determinó la linealidad y se determinaron los límites de detección y cuantificación.

2.7.5 Límite de Detección

El límite de detección se determinó a través de la curva de calibración total y la desviación estándar de las áreas de la curva de la zona más diluida (curva baja), ocupando la siguiente ecuación:

$$LD = \frac{Y_{bl} + 3S_{bl}}{b} \quad \text{Ecuación 20}$$

Dónde:

LD = límite de detección

Y_{bl} = intercepto de la curva

S_{bl} = intercepto de la curva de desviación estándar de los puntos de la zona más diluida versus concentración

b = pendiente de la curva

2.7.6 Límite de Cuantificación

El límite de cuantificación se determinó a través de la curva de calibración total y la desviación estándar de las áreas de la curva de la zona más diluida, ocupando la siguiente ecuación:

$$LC = \frac{Y_{bl} + 10S_{bl}}{b}$$

Ecuación 21

Dónde:

LC = límite de cuantificación

Y_{bl} = intercepto de la curva

S_{bl} = intercepto de la curva de desviación estándar de los puntos de la zona más diluida versus concentración

b = pendiente de la curva

2.7.7 Precisión

La precisión se analizó en base a dos parámetros: Repetitividad y Reproducibilidad. Para el primero, se utilizó el coeficiente de variación (CV) con las áreas asociadas a las distintas concentraciones de la curva de calibración. Para la reproducibilidad, se comparó la señal obtenida a concentraciones baja (10 mgL⁻¹), media (50 mgL⁻¹) y alta (100 mgL⁻¹), variando el día de medición. Para ello se realizaron tres repeticiones de las inyecciones de la curva de calibración y se determinó su área, para ver la dispersión de datos según la fecha de inyección, mediante % CV.

2.7.8 Exactitud

Mediante la preparación de muestras fortificadas de concentración conocida, a partir de estándares comerciales, se analizó el porcentaje de recuperación entre la concentración real y la concentración medida.

2.8 Determinación del tiempo de equilibrio en sedimentos estudiados

Reactivos y solventes.

- Agua desionizada de grado Milli-Q.
- Solución estándar de 1000 mgL⁻¹ de Atrazina, Carbofurano, Clorpirifos, Deltametrina, Thiram y Trifluralina.

Procedimiento experimental.

Se masó $1,000 \pm 0,001$ g de cada sedimento (<2 mm) en frascos de polietileno, lavados según el protocolo mencionado en el punto 2.5, se agregó 10 mL del estándar de 10 mgL^{-1} de cada pesticida por separado y se agitó cada frasco a una velocidad de 100 rpm en los tiempos: 3, 6, 12, 24, 48, 72 horas. El ensayo se realizó con duplicado para cada sedimento y cada pesticida. Transcurrido el tiempo de agitación, se centrifugó a 3.500 rpm durante 30 minutos, se guardó el sobrenadante y se descartó el material sedimentado. El sobrenadante se filtró con membranas PVDF $0,45 \mu\text{m}$ y se almacenó en frío hasta su posterior análisis por HPLC.

Se aplicó el modelo de Elovich para determinar la cinética de la reacción por la siguiente ecuación:

$$C_s = \frac{1}{b} \ln(t) + \frac{1}{b} \ln(ab) \quad \text{Ecuación 22}$$

Dónde:

a = constante de velocidad inicial de adsorción

b = superficie cubierta y energía de activación

2.9 Curvas de adsorción de plaguicidas en los sedimentos estudiados

Reactivos y solventes.

- Agua desionizada de grado Milli-Q
- Solución estándar de 10 mgL^{-1} de Atrazina, Carbofurano, Clorpirifos, Deltametrina, Thiram y Trifluralina (pag. 51).
- Solución de cloruro de calcio (CaCl_2) 0,01 M. Disolver 1,1098 g de CaCl_2 en agua desionizada y luego diluir a 1 L con agua desionizada.

Procedimiento experimental.

Se preparó un set de 11 frascos para cada pesticida en estudio, en cada uno de ellos se masó $1,000 \pm 0,001$ g de sedimento (<2 mm), luego se agregó desde un volumen de 10 mL para el frasco rotulado como 1 hasta un volumen de 0 mL para el frasco 11 de la solución CaCl_2 , necesaria para mantener la fuerza iónica de la solución, posteriormente se adicionó desde el frasco 1 al frasco 11 un volumen de 0 a 10 mL de la solución estándar del pesticida correspondiente de 10 mgL^{-1} , de manera que cada uno

resultara con un volumen final de 10 mL (Figura 23), una vez listo los frascos con las soluciones se agitó durante 48 horas cada muestra a 100 rpm (este tiempo se determinó anteriormente en el tiempo de contacto). Transcurrido el tiempo de agitación se centrifugó cada solución a 3.500 rpm durante 30 minutos, se extrajo el sobrenadante, se filtró con membranas PVDF 0,45 μm y se guardó, hasta su posterior análisis por HPLC. El estudio se realizó en los cuatro sedimentos estudiados en duplicado y para cada plaguicida por separado.

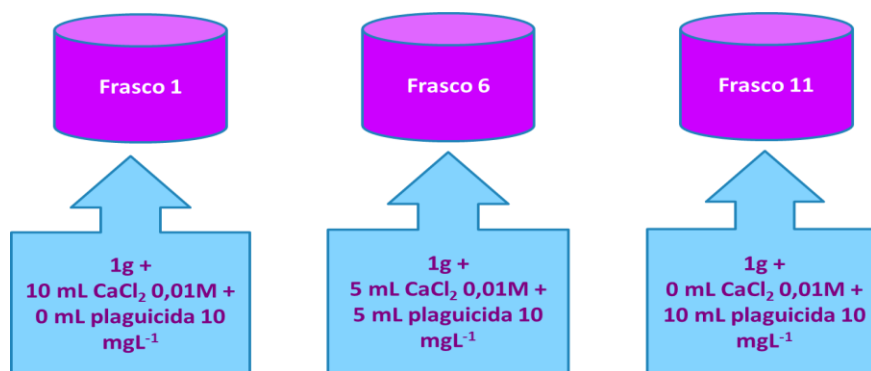


Figura 23.- Esquema ensayo para determinación de Adsorción.

2.10 Estudio de desorción

Reactivos y solventes.

- Agua desionizada de grado Milli-Q.
- Solución de Cloruro de Calcio (CaCl_2) 0,01 M. (preparación pag. 53).

Procedimiento experimental.

La desorción se suele medir después de la adsorción y se basa en la extracción secuencial del pesticida con CaCl_2 0,01 M. Para ello, se guardó los frascos utilizados en el estudio de adsorción de los plaguicidas que contenían igual volumen de CaCl_2 y pesticida, muestras que corresponden al frasco rotulado con el N°6 en la Figura 23. Se secó el sedimento a temperatura ambiente en su mismo frasco, posteriormente se agregó 3 mL de la solución de CaCl_2 0,01M se dejó agitar durante una hora, se centrifugó durante 30 minutos a 3.500 rpm el sobrenadante y se recolectó en un vaso pp, el proceso se repitió 3 veces. Se filtró con membranas de PDVF de 0,45 μm de poro y se recibe en un matraz de aforo de 10 mL, el volumen restante se completa con agua desionizada. Cada muestra se guarda refrigerada hasta su posterior análisis por HPLC.

2.11 Técnicas de Extracción

Reactivos y solventes.

- Acetona para Cromatografía líquida, K36864220, Merck KGaA.
- Acetonitrilo grado Cromatografía líquida, Merck 1.00030.4000 acidificado al 0,1% con ácido acético.
- Agua desionizada de grado Milli-Q
- Alcohol iso-propílico, 2-Propanol 9084-03, Ensayo 99,9%, J.T.Baker
- Solución estándar de 10 mgL⁻¹ de Atrazina, Carbofurano, Clorpirifos, Deltametrina, Thiram y Trifluralina (pag. 51).
- Solución de Cloruro de Calcio (CaCl₂) 0,01 M. (preparación mencionada en el punto 2.9).
- Cloroformo para análisis, K41835945, Merck KGaA.
- Diclorometano para Cromatografía líquida, K43386544 227, Merck KGaA.
- Hexano H303-4 para HPLC, Analisis de residuos de pesticidas, Fisher Scientific CAS 110-54-3
- Metanol grado Cromatografía líquida, I804707 545, Merck KGaA.
- QuEChERS Mix II, special acetate extraction mix, Chromabond Biopack Ltda.
- QuEChERS Mix III, special Diamino clean-up, Chromabond Biopack Ltda.
- Supra-Poly XC SPE Trial Pack, 200 mg/3 mL, P/N: N9306702, Perkin Elmer.

2.11.1 Extracción Líquido-líquido

Procedimiento experimental.

Para probar esta extracción con variaciones de masa, se utilizaron 1,00 g y 10,00 g \pm 0,001 g de sedimento (SFM) (<2 mm) para cada pesticida en frascos de polietileno, lavados según el protocolo mencionado en el punto 2.5, se agregó 10 mL del estándar de 10 mgL⁻¹ de cada pesticida por separado y se agitó cada frasco a una velocidad de 100 rpm durante 48 horas, que es el tiempo de equilibrio determinado experimentalmente.

Posteriormente al frasco agitado por 48 horas se agregó 5 mL de solvente y se agitó por 30 minutos, el sobrenadante se colectó en un embudo de decantación para separar ambas fases. Se repitió el procedimiento con 5 mL de solvente para extraer el plaguicida. Las determinaciones de las muestras se realizaron en duplicado.



Figura 24.- Separación de fases con embudo de decantación.

Los solventes y sus respectivos puntos de ebullición, utilizados para la separación y extracción de los plaguicidas con la técnica líquido-líquido fueron Cloroformo (61,2°C), Diclorometano (39,6°C) y Hexano (68°C). Se colectó el solvente extraído y se evaporó en un rotavapor, para finalmente reconstituir el residuo con 1 mL de Acetonitrilo y analizar por HPLC.

2.11.2 Extracción en Fase Sólida SPE

Equipos

- Manifold 497W, 0083637040, Waters.

Procedimiento experimental.

Se masó 1 g y 10 g \pm 0,001 g de sedimento (SFM) (<2 mm) para cada pesticida en frascos de polietileno, lavados según el protocolo mencionado en el punto 2.5, se agregó 10 mL del estándar de 10 mgL⁻¹ de cada pesticida por separado y se agitó cada frasco a una velocidad de 100 rpm durante 48 horas, que es el tiempo de equilibrio determinado experimentalmente. Se secó el sedimento a temperatura ambiente en su mismo frasco, posteriormente se agregó 10 mL de la solución de CaCl₂ 0,01M se deja agitar durante una hora y se centrifuga durante 30 minutos a 3.500 rpm. Posteriormente se guardó 10 mL de sobrenadante para hacerlo pasar por el cartucho, según el siguiente procedimiento:

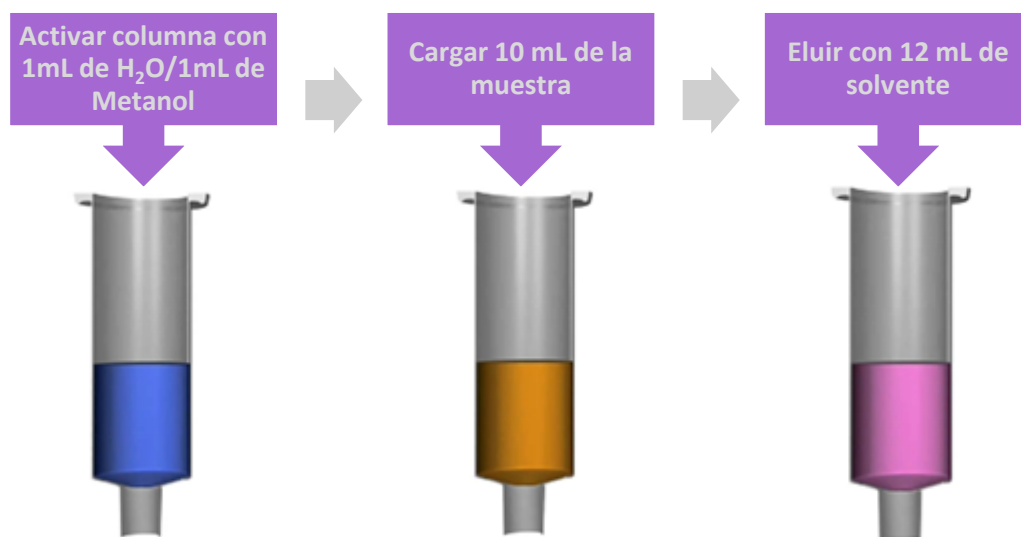


Figura 25.- Etapas de extracción en fase sólida.

Como se muestra en el esquema, la activación del cartucho se realizó con agua y metanol. Posteriormente la muestra pasa por este cartucho adsorbente a flujo constante donde quedan retenidos los analitos, para finalmente eluirlos con metanol. El procedimiento completo se realizó dos veces, con el fin de variar solamente el solvente de elución para obtener la mejor recuperación posible, los solventes utilizados para lavar el cartucho y extraer los plaguicidas retenidos fueron Metanol e Isopropanol.

Las extracciones del cartucho se realizaron con ayuda de equipo Manifold, que proporciona un flujo constante y continuo ayudado por una bomba de vacío.



Figura 26.- Equipo Manifold.

Finalmente se colectó la elución para evaporar el solvente y se reconstituyó el residuo con 1 mL de Acetonitrilo para su lectura por HPLC.

2.11.3 Extracción QuEChERS

Procedimiento experimental.

Se masó 1 g y 10 g \pm 0,001 g de sedimento (SFM) (<2 mm) para cada pesticida en frascos de polietileno, lavados según el protocolo mencionado en la página 38, se agregó 10 mL del estándar de 10 mgL⁻¹ de cada pesticida por separado y se agitó cada frasco a una velocidad de 100 rpm durante 48 horas, que es el tiempo de equilibrio determinado experimentalmente. Posteriormente los frascos se dejaron secar hasta evaporar el acetonitrilo, quedando fortificados los sedimentos con pesticida.

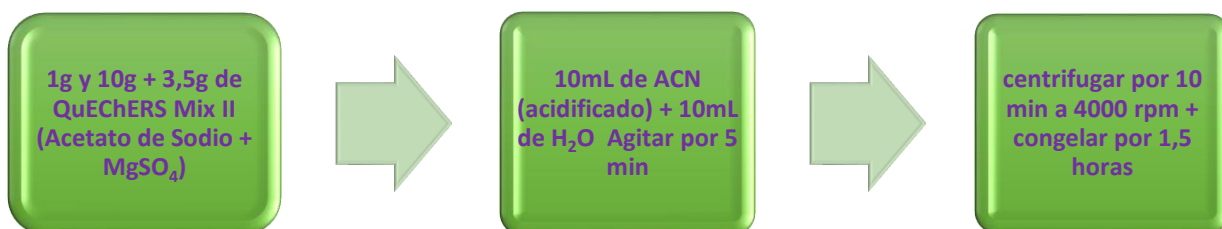
La extracción QuEChERS consta de dos partes; una de extracción donde se utilizó QuEChERS Mix II que contiene acetato especial para extracción y otra de purificación donde se utilizó QuEChERS Mix III, special Diamino clean-up, ambas se realizaron según las condiciones del fabricante.



Figura 27.- Método extracción QuEChERS.

En este trabajo se varió la masa del sedimento, para lograr encontrar la mejor recuperación de plaguicidas, finalmente se leyeron las muestras por HPLC. La etapa de extracción y purificación se detallan a continuación en el siguiente esquema.

➤ Primera etapa: Extracción



➤ Segunda etapa: Purificación

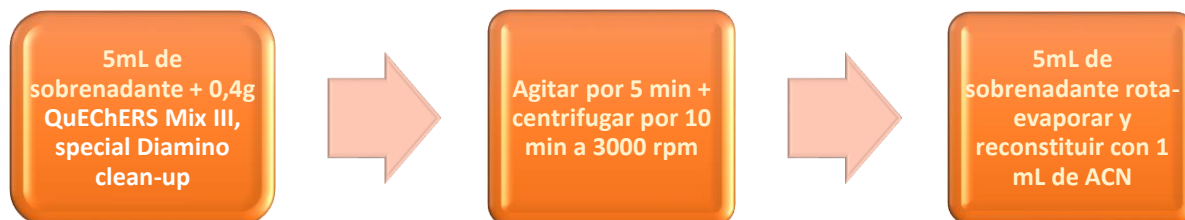


Figura 28.- Esquemas del procedimiento para extracción QuEChERS.

2.11.4 Extracción asistida por Microondas

Procedimiento experimental.

Se masó 1 g y 10 g \pm 0,001 g de sedimento (SFM) (<2 mm) para cada pesticida en frascos de polietileno, lavados según el protocolo mencionado en el punto 2.5, se agregó 10 mL del estándar de 10 mgL^{-1} de cada pesticida por separado y se agitó cada frasco a una velocidad de 100 rpm durante 48 horas. Posteriormente los frascos se dejaron secar hasta evaporar el acetonitrilo, quedando los sedimentos fortificados de pesticida. El equipo microondas puede también digerir muestras orgánicas para esto fue necesario instalar un sensor especial. Luego para realizar la extracción, se tomó 1,0 y 10,0 gramos de sedimento fortificado con plaguicida en duplicado. Se agregó diferentes solventes, Hexano, Acetona, Cloroformo y una mezcla 50:50 Hexano/Acetona, por separado según la bibliografía estudiada.

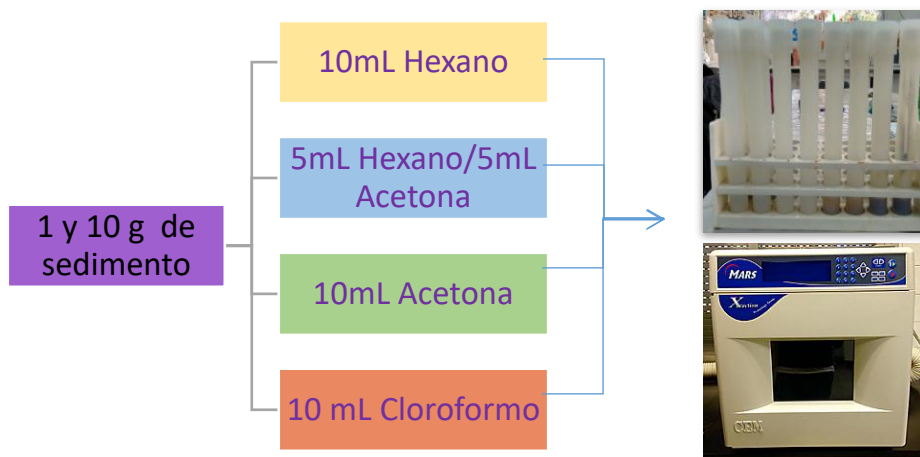


Figura 29.- Procedimiento extracción asistida por microondas.

Las muestras fueron digeridas en horno Microondas y luego el sobrenadante se evaporó y se reconstituyó con 1 mL de Acetonitrilo para su lectura por HPLC. A continuación, se muestran los detalles de los programas utilizados en la digestión:

Tabla 10.- Programas de extracción asistida por microondas.

	Rampa de calentamiento	Potencia	Temperatura	Tiempo Mantenimiento
Programa 1	2 min	400 W	80 °C	2 min
Programa 2	3 min	800 W	80 °C	8 min

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los sedimentos San Francisco de Mostazal (SFM), Isla de Maipo (IM), Melipilla (MEL) y Pelvín (PEL) fueron caracterizados de acuerdo a métodos descritos (Sadzawka, M.A., 2006) considerando los siguientes parámetros: pH, conductividad eléctrica (CE), carbono orgánico total (COT), carbono orgánico (CO), fósforo disponible, nitrógeno Kjeldahl, textura, capacidad de intercambio catiónico (CIC) y sales solubles.

3.1 Caracterización fisicoquímica de los sedimentos estudiados

En la Figuras 30 y 31 se muestran los valores de pH y Conductividad eléctrica (CE), para todos los sedimentos en estudio.

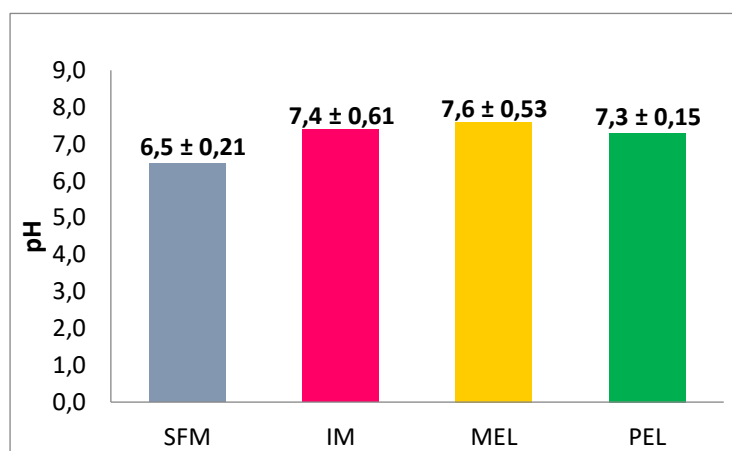


Figura 30.- Valores de pH en los sedimentos estudiados

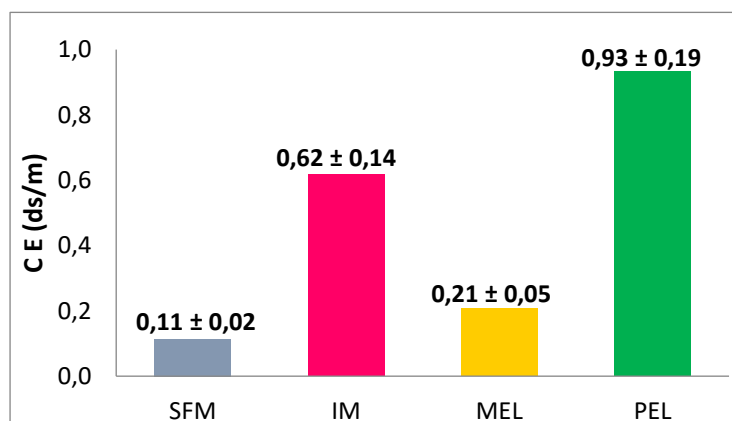


Figura 31.- Valores de CE para sedimentos en estudio

El sedimento SFM presentó un pH “débilmente ácido”, PEL posee un pH “neutro”, y finalmente IM y MEL un pH “débilmente alcalino”. El pH encontrado en los sedimentos concuerda con los valores medidos en otros trabajos realizados en la cuenca del Río Maipo (Estadísticas de análisis físicos y químicos, Dirección general de aguas, 1983 y Cuenca del Río Maipo, Dirección general de aguas, 2004) y también en otras cuencas como el Choapa y Quilimari (Centro Nacional del Medio Ambiente, 2010).

Diversos estudios demuestran que la conductividad eléctrica es directamente proporcional a las sales disueltas (Medrano W., 2001). Los valores de conductividad eléctrica permiten clasificar a todos los sedimentos en “No salinos”. Los valores más altos corresponden a IM y PEL lo que concuerda con su ubicación cercana a los sectores más poblados y por ende con actividades que afectan este parámetro como los son: descarga de RILES con alta carga de materia orgánica y metales pesados, contaminación difusa de aguas servidas y existencia de descargas domiciliarias. En resumen, en los sectores cercanos al Río Mapocho como lo son IM y PEL, la CE se incrementa por efecto de las descargas de aguas servidas y en SFM y MEL prevalecen las condiciones naturales.

Tabla 11.- Textura de los Sedimentos

Sitios	% Arcilla	% Limo	% Arena	Textura USDA
SFM	0,42	0,86	98,72	Arena
IM	0,28	1,24	98,47	Arena
MEL	0,44	2,10	97,46	Arena
PEL	0,42	1,51	98,08	Arena

Según los resultados y utilizando la correspondiente figura del triángulo textural para la clasificación de sedimento según el departamento de agricultura de Estados Unidos (USDA) (Anexo 1), los sedimentos corresponderían a la clasificación de Arena. Los porcentajes de arcilla son muy bajos, característicos de sedimentos fluviales, por lo que no se espera una influencia en el estudio de adsorción asociado a este parámetro, aun cuando existen leves diferencias entre ellos.

En la Tabla 12, es posible observar los resultados obtenidos para los sedimentos estudiados de los siguientes parámetros: Fósforo disponible (P disponible), Nitrógeno total Kjeldahl (N), Carbono Orgánico (CO) y Carbono Orgánico Total (COT).

Tabla 12.- Resultados caracterización fisicoquímica en los sedimentos estudiados.

Sitios	P disponible (mgKg ⁻¹)	N total (mgKg ⁻¹)	CO (%)	COT (%)
SFM	7,90 ± 0,59	932 ± 19	0,53 ± 0,04	1,94 ± 0,27
IM	15,00 ± 1,78	1735 ± 76	0,64 ± 0,06	3,08 ± 0,43
MEL	10,26 ± 1,64	252 ± 31	0,50 ± 0,09	1,61 ± 0,29
PEL	17,67 ± 3,04	1115 ± 35	0,75 ± 0,13	6,67 ± 086

Los resultados de Fosforo disponible se pueden considerar similares en SFM y MEL y levemente mayores en IM y PEL, debido a un impacto antrópico como consecuencia de su uso en abonos agrícolas, detergentes y productos de uso doméstico. Es importante estudiar la concentración de fosforo disponible en sedimentos, ya que permite realizar una estimación de la calidad de los cursos de agua, este parámetro al ser un nutriente contribuye una importante fuente interna de eutrofización de las cuencas y en este caso la del Rio Maipo, además puede contribuir a la formación de compuestos poco solubles o complejos con metales como Fe, Al, entre otros (López M., 2009).

Los resultados de Nitrógeno Kjeldahl son similares en SFM y PEL y mayores en IM y menores en MEL.

El carbono orgánico fácilmente oxidable corresponde al carbono “disponible” y el carbono orgánico total contiene además del disponible, el biológicamente resistente ya que se liga a las fracciones minerales más finas (Schumacher B., 2002). Para todos los sedimentos el contenido de carbono orgánico fácilmente oxidable es muy similar y corresponde a valores bajos, aunque es levemente mayor en PEL, esto concuerda con su valor de Fosforo disponible más elevado y su mayor conductividad eléctrica. Es importante estudiar la concentración de carbono orgánico, ya que estudios revelan que un alto porcentaje de carbono orgánico inciden en la capacidad de los sedimentos de adsorber compuestos químicos (Vangestel, 1996), sin embargo, también esta capacidad dependerá de las propiedades fisicoquímicas del adsorbato.

El carbono orgánico total forma el 50% o 60% del total de la materia orgánica. La cantidad de carbono orgánico total varía según las condiciones de sedimentación y es de origen animal o vegetal. Los valores más altos se encontraron en IM y PEL y menores en SFM y MEL, esto se atribuye a que en estos sectores se concentran extensas áreas

de cultivo y asentamientos humanos, lo que conlleva al excesivo uso por parte de los agricultores de fertilizantes y abonos agrícolas, además de descargas domiciliarias, lo que explicaría el alto valor de este parámetro.

En la siguiente Tabla, se presentan los resultados de cationes y de la Capacidad de Intercambio Catiónico CIC, obtenidos en los sedimentos estudiados.

Tabla 13.- Resultados de Cationes y CIC en sedimentos.

Sitios	CE extracto (ds/m)	Ca ²⁺ (mgKg ⁻¹)	Mg ²⁺ (mgKg ⁻¹)	Na ⁺ (mgKg ⁻¹)	K ⁺ (mgKg ⁻¹)	CIC (cmol(+))Kg ⁻¹)
SFM	0,46 ± 0,14	7,7 ± 1,5	4,0 ± 0,2	< 0,2	0,3 ± 0,0	4,0 ± 0,6
IM	2,07 ± 0,59	91,1 ± 6,3	8,4 ± 0,8	8,2 ± 0,7	3,5 ± 0,5	3,9 ± 0,5
MEL	0,74 ± 0,06	22,2 ± 1,9	2,9 ± 0,2	14,9 ± 1,0	0,9 ± 0,1	2,7 ± 0,5
PEL	2,31 ± 0,41	120 ± 16,2	9,1 ± 1,4	11,9 ± 1,6	6,5 ± 0,4	5,3 ± 0,7

Una de las características más importantes de los sedimentos es su capacidad de intercambiar cationes con el medio acuático circundante. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) mide la capacidad de un sólido, como los sedimentos, para absorber cationes. En este caso la CIC para todos los sedimentos puede considerarse como baja. El sedimento PEL posee una CIC un poco más alta, lo que puede estar relacionado con la mayor cantidad de carbono orgánico que presenta. El intercambio de cationes por parte del sedimento es un proceso donde se absorben iones metálicos como el potasio, calcio y magnesio, entre otros. Mientras más alta sea la capacidad de intercambio catiónico de un sedimento, más sitios de intercambio tendrá su fracción coloidal, los que estarán disponibles para una mayor adsorción y posible inmovilización de compuestos (Silviera, M.L.A., y col, 2003). Los resultados de cationes muestran que Calcio, Magnesio y Potasio son mayores en IM y PEL, Sodio en MEL y PEL. Estos elementos podrían provenir de la remoción de calizas y otras actividades que generan cationes que van depositándose en los sedimentos.

A continuación, se presentan los resultados de aniones obtenidos en los sitios estudiados.

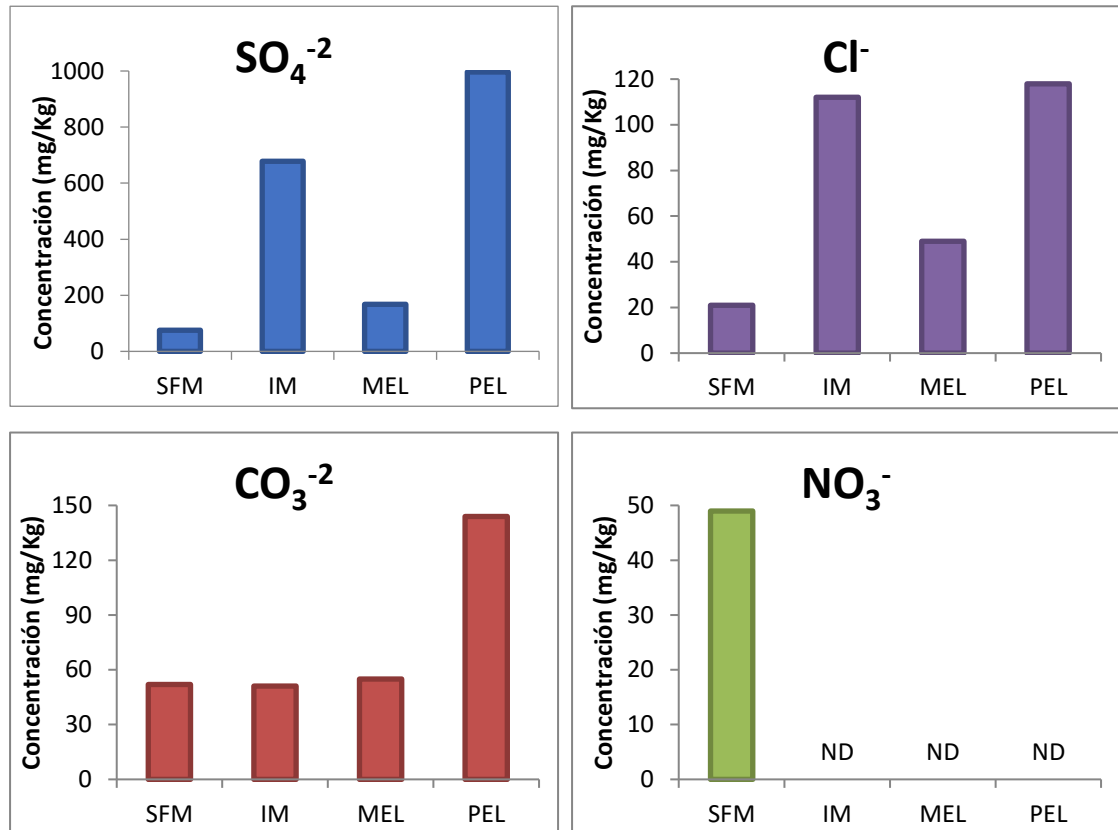


Figura 32.- Concentración de aniones en los cuatro sitios.

*ND: no detectado

De la Figura 32, se puede observar que Sulfato y Cloruro son mayores en IM y PEL y menores en SFM y MEL. Los pH de los sedimentos son relativamente alcalinos lo que es coincidente con la presencia de Carbonatos, los resultados de este catión son similares en SFM, IM y MEL, y mayores en PEL. En la cuenca existen explotaciones de yeso que da origen a sulfatos, también están presentes debido al MgSO_4 de las rocas carbonatadas de la cuenca. El ión cloruro se encuentra ampliamente distribuido en el medio ambiente, generalmente en forma de cloruro de sodio, potasio o calcio. Finalmente, la presencia de cloruros son indicadores típicos de contaminación residual domestica vertida a un cauce natural.

El Nitrato solo fue detectado en SFM, donde existen áreas de cultivos y criadero de animales, por lo que se encuentra asociado a uso de fertilizantes químicos nitrogenados y excretas y/o purines de animales que contienen sustancias nitrogenadas susceptibles de convertirse en nitratos.

En toda solución debiera existir un equilibrio entre cationes y aniones, correspondiente al balance de masas que se expresa en miliequivalentes (meq), esto garantiza la electroneutralidad, que es un requisito indispensable en toda solución que contiene partículas cargadas. La sumatoria de estas especies iónicas para los 4 sitios estudiados se muestran a continuación, las cuales están organizados en un balance de masas de cationes y aniones por sitio.

Tabla 14.- Balance de masa para cationes

	Ca²⁺ (meq/Kg)	Mg²⁺ (meq/Kg)	Na⁺ (meq/Kg)	K⁺ (meq/Kg)	Σ[n⁺m] (meq/Kg)
SFM	0,39	0,33	ND	0,01	0,73
IM	4,56	0,69	0,36	0,09	5,70
MEL	1,11	0,24	0,65	0,02	2,02
PEL	6,00	0,75	0,52	0,17	7,44

Tabla 15.- Balance de masa para iones

	SO₄²⁺ (meq/Kg)	Cl⁻ (meq/Kg)	CO₃²⁻ (meq/Kg)	NO₃⁻ (meq/Kg)	Σ[n⁺m] (meq/Kg)
SFM	1,58	0,59	1,73	0,79	4,69
IM	14,10	3,16	1,70	ND	18,96
MEL	3,50	1,38	1,83	ND	6,71
PEL	20,77	3,33	4,80	ND	28,90

Del balance de masas se puede observar que el principio de electroneutralidad no se cumple en los sitios en estudio, ya que no son similares la sumatoria de cationes y aniones, esto se debe a que el sedimento también contiene otras especies que podrían estar haciendo la diferencia. En general al realizar la suma de aniones esta excede a la concentración de cationes, la diferencia de estos valores indicaría que algunos de estos aniones podrían estar formando sales con otras especies metálicas, por ejemplo, Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, etc. (Tessada R., 2011).

3.2 Optimización Método Analítico

Para obtener resultados de calidad analítica en la determinación de plaguicidas, es necesario optimizar el método analítico utilizado, en este caso cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Para esto, se determinó las figuras de mérito, límite de detección, límite de cuantificación, pendiente, exactitud. Esto a través de una curva de

calibración para cada compuesto, utilizando un estándar preparado en acetonitrilo (ver Anexo 2). Los resultados obtenidos para cada figura de mérito se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 16.- Optimización método para los plaguicidas estudiados.

Plaguicida	LD (mgL ⁻¹)	LC (mgL ⁻¹)	Rango de trabajo (mgL ⁻¹)	R ²	Pendiente	CV (%)	Recuperación %
Atrazina	0,23	0,29	1 – 100	1,000	20678	0,64 0,23 0,47	94,85
Carbofurano	0,65	0,70	1 – 100	0,9998	2060	2,32 1,80 1,13	90,57
Clorpirifos	1,50	1,68	1 – 100	0,9997	2714,9	3,61 0,16 0,13	93,16
Deltametrina	0,22	0,24	2 – 100	0,9999	13481	3,82 0,47 1,39	92,54
Thiram	0,10	0,11	1 – 100	0,9999	9635,6	3,61 1,34 1,53	90,33
Trifluralina	0,58	0,76	2 – 100	0,9998	2823,8	2,10 1,18 0,40	96,75

De la Tabla 16 se observa que los valores de R² fueron cercanos a 1, por lo cual se considera que el rango de trabajo es adecuado para todos los plaguicidas en estudio.

Para poder aplicar un método analítico a una muestra es necesario el cálculo de los límites de detección (LD) y cuantificación (LC), para la entrega de un valor confiable de concentración mínima de cierto analito, que puede ser detectado y cuantificado por el método utilizado. Los valores de LD y LC obtenidos en las figuras de mérito sugieren que el método sería adecuado para realizar la cuantificación de los plaguicidas.

La sensibilidad se asocia al valor de la pendiente de la curva de calibración respectiva, según el resultado obtenido indica que fue mayor para Atrazina, debido a que presentó un mayor valor de pendiente y la menor sensibilidad la tendría carbofurano.

El coeficiente de variación (% CV) se determinó mediante el análisis de muestras estándar de concentración conocida (10, 50 y 100 mgL⁻¹) a diferentes intervalos de tiempo. Para los plaguicidas los valores para coeficiente de variación son todos menores

al 5% para todas las concentraciones medidas, por ende, el método resultó preciso para altas y bajas concentraciones. La exactitud se evaluó a través del porcentaje de recuperación, para lo cual se prepararon tres muestras de concentración conocida para cada compuesto. Además, se observa que los valores obtenidos fluctúan dentro del rango aceptado para exactitud, 80% a 120%. Por lo que, se deduce que el método analítico muestra una exactitud adecuada.

3.3 Análisis Químico por HPLC

En la siguiente tabla se muestran las diferentes condiciones para la determinación de los diferentes pesticidas.

Tabla 17.- Condiciones de lectura en HPLC de los plaguicidas seleccionados.

Plaguicida	t_r (min)	Fase Móvil (Acetonitrilo/Agua Acida)	Longitud de onda (nm)	µL inyectados
Atrazina	1,77	70:30	221	20
Carbofurano	2,26	50:50	280	20
Clorpirifos	4,09	80:20	228	20
Deltametrina	5,68	70:30	225	20
Thiram	3,39	50:50	220	20
Trifluralina	8,37	70:30	273	20

Las señales obtenidas en el análisis por HPLC, para todos los plaguicidas, fueron claras y bien definidas, como se muestran en las siguientes figuras:

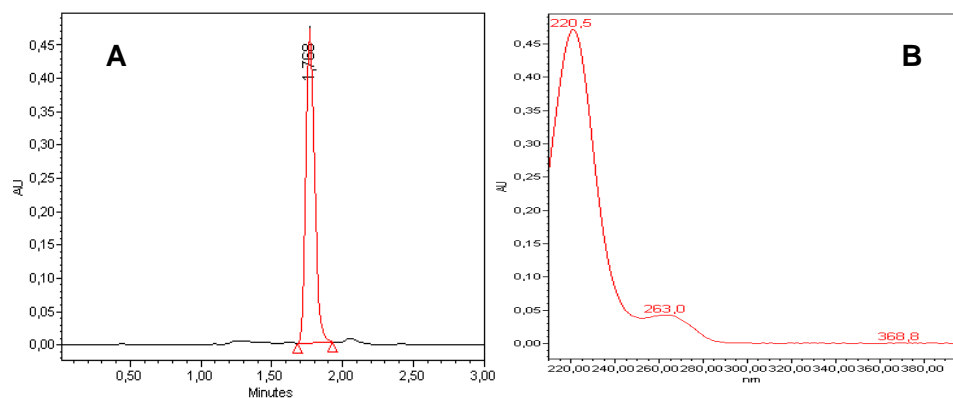


Figura 33.- A) Cromatograma estándar de Atrazina. B) Espectro UV de Atrazina. (Condiciones de análisis en materiales y métodos).

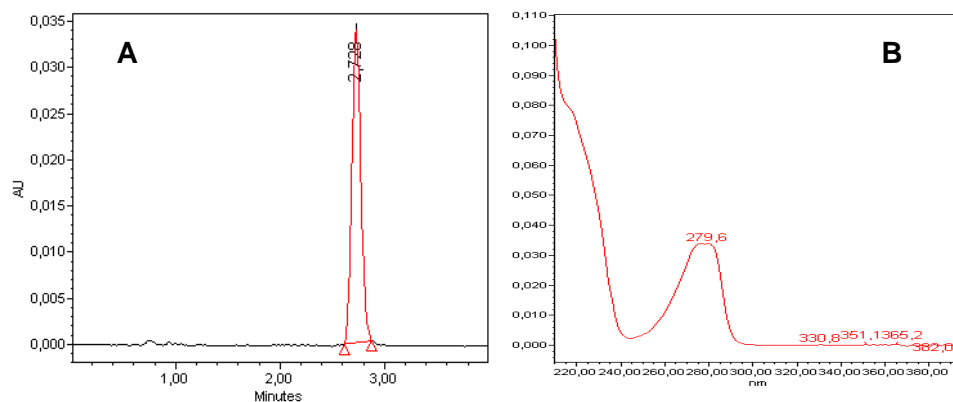


Figura 34.- A) Cromatograma estándar de Carbofurano. B) Espectro UV de Carbofurano. (Condiciones de análisis en materiales y métodos).

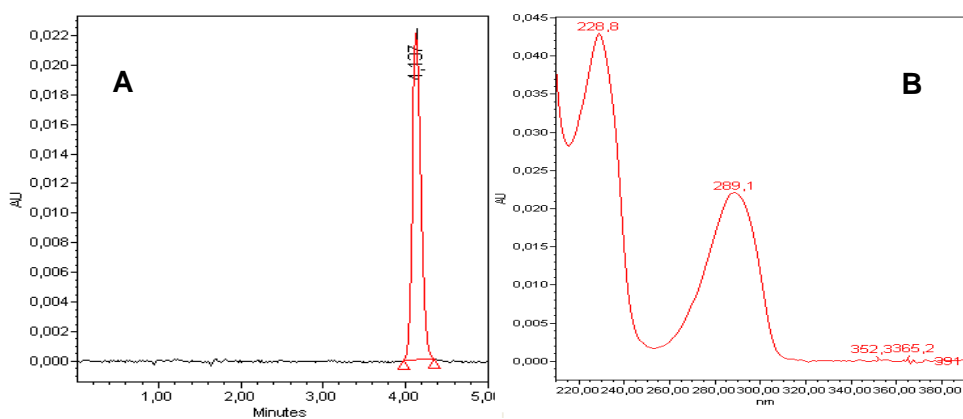


Figura 35.- A) Cromatograma estándar de Clorpirifos. B) Espectro UV de Clorpirifos. (Condiciones de análisis en materiales y métodos).

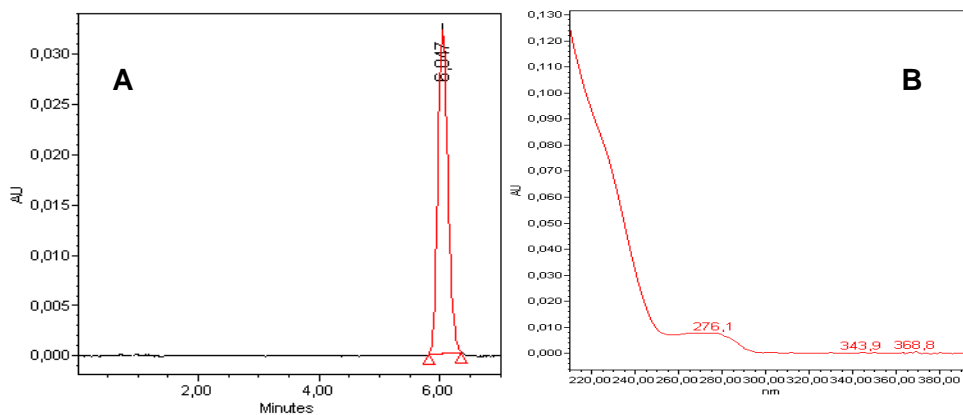


Figura 36.- A) Cromatograma estándar de Deltametrina. B) Espectro UV de Deltametrina. (Condiciones de análisis en materiales y métodos).

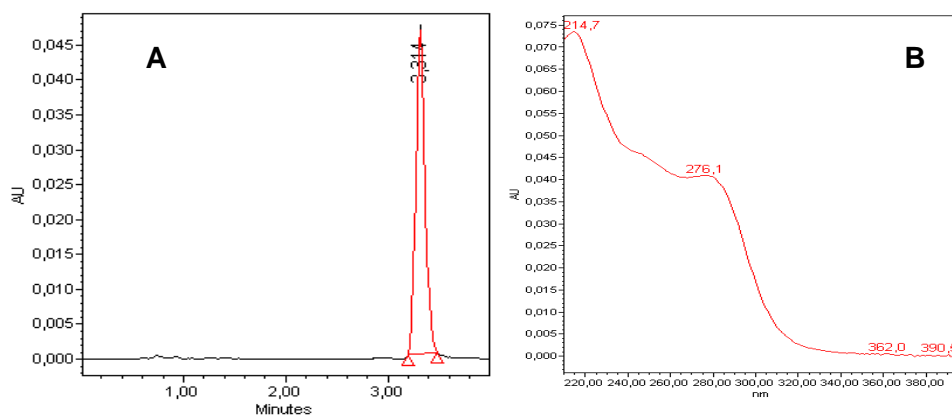


Figura 37.- A) Cromatograma estándar de Thiram. B) Espectro UV de Thiram. (Condiciones de análisis en materiales y métodos).

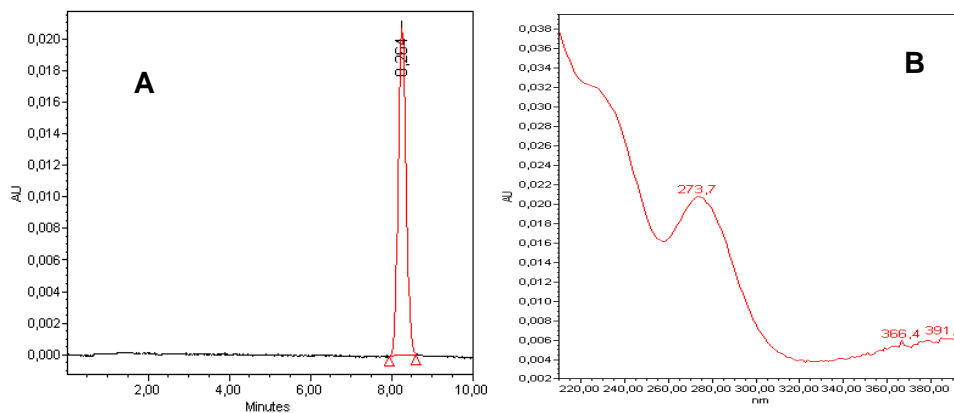


Figura 38.- A) Cromatograma estándar de Trifluralina. B) Espectro UV de Trifluralina. (Condiciones de análisis en materiales y métodos).

3.4 Determinación del Tiempo de Equilibrio

El estudio del tiempo de equilibrio y de adsorción se realizó en los sedimentos SMF y MEL, y se seleccionó estos sitios debido a que SFM se ubica en la sexta región un sector agrícola con alta demanda de fertilizantes y plaguicidas (figura 2, pág. 4) y en MEL convergen los efluentes de todos los sedimentos estudiados (figura 17, pág. 36).

Previo al estudio de adsorción de pesticidas en los sedimentos, es necesario establecer el tiempo de contacto, es decir, el tiempo requerido para que la interacción adsorbato-adsorbente llegue a una estabilidad con la cual, se saturan los sitios disponibles del adsorbente con moléculas del adsorbato, llamado tiempo de equilibrio. El tiempo de contacto se determinó graficando la concentración de plaguicida adsorbido en el sedimento, en función del tiempo.

En las siguientes figuras se muestran los tiempos de equilibrio estudiados en ambos sedimentos.

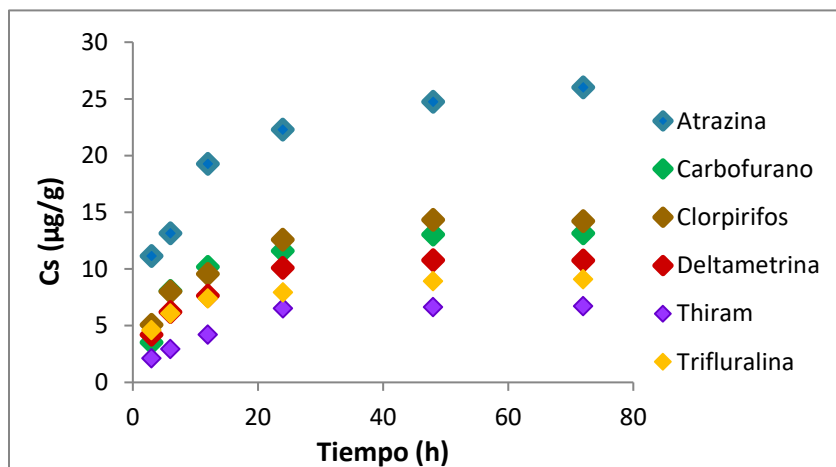


Figura 39.- Determinación del tiempo de equilibrio del estudio de adsorción de plaguicidas en sedimento San Francisco de Mostazal (SFM).

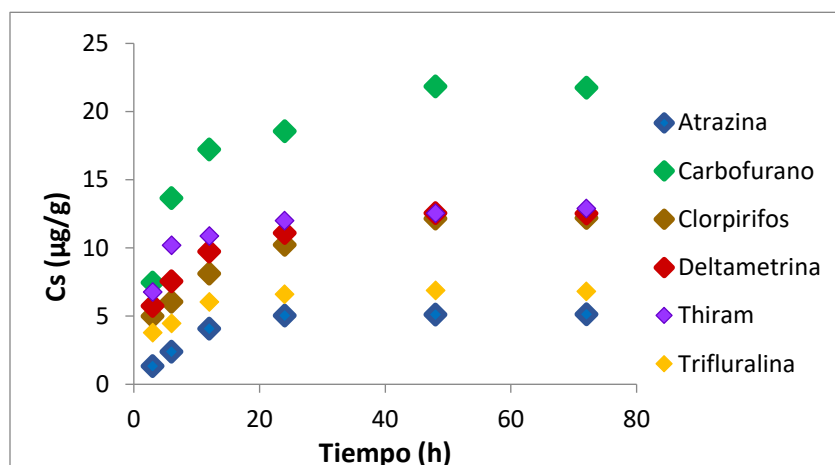


Figura 40.- Determinación del tiempo de equilibrio del estudio de adsorción de plaguicidas en sedimento Melipilla (MEL).

Es posible observar en las Figuras 39 y 40 que, para todos los plaguicidas en ambos sedimentos, el tiempo de equilibrio ocurre antes de las 48 horas de agitación, esto corresponde al punto máximo de adsorción, se utilizará el tiempo de equilibrio a 48 horas para poder normalizar el tiempo para todos los plaguicidas.

3.4.1 Modelo Cinético de Elovich

Es posible aplicar diversos modelos cinéticos al tiempo de equilibrio determinado. Los coeficientes del modelo cinético de Elovich permiten establecer si la cinética de adsorción del estudio se puede describir mediante este modelo. Para determinar si es posible aplicar Elovich al estudio, se deben ajustar los datos experimentales mediante una ecuación logarítmica. El cálculo mediante este modelo permite establecer que los datos experimentales y teóricos, obtenidos, tienen correlación (Anexo 3). Para aplicar el modelo, se graficó la concentración adsorbida ($C_{S_{Exp.}}$) en función de \ln del tiempo de agitación (los gráficos en Anexo 3), a partir de ésta se obtuvo una ecuación logarítmica (ecuación 3, pág. 21) de la cual se obtuvo el valor de $C_{S_{Cal.}}$.

Luego de aplicada la ecuación de Elovich, es necesario comprobar el ajuste del modelo mediante el análisis de los parámetros, R^2 (coeficiente de correlación) y ARE (error relativo (Average Relative Error)). En la Tabla 21 se muestran los valores de los parámetros obtenidos para todos los plaguicidas en ambos sedimentos.

Tabla 18.- Valores de R^2 y % ARE calculados a partir del ajuste del Modelo de Elovich para sedimento SFM y MEL.

Plaguicida	San Francisco de Mostazal		Melipilla	
	ARE	R^2	ARE	R^2
Atrazina	8,83	0,9597	9,97	0,9552
Carbofurano	9,50	0,9856	8,99	0,9869
Clorpirifos	9,25	0,9765	9,10	0,9418
Deltametrina	8,97	0,9724	8,35	0,9865
Thiram	9,89	0,9247	7,06	0,9641
Trifluralina	7,64	0,9946	7,45	0,9490

De acuerdo a lo obtenido en la tabla anterior, se encontró que los datos teóricos ajustaron adecuadamente a los datos experimentales, existiendo una correlación entre $C_{S_{Exp}}$ y $C_{S_{Cal}}$, además es posible afirmar que el tiempo de equilibrio de todos los plaguicidas estudiados en el sedimento San Francisco de Mostazal y Melipilla se ajustan al Modelo Cinético de Elovich, debido a que para todos los casos el coeficiente de correlación (R^2) es mayor a 0,8 y el error relativo (ARE) es menor al 10% (Mancheno P., 2009).

3.5 Procesos de adsorción

3.5.1 Isotermas de adsorción

El proceso de adsorción del adsorbato por el adsorbente puede ser descrito como favorable, lineal o desfavorable (figura 12, pág. 19). Al conocer los procesos de adsorción que se presentan en los sedimentos, es posible predecir la movilidad de los compuestos. La adsorción puede ser descrita mediante isothermas de adsorción, las cuales se obtienen a partir de la representación gráfica de la concentración adsorbida (C_s) vs la concentración en el equilibrio (C_e).

En la siguiente Figura, se muestran las curvas de adsorción para el sedimento SFM obtenidas de manera experimental para todos los plaguicidas en estudio.

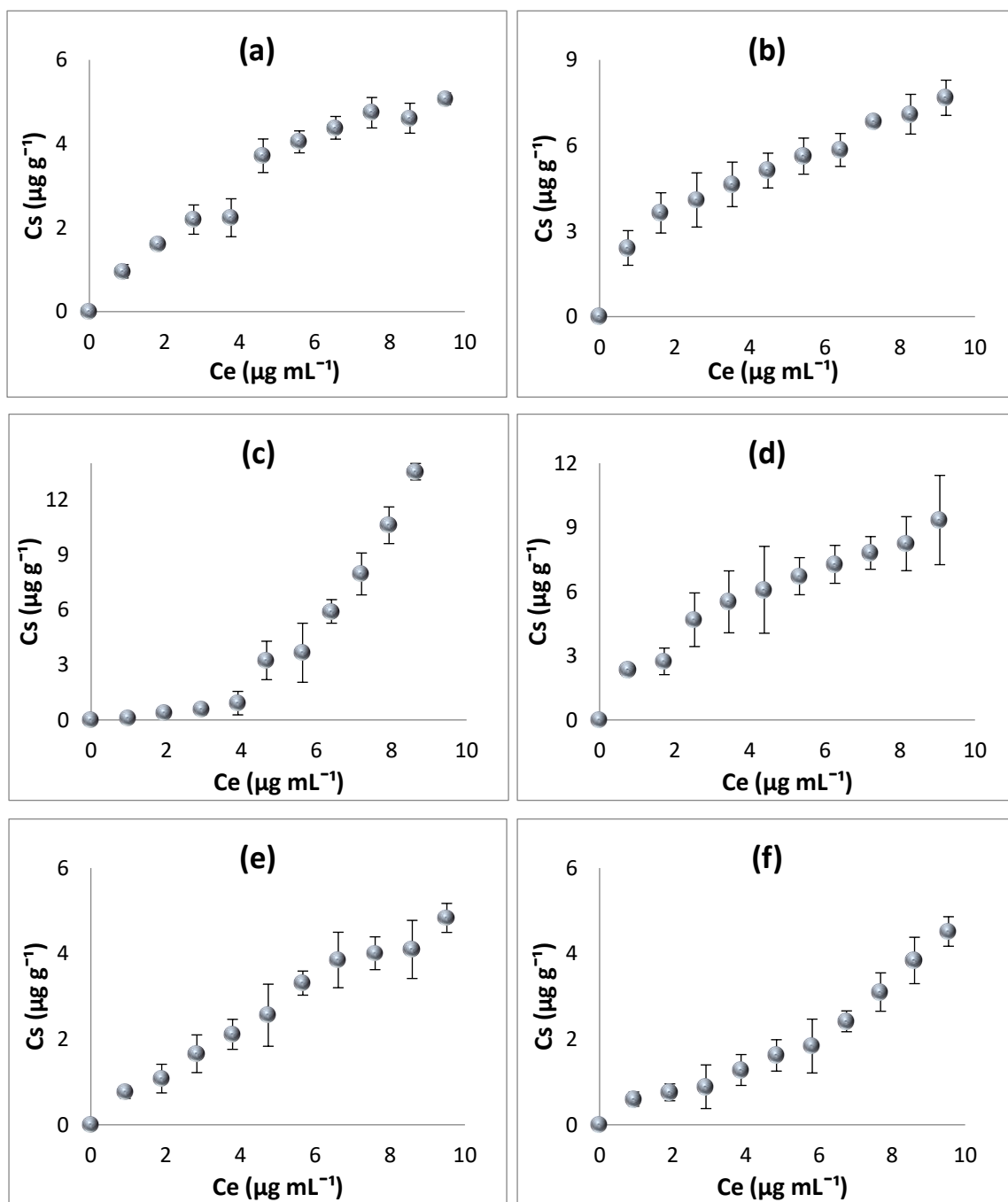


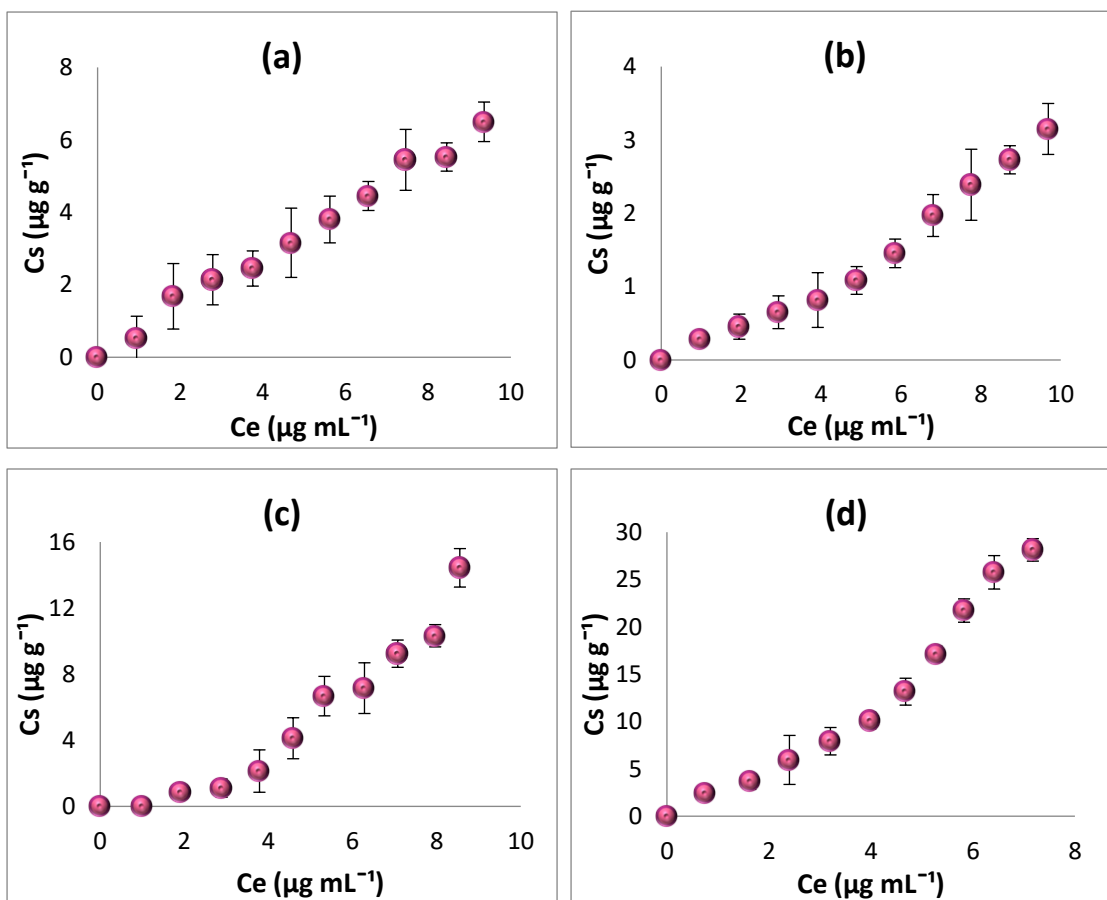
Figura 41.- Isotermas de adsorción de a) Atrazina, b) Carbofurano, c) Clorpirifos, d) Deltametrina, e) Thiram y f) Trifluralina en sedimento SFM.

Al comparar las isotermas de adsorción de los plaguicidas para el sedimento SFM, con los tipos generales de curvas de adsorción (Figura 12, pág. 19), es posible determinar que para el sedimento SFM, Atrazina y Deltametrina presentan adsorción con tendencia favorable; para Carbofurano y Thiram la isoterma de adsorción se podría

considerar lineal y finalmente Clorpirifos y Trifluralina presentan una adsorción no favorable.

La adsorción favorable, hace referencia a que el adsorbato posee afinidad con la superficie del adsorbente y en una adsorción no favorable, serían más fuertes las interacciones adsorbato-adsorbato que adsorbato-adsorbente. En tanto la adsorción lineal indica que el adsorbato se encuentra débilmente retenido en la superficie.

A continuación, se muestran las isothermas de adsorción del sedimento MEL para todos los pesticidas estudiados.



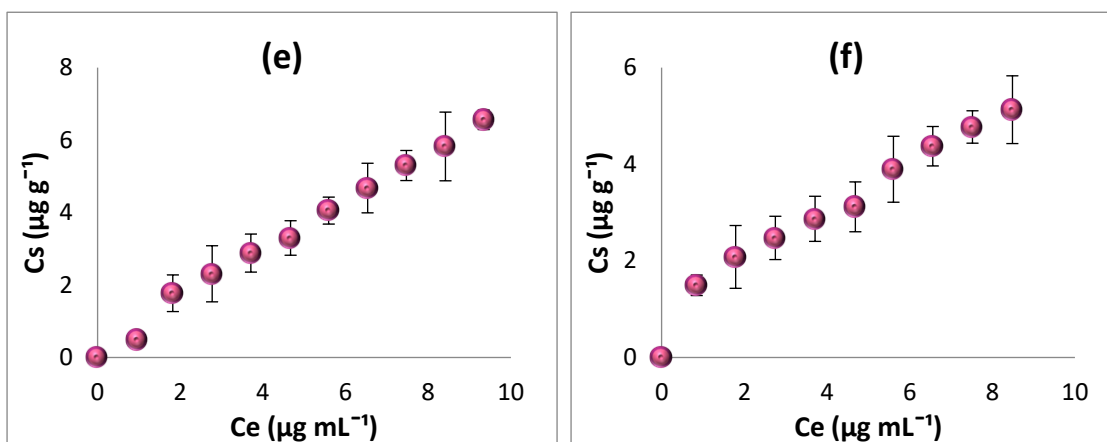


Figura 42.- Isothermas de adsorción de a) Atrazina, b) Carbofurano, c) Clorpirifos, d) Deltametrina, e) Thiram y f) Trifluralina en sedimento MEL.

Las isothermas de adsorción de los plaguicidas para el sedimento MEL, tienen una tendencia de adsorción lineal para Atrazina, Thiram y Trifluralina y para Carbofurano, Clorpirifos y Deltametrina presentan una adsorción no favorable (Los valores de las curvas de adsorción se encuentran en el anexo 4).

3.5.2 Determinación de parámetros de adsorción K_d y K_{oc}

Los coeficientes de distribución (K_d) y de adsorción (K_{oc}), describen de manera general el proceso de adsorción en la fase sólida por el plaguicida. En este estudio se calculó los valores de acuerdo a las ecuaciones 1 y 2 (pág. 20), los valores calculados de K_d para los plaguicidas en los sedimentos SFM y MEL se muestran en siguiente Tabla. El valor corresponde a la preparación 50/50 de las isothermas de adsorción (ver metodología en pág. 53).

Tabla 19.- Valores de K_d en Atrazina, Carbofurano, Clorpirifos, Deltametrina, Thiram y Trifluralina calculados para los sedimentos SFM y MEL.

	K_d SFM	K_d MEL
Atrazina	0,80	0,68
Carbofurano	1,14	0,22
Clorpirifos	0,69	0,90
Deltametrina	1,39	2,53
Thiram	0,54	0,71
Trifluralina	0,34	0,67

El coeficiente de distribución, K_d , representa la relación entre la concentración del compuesto en la fase sólida y en solución, por lo que indicaría la capacidad del sedimento para retener un compuesto.

El orden decreciente en el sedimento SFM según K_d sería el siguiente Deltametrina >Carbofurano >Atrazina >Clorpirifos >Thiram >Trifluralina y en MEL sería Deltametrina >Clorpirifos >Thiram >Atrazina >Trifluralina >Carbofurano. De acuerdo a los valores observados se podría indicar entonces que Deltametrina es el pesticida más a fin con la fase sólida en ambos sedimentos, siendo esta afinidad mayor en sedimento MEL. Mientras que Trifluralina y Carbofurano serían los plaguicidas con menos afinidad en la fase sólida, pudiendo permanecer en solución.

Al ser la constante K_d el coeficiente de distribución entre la fase acuosa y el sólido, este valor no es constante y varía considerablemente en función de las propiedades del sedimento estudiado. Por lo tanto, existe una forma de normalizar los valores de dicho coeficiente, en base al contenido de carbono orgánico para obtener una constante de adsorción aplicable a todo tipo de sedimentos, K_{oc} es un parámetro que mide la tendencia de un compuesto para ser adsorbido por la fracción orgánica del sedimento. Valores altos de K_{oc} indican una mayor afinidad de los plaguicidas con la fracción orgánica del sedimento, mientras que los valores menores de K_{oc} , indicarían una menor interacción con dicha fracción, por lo tanto, mayores velocidades de migración (Lenoir, C y col).

Los valores obtenidos de K_{oc} para los plaguicidas estudiados en los sedimentos SFM y MEL se muestran en la Tabla 20. El valor corresponde a la preparación 50/50 de las isotermas de adsorción (ver metodología en pág. 53).

Tabla 20.- Valores de K_{oc} en Atrazina, Carbofurano, Clorpirifos, Deltametrina, Thiram y Trifluralina calculados para los sedimentos SFM y MEL.

	Koc SFM	Koc MEL
Atrazina	157,76	150,33
Carbofurano	224,36	49,44
Clorpirifos	136,35	200,22
Deltametrina	272,10	564,14
Thiram	106,09	157,24
Trifluralina	65,82	148,10

En base a los resultados de Koc, es posible afirmar que los plaguicidas poseen la misma tendencia que K_d para ser adsorbidos en los sedimentos con la contribución de los componentes orgánicos, siendo Deltametrina en ambos sedimentos el pesticida que sería más retenido, por lo que tendría menor movilidad, esto concuerda con sus propiedades físico-químicas ya que Deltametrina posee la menor solubilidad de todos los plaguicidas estudiados y un alto K_{ow} (4,6). En el sedimento SFM, Trifluralina sería el menos adsorbido y Carbofurano en MEL el plaguicida que presenta menor adsorción, esto concuerda con la literatura ya que Carbofurano posee la mayor solubilidad, por lo cual no será retenido y tendría mayor movilidad, pudiendo ser transferido hacia la columna de agua.

Finalmente se puede concluir que el contenido de carbono orgánico en los sedimentos y por ende el Koc, son bajos por lo que es esperable que este parámetro no sea el determinante en el proceso de adsorción, sino que estaría asociada a las propiedades de los plaguicidas.

3.5.3 Modelo de Langmuir

Una forma de comprender mejor el comportamiento de adsorción de plaguicidas en sedimentos es aplicar diferentes modelos. Uno de ellos es el modelo de Langmuir, el cual se aplicó a los seis plaguicidas en ambos sedimentos de la Cuenca del Río Maipo y determina la saturación de los sitios, lo cual permite conocer el punto hasta donde un sedimento podría aceptar un compuesto sin movilizarlos. Langmuir corresponde a un modelo no lineal y se presenta como una curva de C_e/C_s versus C_e (cuociente entre concentración en equilibrio y concentración adsorbida versus concentración en equilibrio).

En la Figura 43, se muestra las isotermas de adsorción según el modelo de Langmuir del sedimento SFM para Atrazina, Carbofurano, Clorpirifos, Deltametrina, Thiram y Trifluralina. Estas isotermas se obtuvieron a partir de la ecuación 5 (pág. 24).

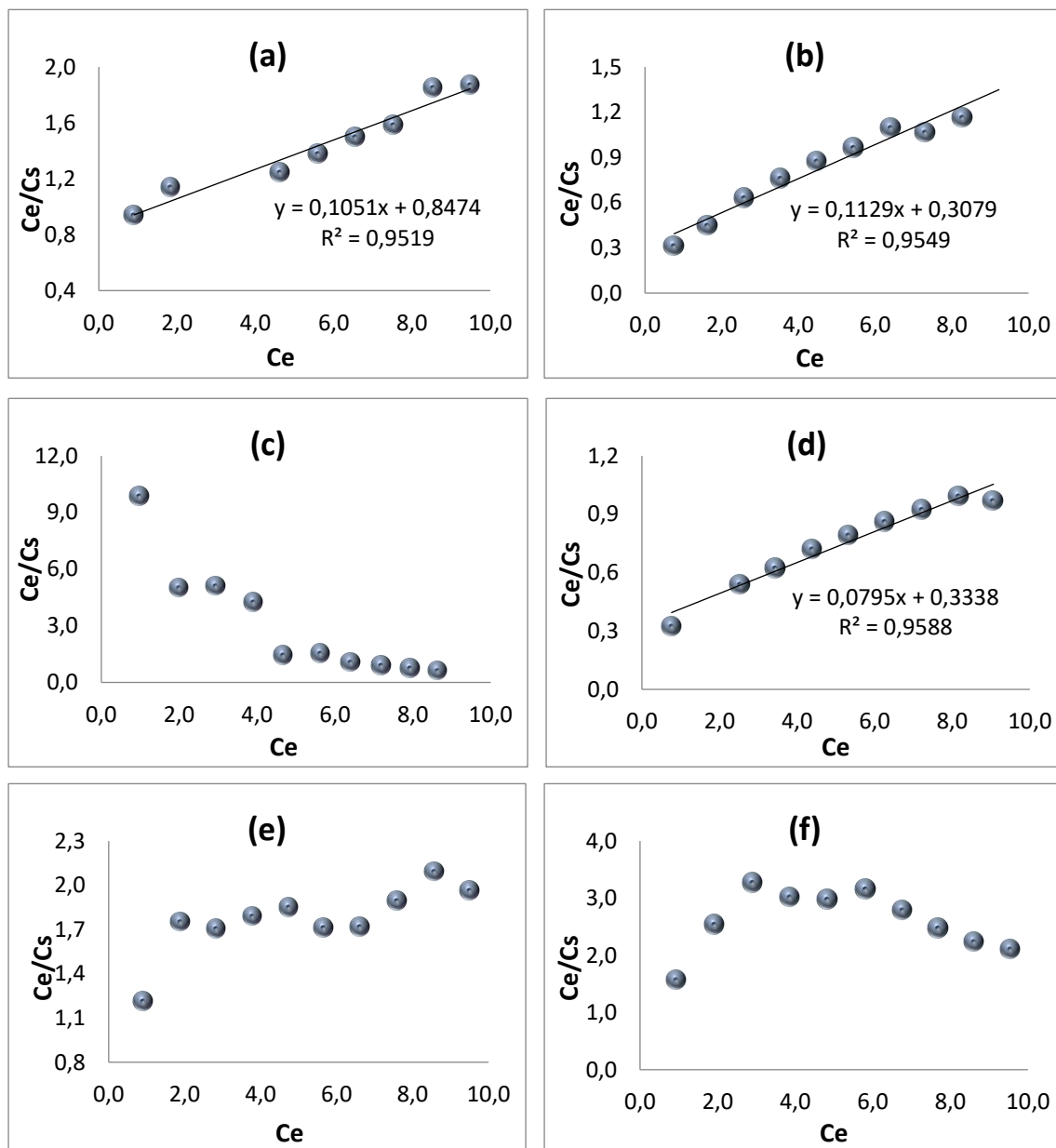


Figura 43.- Isotermas de Adsorción utilizando el modelo de Langmuir para: a) Atrazina, b) Carbofurano, c) Clorpirifos, d) Deltametrina, e) Thiram y f) Trifluralina para sedimento SFM.

Para Atrazina, Carbofurano y Deltametrina en sedimento San Francisco de Mostazal la isoterma obtenida es de tipo L (Giles y col., 1979) (Figura 13, pag. 22), estas isotermas denominadas normal o de Langmuir, son típicas de adsorbentes con una alta afinidad relativa por el adsorbato en la fase inicial de la curva. Mientras los sitios específicos de adsorción van siendo ocupados, le resulta más difícil al soluto encontrar un lugar para adsorberse.

Para los compuestos Clorpirifos, Thiram y Trifluralina, la isoterma obtenida no corresponde a las clasificaciones descritas anteriormente (Figura 12, pag 19), ya que la adsorción resultó ser desfavorable, esto concuerda con lo observado en la representación gráfica de las isotermas de adsorción.

El comportamiento no lineal de las isotermas es característico de una adsorción superficial. Para poder ratificar las clasificaciones de formas de las isotermas es necesario calcular los parámetros de Langmuir.

En la siguiente Tabla se muestran los parámetros de Langmuir obtenidos para el sedimento SFM, en donde Q_{max} corresponde a la concentración máxima adsorbida, b es la constante de disociación y R_L es el factor de afinidad adsorbato-adsorbente, la cual debe encontrar entre los valores 0-1.

Tabla 21.- Parámetros de Langmuir para sedimento SFM.

Plaguicida	Q_{max} ($\mu\text{g g}^{-1}$)	b ($\text{mL } \mu\text{g}^{-1}$)	R_L	R^2
Atrazina	9,515	0,124	0,45 - 1,00	0,9519
Carbofurano	8,857	0,367	0,21 - 1,00	0,9549
Clorpirifos	*	*	*	0,8056
Deltametrina	12,579	0,238	0,30 - 1,00	0,9588
Thiram	*	*	*	0,5961
Trifluralina	*	*	*	0,0022

*: Indica que no aplica a modelo.

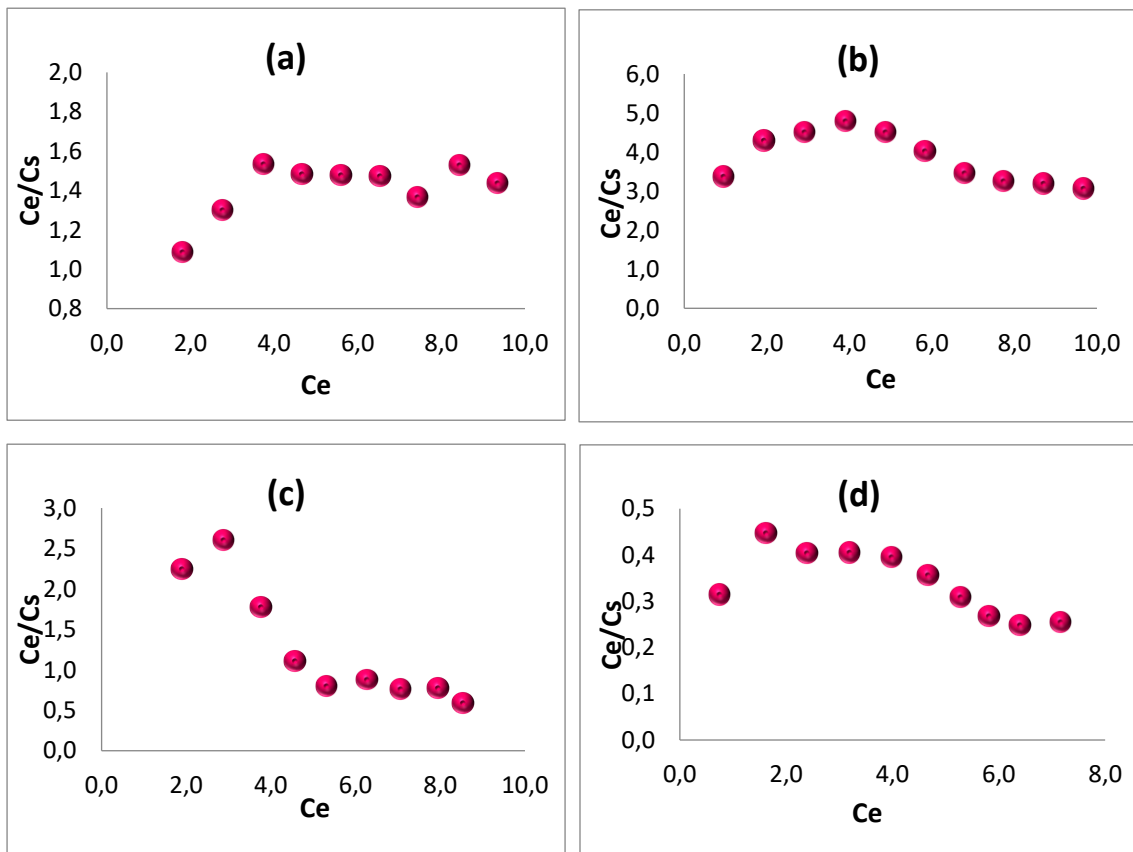
De acuerdo a los valores obtenidos de R^2 , Clorpirifos, Thiram y Trifluralina no podrían ser explicados a través del modelo de Langmuir, a los otros plaguicidas si aplicaría este modelo, siendo Deltametrina la que presenta mejor correlación.

Deltametrina también sería el pesticida más adsorbido por el sedimento SFM con un mayor valor de Q_{max} y Carbofurano el menos adsorbido, esto concuerda con las isotermas de adsorción teniendo Deltametrina una adsorción favorable y Carbofurano una tendencia de adsorción lineal.

Considerando el análisis de R_L , los plaguicidas Atrazina, Carbofurano y Deltametrina, se encuentran dentro del rango óptimo establecido para describir la existencia de una adsorción favorable (R_L 0-1) y que puede ser explicada a través del

modelo de Langmuir, siendo Atrazina el plaguicida con mayor afinidad adsorbato-adsorbente. De esto es posible decir que, Atrazina, Carbofurano y Trifluralina para el sedimento SFM, poseen afinidad para ser retenido por la fase sólida del sedimento, por lo que el proceso de adsorción, describiendo un fenómeno de quimisorción en el cual se forma únicamente una capa del plaguicida en la superficie del sedimento, donde no existe interacción entre las moléculas adsorbidas.

También se muestran a continuación las isothermas del modelo de Langmuir aplicado al sedimento Melipilla para todos los plaguicidas estudiados.



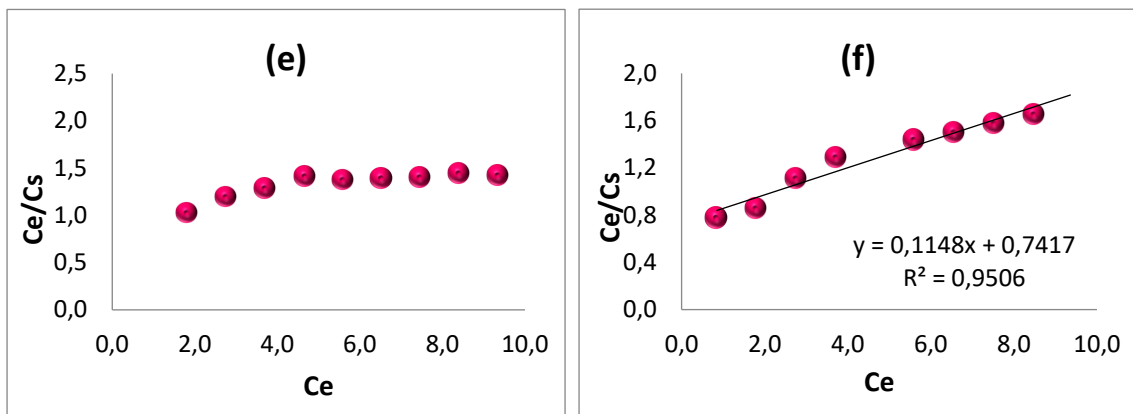


Figura 44.- Isotermas de Adsorción utilizando el modelo de Langmuir para: a) Atrazina, b) Carbofurano, c) Clorpirifos, d) Deltametrina, e) Thiram y f) Trifluralina para sedimento MEL.

En el sedimento Melipilla, Trifluralina podría clasificarse como una isoterma L, tipo Langmuir, que se caracteriza por tener múltiples interacciones entre el adsorbato y el adsorbente, fuerte interacción molecular entre las moléculas de adsorbato y baja competencia entre el adsorbato y otras especies adsorbente por los sitios de adsorción. Finalmente, para Atrazina, Carbofurano, Clorpirifos, Thiram y Deltametrina, la isoterma obtenida no corresponde a ninguna de las clasificaciones descritas. Esto concuerda con las isotermas de adsorción ya que, para Atrazina, Thiram y Trifluralina se obtuvo una tendencia de adsorción lineal y para los plaguicidas Carbofurano, Clorpirifos y Deltametrina una adsorción no favorable.

Para poder ratificar las clasificaciones de formas de las isotermas es necesario calcular los parámetros de Langmuir, estos se muestran en la siguiente Tabla, y son los obtenidos para el sedimento MEL.

Tabla 22.- Parámetros de Langmuir para sedimento MEL.

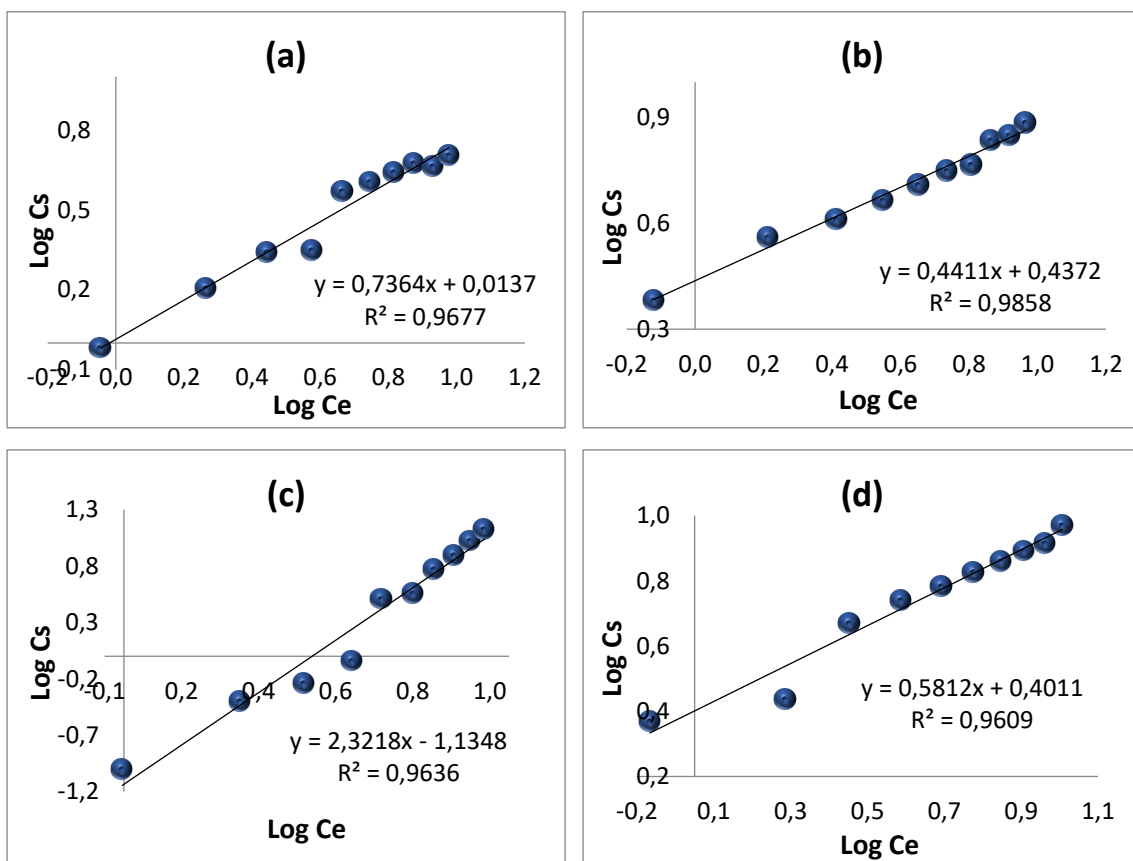
Plaguicida	Qmax ($\mu\text{g g}^{-1}$)	b ($\text{mL } \mu\text{g}^{-1}$)	RL	R ²
Atrazina	*	*	*	0,3205
Carbofurano	*	*	*	0,3569
Clorpirifos	*	*	*	0,7915
Deltametrina	*	*	*	0,5161
Thiram	*	*	*	0,7107
Trifluralina	6,462	1,348	0,07 - 1,00	0,9506

*: Indica que no aplica a modelo.

De acuerdo a los valores obtenidos de R^2 ; Atrazina, Carbofurano, Clorpirifos, Deltametrina y Thiram, no poseen una correlación adecuada ($> 0,95$), por lo que no podrían ser explicados por el modelo de Langmuir, solo Trifluralina posee una correlación acorde al modelo y sería el único plaguicida adsorbido por el sedimento MEL, su R_L se encuentran dentro del rango óptimo establecido para describir la existencia de una adsorción favorable (R_L 0-1) teniendo afinidad para ser retenido por la fase sólida del sedimento.

3.5.4 Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich permite conocer la capacidad del sedimento para adsorber compuestos. Este modelo se puede aplicar también en los estudios de adsorción linealizando la ecuación de Freundlich (ecuación 8, pág. 25), que relaciona el logaritmo de la concentración adsorbida (C_s) en función del logaritmo de la concentración en el equilibrio (C_e). Se aplicó este modelo a los seis plaguicidas en los dos sedimentos de la Cuenca del Río Maipo y los resultados obtenidos se muestran a continuación.



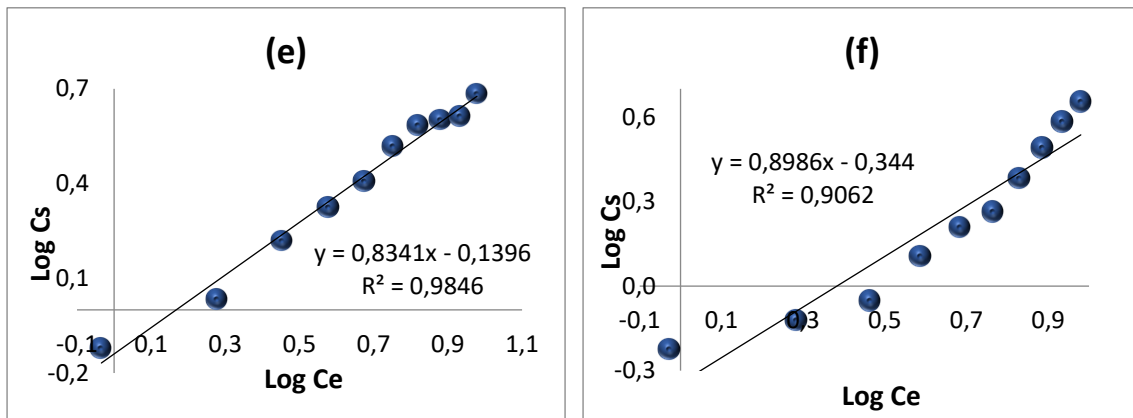


Figura 45.- Isotermas de Adsorción utilizando el modelo de Freundlich para: a) Atrazina, b) Carbofurano, c) Clorpirifos, d) Deltametrina, e) Thiram y f) Trifluralina en sedimento SFM.

Al aplicar el modelo de Freundlich es posible definir dos parámetros importantes la constante de intensidad de adsorción (n_f) y la constante de capacidad de adsorción (K_f), parámetros que corresponden a la pendiente y al intercepto de la ecuación de la recta respectivamente. Si $n_f > 1$ se considera que la adsorción es favorable (Chamorro, A.F., y col. 2012). La constante K_f de Freundlich determina la capacidad de adsorción, afinidad adsorbato-adsorbente, en donde a mayor K_f mayor afinidad, además se debe considerar R^2 el cual debe ser superior a 0,95 para la aplicación de este modelo.

En la siguiente Tabla, se muestran los valores de los parámetros del modelo de Freundlich aplicados al sedimento SFM para Atrazina, Carbofurano, Clorpirifos, Deltametrina, Thiram y Trifluralina

Tabla 23.- Parámetros de Freundlich del sedimento SFM para los plaguicidas estudiados.

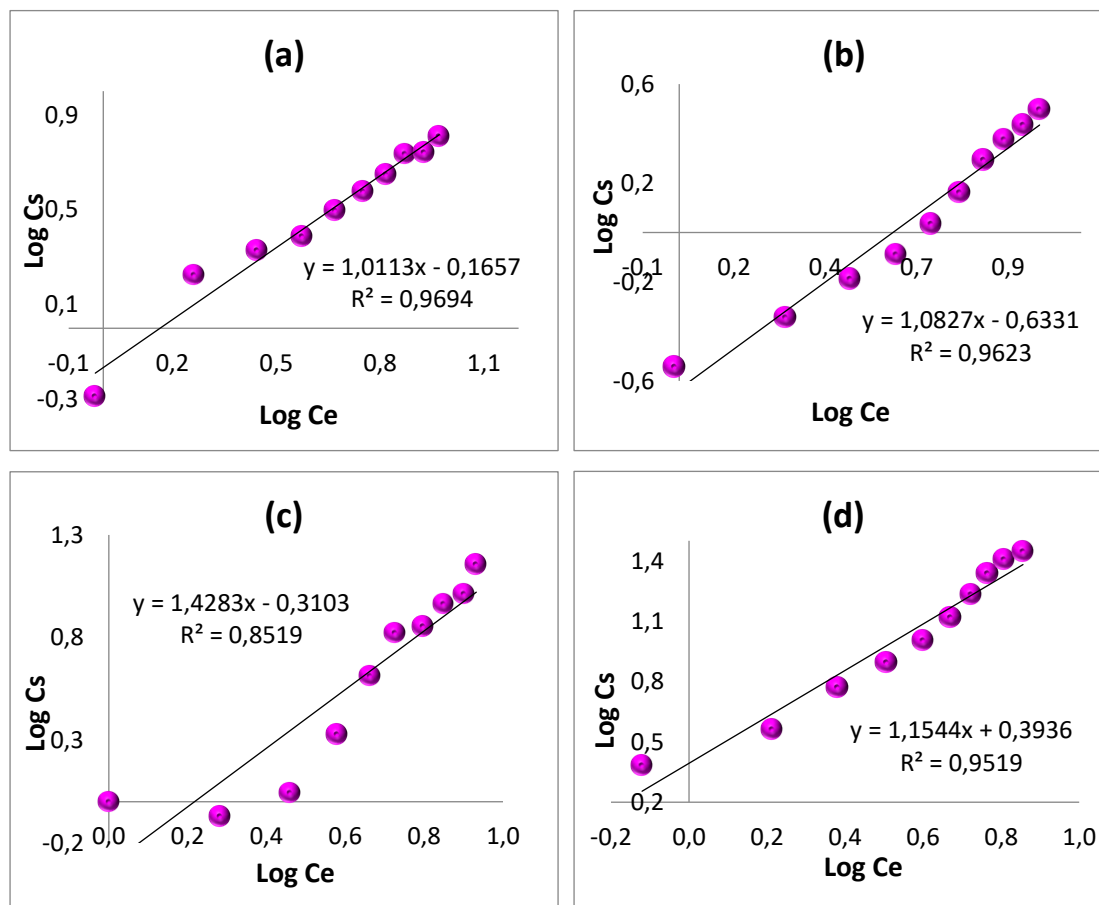
Plaguicida	K_f	$1/n_f$	n_f	R^2
Atrazina	1,032	0,736	1,358	0,9677
Carbofurano	2,736	0,441	2,267	0,9858
Clorpirifos	13,639	2,322	* 0,431	0,9636
Deltametrina	2,518	0,581	1,721	0,9609
Thiram	1,379	0,834	1,199	0,9846
Trifluralina	*	*	*	0,9062

*: Indica que no aplica a modelo.

De acuerdo a los valores que se observan en la tabla anterior, la mayoría de los plaguicidas pueden ser explicados por el modelo de Freundlich ya que poseen un R^2 mayor a 0,95. La intensidad de adsorción n_f , resultó ser favorable (> 1) (Dada y col., 2012) para Atrazina, Carbofurano, Deltametrina y Thiram, además los valores $1/n_f$ son menores a 1, lo que indica heterogeneidad, siendo los valores de n_f para SFM; Carbofurano > Deltametrina > Atrazina > Thiram > Clorpirifos.

En lo que respecta a la constante de capacidad de adsorción K_f , los resultados obtenidos en orden decreciente son: Carbofurano > Deltametrina > Thiram > Atrazina. Carbofurano posee un K_f mayor, lo que indicaría que quedaría retenido con mayor fuerza en el sedimento SFM y Atrazina tendría una afinidad más débil con la fase sólida del sedimento, por lo que se podría movilizar hacia la columna de agua. Para Clorpirifos se obtiene una adsorción desfavorable con baja heterogeneidad.

En la siguiente figura se muestran las isotermas de adsorción del modelo de Freundlich aplicado al sedimento MEL.



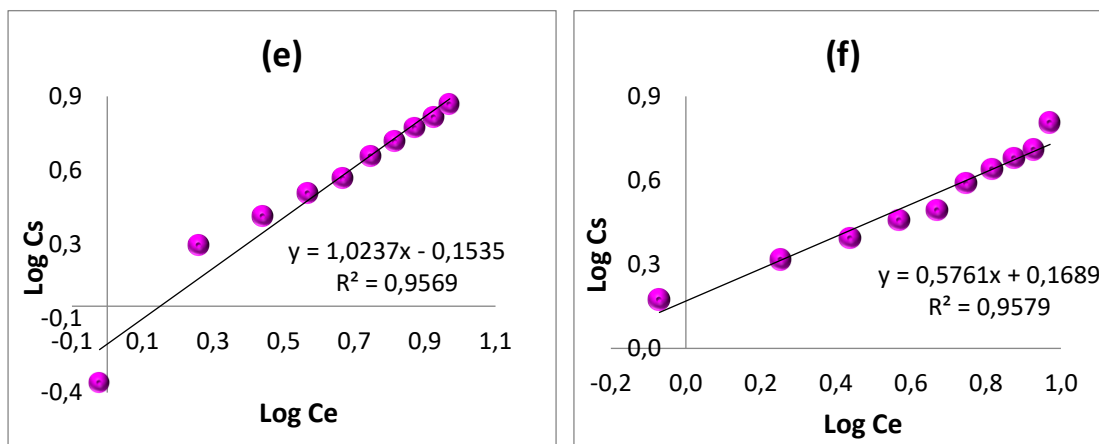


Figura 46.- Isotermas de Adsorción utilizando el modelo de Freundlich para: a) Atrazina, b) Carbofurano, c) Clorpirifos, d) Deltametrina, e) Thiram y f) Trifluralina para sedimento MEL.

A continuación, se muestran los valores de los parámetros del modelo de Freundlich para el sedimento MEL.

Tabla 24.- Parámetros de Freundlich del sedimento MEL para los plaguicidas estudiados.

Plaguicida	K_f	$1/n_f$	n_f	R^2
Atrazina	1,464	1,001	*0,989	0,9694
Carbofurano	4,296	1,083	*0,924	0,9623
Clorpirifos	*	*	*	0,8519
Deltametrina	2,475	1,154	*0,866	0,9519
Thiram	1,424	0,153	6,515	0,9569
Trifluralina	1,736	0,576	1,475	0,9579

*: Indica que no aplica a modelo.

Los valores indican que el modelo de Freundlich aplicaría a: Atrazina, Carbofurano, Deltametrina, Thiram y Trifluralina. La intensidad de adsorción n_f , resultó ser favorable (> 1) (Dada y col., 2012) para Thiram y Trifluralina, además los valores $1/n_f$ son menores a 1, lo que indica heterogeneidad. Cabe señalar que Thiram es el que mejor se adapta al modelo con un alto valor de n_f y un valor $1/n_f < 1$.

Para la constante de capacidad de adsorción K_f , se observa que Trifluralina tiene un valor levemente mayor que Thiram, pero ambos plaguicidas quedarían retenidos en el sedimento MEL.

3.5.5 Discusión de modelos de adsorción utilizados comparados con trabajos anteriores

En la Tabla 25, se muestra un resumen con las constantes relevantes de los modelos de Langmuir y Freundlich.

Tabla 25.- Resumen de parámetros correspondientes a los modelos de adsorción aplicados a los plaguicidas en ambos sedimentos.

		Coeficientes de Determinación				
		Langmuir		Freundlich		
Sedimentos	Plaguicida	R _L	R ²	n _f	K _f	R ²
SFM	Atrazina	0,45 – 1,00	0,9519	1,358	1,032	0,9677
	Carbofurano	0,21 – 1,00	0,9549	2,267	2,736	0,9858
	Clorpirifos	*	*	0,431	13,639	0,9636
	Deltametrina	0,30 – 1,00	0,9588	1,721	2,518	0,9609
	Thiram	*	*	1,199	1,379	0,9846
	Trifluralina	*	*	*	*	*
MEL	Atrazina	*	*	0,989	1,464	0,9694
	Carbofurano	*	*	0,924	4,296	0,9623
	Clorpirifos	*	*	*	*	*
	Deltametrina	*	*	0,866	2,475	0,9519
	Thiram	*	*	6,515	1,424	0,9569
	Trifluralina	0,07 – 1,00	0,9506	1,475	1,736	0,9579

*: Indica que no aplica a modelo.

Entre los herbicidas más usados en Chile se encuentra Atrazina, ha sido ampliamente estudiada en suelos y sedimentos, encontrando trabajos donde ajusta tanto al modelo de Langmuir (Zorrannto, 2014; Mora López, 2017), como al modelo de Freundlich (Saint-Fort y SA Visser, 1987; Silva y Chagas, 2006; Abate, Gilberto, 2003; González y Márquez y Hansen, 2014; Bovaid, 2001 entre otros). Este estudio confirma lo encontrado en la literatura sobre la adsorción de Atrazina, ya que su adsorción se ve afectada por el pH, Atrazina a pH bajos se protona y así puede formar enlaces iónicos, esto se confirma, ya que el sedimento SFM (pH: 6,5) ajusta mejor a los modelos de Langmuir y Freundlich, mientras que el sedimento MEL (pH: 7,6) no se ajusta al modelo de Langmuir, por lo que se puede concluir que las características fisicoquímicas del sedimento van a hacer determinantes en la adsorción de Atrazina.

Los Carbamatos han sido estudiados en diferentes matrices como suelos, aguas, aire y muestras vegetales y se han encontrado diversos trabajos donde ajusta tanto al modelo de Langmuir (Salman, Hameed, 2010; Gupta, Ali, Suhas, 2006) como al modelo

de Freundlich (Krishna, Philip, 2008; Bermudez-Couso, Calviño, 2011; Leao, 1997). De acuerdo a las isothermas estudiadas en los modelos, Carbofurano ajusta de mejor manera en el sedimento SFM que es levemente mayor en contenido de carbono orgánico.

Clorpirifos ha sido de gran interés por los investigadores debido a que pertenece al grupo de los organofosforados, estas investigaciones en diferentes matrices; suelo, agua y soluciones acuosas; han demostrado el mayor ajuste de Clorpirifos en el modelo de Freundlich (Bovaid, 2001; Marcelo, Resende, 2011; Bedoja, Rodríguez, 2008; Reyes, López, 2016; Méndez, 2016, entre otros), esto concuerda con el presente trabajo donde ajusto de mejor manera en SFM al modelo de Freundlich.

Deltametrina es más adsorbida en medios ácidos y tiene mayor preferencia por el carbono orgánico que por las arcillas presentes, en este caso el sedimento San Francisco de Mostazal tiene menores unidades de pH y es levemente mayor en el porcentaje de carbono orgánico, por lo que presenta un ajuste en ambos modelos de adsorción, Langmuir y Freundlich.

Para los plaguicidas Thiram y Trifluralina se encontraron menos estudios disponibles de adsorción, sin embargo, los trabajos disponibles en suelos confirman lo encontrado en nuestro estudio, que Thiram se ajusta mejor al modelo de Freundlich que a Langmuir (Leiva, Copaja, Bravo, 2010; Machado, Spinola, 2009; Copaja, Bravo, 2012). Para Trifluralina los estudios demuestran que la adsorción de éste agroquímico dependerá de las características de la matriz a estudiar (Mendes, 2016; Boivin, Chermer, Schiavon, 2004).

Al comparar el modelo de Langmuir con el de Freundlich este último describe de mejor manera los resultados observados en los sedimentos de la Cuenca del Río Maipo, ya que el modelo de Freundlich (al contrario de Langmuir aplicable a altas concentraciones de adsorbato) proporciona una mejor descripción de la adsorción de contaminantes a muy bajas concentraciones como es el caso de pesticidas en sedimentos fluviales (Gicquel y col., 1997, El Bakouri y col., 2009). De acuerdo a la ecuación de Freundlich, la cantidad adsorbida se incrementa conforme aumenta la concentración del plaguicida en la solución y la adsorción no es lineal. Spurlock y Biggar (1994) y De Wilde y col. (2009) explicaron que esta ausencia de linealidad se debe normalmente a interacciones específicas entre los grupos polares del plaguicida y el carbono orgánico del sustrato.

Se puede concluir que en general el modelo de Freundlich es aplicable a isotermas de adsorción favorables o lineales, esto observado en estudios anteriores de adsorción y confirmado en nuestros resultados experimentales.

3.5.6 Estudio de desorción

Para confirmar el comportamiento de los plaguicidas en los sedimentos se realizó un estudio de desorción, utilizando CaCl_2 como solución extractante. Este extractante permite mantener la fuerza iónica de la solución, estabilizar la carga de las partículas sólidas, minerales o no minerales, y conseguir el mismo nivel de agregados en el medio poroso (Rodríguez, R., 2009). En la Figura 47 se muestran los valores obtenidos en el estudio de desorción en ambos sedimentos.

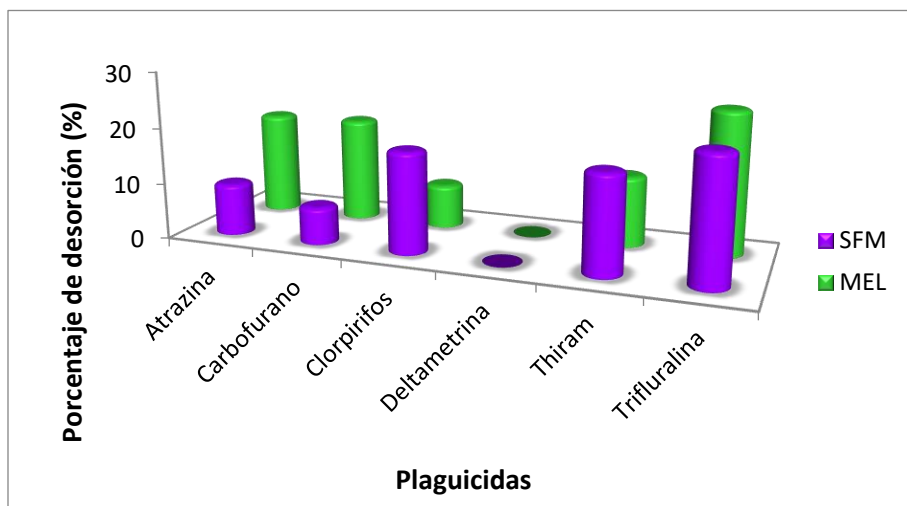


Figura 47.- Porcentaje de desorción en sedimentos SFM y MEL para los plaguicidas estudiados.

Se puede establecer el siguiente orden de acuerdo al porcentaje de desorción: SFM: Trifluralina > Clorpirifos > Thiram > Atrazina > Carbofurano > Deltametrina; MEL: Trifluralina > Carbofurano > Atrazina > Thiram > Clorpirifos > Deltametrina. Deltametrina en ambos sedimentos, quedaría fuertemente retenido, esto concuerda con su valor de K_{oc} que es el más alto en ambos sedimentos, además de su alto K_{ow} lo que indicaría que quedaría adsorbido en los sedimentos, por ende, se podría inferir que Deltametrina es adsorbido por el sedimento preferentemente, con escasas opciones de pasar a la

columna de agua, así con estos resultados podríamos inferir que efectivamente los sedimentos actuarían como un sistema colector de especies químicas.

El resultado del estudio de desorción es consistente con los resultados obtenidos anteriormente, ya que los valores obtenidos para K_d , indicaron que ocurre adsorción de plaguicidas en ambos sedimentos siendo inversamente proporcional al porcentaje de desorción obtenido, siendo Deltametrina el más fuertemente retenido en los sedimentos SFM y MEL.

Según estos resultados también se deduce que el contenido de Carbono Orgánico contribuyó levemente en el proceso de adsorción de plaguicidas, ya que según los resultados experimentales de Carbono Orgánico (SFM: 0,53%, MEL: 0,50%), el sedimento SFM es levemente mayor, lo que favorece más la retención de compuestos y por ende presenta porcentajes de desorción menores.

A pH cercanos a la neutralidad o ligeramente alcalinos (entre pH 7 y pH 9) se favorece la degradación de plaguicidas, por lo que se reduce la adsorción en sedimentos, aumentando su movilidad (Sánchez Martín y Sánchez Camazano, 1984); esto es concordante a los resultados obtenidos (SFM: pH 6,5; MEL: pH 7,6), donde el sedimento MEL presentó mayores porcentajes de desorción con respecto a SFM.

Así, los procesos de adsorción-desorción, son determinantes en la dinámica de los plaguicidas, ya que estos procesos influyen directa o indirectamente en la magnitud y efecto de los plaguicidas en sedimentos fluviales.

3.6 Extracción de Plaguicidas desde el sedimento

Debido a las características poco solubles de los plaguicidas y su alta toxicidad es necesario conocer el grado de contaminación en sedimentos fluviales, para lo cual se debe desarrollar y optimizar técnicas analíticas de extracción. Existe una gran variedad de métodos analíticos para la determinación de plaguicidas. En este estudio se optimizó cuatro técnicas de extracción; líquido-líquido, fase sólida (SPE), QuEChERS y extracción asistida por microondas, con el fin de evaluar su recuperación y poder seleccionar la técnica analítica más adecuada para la extracción de cada plaguicida.

Para realizar las diferentes extracciones se fortificó el sedimento con 10 mL de solución de plaguicida de una concentración de 10 mgL^{-1} , como se describe en

materiales y métodos (pág. 55). El estudio de recuperación de plaguicidas a través de extracciones se realizó en el sedimento del sector de SFM como un modelo, ya que este sitio se encuentra más cerca a la sexta región, donde existe mayor actividad agrícola e industrial.

La adsorción y recuperación de plaguicidas en sedimentos están determinadas por: las propiedades fisicoquímicas del sedimento que determinan su atracción, la polaridad y lipofilia de los plaguicidas y solventes utilizados en las extracciones y la fuerza del solvente de disolución en este caso acetonitrilo, que según su afinidad con el plaguicida puede “competir” en su retención.

La lipofilia es una variable física esencial que determina la adsorción, distribución, circulación y eliminación de un agroquímico en un medio externo, también indica la posible capacidad de un compuesto de establecer puentes de hidrógeno. Un parámetro que indica esta capacidad es la constante de partición Octanol/Agua (K_{ow}), el cual sugiere que ha valores mayores a 3, el compuesto tendría una mayor afinidad por matrices lipofílicas como el carbono orgánico de los sedimentos, donde podría quedar retenido. Mientras menor sea el valor de K_{ow} esto indica menor lipofilia donde el compuesto en el sedimento tendrá tendencia a movilizarse a la columna de agua y podría constituir un potencial agente de contaminación.

3.6.1 Extracción líquido-líquido

Una de las técnicas más comunes es la extracción líquido-líquido en la cual se utilizan diferentes solventes para la extracción de plaguicidas. La extracción líquido-líquido es un método experimentalmente sencillo y rápido de ejecutar, ya que hace uso de la solubilidad relativa de los agroquímicos en disolventes para extraerlos desde una matriz acuosa. Sin embargo, esta metodología necesita una cantidad importante de solventes y bastante manipulación lo que puede llevar a pérdidas del analito. En este trabajo se utilizaron tres solventes de extracción, con baja polaridad: Hexano ($\epsilon = 1,9$), Cloroformo ($\epsilon = 4,8$) y Diclorometano ($\epsilon = 8,93$). Se realizaron las extracciones variando la masa del sedimento (1 y 10 gramos) para probar su recuperación con mayor superficie de contacto disponible, las determinaciones se realizaron en duplicado. Los resultados

de los porcentajes de recuperación de la extracción líquido-líquido se muestran a continuación:

Tabla 26.- Porcentajes de Recuperación de Plaguicidas utilizando extracción líquido-líquido

	Atrazina	Carbofurano	Clorpirifos	Deltametrin	Thiram	Trifluralina
solvente + masa sedim.	Recuperación (%)	Recuperación (%)	Recuperación (%)	Recuperación (%)	Recuperación (%)	Recuperación (%)
Hexano + 1 g	6,64 ± 0,16	1,29 ± 0,14	10,72 ± 1,19	4,83 ± 0,10	0,28 ± 0,03	10,38 ± 0,30
Hexano + 5 g	12,23 ± 0,32	2,68 ± 0,05	16,92 ± 0,99	6,83 ± 0,08	0,15 ± 0,01	18,36 ± 0,20
Hexano + 10 g	22,44 ± 0,48	11,01 ± 1,09	64,65 ± 2,22	62,72 ± 0,89	2,05 ± 0,10	63,23 ± 1,00
Diclorometano + 10 g	50,54 ± 4,40	58,51 ± 1,11	62,60 ± 2,34	62,66 ± 0,79	4,64 ± 0,13	74,25 ± 0,36
Cloroformo + 10 g	83,52 ± 2,00	89,14 ± 2,31	58,98 ± 0,83	53,53 ± 3,28	26,59 ± 0,79	67,48 ± 1,92

Como se observa en todos los casos la recuperación fue más eficiente utilizando 10 gramos de sedimento, esto se puede deber a que existen más sitios para adsorber el plaguicida. Los valores máximos de recuperación para los plaguicidas Atrazina, Carbofurano y Thiram fueron utilizando cloroformo como solvente. Los pesticidas Clorpirifos y Deltametrina fueron mejor recuperados con el solvente hexano y Trifluralina con diclorometano. Utilizando la extracción líquido-líquido, Atrazina y Carbofurano muestran los porcentajes más altos de recuperación y Thiram el más bajo con todos los solventes empleados.

Aunque los solventes empleados son de baja polaridad, los porcentajes de recuperación muestran cierta relación con las propiedades lipofílicas de los plaguicidas y la diferencia de polaridad de los solventes. En efecto, los pesticidas con menor Kow (menos lipofílicos) como Atrazina (Kow: 2,7), Carbofurano (Kow: 1,8) y Thiram (Kow: 1,73) fueron recuperados con solventes más polares Cloroformo ($\epsilon = 4,8$) y Diclorometano ($\epsilon = 8,93$), mientras los plaguicidas con mayor Kow (más lipofílicos), Clorpirifos (Kow: 4,7), Deltametrina (Kow: 4,6) y Trifluralina (Kow: 5,27) tendrían más afinidad con la fase orgánica, pudiendo ser recuperados con solventes menos polares como hexano ($\epsilon = 1,9$).

Se observa también que las recuperaciones de los plaguicidas tienen desviaciones estándar relativas dentro del rango esperado (<10%) indicando que la metodología es adecuada para el análisis de agroquímicos.

3.6.2 Extracción en Fase Sólida (SPE)

El proceso de extracción en fase sólida tiene como objetivo realizar el aislamiento selectivo de los analitos, para luego eluirlos y cuantificarlos. Comercialmente se encuentran diversas modificaciones en materia de adsorbentes; en este caso se utilizó una columna adsorbente Supra poly XC compuesta por un polímero recomendado para extraer compuestos polares que pueden ser eluidos posteriormente utilizando un solvente, en este caso Metanol o Isopropanol según las condiciones otorgadas por el fabricante. En la siguiente figura se presentan los resultados de las extracciones realizadas.

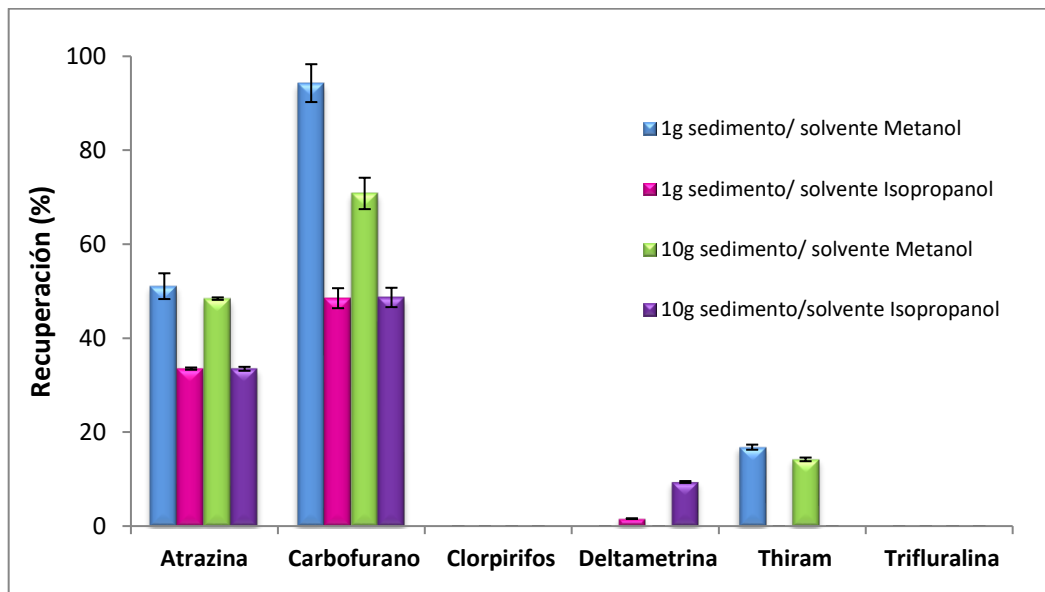


Figura 48.- Porcentajes de Recuperación de Plaguicidas utilizando extracción en fase sólida (SPE).

La extracción en fase sólida realizada en este trabajo utilizó una fase estacionaria de polaridad intermedia. Metanol fue el mejor solvente para la elución de los analitos, utilizando un gramo de sedimento.

Los resultados muestran que solo los plaguicidas Atrazina, Carbofurano y Thiram fueron recuperados desde los sedimentos. Una posible explicación para esta diversidad

podría encontrarse en las diferencias de solubilidad en medio acuoso que presentan los pesticidas. El procedimiento considera que los compuestos sean extraídos desde el sedimento, con una solución acuosa y después sean adsorbidos por la fase sólida. Así, los plaguicidas Atrazina (solubilidad: 35 mgL⁻¹), Carbofurano (solubilidad: 322 mgL⁻¹) y Thiram (solubilidad: 16,5 mgL⁻¹) son los que presentan mayor solubilidad y fueron los que obtuvieron mayores porcentajes de recuperación desde el sedimento. Carbofurano tiene la mayor solubilidad (322 mg L⁻¹) de los plaguicidas estudiados, por esto queda mayormente disuelto en la solución acuosa extractante y fuertemente retenido en la fase adsorbente, obteniendo un porcentaje de recuperación mayor al 90%. Clorpirifos (K_{ow}= 4,07), Deltametrina (K_{ow}= 4,6) y Trifluralina (K_{ow}= 5,27), no fueron retenidos en el adsorbente o no fueron eluidos con los solventes empleados, por lo que su recuperación en EFS es muy baja o nula. Este tipo de compuestos requiere el uso de fases estacionarias con sustituyentes polares que permitan su retención y elución selectiva con disolventes de elevada polaridad. Por ende, la poca eficiencia en la recuperación de estos plaguicidas podría estar asociada su polaridad, perdiéndose con el paso de la muestra.

Clorpirifos (solubilidad: 1,05 mgL⁻¹), Deltametrina (solubilidad: 2x10⁻⁴ mgL⁻¹) y Trifluralina (solubilidad: 0,221 mgL⁻¹), poseen una muy baja solubilidad en agua, por esto quedarían retenidos en el sedimento, no siendo extraídos por la fase acuosa ni siendo retenidos en el adsorbente, por lo que su recuperación en EFS es muy baja o nula. Este tipo de compuestos requiere el uso de fases estacionarias con sustituyentes polares que permitan su retención y elución selectiva con disolventes de elevada polaridad. Considerando que los métodos más empleados para extracción de plaguicidas en suelos y sedimentos son fase sólida, Soxhlet y extracción asistida por microondas, el método de extracción en fase sólida descrito en este estudio puede considerarse una alternativa útil de extracción, en cuanto a su confiabilidad (porcentajes de recuperación), y además por su fácil manejo con las matrices empleadas, utilizando una menor cantidad de muestra y un menor consumo de solventes orgánicos. Finalmente se tienen desviaciones estándar relativas dentro del rango esperado (<10%) haciendo adecuada la metodología para su análisis.

3.6.3 Extracción QuEChERS

El método QuEChERS es un procedimiento de extracción que implica tres etapas fundamentales, una primera etapa de extracción simple seguida de una fase de limpieza del extracto. En la primera etapa, se realiza una extracción simple, utilizando generalmente acetonitrilo como solvente extractor. La segunda etapa de este procedimiento corresponde a una limpieza o “clean-up” del extracto, con el objetivo de eliminar residuos de agua u otros, que podrían provocar interferencias en el análisis. Después del proceso de limpieza, se lleva a cabo una centrifugación y el extracto es sometido a la evaporación de los solventes y recomposición del residuo en el disolvente apropiado para su análisis.

Este método se utiliza preferentemente para el análisis de residuos de plaguicidas en frutas y verduras. De hecho, ese es el campo de aplicación para el que inicialmente fue desarrollado. El método QuEChERS se ha aplicado para la extracción de plaguicidas en suelos (Lesueur y col., 2008; Chen y col., 2009; Drożdżyński y Kowalska, 2009; Dong y col., 2009). En consecuencia, se consideró interesante aplicar este procedimiento para la extracción de plaguicidas en otro tipo de matrices más complejas como sedimentos.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de recuperabilidad, con la extracción QuEChERS, utilizando 1 g y 10 g de sedimento:

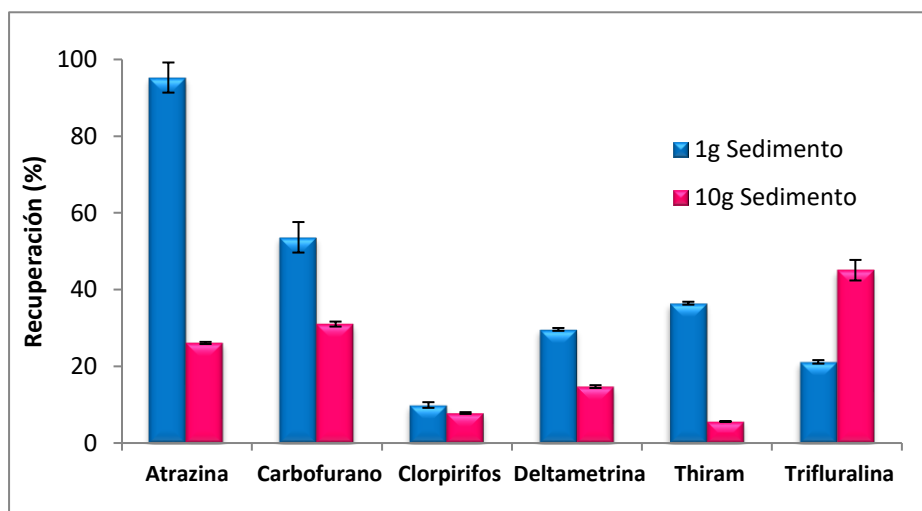


Figura 49.- Porcentajes de Recuperación de Plaguicidas utilizando extracción QuEChERS.

Como se observa en todos los casos los porcentajes de recuperación fueron inferiores al 50%, excepto, para Atrazina cuya recuperabilidad fue superior al 90% cuando se utilizó 1 g de sedimento, aunque el porcentaje bajó considerablemente cuando se utilizaron 10 g de sedimento. De los plaguicidas estudiados solo Atrazina, se recomendaría para extraerlo mediante este método. Para los restantes plaguicidas se sugiere otro método de extracción, ya que muestran una recuperabilidad muy baja.

En lo que respecta a estudios que han utilizado este método para la determinación de plaguicidas, de este grupo, se encontró que Clorpirifos ha sido estudiado utilizando QuEChERS (Lesueur y cols., 2008) en la determinación en frutas. En dicho caso, se obtuvieron porcentajes de recuperación también relativamente bajos (<35%). Por esto se hace interesante estudiar su extracción en otras matrices.

Finalmente se puede concluir que el método de extracción QuEChERS es un procedimiento rápido y sencillo, que está siendo utilizado en diferentes matrices para la detección de plaguicidas, aunque la recuperación de compuestos dependerá de la naturaleza del extractante y su afinidad con el agroquímico.

3.6.4 Extracción asistida por Microondas

La extracción vía Microondas presenta una serie de ventajas, respecto a otros procedimientos, proporciona una digestión controlada y cerrada, utiliza un recipiente (en este caso el tubo de teflón) inerte que no reacciona con la muestra, se utilizan además mínimas cantidades de muestra y es posible realizar la digestión simultánea de varias muestras.

En nuestro estudio se utilizaron los solventes: hexano, acetona, cloroformo y una mezcla 50:50 de hexano/acetona, para poder encontrar el solvente más recomendado para la extracción de cada plaguicida en base a su porcentaje de recuperación.

La Figura 50 y 51 muestran los resultados de recuperación obtenidos utilizando diferentes solventes en 1 g y 10 g de masa de sedimento.

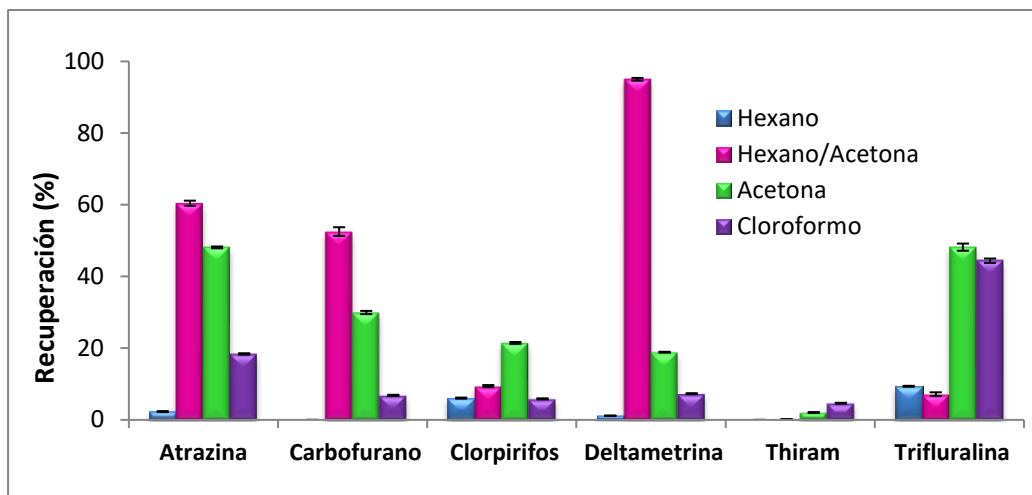


Figura 50.- Porcentajes de Recuperación de Plaguicidas utilizando extracción asistida vía Microondas en 1 gramo de sedimento.

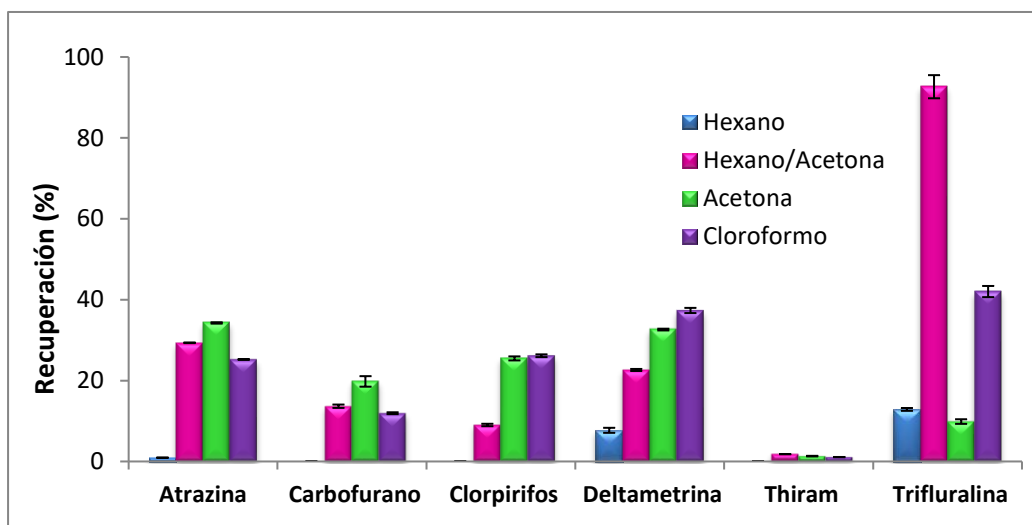


Figura 51.- Porcentajes de Recuperación de Plaguicidas utilizando extracción asistida vía Microondas en 10 gramos de sedimento.

Utilizando Hexano se obtuvo para ambas variaciones de masa (1 g y 10 g) bajos porcentajes de recuperación para todos los plaguicidas estudiados. Para la mezcla 50:50 Hexano/Acetona se pudo observar un aumento significativo para todos los plaguicidas excepto Thiram. Finalmente utilizando Cloroformo los porcentajes de recuperación fueron mayores que al emplear Hexano, pero disminuyeron con respecto a la mezcla Hexano/Acetona.

Se puede concluir que este método es altamente eficaz y adecuado para Deltametrina utilizando 1 gramo de sedimento y para Trifluralina en 10 gramos de sedimento, en ambos casos empleando una mezcla de solventes 50:50 de Hexano/Acetona, obteniendo porcentajes de recuperación mayores al 90% y una desviación estándar menor al 10%. Esto concuerda con estudios anteriores como Hernandez y col. 2007, donde se informó una recuperación para piretroides de un 85% utilizando esta técnica extracción. Para los restantes plaguicidas se recomienda otro método de extracción o bien realizar las experiencias con otros solventes o mezclas, variar la potencia de radiación, tiempo de digestión o masa de la muestra.

3.6.5 Resumen de porcentajes de recuperación de las extracciones

En el presente trabajo se realizó la comparación en cuanto al porcentaje de recuperación, en la extracción de seis plaguicidas en el sedimento San Francisco de Mostazal, perteneciente a la Cuenca del Río Maipo, empleando Cromatografía Líquida con detector de fotodiodos para su análisis. Los cuatro tipos de extracción permiten determinar los plaguicidas con diferencias en su porcentaje de recuperación debido a las propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas y/o del sedimento y también a las polaridades de los solventes empleados.

Tabla 27.- Método de extracción más adecuado para cada plaguicida en estudio según su porcentaje de recuperación.

Plaguicida	Masa sedimento	% Recuperación	Método Utilizado
Atrazina	1 g	95,28 ± 3,93	QuEChERS
Carbofurano	1 g	94,29 ± 4,03	SPE
Clorpirifos	10 g	64,65 ± 2,22	Ext. Líq-líq
Deltametrina	10 g	95,02 ± 0,37	Microondas
Thiram	1 g	36,45 ± 0,38	QuEChERS
Trifluralina	1 g	92,65 ± 2,86	Microondas

De la Tabla 27, se pueden encontrar marcadas diferencias en la recuperación de los compuestos. Se pudo concluir que cuatro de los seis plaguicidas estudiados (Atrazina, Carbofurano, Deltametrina y Trifluralina) pueden ser determinados empleando alguna de las técnicas de extracción descritas, obteniendo un porcentaje de recuperación mayor al 90% con una desviación estándar menor al 10%, mientras que

para Clorpirifos se obtuvo una recuperación aproximada de un 65% utilizando extracción líquido-líquido y empleando Hexano como solvente. Se determinó que Thiram no puede ser extraído por ninguna de las cuatro metodologías propuestas, esto podría explicarse a su baja persistencia y a que es rápidamente hidrolizado en el ambiente, por lo que se sugiere otra metodología de extracción para este plaguicida.

Este trabajo muestra que los métodos utilizados para extraer residuos de plaguicidas desde el sedimento son igualmente eficientes y comparables a la recuperabilidad de residuos de plaguicidas desde una matriz suelo. Así, por ejemplo, la extracción de piretroides como deltametrina y organofosforados como clorpirifos utilizando extracción asistida por microondas en suelos fue del 85% (Hernández y col. 2007), por microextracción en fase sólida del 81% (Fernández y col. 2008) y por fluidos supercríticos fue mayor al 80% (Rissato y col. 2005). Todos los resultados anteriormente mencionados pueden ser comparables con los obtenidos en este estudio, donde las recuperaciones fueron superiores al 90 % para cuatro de los seis plaguicidas estudiados.

3.7 Comportamiento de los plaguicidas estudiados en los sedimentos

La dinámica de un químico en un proceso extractivo desde una matriz ambiental está definida tanto por características fisicoquímicas del medio (sedimento), del extractor y en este caso del agroquímico. Propiedades como las características acido-base, solubilidad selectiva, interacciones de puente de hidrógeno, dipolares, Van der Waals y estabilidad química son algunas de las características que definen el comportamiento del químico en un ecosistema.

La lipofilia es una variable física esencial que determina la adsorción, distribución, circulación y eliminación de un agroquímico en un medio externo. Un parámetro que indica esta capacidad es la constante de partición Octanol/Agua (K_{ow}), el cual sugiere que ha valores mayores a 3, el compuesto tendría una mayor afinidad por matrices lipofílicas como el carbono orgánico de los sedimentos, donde podría quedar retenido. Mientras menor sea el valor de K_{ow} esto indica menor lipofilia donde el compuesto en el sedimento tendrá tendencia a movilizarse a la columna de agua y podría constituir un potencial agente de contaminación. A continuación, se muestran los resultados generales para cada compuesto.

➤ **Atrazina**

Atrazina es una molécula con características relativamente básicas, también, muestra una mayor posibilidad de formación de puentes hidrógeno desde los enlaces N-H de las cadenas laterales y los átomos de nitrógeno del anillo triazínico, además el valor de Kow de Atrazina ($K_{ow} = 2,7$) sugiere que este compuesto tendría una afinidad parcial por matrices lipofílicas como el carbono orgánico de los sedimentos.

El valor máximo de adsorción dependerá de la naturaleza de los sustituyentes en el anillo triazínico. Estudios anteriores han informado que cambios en diversos componentes del adsorbente pueden favorecer o inhibir la adsorción de Atrazina (Ben-Hur *et al.*, 2003; Ling *et al.*, 2005).

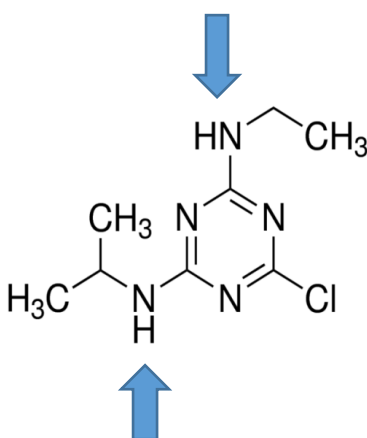


Tabla 28.- Resumen del comportamiento de Atrazina en ambos sedimentos

	SFM	MEL
Método extracción	QuEChERS	-
CO	0,53	0,50
pH	6,5	7,6
Kd	< 1	< 1
Isoterma	Favorable	Lineal
Modelo Langmuir	Aplica	No aplica
Modelo Freundlich	Aplica	Aplica
Desorción	< 10%	< 20%
Atrazina		
Kow: Log P		2,7
Solubilidad		35 mgL ⁻¹

Sus características semi polares y su solubilidad indican que la mejor técnica de análisis es por extracción QuEChERS. Atrazina también muestra una adsorción moderada en ambos sedimentos y su desorción es menor al 10% en SFM y menor al 20% en MEL. Lo

observado concuerda con su solubilidad y los valores de Kd inferiores a 1, que indicarían que este compuesto se encontraría débilmente retenido en el sedimento pudiendo ser transferido hacia la columna de agua y de esta forma quedar biodisponible.

➤ **Carbofurano**

Carbofurano es uno de los pesticidas de la familia de los carbamatos más utilizados y presenta una baja adsorción. Los plaguicidas polares como los carbamatos (grupo al que pertenece Carbofurano) se unen al carbono orgánico por enlace de hidrógeno y por coordinación entre los grupos funcionales de los mismos y los cationes inorgánicos.

Carbofurano posee un bajo Kow (1,8), lo que indica que es más hidrofílico, a pesar de que posee una parte en su molécula apolar que es la unión del anillo aromático con el oxaciclopentano, aun así, predomina los enlaces N-H por donde podría formar puentes de hidrogeno.

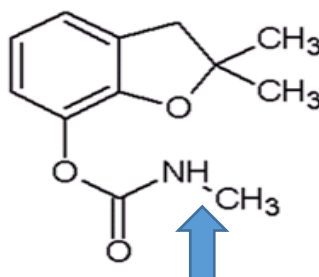


Tabla 29.- Resumen del comportamiento de Carbofurano en ambos sedimentos

	SFM	MEL
Método extracción	SPE	-
CO	0,53	0,50
pH	6,5	7,6
Kd	> 1	< 1
Isoterma	Lineal	No favorable
Modelo Langmuir	Aplica	No aplica
Modelo Freundlich	Aplica	Aplica
Desorción	< 10%	< 20%
Carbofurano		
Kow: Log P		1,8
Solubilidad		322 mgL ⁻¹

La técnica más adecuada para su extracción sería en fase sólida (SPE) utilizando la fase estacionaria extractante de Poliestireno y metanol como solvente de elución, esto debido a su polaridad y su elevada solubilidad. Su adsorción en sedimento SFM fue lineal y no favorable en MEL, y su desorción es menor al 10% en SFM y menor al 20% en MEL, esto concuerda con su valor de K_d menor a 1 en MEL y mayor a 1 en SFM. Esto indicaría una leve influencia del contenido de carbono orgánico en su adsorción, ya que en MEL sería más desorbido y menos en SFM. Sus características lipofílicas también están relacionadas, ya que su valor de K_{ow} lo hace menos lipofílico con respecto a los otros plaguicidas, disminuyendo su adsorción, y aumentando su movilidad.

➤ **Clorpirifos**

La mayor masa molar de Clorpirifos es una característica de los plaguicidas que generalmente está asociada a una mayor adsorción. Es conocido que la adsorción de Clorpirifos es un proceso que está influenciado por las propiedades intrínsecas del plaguicida, factores ambientales y propiedades del adsorbente.

Clorpirifos es una molécula con características apolares y presenta una baja solubilidad en agua y un moderadamente alto K_{ow} (4,7), el cual proporciona una estimación de la posible distribución del contaminante entre el sedimento y la columna de agua. Debido a que pertenece al grupo de los organofosforados, también podría formar puentes de hidrógeno con los enlaces de azufre presentes, aunque predomina la lipofilia.

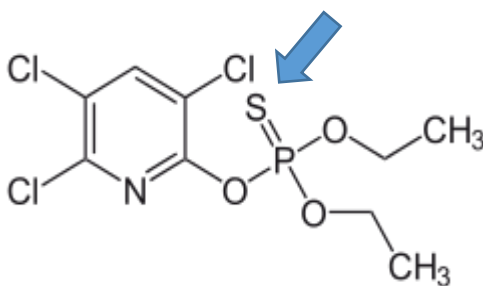


Tabla 30.- Resumen del comportamiento de Clorpirifos en ambos sedimentos

	SFM	MEL
Método extracción	Liq-liq	-
CO	0,53	0,50
pH	6,5	7,6
Kd	< 1	< 1
Isoterma	No favorable	No favorable
Modelo Langmuir	No aplica	No aplica
Modelo Freundlich	Aplica	No aplica
Desorción	< 20%	< 10%
Clorpirifos		
Kow: Log P		4,7
Solubilidad		1,05 mgL ⁻¹

Debido a sus propiedades fisicoquímicas la técnica de extracción con mayor porcentaje de recuperación resultó ser la extracción líquido-líquido, aunque su porcentaje no fue óptimo (64,65%), por lo que se sugiere utilizar otra técnica de extracción para este compuesto u otros compuestos. Clorpirifos a pesar de tener un alto Kow, muestra una baja adsorción en ambos sedimentos y una desorción menor al 20% en SFM y menor al 10% en MEL. La baja adsorción también está relacionada a sus valores de Kd menores a 1 en ambos sedimentos, que indican que este compuesto no tendría afinidad por la fase sólida, por lo que no quedaría adsorbido por los sedimentos, pudiendo movilizarse hacia la columna de agua.

➤ ***Deltametrina***

La solubilidad de Deltametrina es baja, en consecuencia, la sedimentación ocurre rápidamente una vez que el insecticida se adentra en el cuerpo de agua. Además, su alta afinidad por los sedimentos (Kow: 4,6) ocasiona su adsorción al material particulado presente en ríos, lagunas, costas, etc. (Hazardous, 1999).

Deltametrina tiene características ácidas y posee dos partes apolares en su molécula; la unión de los anillos aromáticos y la presencia de halógenos, por esto tiene un alto Kow a pesar de que también tiene un enlace ciano polar, predomina la lipofilia. Esto concuerda con los resultados de desorción donde Deltametrina no fue desorbido en ambos sedimentos.

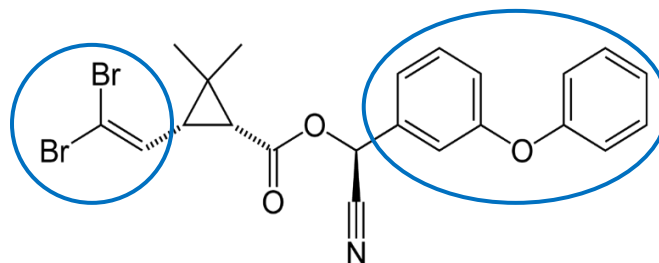


Tabla 31.- Resumen del comportamiento de Deltametrina en ambos sedimentos

	SFM	MEL
Método extracción	Microondas	-
CO	0,53	0,50
pH	6,5	7,6
Kd	> 1	> 1
Isoterma	Favorable	No favorable
Modelo Langmuir	Aplica	No aplica
Modelo Freundlich	Aplica	Aplica
Desorción	No desorbido	No desorbido
Deltametrina		
Kow: Log P		4,6
Solubilidad		$2 \times 10^{-4} \text{ mgL}^{-1}$

Deltametrina es un compuesto sumamente estable y es aún más estable en medios ácidos que alcalinos, lo que concuerda con los resultados obtenidos ya que en el sedimento SFM (pH: 6,5) se obtuvo isotermas con tendencias favorables, mientras que en MEL (pH: 7,3) las isotermas resultantes fueron no favorables. También Deltametrina resultó ser el plaguicida más adsorbido en sedimento SFM aplicando el modelo de Langmuir y con los mayores Kd presentando una alta afinidad por los sedimentos, no siendo desorbido.

Para su extracción, la técnica asistida vía Microondas resulto ser la más adecuada utilizando una mezcla de solventes (Hexano/Acetona) que aseguró la extracción debido a la naturaleza de la molécula.

➤ **Thiram**

Los ditiocarbamatos son uno de los grupos de plaguicidas más utilizados en la actividad agrícola, debido a su menor persistencia y baja toxicidad.

Thiram es un compuesto con características polares, por lo tanto con propiedades hidrofílicas, lo que se manifiesta en su K_{ow} (1,73). Los enlaces de azufre permiten la formación de puentes de hidrógeno o enlaces disulfuros, además de enlaces covalentes, por lo que Thiram sería un plaguicida con tendencia a no ser adsorbido por el carbono orgánico presente. Esto concuerda con sus valores menores a 1 de K_d en ambos sedimentos que indican baja afinidad con la fase sólida, además en ambos sedimentos, Thiram no obtuvo isothermas favorables en el estudio de adsorción y no ajustó al modelo de Langmuir.

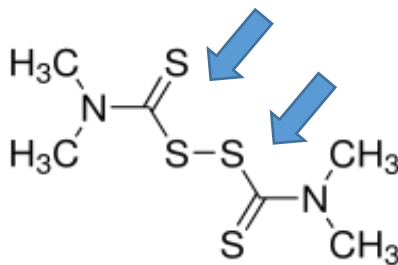


Tabla 32.- Resumen del comportamiento de Thiram en ambos sedimentos

	SFM	MEL
Método extracción	QuEChERS	-
CO	0,53	0,50
pH	6,5	7,6
K_d	< 1	< 1
Isoterma	Lineal	Lineal
Modelo Langmuir	No aplica	No aplica
Modelo Freundlich	Aplica	Aplica
Desorción	< 20%	< 20%
Thiram		
Kow: Log P		1,73
Solubilidad		16,5 mgL ⁻¹

La desorción de Thiram fue menor al 20% en ambos sedimentos y ninguno de los métodos propuestos resultó ser óptimo para su extracción, obteniendo el mayor

porcentaje de recuperación utilizando QuEChERS (36,45%), por lo que se recomienda utilizar otra técnica para su análisis o uso de otros solventes.

➤ Trifluralina

Trifluralina es una molécula químicamente neutra, no ionizable, por lo que no es esperable alteraciones vinculadas al pH del medio. Estudios anteriores (Reddy y Locke, 1994) informan que para las dinitroanilinas el proceso de adsorción no solo no se ve afectado por el pH del medio, sino que es dominado por fuerzas de van der Waals, enlaces hidrofóbicos y puentes de hidrógeno.

Trifluralina es un plaguicida muy estable, con el mayor Kow de los agroquímicos estudiados. Esto se observa en su estructura molecular debido a los átomos de flúor presentes y a los grupos nitrogenados presentes que lo hace una molécula con características lipofílicas.

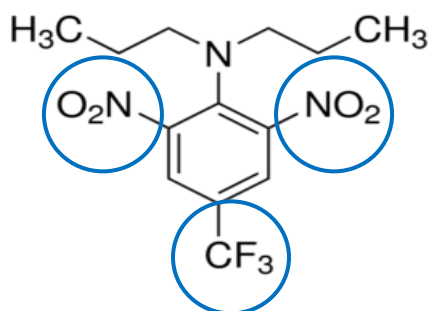


Tabla 33.- Resumen del comportamiento de Trifluralina en ambos sedimentos

	SFM	MEL
Método extracción	Microondas	-
CO	0,53	0,50
pH	6,5	7,6
Kd	< 1	< 1
Isoterma	No favorable	Lineal
Modelo Langmuir	No aplica	Aplica
Modelo Freundlich	No aplica	Aplica
Desorción	< 30%	< 30%
Trifluralina		
Kow: Log P	5,27	
Solubilidad	0,22 mgL ⁻¹	

Herbicidas de solubilidad muy baja y alto Kow (5,27) como Trifluralina podrían ser fuertemente retenidos por la fase sólida, sin embargo, los valores experimentales de Kd inferiores a 1 indicarían que este compuesto tiene poca afinidad con la fase sólida, concordante con las isothermas de adsorción que resultaron no favorable y lineal en los sedimentos, indicando una baja adsorción de este agroquímico.

Según estudios anteriores, Trifluralina tendría una adsorción relativa alta, estimada a partir del coeficiente de adsorción obtenido por la isoterma de Freundlich (McCall y col., 1981), esto concuerda con los resultados obtenidos, ya que Trifluralina ajusta en sedimento Mel para Langmuir y Freundlich.

Debido a sus características la mejor técnica de extracción es la asistida vía Microondas con una mezcla de solventes de Hexano/Acetona, obteniendo un porcentaje de recuperación superior al 90%.

IV. CONCLUSIONES

- ✓ Las características físicas y químicas determinadas para los sedimentos de los sitios San Francisco de Mostazal, Isla de Maipo, Melipilla y Pelvin indican que los valores de: pH, CE, MO, CIC y textura se encuentran dentro de los rangos correspondientes a sedimentos fluviales de la zona central de Chile.
- ✓ Fue posible, utilizando un Cromatógrafo líquido de Alta Resolución, validar el método analítico para los seis plaguicidas en estudio, los resultados obtenidos en las figuras de mérito sugieren que el método es adecuado para realizar la cuantificación de los compuestos.
- ✓ El contenido de Carbono Orgánico determinado en los sedimentos fue bajo, característico de sedimentos fluviales, por lo que el estudio de adsorción y extracción de los plaguicidas seleccionados revelan la leve influencia del Carbono Orgánico y la influencia de las propiedades fisicoquímicas de los agroquímicos como el Kow, solubilidad, en estos procesos.
- ✓ Se logró la optimización de cuatro metodologías para la determinación de plaguicidas en sedimentos fluviales obteniendo porcentajes de recuperación superiores al 90% en cuatro de los seis plaguicidas estudiados.
- ✓ En resumen, se puede concluir que las propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas tienen un impacto en la adsorción y/o movilidad en sedimentos. Los resultados obtenidos en este trabajo ponen de manifiesto el interés de estudiar el comportamiento de los plaguicidas en sedimentos con el fin de establecer:
 - a) El método analítico más adecuado para la determinación de plaguicidas con resultados de calidad analítica, con el objetivo de establecer medidas para un posible monitoreo de sedimentos contaminados por plaguicidas.
 - b) La repercusión de su empleo en la contaminación ambiental teniendo en cuenta su dinámica adsorción-desorción.

V. REFERENCIAS

Baskaran, S., Rahmanb, A., Tillman. RW. (1996). Non-equilibrium sorption during the movement of pesticides in soils. *Pesticide Science*. 46: 333 - 343.

Besoain E., 1985. Los Suelos. En: *Suelos Volcánicos de Chile*. Primera Edición (ed. J. Tosso), Instituto de Investigación Agropecuaria (INIA), Ministerio de Agricultura. Santiago, Chile. 1, 24-27, 29.

Bowman, B.T. 1989. Mobility and Persistence of the Herbicides Atrazine, Metolachlor and Terbutylazine in Plainfield Sand Determined Using Field Lysimeters. *Environ. Toxicol. Chem.* 8, 485-491.

Bruna, F. 2010. Aplicación de hidrotalcitas como adsorbentes para la reducción de la contaminación por plaguicidas de aguas y suelos. Memória para aspirar al grado de Doctor por la Universidad de Cordoba.

Chamorro, A.F., Sanchez, R.D., 2012. Estudio de la adsorción de plomo en suelos de la región minera en el distrito de Buenos Aires en el departamento del Cauca, Colombia. *Revista de Ciencias* 16, 145-160.

Carrasco M. A. y Sadzawka, M.A., 1985. Fósforo. En: *Suelos Volcánicos de Chile*. Primera Edición (ed. J. Tosso), Instituto de Investigación Agropecuaria (INIA), Ministerio de Agricultura. Santiago de Chile. 4, 382.

Colombo L.D., Mangione, S.B., Figlioglia A., 1998. Soil profile distribution of heavy metals in soil atended with sewage sludge for eight years. *Agr. Med. Inter. J. of Agric. Sci.* 128, 273-283.

Construnatura, 2013. Agricultura ecológica. El suelo como fuente de vida, propiedades (II) 21-04-2013. <http://www.construnatura.com/esp/articulo/agricultura-ecol-gica/el-suelo-como-fuente-de-vida--propiedades--ii-> [En línea].

Copaja, S.V., Bravo, H.R., Muñoz, P., 2012. Adsorption of fungicides in Chilean soils incubated with biosolids. *J.Chil. Chem. Soc.*, 57. (Nº2), 1091-1094.

CTSyc, Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad de Talca. Mapa de Suelos. <http://www.ctsyc.cl/>.

Dada, A. O., Olalekan, A.P., Olatunya, A.M., Dada, O. 2012. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn^{+2} Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *Journal of Applied Chemistry*, 3: 38-45.

European Commision (E.C.), 2003. Disposal and recycling routes for sewage sludge- Part. Unión Europea. http://Europa.eu.int/comm/environment/waste/sludge/sludge_disposal2.pdf [En línea].

Fassbender, H. W. y Bornemisza, E., 1987. Fenómenos de adsorción y cambios en suelos. En: *Química de Suelos con énfasis en suelos de América Latina*. Instituto

Interamericano de Cooperación para la Agricultura. San José. Costa Rica. Servicio Editorial IICA. 137.

Funari, E. 1995. Human health implications associated with the presence of pesticides in drinking water. En: Vighi, M.; Funari, E. (eds.) Pesticide risk in groundwater. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, USA. pp.121-130.

Ghidey F., Alberts, E., Lerch, R., 1997. Spatial and temporal variability of herbicides in a claypan soil watershed. *Journal of Environmental Quality*. 26: 1555-1564.

Giles, C., Mac Ewan, T., Nakhawa, S. y Smith, D. 1979. *J. Chem. Soc.* 111, 3973.

Gilliom, R.J., Barbash, J.E., Crawford, C.G., Hamilton, P.A., Martin, J.D., Nakagaki, N., Nowell, L.H., Scott, J.C., Stackelberg, P.E., Thelin, G.P., Wolock, D.M., (2006). The quality of our nation's waters – pesticides in the nation's streams and ground water, 1992–2001: United States Geological Survey, Circular 1291, 172 pp.

Gonzalez-Márquez, L. C y Hansen, A. 2009. Adsorción y mineralización de atrazina en relación con parámetros de suelos DR 063 Guasave, Sinaloa. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, v. 26 núm. 3, p. 587 – 599.

Green, R. E. y Karichoff S. W. 1990. Sorption estimates for modeling pesticides in the Soil Environmental Processes, Impacts and Modeling. SSSA WI, Madison, pp. 79 – 101.

Honorato, R.I., 2000. Manual de Edafología, cuarta edición, Ediciones Universidad Católica de Chile, 81, 82.

INIA, 1985. Suelos volcánicos de Chile, Primera Edición, Ministerio de Agricultura. 34. Instituto de Investigación de Recursos Naturales CORFO, Publicación N° 2; Noviembre 1964. Suelos; Descripciones Proyecto Aerofotogrametrico Chile /O.E.A./ B.I.D que posee antecedentes obtenidos durante el Proyecto Aerofotogrametrico Chile /O.E.A./ B.I.D. con la cooperación del Ministerio de Agricultura – Departamento de Conservación de Suelos y Aguas.

Isen Roselló, R. y Martínez Planas, M. 2011. Estudio experimental de la movilidad de metales pesados en sedimentos de la cuenca de Jetepeque, Perú. Tesis de Grado, Universidad politécnica de Cataluña.

Kooner, Z.S., 1993. Comparative study of adsorption behavior of copper, lead, and zinc onto goethite in aqueous systems. *Environ Geol.* 21, 242-250.

Mauro, L.N., 2014. Estudio de los procesos de adsorción – desorción de los metales Cu, Mn, Pb y Zn en la cuenca del Río Maipo. Tesis para optar al grado de Magíster en Química y memoria para optar al título de Químico, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile.

Mersie, W. y Seybold, C. A. 1996, “Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, deisoprop ylatrazine, hydroxyatrazine, and metolachlor in two soils from Virginia”, *Journal of Environmental Quality*, 25 (6), p. 1179.

- Miyake, M., 1979. Phosphate sorption by Indonesian paddy soils. *JARQ* 13, 145-148.
- Muñoz, G.S., 2015. Comportamiento en suelos agrícolas de alcaloides indólicos, de origen natural, con propiedades herbicidas. Seminario de Título para optar al título de Químico Ambiental. Facultad de Ciencias, Universidad de Chile.
- Nakagawa, L. E., Luchini, L. C., M. R. Musumeci M. R., y Andea M. M. (1995). Comportamiento de Atrazina en suelos brasileiros bajo condiciones de laboratorio. *Pesq. Agrop. Bras.* 30: 471-476.
- Narváez, J., Palacio, J. y Molina, F. (2012). Persistencia de plaguicidas en el ambiente y su toxicidad: Una revisión de los procesos de degradación natural. *Revista Gestión y Ambiente*.
- Niemeyer, H. y Pérez, F. (1995). Potential of hydroxamic acids in the control of cereal pest, diseases, and weeds. in: allelopathy organisms, processes and applications. inderjit, dakshini, k.m.m. and einhelling, f.a. (eds.). American Chemical Society, Washigton, d.c. 260-270 pp.
- Paredes, P. M., Verdugo A. R., 2004. Génesis y Estructura de los Suelos Alofánicos en Chile. V Congreso Chileno de Ingeniería Geotécnica. Universidad de Chile.
- PISSQ, (1993). Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas. Atrazina, guía para la salud y la seguridad. Disponible en: www.bvsde.paho.org. Visitado en mayo, 2017.
- Rodriguez, R., Linares, R., Guadalupe, E. 2009. Adsorción y desorción de cromo hexavalente en relaves mineros. *Revista del Instituto de Investigaciones FIGMMG*. 12 (Nº 24), 108-117. UNMSM.
- Sadzawka, M.A, Carrasco, M., Grez, R., Mora, M., Flores, H., Neaman, A., 2006. Métodos de análisis de suelos. Instituto de investigación Agropecuarias, serie la platina (Nº16), 17-18, 19-20, 23-27, 43-56, 95-96, 111.
- Schlatter, J., Grez, R., Gerding, V. Manual para reconocimiento de Suelos, Instituto de Silvicultura – Facultad de Ciencias Forestales. Universidad Austral de Chile. 53.
- Tessier, A., Carignan, R., Dubreuil, B., Rapin, F., 1989. Partitioning of zinc between the wáter column and the oxic sediments in lakes. *Geochim. Cosmochim.* 53, 1511-1522.
- Tosso J., 1985. Suelos Volcánicos de Chile. Ministerio de Agricultura, Instituto de Investigaciones Agropecuarias. Santiago, Chile.
- Turner, N. H., 1975. Kinetics of chemisorption: An examination of the Elovich equation. *Journal of Catalysis* 36, 262-265.
- Vega, F.A., Covelo, E.F., Andrade, M.L., 2011. Applying Freundlich, Langmuir and Temkin Models in Cu and Pb Soil Sorption Experiments. *Spanish Journal of Soil Science (SJSS)*.

Yagnentkovsky. N., 2011. Aplicación de técnicas de biorremediación para el tratamiento de residuos industriales con alto contenido de metales pesados. Tesis doctoral, Universidad Nacional de La Plata, Argentina.

Yuh – Shan Ho, Wen-Ta Chiu, Chung-Chi Wang. 2005. Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. *Bioresource Technology* 96, 1285-1291.

Zhang, S.Q., Cooper, J.F., 1996. Adsorption, desorption and degradation of three pesticides in different soil. *Environ. Contam. Toxicol* 30, 15-20.

VI. ANEXOS

ANEXO 1

Parámetros Físico-Químicos.

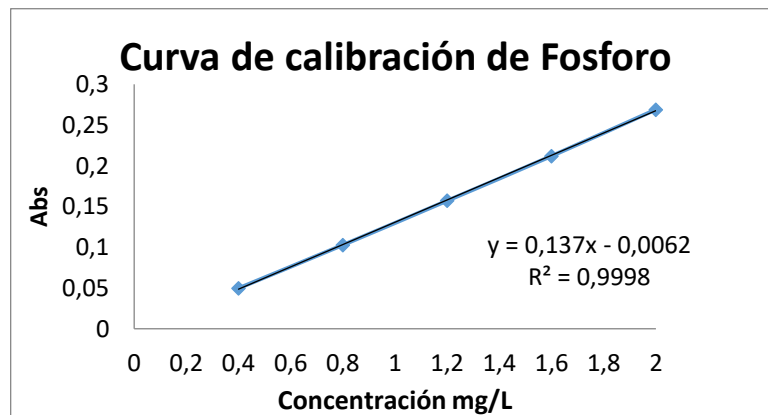
pH y Conductividad Eléctrica.

Datos experimentales para análisis de pH y Conductividad eléctrica.

Sedimento	masa g	Lectura pH	Lectura C.E.
SFM-1	20,0	6,6	0,10
SFM-2	20,1	6,3	0,14
SFM-3	20,1	6,7	0,10
IM-1	20,0	7,1	0,53
IM-2	20,0	7,0	0,79
IM-3	20,1	8,1	0,55
MEL-1	20,0	7,8	0,26
MEL-2	20,0	7,0	0,17
MEL-3	20,1	8,0	0,20
PEL-1	20,1	7,3	1,05
PEL-2	20,1	7,2	1,03
PEL-3	20,0	7,5	0,72

Fosforo Disponible.

Curva de calibración Fosforo disponible.



Datos experimentales para el cálculo de Fosforo disponible.

Sed.	ABS	mg/L	masa g	mg/Kg P	fh	P disponible
SFM-1	0,0513	0,4197	2,544	8,25	1,007	8,31
SFM-2	0,0502	0,4117	2,540	8,10	1,009	8,18
SFM-3	0,0432	0,3606	2,516	7,17	1,008	7,22
IM-1	0,1063	0,8212	2,511	16,35	1,009	16,50
IM-2	0,0996	0,7723	2,509	15,39	1,005	15,47
IM-3	0,0864	0,6759	2,600	13,00	1,003	13,03
MEL-1	0,0708	0,5620	2,528	11,12	1,003	11,15
MEL-2	0,0527	0,4299	2,575	8,35	1,003	8,37
MEL-3	0,0713	0,5657	2,515	11,25	1,002	11,27
PEL-1	0,1098	0,8467	2,544	16,64	1,001	16,66
PEL-2	0,1402	1,0686	2,561	20,86	1,011	21,08
PEL-3	0,1006	0,7796	2,639	14,77	1,034	15,27

Blanco = 0,000 ABS

Para calcular P (mgKg⁻¹) se utilizó la siguiente ecuación:

$$P \text{ (mg/Kg)} = \frac{(a - b) \times 50 \times fh}{c}$$

Dónde:

a = mg L⁻¹ de P en el extracto de la muestra de sedimento

b = mg L⁻¹ de P en el blanco

50 = volumen de extracción (bicarbonato de sodio)

fh = factor de humedad

c = masa en g de la muestra de sedimento

→ Ejemplo SFM-1

$$P \text{ (mg/Kg)} = \frac{(0,4197-0,00) \times 50 \times 1,007}{2,544} = 8,31$$

Nitrógeno Kjeldahl.

Datos experimentales para el cálculo del % de N Kjeldahl.

Sedimento	masa g	gasto mL	Blanco mL	% N	fh	% N	mg/Kg
SFM-1	1,0084	13,7	7,05	0,0923	1,007	0,0929	929
SFM-2	1,0070	13,8	7,05	0,0938	1,009	0,0947	947
SFM-3	1,0070	13,6	7,05	0,0911	1,008	0,0918	918
IM-1	1,0041	19,6	7,05	0,1750	1,009	0,1765	1765
IM-2	1,0062	19,8	7,05	0,1774	1,005	0,1783	1783
IM-3	1,0089	18,9	7,05	0,1644	1,003	0,1649	1649
MEL-1	1,0067	8,8	7,05	0,0243	1,003	0,0244	244
MEL-2	1,0045	9,1	7,05	0,0286	1,003	0,0286	286
MEL-3	1,0228	8,7	7,05	0,0226	1,002	0,0226	226
PEL-1	1,0040	15,3	7,05	0,1150	1,001	0,1152	1152
PEL-2	1,0105	14,9	7,05	0,1088	1,011	0,1099	1099
PEL-3	1,0131	14,7	7,05	0,1057	1,034	0,1093	1093

$$\%N = \frac{a-b}{s} \times M \times 1,4 \times fh \quad (\text{Ecuación 23})$$

Donde:

a = mL de HCl gastados en la muestra.

b = mL de HCl gastados en blanco.

M = Molaridad de HCl, 0,01M

1,4 = $\frac{14 \times 100}{1000}$ (14 es el peso atómico del N).

S = masa en g de la muestra seca al aire.

fh = factor de humedad.

→ Ejemplo SFM-1

$$\% N = \frac{(13,7 - 7,05)}{1,0084} \times 0,01 \times 1,4 \times 1,007 = \mathbf{0,0929}$$

Humedad.

$$\text{Humedad \%} = \frac{a-b}{b-c} \times 100 \quad (\text{Ecuación 17})$$

Donde:

a = masa en g del suelo seco al aire + recipiente.

b = masa en g del suelo seco a 105°C + recipiente.

c = masa en g del recipiente.

Factor humedad.

$$fh = \frac{100 + \text{humedad}(\%)}{100} \quad (\text{Ecuación 18})$$

Datos experimentales necesarios para el cálculo de humedad y fh en los sedimentos en estudio.

Sedimento	a	b	c	Humedad (%)	Fc Humedad
SFM-1	19,3396	19,3200	16,3307	0,656	1,007
SFM-2	20,2643	20,2359	17,2298	0,945	1,009
SFM-3	18,6768	18,6542	15,6645	0,756	1,008
IM-1	18,4378	18,4111	15,4152	0,891	1,009
IM-2	19,3744	19,3595	16,3333	0,492	1,005
IM-3	18,5475	18,5395	15,4754	0,261	1,003
MEL-1	18,6454	18,6359	15,6063	0,314	1,003
MEL-2	20,0991	20,0914	17,0795	0,256	1,003
MEL-3	37,313	37,3077	34,2577	0,174	1,002
PEL-1	37,7205	37,7152	33,606	0,129	1,001
PEL-2	35,0162	34,9844	31,966	1,054	1,011
PEL-3	36,6692	36,6037	34,6573	3,365	1,034

→ Ejemplo SFM-1

$$\text{Humedad (\%)} = \frac{(19,3396 - 19,3200) \times 100}{(19,3200 - 16,3307)} = \mathbf{0,656}$$

$$fh = \frac{100 + 0,656}{100} = \mathbf{1,007}$$

Carbono Orgánico Total.

$$\text{COT(\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - c} \times 100 \quad (\text{Ecuación 19})$$

Donde:

m_1 : masa crisol + suelo seco a 105°C

m_2 : masa crisol + suelo calcinado a 550°C

c : masa crisol

Datos experimentales para calcular % COT en los sedimentos estudiados.

Sedimento	masa crisol (g)	masa (g) a 105°C	masa (g) a 550°C	Carbono Orgánico Total (%)
SFM-1	16,331	19,320	19,271	1,64
SFM-2	17,230	20,236	20,171	2,17
SFM-3	15,665	18,654	18,594	2,01
IM-1	15,415	18,411	18,304	3,56
IM-2	16,333	19,360	19,271	2,94
IM-3	15,475	18,540	18,486	1,74
MEL-1	15,606	18,636	18,580	1,86
MEL-2	17,080	20,091	20,053	1,29
MEL-3	34,258	37,308	37,257	1,67
PEL-1	33,606	36,604	36,390	7,14
PEL-2	31,966	34,984	34,767	7,19
PEL-3	34,657	37,715	37,633	2,68

→ Ejemplo SFM-1

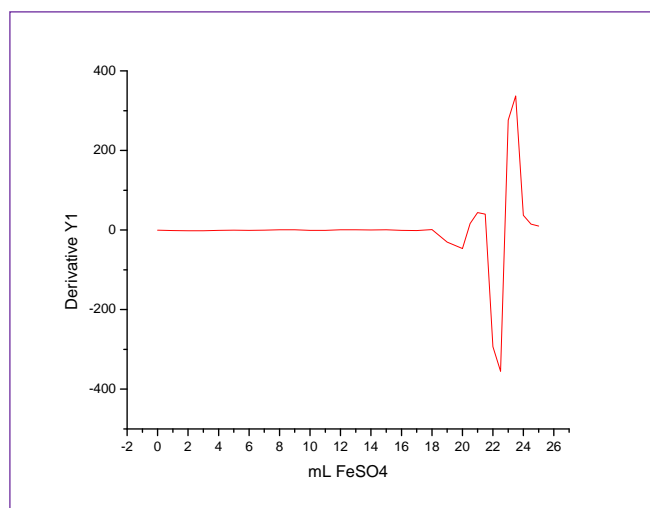
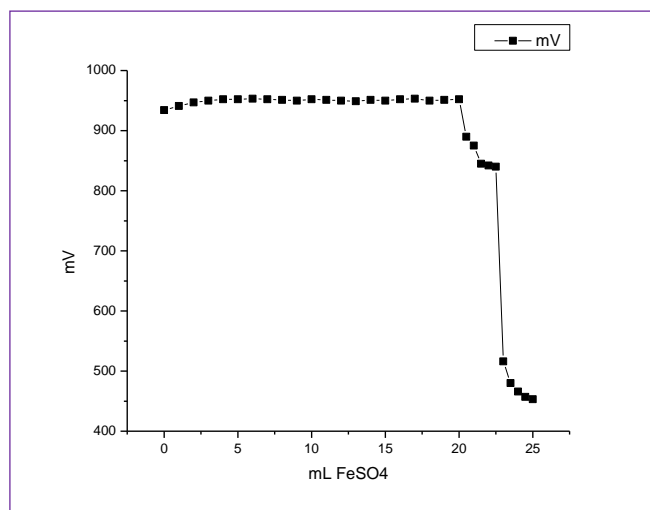
$$\text{COT (\%)} = \frac{(19,320 - 19,271) \times 100}{(19,320 - 16,331)} = \mathbf{1,64}$$

Carbono orgánico (CO).

A continuación se muestra el cálculo del volumen de titulación del blanco a través de la primera derivada, como ejemplo para carbono orgánico.

Datos experimentales de titulación de blanco con FeSO_4 , Grafico de curva de titulación blanco vs mL FeSO_4 , Grafico de Primera derivada blanco vs mL FeSO_4 .

Blanco	
V (mL) FeSO_4	Pot. Redox (mV)
0	934
1	941
2	947
3	950
4	952
5	952
6	953
7	952
8	951
9	950
10	952
11	951
12	950
13	949
14	951
15	950
16	952
17	953
18	950
19	951
20	952
20,5	890
21	875
21,5	845
22	842
22,5	840
23	516
23,5	480
24	466
24,5	457
25	453



Una vez cálculos los volúmenes de titulación de las muestras con la primera derivada, como se mostro anteriormente, se calcularon los porcentajes de carbono orgánico obtenidos.

Datos experimentales para la determinación de carbono orgánico en los sedimentos estudiados.

Muestra	masa (g)	Vol. Blanco mL	Vol. Muestras mL	Molaridad FeSO ₄	CO	MO
SFM-1	0,5152	23	13,75	0,0724	0,507	0,874
SFM-2	0,5087	23	13,3	0,0724	0,538	0,928
SFM-3	0,5149	23	13	0,0724	0,548	0,945
SFM-4	0,5388	23	13,3	0,0724	0,508	0,876
SFM-5	0,5135	23	12,9	0,0724	0,555	0,957
SFM-6	0,5171	23	13,1	0,0724	0,541	0,932
IM-1	0,5193	23	10,5	0,0724	0,680	1,172
IM-2	0,5228	23	10,9	0,0724	0,654	1,127
IM-3	0,5636	23	10,9	0,0724	0,606	1,045
IM-4	0,5389	23	10,3	0,0724	0,665	1,147
IM-5	0,5072	23	11,7	0,0724	0,629	1,085
IM-6	0,5284	23	11,4	0,0724	0,620	1,069
MEL-1	0,5034	23	13,4	0,0724	0,538	0,928
MEL-2	0,6124	23	11,7	0,0724	0,521	0,898
MEL-3	0,6087	23	13,45	0,0724	0,443	0,764
MEL-4	0,5170	23	13,05	0,0724	0,543	0,937
MEL-5	0,5740	23	12,5	0,0724	0,517	0,890
MEL-6	0,5036	23	14,9	0,0724	0,454	0,783
PEL-1	0,5096	28	9,7	0,0595	0,833	1,437
PEL-2	0,5307	28	10,8	0,0595	0,752	1,297
PEL-3	0,5067	28	15,6	0,0595	0,568	0,979
PEL-4	0,5567	28	8,3	0,0595	0,821	1,416
PEL-5	0,5804	28	9,6	0,0595	0,736	1,268
PEL-6	0,6541	28	11,7	0,0595	0,578	0,997

Para calcular el %CO y posteriormente el %MO se utilizó la Siguiete ecuación.

$$CO(\%) = \frac{v_1 - v_2}{S} \times M \times 0,39 \times fh$$

Donde:

v₁: mL FeSO₄ gastados en el blanco.

v₂: mL FeSO₄ gastados en la muestra.

M: Molaridad del FeSO₄.

S: peso en g de la muestra seca al aire.

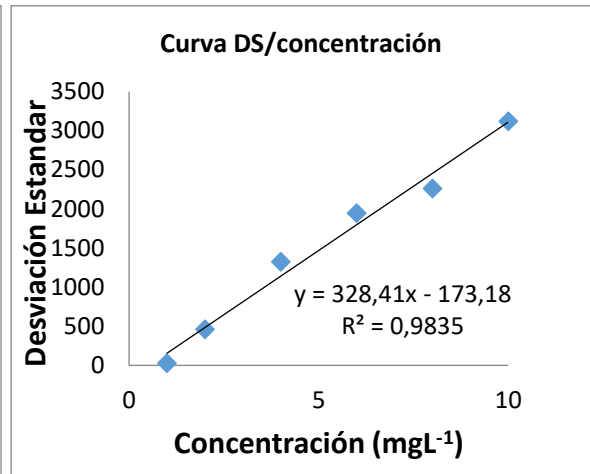
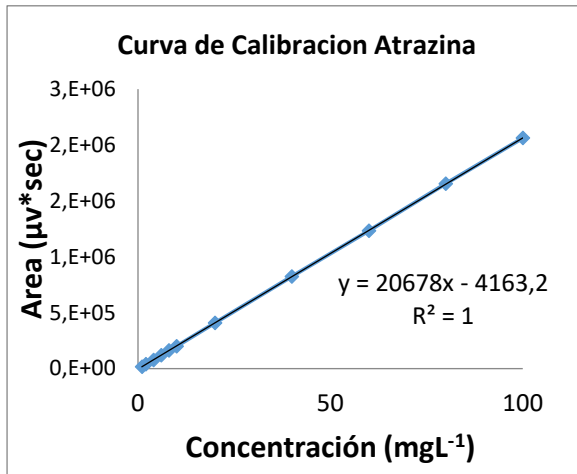
fh: Factor humedad.

$0,39 = \frac{3 \times 100 \times 1,3}{1000}$ (3 es el peso equivalente del carbono; 1,3 es el factor de compensación por la combustión incompleta de la materia orgánica).

$$MO(\%) = 1,724 \times \%C \quad (\text{Ecuación 21})$$

Dónde: 1,724 es un factor empírico.

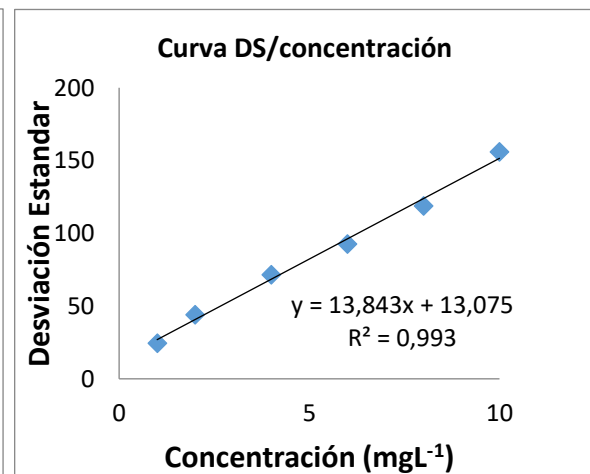
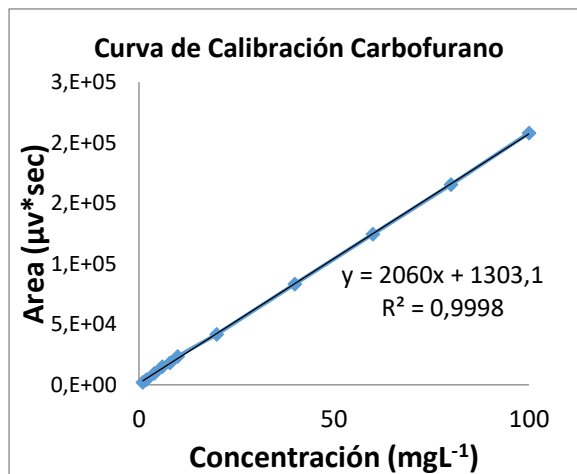
Curva de calibración y DS para Atrazina



Valores para validación método Carbofurano

mg L ⁻¹	area 1 ($\mu\text{v} \cdot \text{sec}$)	area 2 ($\mu\text{v} \cdot \text{sec}$)	area 3 ($\mu\text{v} \cdot \text{sec}$)	Promedio	SD
1	2034	2074	2015	2041	24,59
2	4368	4445	4472	4428	44,06
4	9546	9464	9639	9550	71,49
6	15167	15137	15347	15217	92,74
8	18340	18097	18080	18172	118,76
10	23828	23446	23637	23637	155,95
20	41945	41573	41758	41759	151,87
40	83045	83107	83626	83259	260,51
60	124306	124833	124607	124582	215,87
80	165914	165352	165388	165551	256,86
100	208740	207969	207294	208001	590,76

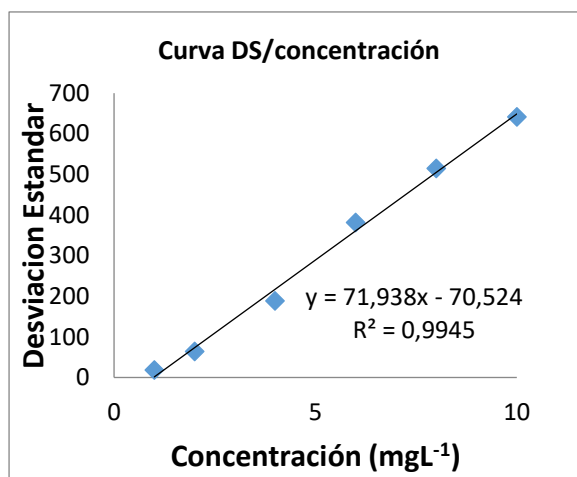
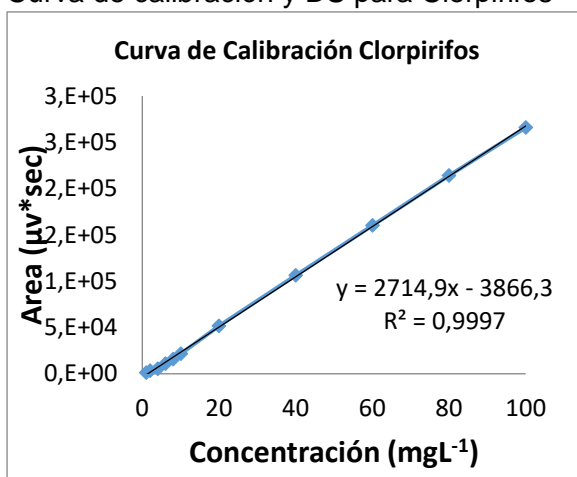
Curva de calibración y DS para Carbofurano



Valores para validación método Clorpirifos

mg L ⁻¹	area 1 (μv*sec)	area 2 (μv*sec)	area 3 (μv*sec)	Promedio	SD
100	267951	261246	268591	265929	3321,91
80	210960	219639	211897	214165	3889,32
60	161040	158234	160943	160072	1300,50
40	106270	102220	110008	106166	3180,29
20	52098	53878	49127	51701	1959,80
10	20689	22228	21733	21550	641,48
8	15200	16453	15719	15791	514,04
6	11516	10864	10612	10997	380,91
4	5663	5251	5277	5397	188,39
2	2992	3148	3065	3068	63,73
1	1286	1241	1264	1264	18,37

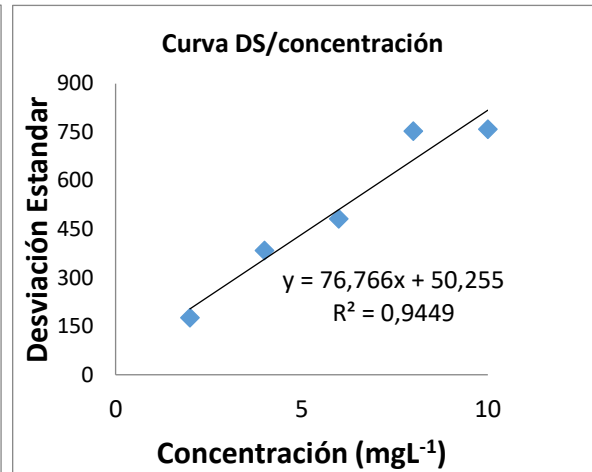
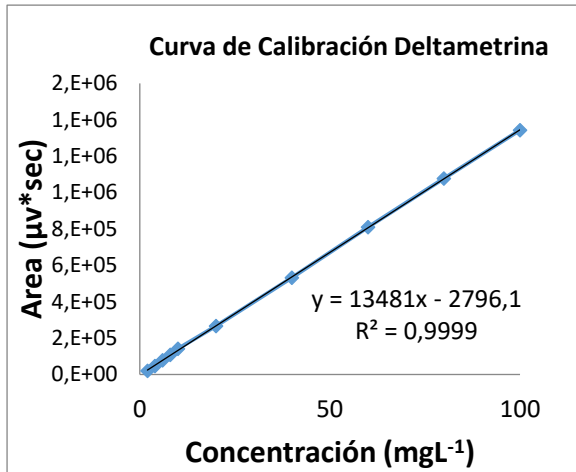
Curva de calibración y DS para Clorpirifos



Valores para validación método Deltametrina

mg L ⁻¹	area 1 (μv*sec)	area 2 (μv*sec)	area 3 (μv*sec)	Promedio	DS
2	19635	19220	19326	19394	176,05
4	46401	47228	47203	46944	384,09
6	77928	77225	76756	77303	481,64
8	108836	107383	109095	108438	753,45
10	141168	141942	140091	141067	759,03
20	262083	269897	264776	265585	3240,98
40	532787	534756	529501	532348	2167,69
60	813282	810271	805420	809658	3238,82
80	1082940	1060088	1086944	1076657	11829,77
100	1342459	1354273	1333519	1343417	8499,82

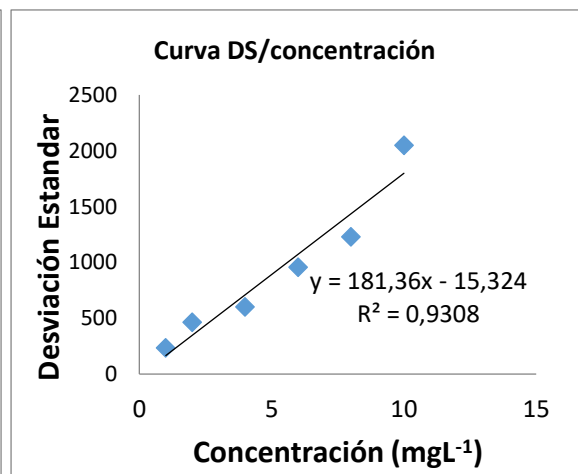
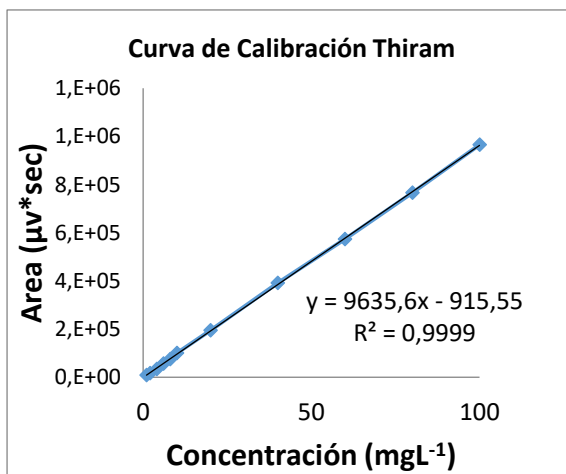
Curva de calibración y DS para Deltametrina



Valores para validación método Thiram

mg L ⁻¹	area 1 ($\mu\nu^*\text{sec}$)	area 2 ($\mu\nu^*\text{sec}$)	area 3 ($\mu\nu^*\text{sec}$)	Promedio	DS
1	8260	8492	8830	8527	234,04
2	16676	15844	15591	16037	463,50
4	33284	34755	34020	34020	600,53
6	55518	57806	56238	56521	955,22
8	72915	74948	75855	74573	1229,24
10	98856	102606	97846	99769	2047,77
20	195618	194955	194328	194967	526,71
40	389591	391290	390535	390472	695,04
60	571436	570567	579262	573755	3910,16
80	766162	763757	766696	765538	1278,32
100	963825	960780	970759	965121	4175,76

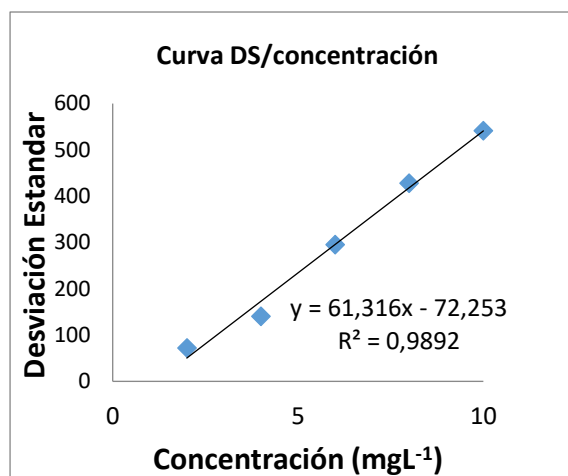
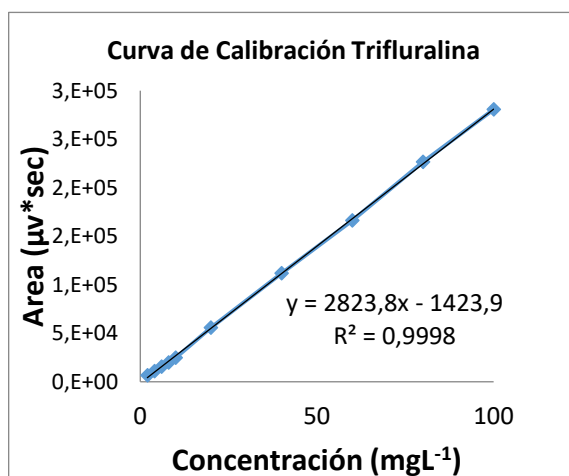
Curva de calibración y DS para Thiram



Valores para validación método Trifluralina

mg L ⁻¹	area 1 (μv*sec)	area 2 (μv*sec)	area 3 (μv*sec)	Promedio	DS
2	6640	6517	6468	6542	72,35
4	10594	10938	10761	10764	140,46
6	15126	15849	15462	15479	295,41
8	19822	19328	20377	19842	428,49
10	25069	24834	23821	24575	541,49
20	55925	55362	55609	55632	230,42
40	111364	111581	111947	111631	240,59
60	165918	166143	166058	166040	92,77
80	226682	226876	225891	226483	426,03
100	280979	280435	280449	280621	253,21

Curva de calibración y DS para Trifluralina



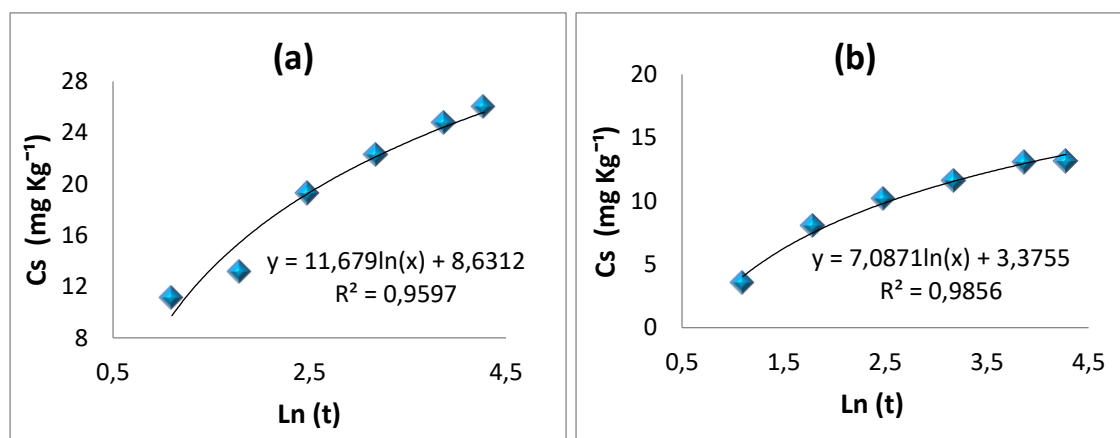
ANEXO 3

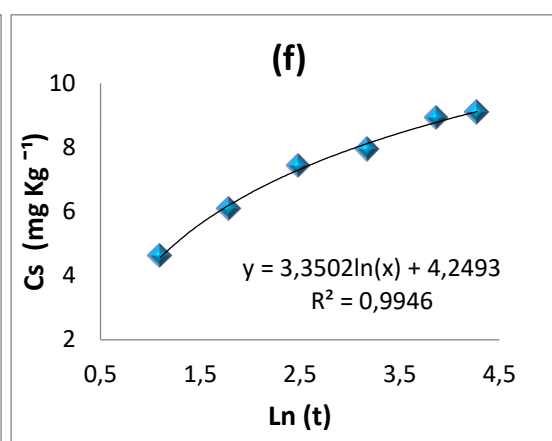
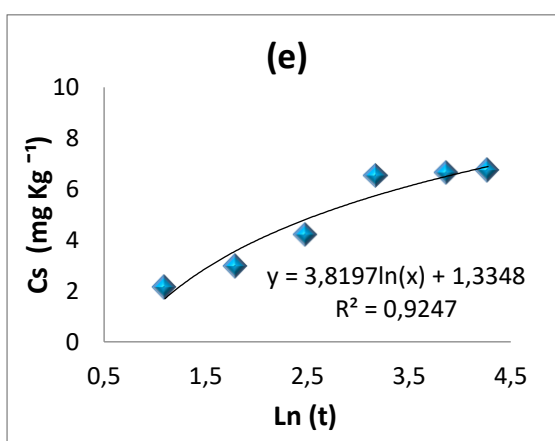
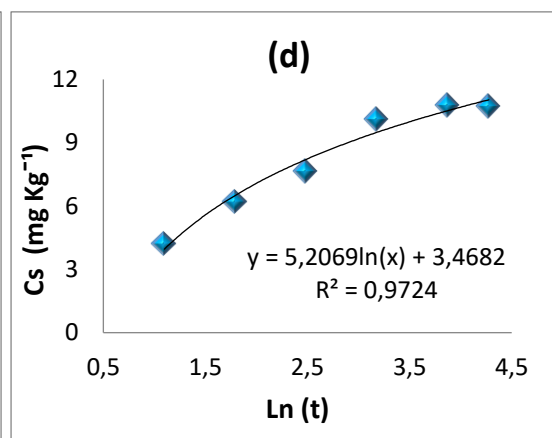
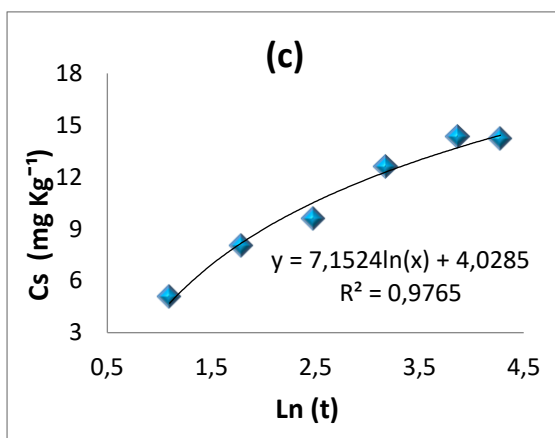
Tiempo de Equilibrio

Masas en g para la determinación del tiempo de equilibrio para los plaguicidas estudiados.

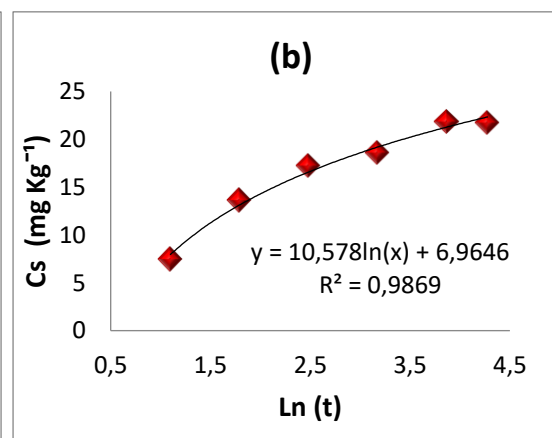
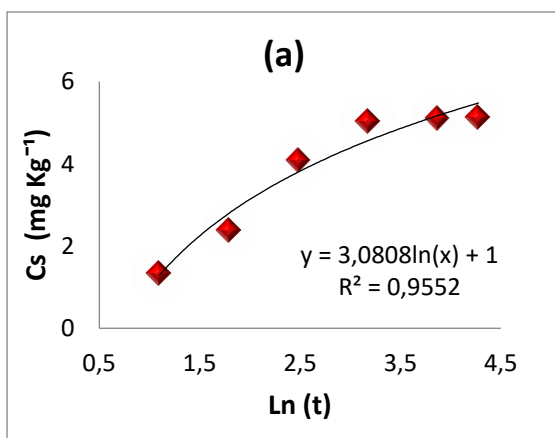
3 Horas	Atrazina	Carbofurano	Clorpirifos	Deltametrina	Thiram	Trifluralina
SFM-1	1,0212	1,0341	1,0826	1,0032	1,0231	1,0736
SFM-2	1,0122	1,0548	1,0166	1,0135	1,0358	1,0696
MEL-1	1,0083	1,0030	1,0254	1,0030	1,0170	1,0564
MEL-2	1,0139	1,0121	1,0204	1,0007	1,0262	1,0195
6 Horas	Atrazina	Carbofurano	Clorpirifos	Deltametrina	Thiram	Trifluralina
SFM-1	1,0018	1,0674	1,0010	1,0318	1,0109	1,0333
SFM-2	1,0105	1,0078	1,0109	1,0069	1,0382	1,0023
MEL-1	1,0091	1,0105	1,0111	1,0123	1,0066	1,0059
MEL-2	1,0155	1,0033	1,0173	1,0131	1,0196	1,0083
12 Horas	Atrazina	Carbofurano	Clorpirifos	Deltametrina	Thiram	Trifluralina
SFM-1	1,0086	1,0027	1,0011	1,0059	1,0073	1,0072
SFM-2	1,0098	1,0054	1,0010	1,0036	1,0020	1,0091
MEL-1	1,0009	1,0047	1,0019	1,0038	1,0043	1,0021
MEL-2	1,0025	1,0037	1,0069	1,0096	1,0087	1,0029
24 Horas	Atrazina	Carbofurano	Clorpirifos	Deltametrina	Thiram	Trifluralina
SFM-1	1,0383	1,0955	1,0311	1,0052	1,0386	1,0620
SFM-2	1,0221	1,0464	1,0371	1,0113	1,0030	1,0285
MEL-1	1,0070	1,0129	1,0520	1,0037	1,0320	1,0125
MEL-2	1,0167	1,0448	1,0371	1,0025	1,0239	1,0299
48 Horas	Atrazina	Carbofurano	Clorpirifos	Deltametrina	Thiram	Trifluralina
SFM-1	1,0024	1,0043	1,0022	1,0045	1,0057	1,0066
SFM-2	1,0032	1,0062	1,0012	1,0134	1,0063	1,0068
MEL-1	1,0073	1,0091	1,0007	1,0056	1,0097	1,0033
MEL-2	1,008	1,0006	1,0043	1,0026	1,0039	1,0122
72 Horas	Atrazina	Carbofurano	Clorpirifos	Deltametrina	Thiram	Trifluralina
SFM-1	1,0075	1,0002	1,0002	1,0063	1,0045	1,0074
SFM-2	1,0068	1,0065	1,0076	1,0114	1,0045	1,0097
MEL-1	1,0052	1,0058	1,0076	1,0072	1,0045	1,0028
MEL-2	1,0088	1,0054	1,0094	1,0082	1,0049	1,0028

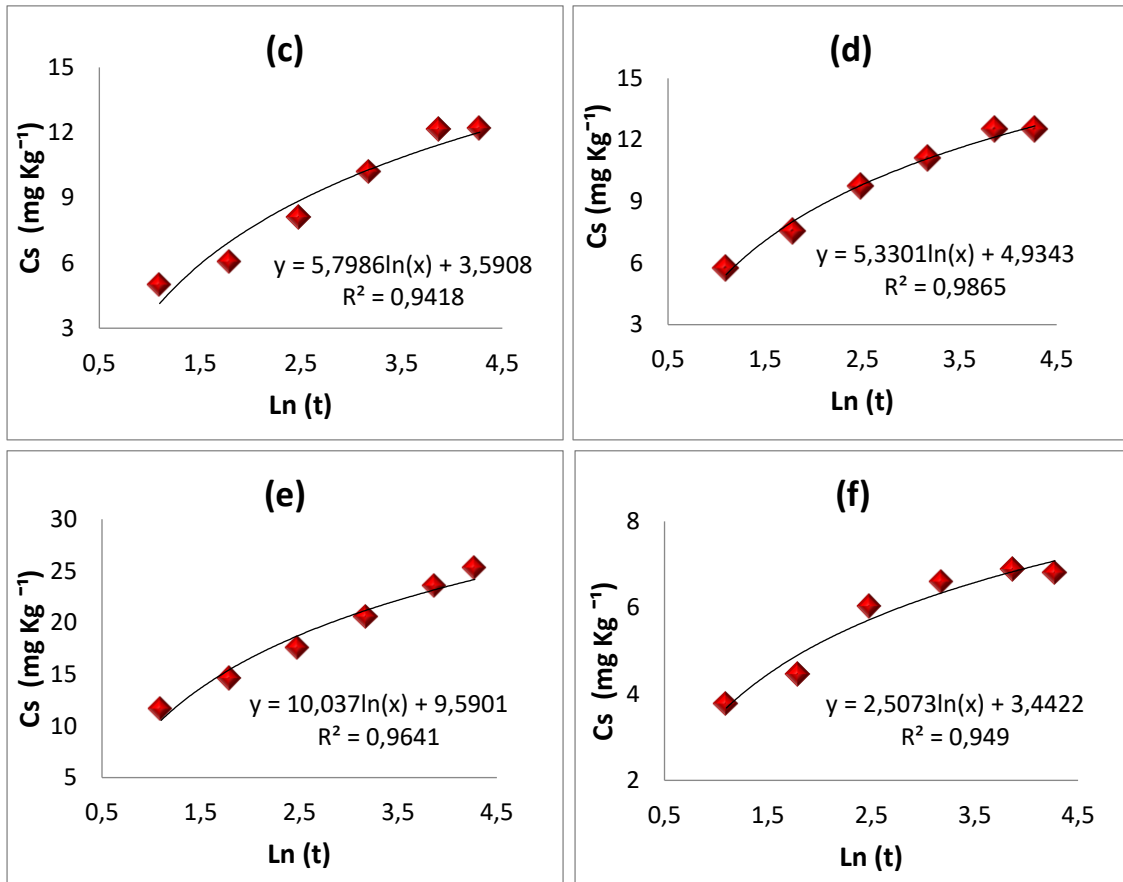
Modelo de Elovich aplicado al sedimento San Francisco de Mostazal.





Modelo de Elovich aplicado al sedimento Melipilla.





Datos experimentales de la concentración de plaguicidas obtenidos del equipo HPLC.

Para realizar la gráfica C_s en función del tiempo, se debió calcular previamente el valor de C_s el cual se obtiene mediante la diferencia entre la concentración agregada (C_a) de cada plaguicida que corresponde a 10 mgL^{-1} y la concentración en el equilibrio (C_e) que es determinada por las lecturas en el equipo HPLC para los diferentes tiempos de agitación.

Valores experimentales para la determinación de C_e y C_s para Atrazina en el sedimento SFM y MEL.

Tiempo	Inyección	SFM				MEL			
		Area	t _R	Ce (mg/L)	Cs (µg/g)	Area	t _R	Ce (mg/L)	Cs (µg/g)
3	1	179895	1,758	8,90	10,76	199564	1,782	9,85	1,46
	2	180990	1,795	8,95	10,24	200121	1,775	9,88	1,20
3-dup	1	176251	1,796	8,72	12,60	200151	1,772	9,88	1,18
	2	179709	1,716	8,89	10,94	199451	1,760	9,85	1,51
6	1	177997	1,772	8,81	11,88	197444	1,769	9,75	2,48
	2	176445	1,737	8,73	12,63	197148	1,775	9,74	2,62
6-dup	1	173370	1,746	8,59	14,00	198087	1,732	9,78	2,16
	2	173265	1,799	8,58	14,05	197767	1,723	9,77	2,31
12	1	162628	1,710	8,07	19,17	194099	1,711	9,59	4,12
	2	161780	1,700	8,03	19,58	194023	1,703	9,58	4,15
12-dup	1	162446	1,796	8,06	19,24	195311	1,725	9,65	3,52
	2	162679	1,758	8,07	19,13	193239	1,711	9,55	4,52
24	1	153765	1,788	7,64	22,75	189887	1,731	9,38	5,15
	2	153684	1,741	7,63	22,79	191177	1,740	9,45	5,49
24-dup	1	154575	1,781	7,68	22,38	191887	1,725	9,48	5,14
	2	156979	1,783	7,79	21,26	191177	1,711	9,45	4,38
48	1	149836	1,755	7,45	25,34	191801	1,731	9,48	5,78
	2	149056	1,777	7,41	25,71	193419	1,787	9,56	4,67
48-dup	1	150782	1,756	7,49	24,88	190568	1,793	9,42	5,74
	2	154613	1,714	7,68	23,04	192893	1,716	9,53	4,24
72	1	150941	1,764	7,50	24,80	192619	1,719	9,52	4,81
	2	143281	1,788	7,13	28,48	191181	1,703	9,45	5,50
72-dup	1	150364	1,710	7,47	25,08	190130	1,729	9,40	5,99
	2	149032	1,708	7,41	25,72	193718	1,751	9,57	4,27

Valores experimentales para la determinación de Ce y Cs para Carbofurano en el sedimento SFM y MEL.

Tiempo	Inyección	SFM				MEL			
		Area	t _R	Ce (mg/L)	Cs(µg/g)	Area	t _R	Ce (mg/L)	Cs(µg/g)
3	1	21391	2,206	9,75	2,40	20293	2,282	9,22	7,79
	2	21163	2,278	9,64	3,47	20433	2,216	9,29	7,12
3-dup	1	21120	2,218	9,62	3,60	20408	2,215	9,27	7,17
	2	20892	2,224	9,51	4,65	20279	2,249	9,21	7,79
6	1	20076	2,231	9,11	8,31	19265	2,216	8,72	12,67
	2	20350	2,235	9,25	7,06	19286	2,233	8,73	12,57
6-dup	1	20137	2,305	9,14	8,50	18938	2,250	8,56	14,35
	2	20163	2,332	9,16	8,38	18794	2,296	8,49	15,04
12	1	19620	2,219	8,89	11,05	18532	2,267	8,36	16,29
	2	20037	2,224	9,09	9,04	18232	2,287	8,22	17,74
12-dup	1	19799	2,211	8,98	10,16	18266	2,222	8,23	17,59
	2	19722	2,276	8,94	10,53	18336	2,223	8,27	17,25
24	1	19612	2,299	8,89	10,15	18306	2,284	8,25	17,24
	2	19518	2,250	8,84	10,57	17506	2,391	7,87	21,07
24-dup	1	19172	2,266	8,67	12,67	18281	2,252	8,24	16,83

	2	19090	2,272	8,63	13,05	17794	2,214	8,01	19,09
48	1	19153	2,276	8,66	13,29	17554	2,265	7,89	20,92
	2	19263	2,284	8,72	12,76	17214	2,258	7,72	22,56
48-dup	1	19183	2,251	8,68	13,13	17885	2,263	8,05	19,50
	2	19215	2,230	8,70	12,97	16875	2,275	7,56	24,39
72	1	19637	2,213	8,90	11,00	16723	2,299	7,49	25,00
	2	19259	2,243	8,72	12,83	16910	2,273	7,58	24,10
72-dup	1	18833	2,297	8,51	14,81	17859	2,217	8,04	19,53
	2	18997	2,222	8,59	14,01	18097	2,287	8,15	18,37

Valores experimentales para la determinación de Ce y Cs para Clorpirifos en el sedimento SFM y MEL.

Tiempo	Inyección	SFM				MEL			
		Area	t _R	Ce (mg/L)	Cs (µg/g)	Area	t _R	Ce (mg/L)	Cs (µg/g)
3	1	22005	4,042	9,53	4,35	22413	4,077	9,68	3,12
	2	21648	4,015	9,40	5,56	21875	4,072	9,48	5,06
3-dup	1	21915	4,012	9,50	4,95	21544	4,097	9,36	6,28
	2	21776	4,091	9,45	5,46	21748	4,081	9,43	5,54
6	1	21166	4,070	9,22	7,79	22156	4,064	9,59	4,10
	2	20992	4,053	9,16	8,43	21119	4,077	9,20	7,88
6-dup	1	21334	4,060	9,28	7,10	21915	4,064	9,50	4,95
	2	20863	4,004	9,11	8,82	21292	4,013	9,27	7,21
12	1	20356	4,096	8,92	10,77	21209	4,059	9,24	7,62
	2	20798	4,001	9,08	9,14	21387	4,045	9,30	6,97
12-dup	1	20168	4,004	8,85	11,46	20835	4,066	9,10	8,95
	2	21390	4,090	9,30	6,97	20848	4,079	9,10	8,90
24	1	19772	4,047	8,71	12,54	20468	4,072	8,96	9,85
	2	19752	4,088	8,70	12,61	20529	4,096	8,99	9,64
24-dup	1	19662	4,011	8,67	12,86	20198	4,024	8,86	10,96
	2	19798	4,014	8,72	12,38	20345	4,070	8,92	10,43
48	1	19150	4,086	8,48	15,19	20048	4,058	8,81	11,91
	2	18574	4,083	8,27	17,30	20063	4,069	8,81	11,85
48-dup	1	19514	4,081	8,61	13,87	20085	4,198	8,82	11,73
	2	20282	4,035	8,89	11,04	19695	4,009	8,68	13,16
72	1	19897	4,085	8,75	12,47	20260	4,003	8,89	11,05
	2	18882	4,159	8,38	16,20	19315	4,140	8,54	14,50
72-dup	1	19333	4,024	8,55	14,44	20946	4,017	9,14	8,53
	2	19506	4,037	8,61	13,81	19248	4,064	8,51	14,72

Valores experimentales para la determinación de Ce y Cs para Deltametrina en el sedimento SFM y MEL.

Tiempo	Inyección	SFM				MEL			
		Area	t _R	Ce (mg/L)	Cs (µg/g)	Area	t _R	Ce (mg/L)	Cs (µg/g)
3	1	124874	5,613	9,47	5,28	124920	5,646	9,47	5,25
	2	126469	5,645	9,59	4,10	123761	5,657	9,39	6,10
3-dup	1	126870	5,652	9,62	3,76	125009	5,638	9,48	5,19
	2	126889	5,612	9,62	3,75	123342	5,629	9,36	6,43
6	1	123406	5,663	9,36	6,19	122330	5,667	9,28	7,10
	2	123232	5,646	9,35	6,31	122462	5,697	9,29	7,00
6-dup	1	123656	5,653	9,38	6,16	121649	5,698	9,23	7,59
	2	123687	5,774	9,38	6,13	120397	5,655	9,14	8,51
12	1	120698	5,632	9,16	8,34	119795	5,601	9,09	9,03
	2	121277	5,676	9,20	7,92	118402	5,659	8,99	10,06
12-dup	1	120981	5,678	9,18	8,15	118306	5,672	8,98	10,07
	2	123656	5,616	9,38	6,18	118670	5,673	9,01	9,80
24	1	119312	5,802	9,06	9,37	117912	5,603	8,95	10,42
	2	117426	5,674	8,92	10,77	116533	5,611	8,85	11,44
24-dup	1	118165	5,664	8,97	10,16	116907	5,615	8,88	11,18
	2	118189	5,611	8,97	10,14	116680	5,617	8,86	11,35
48	1	116815	5,612	8,87	11,22	115657	5,621	8,79	12,07
	2	115601	5,619	8,78	12,12	114354	5,693	8,69	13,03
48-dup	1	118918	5,631	9,03	9,59	115957	5,642	8,81	11,88
	2	118065	5,639	8,97	10,21	114211	5,676	8,68	13,17
72	1	116593	5,678	8,86	11,37	116680	5,675	8,86	11,29
	2	117045	5,646	8,89	11,03	115117	5,684	8,75	12,44
72-dup	1	118279	5,652	8,98	10,07	115748	5,690	8,79	11,97
	2	117724	5,689	8,94	10,48	112455	5,643	8,55	14,39

Valores experimentales para la determinación de Ce y Cs para Thiram en el sedimento SFM y MEL.

Tiempo	Inyección	SFM				MEL			
		Area	t _R	Ce (mg/L)	Cs (µg/g)	Area	t _R	Ce (mg/L)	Cs (µg/g)
3	1	93074	3,315	9,75	2,40	88159	3,307	9,24	7,43
	2	92913	3,365	9,74	2,56	89218	3,340	9,35	6,35
3-dup	1	93049	3,335	9,75	2,40	88414	3,305	9,27	7,11
	2	94224	3,399	9,87	1,22	89332	3,364	9,37	6,18
6	1	92830	3,307	9,73	2,68	85645	3,355	8,98	10,10
	2	93009	3,339	9,75	2,50	85461	3,351	8,96	10,29
6-dup	1	91561	3,358	9,60	3,88	85517	3,306	8,97	10,10
	2	92650	3,308	9,71	2,79	85310	3,328	8,95	10,31
12	1	90257	3,306	9,46	5,34	85123	3,322	8,93	10,66
	2	91242	3,349	9,56	4,33	84400	3,342	8,85	11,41
12-dup	1	91623	3,329	9,60	3,95	85097	3,395	8,93	10,64
	2	92350	3,335	9,68	3,20	84986	3,386	8,92	10,76
24	1	88219	3,356	9,25	7,22	83608	3,397	8,77	11,90
	2	90541	3,348	9,49	4,90	83551	3,349	8,77	11,96
24-dup	1	88873	3,349	9,32	6,80	83523	3,406	8,76	12,08

	2	88488	3,338	9,28	7,19	83505	3,351	8,76	12,10
48	1	89750	3,349	9,41	5,87	83049	3,371	8,71	12,74
	2	88926	3,312	9,32	6,72	83283	3,389	8,74	12,50
48-dup	1	87887	3,301	9,22	7,79	83406	3,353	8,75	12,44
	2	89450	3,305	9,38	6,18	83333	3,367	8,74	12,52
72	1	89656	3,315	9,40	5,98	83286	3,322	8,74	12,56
	2	88234	3,321	9,25	7,45	82590	3,357	8,67	13,28
72-dup	1	89451	3,349	9,38	6,19	82814	3,324	8,69	13,04
	2	88363	3,452	9,27	7,31	83118	3,365	8,72	12,73

Valores experimentales para la determinación de Ce y Cs para Trifluralina en el sedimento SFM y MEL.

Tiempo	Inyección	SFM				MEL			
		Area	t _R	Ce (mg/L)	Cs (ug/g)	Area	t _R	Ce (mg/L)	Cs (ug/g)
3	1	25513	8,366	9,54	4,29	25393	8,321	9,50	4,76
	2	25264	8,378	9,45	5,11	25689	8,315	9,60	3,77
3-dup	1	25369	8,352	9,49	4,79	25918	8,307	9,68	3,00
	2	25526	8,398	9,54	4,27	25741	8,317	9,62	3,60
6	1	25159	8,355	9,41	5,67	25576	8,310	9,56	4,36
	2	24927	8,361	9,33	6,47	25472	8,308	9,52	4,72
6-dup	1	25128	8,366	9,40	5,96	25749	8,372	9,62	3,74
	2	25034	8,316	9,37	6,29	25387	8,367	9,49	5,01
12	1	24463	8,369	9,17	8,27	25062	8,396	9,38	6,19
	2	24838	8,463	9,30	6,95	24918	8,398	9,33	6,70
12-dup	1	25150	8,323	9,41	5,84	25356	8,305	9,48	5,15
	2	24357	8,402	9,13	8,62	25087	8,372	9,39	6,10
24	1	24595	8,315	9,21	7,40	25015	8,326	9,36	6,29
	2	24207	8,366	9,08	8,69	24939	8,342	9,34	6,56
24-dup	1	24446	8,371	9,16	8,15	25099	8,368	9,39	5,90
	2	24628	8,299	9,23	7,53	24588	8,349	9,21	7,65
48	1	24352	8,387	9,02	8,66	24944	8,375	9,34	6,60
	2	24515	8,400	9,20	8,09	25061	8,363	9,38	6,19
48-dup	1	24099	8,389	8,98	9,55	25038	8,398	9,37	6,21
	2	24149	8,364	9,13	9,38	24363	8,300	9,13	8,58
72	1	24055	8,349	9,02	9,70	24704	8,313	9,25	7,45
	2	24563	8,375	0,79	7,91	25120	8,382	9,40	5,98
72-dup	1	23925	8,372	1,02	10,13	25005	8,359	9,36	6,39
	2	24344	8,298	0,87	8,66	24713	8,339	9,26	7,42

→ **SFM-1** : Cálculo de Cs para Trifluralina las 3 horas de agitación:

➤ Ca = 10 mgL⁻¹ Ce = 9,54 mgL⁻¹ Volumen agregado = 10 mL

Cs = Ca - Ce

Cs = 10 mgL⁻¹ - 9,54 mgL⁻¹

Cs = 0,46 mgL⁻¹

Cs = (0,46 mgL⁻¹ * 0,01 L) / 1,0736 g = 0,00429 mg g⁻¹

Cs = 0,00429 mg g⁻¹ * (1000µg/1 mg) = 4,29 µg g⁻¹

Modelo Cinético de Elovich.

Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich en los sedimentos estudiados.

Valores de Atrazina para Elovich

Tiempo	SFM			MEL		
	Ln(t)	Cs exp.	Cs cal.	Ln(t)	Cs exp.	Cs cal.
3	1,10	11,14	21,69	1,10	1,34	4,38
6	1,79	13,14	29,79	1,79	2,39	6,52
12	2,48	19,28	37,88	2,48	4,08	8,66
24	3,18	22,29	45,98	3,18	5,04	10,79
48	3,87	24,74	54,07	3,87	5,11	12,93
72	4,28	26,02	58,81	4,28	5,14	14,18

Valores de Carbofurano para Elovich

Tiempo	SFM			MEL		
	Ln(t)	Cs exp.	Cs cal.	Ln(t)	Cs exp.	Cs cal.
3	1,10	3,53	11,16	1,10	7,47	18,59
6	1,79	8,06	16,07	1,79	13,66	25,92
12	2,48	10,19	20,99	2,48	17,22	33,25
24	3,18	11,61	25,90	3,18	18,56	40,58
48	3,87	13,04	30,81	3,87	21,84	47,91
72	4,28	13,16	33,68	4,28	21,75	52,20

Valores de Clorpirifos para Elovich

Tiempo	SFM			MEL		
	Ln(t)	Cs exp.	Cs cal.	Ln(t)	Cs exp.	Cs cal.
3	1,10	5,08	11,89	1,10	5,00	9,96
6	1,79	8,03	16,84	1,79	6,04	13,98
12	2,48	9,58	21,80	2,48	8,11	18,00
24	3,18	12,60	26,76	3,18	10,22	22,02
48	3,87	14,35	31,72	3,87	12,16	26,04
72	4,28	14,23	34,62	4,28	12,20	28,39

Valores de Deltametrina para Elovich

Tiempo	SFM			MEL		
	Ln(t)	Cs exp.	Cs cal.	Ln(t)	Cs exp.	Cs cal.
3	1,10	4,22	9,19	1,10	5,74	10,79
6	1,79	6,20	12,80	1,79	7,55	14,48
12	2,48	7,65	16,41	2,48	9,74	18,18
24	3,18	10,11	20,02	3,18	11,10	21,87
48	3,87	10,79	23,63	3,87	12,54	25,57
72	4,28	10,74	25,74	4,28	12,52	27,73

Valores de Thiram para Elovich

Tiempo	SFM			MEL		
	Ln(t)	Cs exp.	Cs cal.	Ln(t)	Cs exp.	Cs cal.
3	1,10	2,14	5,53	1,10	6,77	11,63
6	1,79	2,96	8,18	1,79	10,20	14,61
12	2,48	4,21	10,83	2,48	10,87	17,59
24	3,18	6,53	13,47	3,18	12,01	20,57
48	3,87	6,64	16,12	3,87	12,55	23,55
72	4,28	6,73	17,67	4,28	12,90	25,30

Valores de Trifluralina para Elovich

Tiempo	SFM			MEL		
	Ln(t)	Cs exp.	Cs cal.	Ln(t)	Cs exp.	Cs cal.
3	1,10	4,61	7,93	1,10	3,78	6,20
6	1,79	6,10	10,25	1,79	4,46	7,93
12	2,48	7,42	12,57	2,48	6,03	9,67
24	3,18	7,94	14,90	3,18	6,60	11,41
48	3,87	8,92	17,22	3,87	6,89	13,15
72	4,28	9,10	18,58	4,28	6,81	14,17

$$ARE = \left| \frac{C_{S_{\text{experimental}}} - C_{S_{\text{calculado}}}}{\frac{C_{S_{\text{calculado}}}}{N^{\circ} \text{ de puntos considerados}}} \right|$$

→ **SFM**: Cálculo ARE para Trifluralina en sedimento SFM con los promedios de $C_{S_{\text{Exp}}}$ y $C_{S_{\text{Cal}}}$:

$$ARE = \left| \frac{7,348 - 13,58}{\frac{13,58}{6}} \right|$$

$$ARE = 0,0764 \times 100$$

$$\%ARE = 7,64$$

ANEXO 4

Isotermas de adsorción.

La concentración adsorbida (C_s), hace referencia a la capacidad del sedimento para retener el pesticida y se expresa en μg de plaguicida por gramo de sedimento ($\mu\text{g g}^{-1}$), y corresponde a la cantidad de plaguicida que queda en el equilibrio después del tiempo de contacto que se determinó a las 48 horas.

Datos experimentales para curvas de adsorción en sedimento SFM y MEL para Atrazina.

SFM				MEL			
C agreg.	Ce ($\mu\text{g/mL}$)	Cs ($\mu\text{g/g}$)	DS	C agreg.	Ce ($\mu\text{g/mL}$)	Cs ($\mu\text{g/g}$)	DS
0,00	0,000	0,000	0,0000	0,00	0,000	0,000	0,0000
1,00	0,904	0,960	0,1589	1,00	0,948	0,519	0,6130
2,00	1,838	1,614	0,0840	2,00	1,832	1,682	0,9032
3,00	2,780	2,194	0,3490	3,00	2,785	2,139	0,6933
4,00	3,776	2,238	0,4518	4,00	3,755	2,449	0,4849
5,00	4,628	3,714	0,3999	5,00	4,683	3,160	0,9562
6,00	5,595	4,046	0,2613	6,00	5,620	3,802	0,6456
7,00	6,560	4,382	0,2699	7,00	6,553	4,451	0,4001
8,00	7,525	4,741	0,3633	8,00	7,455	5,448	0,8409
9,00	8,538	4,610	0,3571	9,00	8,446	5,527	0,3899
10,00	9,491	5,073	0,1383	10,00	9,349	6,498	0,5461

Datos experimentales para curvas de adsorción en sedimento SFM y MEL para Carbofurano.

SFM				MEL			
C agreg.	Ce ($\mu\text{g/mL}$)	Cs ($\mu\text{g/g}$)	DS	C agreg.	Ce ($\mu\text{g/mL}$)	Cs ($\mu\text{g/g}$)	DS
0,00	0,000	0,000	0,0000	0,00	0,000	0,000	0,0000
1,00	0,759	2,408	0,6075	1,00	0,971	0,288	0,0555
2,00	1,636	3,637	0,7044	2,00	1,954	0,455	0,1715
3,00	2,590	4,092	0,9501	3,00	2,935	0,650	0,2233
4,00	3,535	4,636	0,7798	4,00	3,918	0,817	0,3732
5,00	4,487	5,122	0,6082	5,00	4,891	1,084	0,1893
6,00	5,436	5,626	0,6319	6,00	5,854	1,454	0,1950
7,00	6,415	5,842	0,5785	7,00	6,803	1,969	0,2856
8,00	7,315	6,845	0,1385	8,00	7,760	2,389	0,4842
9,00	8,287	7,096	0,6963	9,00	8,726	2,729	0,1921
10,00	9,231	7,673	0,6167	10,00	9,685	3,150	0,3474

Datos experimentales para curvas de adsorción en sedimento SFM y MEL para Clorpirifos.

SFM				MEL			
C agreg.	Ce (µg/mL)	Cs (µg/g)	DS	C agreg.	Ce (µg/mL)	Cs (µg/g)	DS
0,00	0,000	0,000	0,0000	0,00	0,000	0,000	0,0000
1,00	0,990	0,100	0,0001	1,00	1,000	0,000	0,0000
2,00	1,960	0,399	0,2674	2,00	1,914	0,854	0,3457
3,00	2,942	0,574	0,2829	3,00	2,889	1,107	0,5494
4,00	3,908	0,918	0,6387	4,00	3,786	2,136	1,2813
5,00	4,675	3,243	1,0476	5,00	4,587	4,122	1,2403
6,00	5,632	3,664	1,6095	6,00	5,331	6,672	1,1947
7,00	6,406	5,917	0,6425	7,00	6,283	7,155	1,5338
8,00	7,202	7,961	1,1425	8,00	7,073	9,243	0,8269
9,00	7,934	10,616	0,9995	9,00	7,965	10,326	0,6746
10,00	8,644	13,535	0,4491	10,00	8,555	14,438	1,1633

Datos experimentales para curvas de adsorción en sedimento SFM y MEL para Deltametrina.

SFM				MEL			
C agreg.	Ce (µg/mL)	Cs (µg/g)	DS	C agreg.	Ce (µg/mL)	Cs (µg/g)	DS
0,00	0,000	0,000	0,0000	0,00	0,000	0,000	0,0000
1,00	0,765	2,345	0,1897	1,00	0,758	2,415	0,2844
2,00	1,726	2,739	0,6211	2,00	1,634	3,653	0,8294
3,00	2,531	4,683	1,2540	3,00	2,404	5,944	2,5890
4,00	3,447	5,520	1,4474	4,00	3,207	7,919	1,4505
5,00	4,390	6,082	2,0293	5,00	3,988	10,100	0,8845
6,00	5,328	6,719	0,8664	6,00	4,681	13,154	1,4197
7,00	6,271	7,272	0,8867	7,00	5,285	17,138	0,8235
8,00	7,217	7,805	0,7630	8,00	5,825	21,722	1,2311
9,00	8,175	8,239	1,2619	9,00	6,416	25,765	1,7627
10,00	9,062	9,343	2,0868	10,00	7,176	28,134	1,1859

Datos experimentales para curvas de adsorción en sedimento SFM y MEL para Thiram.

SFM				MEL			
C agreg.	Ce (µg/mL)	Cs (µg/g)	DS	C agreg.	Ce (µg/mL)	Cs (µg/g)	DS
0,00	0,000	0,000	0,0000	0,00	0,000	0,000	0,0000
1,00	0,924	0,759	0,1442	1,00	0,951	0,490	0,1500
2,00	1,892	1,079	0,3350	2,00	1,823	1,773	0,5054
3,00	2,833	1,660	0,4410	3,00	2,768	2,310	0,7745
4,00	3,788	2,113	0,3508	4,00	3,711	2,882	0,5248
5,00	4,744	2,561	0,7257	5,00	4,670	3,298	0,4760
6,00	5,668	3,311	0,2817	6,00	5,593	4,055	0,3722
7,00	6,614	3,852	0,6477	7,00	6,532	4,676	0,6846
8,00	7,597	4,009	0,3835	8,00	7,469	5,298	0,4149
9,00	8,590	4,098	0,6793	9,00	8,417	5,825	0,9484
10,00	9,515	4,834	0,3389	10,00	9,342	6,559	0,2694

Datos experimentales para curvas de adsorción en sedimento SFM y MEL para Trifluralina.

SFM				MEL			
C agreg.	Ce (µg/mL)	Cs (µg/g)	DS	C agreg.	Ce (µg/mL)	Cs (µg/g)	DS
0,00	0,000	0,000	0,0000	0,00	0,000	0,000	0,0000
1,00	0,940	0,599	0,1662	1,00	0,850	1,494	0,2123
2,00	1,924	0,758	0,1977	2,00	1,791	2,082	0,6499
3,00	2,911	0,889	0,5102	3,00	2,752	2,475	0,4482
4,00	3,872	1,280	0,3612	4,00	3,713	2,870	0,4669
5,00	4,838	1,621	0,3666	5,00	4,687	3,118	0,5158
6,00	5,816	1,840	0,6287	6,00	5,610	3,897	0,6826
7,00	6,758	2,418	0,2436	7,00	6,562	4,373	0,4084
8,00	7,689	3,102	0,4484	8,00	7,522	4,771	0,3351
9,00	8,616	3,840	0,5423	9,00	8,486	5,129	0,7010
10,00	9,547	4,517	0,3446	10,00	9,358	6,395	0,1684

La ecuación que permite obtener Cs, se detalla a continuación:

$$Cs = \left[\frac{Ca - Ce}{m} \right] \times V$$

Donde:

Ca = Concentración agregada (mgL⁻¹).

Ce = Concentración en el equilibrio (mgL⁻¹).

m = masa de sedimento en (g)

V= Volumen de solución agregado (L).

→ **SFM**: Cálculo de Cs para plaguicida Trifluralina, concentración agregada de 10 mgL⁻¹

$$Cs = \frac{(10 \text{ mgL}^{-1} - 9,548 \text{ mgL}^{-1}) * 0,010 \text{ L}}{1,0026 \text{ g}} = 0,0045 \text{ mgg}^{-1}$$

$$Cs = 0,0045 \text{ mgg}^{-1} * (1000 \text{ µg} / 1 \text{ mg}) = 4,517 \text{ µgg}^{-1}$$

Modelo de Langmuir y modelo de Freundlich.

Valor calculado de C_e , C_s/C_e , $\text{Log } C_e$ y $\text{Log } C_s$ para Isotermas de Langmuir y Freundlich en sedimentos SFM y MEL para Atrazina.

mL de Atrazina	C. agreg (mgL^{-1})	SFM				MEL			
		C_e	C_e/C_s	$\text{Log } C_e$	$\text{Log } C_s$	C_e	C_e/C_s	$\text{Log } C_e$	$\text{Log } C_s$
0	0	0,000	-	-	-	0,000	-	-	-
1	1	0,904	0,94	-0,04	-0,02		1,83	-0,02	-0,28
2	2	1,838	1,14	0,26	0,21	1,832	1,09	0,26	0,23
3	3	2,780	1,27	0,44	0,34	2,785	1,30	0,44	0,33
4	4	-	1,69	0,58	0,35	3,755	1,53	0,57	0,39
5	5	4,628	1,25	0,67	0,57	4,683	1,48	0,67	0,50
6	6	5,595	1,38	0,75	0,61	5,620	1,48	0,75	0,58
7	7	6,560	1,50	0,82	0,64	6,553	1,47	0,82	0,65
8	8	7,525	1,59	0,88	0,68	7,455	1,37	0,87	0,74
9	9	8,538	1,85	0,93	0,66	8,446	1,53	0,93	0,74
10	10	9,491	1,87	0,98	0,71	9,349	1,44	0,97	0,81

Valor calculado de C_e , C_s/C_e , $\text{Log } C_e$ y $\text{Log } C_s$ para Isotermas de Langmuir y Freundlich en sedimentos SFM y MEL para Carbofurano.

mL de Carbofurano	C. agreg (mg L^{-1})	SFM				MEL			
		C_e	C_e/C_s	$\text{Log } C_e$	$\text{Log } C_s$	C_e	C_e/C_s	$\text{Log } C_e$	$\text{Log } C_s$
0	0	0,000	-	-	-	0,000	-	-	-
1	1	0,759	0,32	-0,12	0,38	0,971	3,374	-0,01	-0,54
2	2	1,636	0,45	0,21	0,56	1,954	4,299	0,29	-0,34
3	3	2,590	0,63	0,41	0,61	2,935	4,513	0,47	-0,19
4	4	3,535	0,76	0,55	0,67	3,918	4,795	0,59	-0,09
5	5	4,487	0,88	0,65	0,71	4,891	4,511	0,69	0,04
6	6	5,436	0,97	0,74	0,75	5,854	4,027	0,77	0,16
7	7	6,415	1,10	0,81	0,77	6,803	3,454	0,83	0,29
8	8	7,315	1,07	0,86	0,84	7,760	3,248	0,89	0,38
9	9	8,287	1,17	0,92	0,85	8,726	3,198	0,94	0,44
10	10	9,231	1,20	0,97	0,88	9,685	3,075	0,99	0,50

Valor calculado de Ce, Cs/Ce, Log Ce y Log Cs para Isotermas de Langmuir y Freundlich en sedimentos SFM y MEL para Clorpirifos.

mL de Clorpirifos	C. agreg. (mg L ⁻¹)	SFM				MEL			
		Ce	Ce/Cs	Log Ce	Log Cs	Ce	Ce/Cs	Log Ce	Log Cs
0	0	0,000				0,000			
1	1	0,990	9,90	0,00	-1,00	1,000		0,00	
2	2	2,000	5,02	0,30	-0,40	1,914	2,240	0,28	-0,07
3	3	2,942	5,13	0,47	-0,24	2,889	2,610	0,46	0,04
4	4	3,908	4,26	0,59	-0,04	3,786	1,772	0,58	0,33
5	5	4,675	1,44	0,67	0,51	4,587	1,113	0,66	0,62
6	6	5,632	1,54	0,75	0,56	5,331	0,799	0,73	0,82
7	7	6,406	1,08	0,81	0,77	6,283	0,878	0,80	0,85
8	8	7,202	0,90	0,86	0,90	7,073	0,765	0,85	0,97
9	9	7,934	0,75	0,90	1,03	7,965	0,771	0,90	1,01
10	10	8,644	0,64	0,94	1,13	8,555	0,593	0,93	1,16

Valor calculado de Ce, Cs/Ce, Log Ce y Log Cs para Isotermas de Langmuir y Freundlich en sedimentos SFM y MEL para Deltametrina.

mL de Deltametrina	C. agreg. (mg L ⁻¹)	SFM				MEL			
		Ce	Ce/Cs	Log Ce	Log Cs	Ce	Ce/Cs	Log Ce	Log Cs
0	0								
1	1	0,765	0,33	-0,12	0,37	0,758	0,314	-0,12	0,38
2	2		0,63	0,24	0,44	1,634	0,447	0,21	0,56
3	3	2,531	0,54	0,40	0,67	2,404	0,404	0,38	0,77
4	4	3,447	0,62	0,54	0,74	3,207	0,405	0,51	0,90
5	5	4,390	0,72	0,64	0,78	3,988	0,395	0,60	1,00
6	6	5,328	0,79	0,73	0,83	4,681	0,356	0,67	1,12
7	7	6,271	0,86	0,80	0,86	5,285	0,308	0,72	1,23
8	8	7,217	0,92	0,86	0,89	5,825	0,268	0,77	1,34
9	9	8,175	0,99	0,91	0,92	6,416	0,249	0,81	1,41
10	10	9,062	0,97	0,96	0,97	7,176	0,255	0,86	1,45

Valor calculado de Ce, Cs/Ce, Log Ce y Log Cs para Isotermas de Langmuir y Freundlich en sedimentos SFM y MEL para Thiram.

mL de Thiram	C. agreg. (mg L ⁻¹)	SFM				MEL			
		Ce	Ce/Cs	Log Ce	Log Cs	Ce	Ce/Cs	Log Ce	Log Cs
0	0	0,000							
1	1	0,924	1,218	-0,03	-0,12		1,939	-0,02	-0,31
2	2	1,892	1,754	0,28	0,03	1,823	1,028	0,26	0,25
3	3	2,833	1,707	0,45	0,22	2,768	1,199	0,44	0,36
4	4	3,788	1,793	0,58	0,32	3,711	1,288	0,57	0,46
5	5	4,744	1,852	0,68	0,41	4,670	1,416	0,67	0,52
6	6	5,668	1,712	0,75	0,52	5,593	1,379	0,75	0,61
7	7	6,614	1,717	0,82	0,59	6,532	1,397	0,82	0,67
8	8	7,597	1,895	0,88	0,60	7,469	1,410	0,87	0,72
9	9	8,590	2,096	0,93	0,61	8,417	1,445	0,93	0,77
10	10	9,515	1,968	0,98	0,68	9,342	1,424	0,97	0,82

Valor calculado de Ce, Cs/Ce, Log Ce y Log Cs para Isotermas de Langmuir y Freundlich en sedimentos SFM y MEL para Trifluralina.

mL de Trifluralina	C. agreg. (mg L ⁻¹)	SFM				MEL			
		Ce	Ce/Cs	Log Ce	Log Cs	Ce	Ce/Cs	Log Ce	Log Cs
0	0	0,000				0,000			
1	1	0,940	1,570	-0,03	-0,22	0,850	0,57	-0,07	0,17
2	2	1,924	2,537	0,28	-0,12	1,791	0,86	0,25	0,32
3	3	2,911	3,275	0,46	-0,05	2,752	1,11	0,44	0,39
4	4	3,872	3,025	0,59	0,11	3,713	1,29	0,57	0,46
5	5	4,838	2,985	0,68	0,21	4,687	1,50	0,67	0,49
6	6	5,816	3,161	0,76	0,26	5,610	1,44	0,75	0,59
7	7	6,758	2,795	0,83	0,38	6,562	1,50	0,82	0,64
8	8	7,689	2,479	0,89	0,49	7,522	1,58	0,88	0,68
9	9	8,616	2,244	0,94	0,58	8,486	1,65	0,93	0,71
10	10	9,547	2,114	0,98	0,65	9,358	1,46	0,97	0,81

Estudio de desorción

Datos para estudio de desorción de Atrazina en sedimento SFM y MEL.

	Area (µV*Sec)	Tr (min)	CE (mg/L)	% desorción
SFM	6439	1,755	0,51	10,25
SFM	5205	1,744	0,45	9,06
SFM	5695	1,747	0,48	9,53
SFM	4521	1,752	0,42	8,40
MEL	16451	1,788	1,00	19,94
MEL	15281	1,757	0,94	18,81
MEL	14308	1,769	0,89	17,87
MEL	13868	1,733	0,87	17,44

Datos para estudio de desorción de Carbofurano en sedimento SFM y MEL.

	Area ($\mu\text{V}\cdot\text{Sec}$)	Tr (min)	CE (mg/L)	% desorción
SFM	2085	2,750	0,38	7,59
SFM	2083	2,267	0,38	7,57
SFM	1767	2,215	0,23	4,50
SFM	2037	2,232	0,36	7,13
MEL	3082	2,223	0,86	17,27
MEL	3091	2,726	0,87	17,36
MEL	3560	2,218	1,10	21,91
MEL	3207	2,214	0,92	18,48

Datos para estudio de desorción de Clorpirifos en sedimento SFM y MEL.

	Area ($\mu\text{V}\cdot\text{Sec}$)	Tr (min)	CE (mg/L)	% desorción
SFM	1224	4,097	0,87	17,40
SFM	1510	4,056	1,05	21,00
SFM	1126	4,091	0,84	16,80
SFM	1208	4,083	0,87	17,40
MEL	751	4,095	0,42	8,40
MEL	862	4,056	0,44	8,80
MEL	712	4,087	0,41	8,20
MEL	600	4,090	0,31	6,20

Datos para estudio de desorción de Deltametrina en sedimento SFM y MEL.

	Area ($\mu\text{V}\cdot\text{Sec}$)	Tr (min)	CE (mg/L)	% desorción
SFM	0	5,651	0,00	0,00
SFM	0	5,661	0,00	0,00
SFM	0	5,523	0,00	0,00
SFM	0	5,689	0,00	0,00
MEL	0	5,647	0,00	0,00
MEL	0	5,230	0,00	0,00
MEL	0	5,674	0,00	0,00
MEL	0	5,582	0,00	0,00

Datos para estudio de desorción de Thiram en sedimento SFM y MEL.

	Area ($\mu\text{V}\cdot\text{Sec}$)	Tr (min)	CE (mg/L)	% desorción
SFM	8597	3,321	0,99	19,74
SFM	7138	3,393	0,84	16,72
SFM	7752	3,356	0,90	17,99
SFM	6890	3,287	0,81	16,20
MEL	5023	3,341	0,62	12,33
MEL	5915	3,332	0,71	14,18
MEL	5462	3,339	0,66	13,24
MEL	4314	3,346	0,54	10,85

Datos para estudio de desorción de Trifluralina en sedimento SFM y MEL.

	Area ($\mu\text{V}\cdot\text{Sec}$)	Tr (min)	CE (mg/L)	% desorción
SFM	1822	8,371	1,15	22,99
SFM	2031	8,308	1,22	24,47
SFM	1446	8,300	1,02	20,33
SFM	1654	8,311	1,09	21,80
MEL	2391	8,355	1,35	27,02
MEL	2192	8,296	1,28	25,61
MEL	2060	8,323	1,23	24,68
MEL	2070	8,387	1,24	24,75

ANEXO 5

Extracciones

Las extracciones se realizaron en el sedimento San Francisco de Mostazal (SFM).

Extracciones Líquido-líquido

Valores experimentales para recuperación de Atrazina y Carbofurano.

Atrazina				Carbofurano			
masa sedimento	solvente	área	recuperación	masa sedimento	solvente	área	recuperación
1g	Hexano	128528	6,42	1g	Hexano	4038	1,33
1g	Hexano	133605	6,66	1g	Hexano	4267	1,44
1g	Hexano	134669	6,71	1g	Hexano	3594	1,11
1 g	Hexano	135846	6,77	1g	Hexano	3903	1,26
5g	Hexano	246162	12,11	5g	Hexano	6854	2,70
5g	Hexano	251362	12,36	5g	Hexano	6698	2,62
5g	Hexano	256443	12,60	5g	Hexano	6908	2,72
5g	Hexano	241088	11,86	std 10 ppm		22363	10,22
std 10 ppm		196499	9,70	std 10 ppm		20532	9,34
std 10 ppm		200898	9,92	std 10 ppm		21591	9,85
10 g	Hexano	445623	21,75	10 g	Hexano	22368	10,23
10 g	Hexano	460853	22,49	10 g	Hexano	21765	9,93
10 g	Hexano	465135	22,70	10 g	Hexano	25746	11,87
10 g	Hexano	468178	22,84	10 g	Hexano	26075	12,03
10 g	Bco Hex	13767	0,87	10 g	Bco Hex	3399	1,02
10 g	Diclorometano	973634	47,29	10 g	Diclorometano	118772	57,02
10 g	Diclorometano	951323	46,21	10 g	Diclorometano	123364	59,25
10 g	Diclorometano	1116755	54,21	10 g	Diclorometano	121401	58,30
10 g	Diclorometano	1121666	54,45	10 g	Diclorometano	123799	59,47
10 g	Bco Diclo	7650	0,57	10 g	Bco Diclo	2510	0,59
std 10 ppm		197933	9,77	10 g	std 10 ppm	21923	10,01
10 g	Cloroformo	1691944	82,02	10 g	Cloroformo	189797	91,50
10 g	Cloroformo	1764727	85,54	10 g	Cloroformo	179414	86,46
10 g	Cloroformo	1683189	81,60	10 g	Cloroformo	182617	88,02
10 g	Cloroformo	1751594	84,91	10 g	Cloroformo	187855	90,56
10 g	Bco Clorof	637	0,23	10 g	Bco Clorof	1332	0,02
std 10 ppm		197925	9,77	std 10 ppm		20914	9,52

Valores experimentales para recuperación de Clorpirifos y Deltametrina.

Clorpirifos				Deltametrina			
masa sedimento	solvente	area	recuperación	masa sedimento	solvente	area	recuperación
1g	Hexano	27950	11,72	1g	Hexano	63843	4,94
1g	Hexano	28130	11,79	1g	Hexano	62091	4,81
1g	Hexano	22179	9,59	1g	Hexano	61152	4,74
1g	Hexano	22718	9,79	5g	Hexano	90072	6,89
5g	Hexano	39085	15,82	5g	Hexano	88063	6,74
5g	Hexano	43745	17,54	5g	Hexano	89753	6,87
5g	Hexano	40609	16,38	std 100 ppm		1290114	95,91
5g	Hexano	44861	17,95	10g	Hexano	846247	62,98
std 10 ppm		21752	9,44	10g	Hexano	855780	63,69
std 10 ppm		23064	9,92	10g	Hexano	826831	61,54
10g	Hexano	169146	63,73	10g	Hexano	841835	62,65
10g	Hexano	176033	66,26	10g	Bco	0	0
10g	Hexano	177088	66,65	10g	Diclorometano	843240	62,76
10g	Hexano	164297	61,94	10g	Diclorometano	852829	63,47
10g	Bco Hex	0	0	10g	Diclorometano	827242	61,57
10g	Diclorometano	162625	61,32	10g	Diclorometano	844634	62,86
10g	Diclorometano	172674	65,03	10g	Bco	0	0
10g	Diclorometano	159025	60,00	std 10 ppm		145336	10,99
10g	Diclorometano	170004	64,04	std 100 ppm		1344288	99,92
10g	Bco Diclo	0	0	10g	Cloroformo	667417	49,72
std 10 ppm		23178	9,96	10g	Cloroformo	758210	56,45
std 10 ppm		22268	9,63	10g	Cloroformo	696559	51,88
10g	Cloroformo	190930	71,75	10g	Cloroformo	753018	56,07
10g	Cloroformo	196330	73,74	10g	Bco Clorof	319	0,23
10g	Cloroformo	194000	72,88	std 10 ppm		132408	10,03
10g	Cloroformo	192874	72,47	std 10 ppm		130679	9,90
10g	Bco Clorof	37266	15,15	-	-	-	-
std 10 ppm		23464	10,07	-	-	-	-

Valores experimentales para recuperación de Thiram y Trifluralina.

Thiram				Trifluralina			
masa sedimento	solvente	area	recuperación	masa sedimento	solvente	area	recuperación
1g	Hexano	1710	0,27	1g	Hexano	27033	10,08
1g	Hexano	2163	0,32	1g	Hexano	28741	10,68
1g	Hexano	1564	0,26	1g	Hexano	27887	10,38
5g	Hexano	457	0,14	5g	Hexano	49851	18,16
5g	Hexano	680	0,17	5g	Hexano	50963	18,55
5g	Hexano	568	0,15	5g	Hexano	50407	18,36
std 10 ppm		95038	9,96	std 10 ppm		25826	9,65
std 10 ppm		100738	10,55	10g	Hexano	178031	63,55
10g	Hexano	18245	1,99	10g	Hexano	179636	64,12
10g	Hexano	18373	2,00	10g	Hexano	173665	62,00
10g	Hexano	19760	2,15	10g	Hexano	179636	64,12
10g	Hexano	20255	2,20	10g	Bco Hex	0	0
10g	Bco Hex	0	0	10g	Diclometano	209594	74,73
10g	Diclometano	45474	4,81	10g	Diclometano	208416	74,31
10g	Diclometano	42314	4,49	10g	Diclometano	207750	74,08
10g	Diclometano	43683	4,63	10g	Diclometano	207229	73,89
10g	Diclometano	43759	4,64	10g	Bco Diclo	0	0
10g	Bco Diclo	0	0	std 10 ppm		26655	9,94
std 10 ppm		102457	10,73	10g	Cloroformo	181059	64,62
std 10 ppm		104120	10,90	10g	Cloroformo	192246	68,58
10g	Cloroformo	265734	27,67	10g	Cloroformo	190944	68,12
10g	Cloroformo	248372	25,87	10g	Cloroformo	192234	68,58
10g	Cloroformo	256065	26,67	10g	Bco Clorof	0	0
10g	Cloroformo	251171	26,16	std 10 ppm		27088	10,10
10g	Bco Clorof	0	0	-	-	-	-

Extracción en Fase Solida (SPE)

Valores experimentales para recuperación de Atrazina y Carbofurano utilizando SPE.

Atrazina				Carbofurano			
masa sedimento	solvente de lavado	area	recuperación	masa sedimento	solvente de lavado	area	Recuperación
1g	Metanol	1007035	48,90	1g	Metanol	201794	97,33
1g	Metanol	1103153	53,55	1g	Metanol	203511	98,16
1g	Metanol	1098539	53,33	1g	Metanol	187245	90,26
1g	Metanol	998886	48,51	1g	Metanol	189599	91,41
1g	Bco Met	733	0,24	1g	Bco Met	1350	0,02
10g	Metanol	1000113	48,57	10g	Metanol	150069	72,22
10g	Metanol	992515	48,20	10g	Metanol	154203	74,22
10g	Metanol	1003004	48,71	10g	Metanol	146352	70,41
10g	Metanol	992238	48,19	10g	Metanol	138027	66,37
10g	Bco Met	43	0,20	10g	Bco Met	1400	0,05
std 10 ppm		220449	10,86	std 10 ppm		24800	11,41
std 10 ppm		219101	10,80	std 10 ppm		23930	10,98
1g	Isopropanol	694737	33,80	1g	Isopropanol	105443	50,55
1g	Isopropanol	687014	33,43	1g	Isopropanol	104497	50,10
1g	Isopropanol	691178	33,63	1g	Isopropanol	98427	47,15
1g	Isopropanol	683144	33,24	1g	Isopropanol	96597	46,26
1g	Bco Iso	46375	2,44	1g	Bco Iso	0	0
10g	Isopropanol	693533	33,74	10g	Isopropanol	104857	50,27
10g	Isopropanol	696683	33,89	10g	Isopropanol	105588	50,62
10g	Isopropanol	684703	33,31	10g	Isopropanol	98100	46,99
10g	Isopropanol	677450	32,96	10g	Isopropanol	97680	46,79
10g	Bco Iso	19125	1,13	10g	Bco Iso	0	0
std 10 ppm		209023	10,31	std 10 ppm		23848	10,95
std 10 ppm		195020	9,63	std 10 ppm		22862	10,47

Valores experimentales para recuperación de Clorpirifos y Deltametrina utilizando SPE.

Clorpirifos				Deltametrina			
masa sedimento	solvente de lavado	area	recuperación	masa sedimento	solvente de lavado	area	recuperación
1g	Metanol	0	0	1g	Metanol	0	0
1g	Metanol	0	0	1g	Metanol	0	0
1g	Metanol	0	0	1g	Metanol	0	0
1g	Metanol	0	0	1g	Metanol	0	0
1g	Bco Met	0	0	1g	Bco Met	0	0
10g	Metanol	0	0	10g	Metanol	0	0
10g	Metanol	0	0	10g	Metanol	0	0
10g	Metanol	0	0	10g	Metanol	0	0
10g	Metanol	0	0	10g	Metanol	0	0
10g	Bco Met	0	0	10g	Bco Met	0	0
std 10 ppm		23152	9,95	std 10 ppm		121299	9,21
std 10 ppm		22971	9,89	std 10 ppm		123152	9,34
1g	Isopropanol	0	0	1g	Isopropanol	18871	1,61

1g	Isopropanol	0	0	1g	Isopropanol	18493	1,58
1g	Isopropanol	0	0	1g	Isopropanol	16874	1,46
1g	Isopropanol	0	0	1g	Isopropanol	17423	1,50
1g	Bco Iso	0	0	1g	Bco Iso	0	0,00
10g	Isopropanol	0	0	10g	Isopropanol	125273	9,50
10g	Isopropanol	0	0	10g	Isopropanol	126730	9,61
10g	Isopropanol	0	0	10g	Isopropanol	122025	9,26
10g	Isopropanol	0	0	10g	Isopropanol	120913	9,18
10g	Bco Iso	0	0	10g	Bco Iso	0	0,00
std 10 ppm		20913	9,13	std 10 ppm		122854	9,32
std 10 ppm		21597	9,38	std 10 ppm		129067	9,78

Valores experimentales para recuperación de Thiram y Trifluralina utilizando SPE.

Thiram				Trifluralina			
masa sedimento	solvente de lavado	area	recuperación	masa sedimento	solvente de lavado	area	recuperación
1g	Metanol	165635	17,28	1g	Metanol	0	0
1g	Metanol	161986	16,91	1g	Metanol	0	0
1g	Metanol	155138	16,20	1g	Metanol	0	0
1g	Metanol	155180	16,20	1g	Metanol	0	0
1g	Bco Met	0	0	1g	Bco Met	0	0
10g	Metanol	135724	14,18	10g	Metanol	0	0
10g	Metanol	134716	14,08	10g	Metanol	0	0
10g	Metanol	141114	14,74	10g	Metanol	0	0
10g	Metanol	132246	13,82	10g	Metanol	0	0
10g	Bco Met	0	0	10g	Bco Met	0	0
std 10 ppm		102295	10,71	std 10 ppm		26192	9,78
10g	Cloroformo	232798	24,26	std 10 ppm		28682	10,66
10g	Cloroformo	255132	26,57	1g	Isopropanol	0	0
10g	Cloroformo	238467	24,84	1g	Isopropanol	0	0
std 10 ppm		97635	10,23	1g	Isopropanol	0	0
1g	Isopropanol	0	0	1g	Isopropanol	0	0
1g	Isopropanol	0	0	1g	Bco Iso	0	0
1g	Isopropanol	0	0	10g	Isopropanol	0	0
1g	Isopropanol	0	0	10g	Isopropanol	0	0
1g	Bco Iso	0	0	10g	Isopropanol	0	0
10g	Isopropanol	0	0	10g	Isopropanol	0	0
10g	Isopropanol	0	0	10g	Bco Iso	0	0
10g	Isopropanol	0	0	std 10 ppm		25689	9,60
10g	Isopropanol	0	0	std 10 ppm		27472	10,23
10g	Bco Iso	0	0	-	-	-	-
std 10 ppm		100861	10,56	-	-	-	-
std 10 ppm		95700	10,03	-	-	-	-

Extracción QuEChERS

Valores experimentales para la recuperación de Atrazina, Carbofurano y Clorpirifos utilizando QuEChERS.

masa sedimento	Atrazina		Carbofurano		Clorpirifos	
	area	recuperación	area	recuperación	area	recuperación
1g	1851100	89,72	117054	56,19	22014	9,53
1g	2005102	97,17	114811	55,10	22018	9,53
1g	2036725	98,70	115701	55,53	22045	9,54
1g	1971345	95,54	99557	47,70	26034	11,01
1g Bco	0	0	0	0	0	0
10g	541550	26,39	65570	31,20	17929	8,03
10g	535793	26,11	63450	30,17	17715	7,95
10g	527487	25,71	66677	31,74	17295	7,79
10g	536609	26,15	65016	30,93	16523	7,51
10g Bco	0	0	0	0	0	0
std 10 ppm	200094	9,88	21748	9,93	20989	9,16
std 10 ppm	201740	9,96	22233	10,16	24752	10,54

Valores experimentales para la recuperación de Deltametrina, Thiram y Clorpirifos utilizando QuEChERS.

masa sedimento	Deltametrina		Thiram		Trifluralina	
	area	recuperación	area	recuperación	area	recuperación
1g	392775	29,34	354571	36,89	58307	21,15
1g	400374	29,91	350329	36,45	56796	20,62
1g	388361	29,02	346053	36,01	59905	21,72
1g	394540	29,47	348318	36,24	58752	21,31
1g Bco	0	0	0	0	0	0
10g	201882	15,18	53502	5,65	136001	48,67
10g	190499	14,34	54449	5,75	127081	45,51
10g	196583	14,79	51593	5,45	120439	43,16
10g	192989	14,52	53060	5,60	119656	42,88
10g Bco	0	0	0	0	0	0
std 10 ppm	143030	10,82	102002	10,68	25261	9,45
std 10 ppm	133911	10,14	97019	10,16	26012	9,72

Extracción asistida por Microondas

La extracción asistida por Microondas se realizó con diferentes solventes y también una mezcla de dos solventes para poder obtener la mejor recuperación posible. A continuación, se muestran las tablas con los resultados experimentales para cada plaguicida en estudio.

Valores experimentales de Atrazina para recuperación asistida por Microondas.

Atrazina (1g sedimento)			Atrazina (10g sedimento)		
mL solvente	area	recuperación	mL solvente	area	recuperación
10 Hexano	43062	2,28	10 Hexano	15165	0,93
10 Hexano	40505	2,16	10 Hexano	14453	0,90
10 Hexano	46291	2,44	10 Hexano	15347	0,94
10 Hexano	45365	2,40	10 Hexano	15643	0,96
Blanco	0	0	Blanco	0	0
5 Hex/5Acet	1226702	59,53	5 Hex/5Acet	604520	29,44
5 Hex/5Acet	1259034	61,09	5 Hex/5Acet	601680	29,30
5 Hex/5Acet	1255545	60,92	5 Hex/5Acet	600897	29,26
5 Hex/5Acet	1241452	60,24	5 Hex/5Acet	602736	29,35
Blanco	0	0	Blanco	0	0
10 Acetona	986644	47,92	10 Acetona	703469	34,22
10 Acetona	997713	48,45	10 Acetona	705693	34,33
10 Acetona	991893	48,17	10 Acetona	699693	34,04
10 Acetona	986895	47,93	10 Acetona	707133	34,40
Blanco	0	0	Blanco	0	0
10 Cloroformo	378714	18,52	10 Cloroformo	516695	25,19
10 Cloroformo	371889	18,19	10 Cloroformo	517710	25,24
10 Cloroformo	374259	18,30	10 Cloroformo	520508	25,37
10 Cloroformo	380343	18,59	10 Cloroformo	514828	25,10
Blanco	0	0	Blanco	0	0
std 10 ppm	224583	11,06	std 10 ppm	220674	10,87

Valores experimentales de Carbofurano para recuperación asistida por Microondas.

Carbofurano (1g sedimento)			Carbofurano (10g sedimento)		
mL solvente	area	recuperación	mL solvente	area	recuperación
10 Hexano	0	0	10 Hexano	0	0
10 Hexano	0	0	10 Hexano	0	0
10 Hexano	0	0	10 Hexano	0	0
10 Hexano	0	0	10 Hexano	0	0
Blanco	0	0	Blanco	0	0
5 Hex/5Acet	113001	54,22	5 Hex/5Acet	28186	13,05
5 Hex/5Acet	107051	51,33	5 Hex/5Acet	29778	13,82
5 Hex/5Acet	108883	52,22	5 Hex/5Acet	29936	13,90
5 Hex/5Acet	109135	52,35	5 Hex/5Acet	29899	13,88
Blanco	0	0	Blanco	0	0
10 Acetona	62484	29,70	10 Acetona	45334	21,38
10 Acetona	63057	29,98	10 Acetona	41122	19,33
10 Acetona	62168	29,55	10 Acetona	42822	20,16
10 Acetona	64273	30,57	10 Acetona	38994	18,30

Blanco	0	0	Blanco	0	0
10 Cloroformo	15035	6,67	10 Cloroformo	25161	11,58
10 Cloroformo	15745	7,01	10 Cloroformo	26052	12,02
10 Cloroformo	15603	6,94	10 Cloroformo	26031	12,00
10 Cloroformo	15221	6,76	10 Cloroformo	26236	12,10
Blanco	0	0	Blanco	0	0
std 10 ppm	20332	9,24	std 10 ppm	21956	10,03

Valores experimentales de Clorpirifos para recuperación asistida por Microondas.

Clorpirifos (1g sedimento)			Clorpirifos (10g sedimento)		
mL solvente	area	recuperación	mL solvente	area	recuperación
10 Hexano	12977	6,20	10 Hexano	0	0
10 Hexano	12618	6,07	10 Hexano	0	0
10 Hexano	12037	5,86	10 Hexano	0	0
10 Hexano	12791	6,14	10 Hexano	0	0
Blanco	0	0	Blanco	0	0
5 Hex/5Acet	21989	9,52	5 Hex/5Acet	19424	8,58
5 Hex/5Acet	20740	9,06	5 Hex/5Acet	21056	9,18
5 Hex/5Acet	22594	9,75	5 Hex/5Acet	21040	9,17
5 Hex/5Acet	21503	9,34	5 Hex/5Acet	21003	9,16
Blanco	0	0	Blanco	0	0
10 Acetona	53859	21,26	10 Acetona	63527	24,82
10 Acetona	55143	21,74	10 Acetona	65469	25,54
10 Acetona	54906	21,65	10 Acetona	65344	25,49
10 Acetona	53807	21,24	10 Acetona	66848	26,05
Blanco	0	0	Blanco	0	0
10 Diclorometano	11813	5,78	10 Diclorometano	66588	25,95
10 Diclorometano	12129	5,89	10 Diclorometano	68472	26,64
10 Diclorometano	12570	6,05	10 Diclorometano	66683	25,99
10 Diclorometano	11760	5,76	10 Diclorometano	66648	25,97
Blanco	0	0	Blanco	0	0
std 10 ppm	20977	9,15	std 10 ppm	22603	9,75

Valores experimentales de Deltametrina para recuperación asistida por Microondas.

Deltametrina (1g sedimento)			Deltametrina (10g sedimento)		
mL solvente	area	recuperación	mL solvente	area	recuperación
10 Hexano	12402	1,13	10 Hexano	89111	6,82
10 Hexano	13318	1,20	10 Hexano	108667	8,27
10 Hexano	12589	1,14	10 Hexano	103978	7,92
10 Hexano	12816	1,16	10 Hexano	102533	7,81
Blanco	0	0	Blanco	0	0
5 Hex/5Acet	1271362	94,52	5 Hex/5Acet	298307	22,34
5 Hex/5Acet	1278360	95,03	5 Hex/5Acet	306580	22,95
5 Hex/5Acet	1283316	95,40	5 Hex/5Acet	301789	22,59

5 Hex/5Acet	1279480	95,12	5 Hex/5Acet	301933	22,60
Blanco	0	0	Blanco	0	0
10 Acetona	249740	18,73	10 Acetona	436611	32,59
10 Acetona	253518	19,01	10 Acetona	440262	32,87
10 Acetona	252036	18,90	10 Acetona	433384	32,36
10 Acetona	251833	18,89	10 Acetona	436933	32,62
Blanco	0	0	Blanco	0	0
10 Diclorometano	96896	7,39	10 Diclorometano	487893	36,40
10 Diclorometano	93656	7,15	10 Diclorometano	503631	37,57
10 Diclorometano	97618	7,45	10 Diclorometano	503284	37,54
10 Diclorometano	94720	7,23	10 Diclorometano	507102	37,82
Blanco	0	0	Blanco	0	0
std 10 ppm	128907	9,77	std 10 ppm	128536	9,74

Valores experimentales de Thiram para recuperación asistida por Microondas.

Thiram (1g sedimento)			Thiram (10g sedimento)		
mL solvente	area	recuperación	mL solvente	area	recuperación
10 Hexano	0	0	10 Hexano	0	0
10 Hexano	0	0	10 Hexano	0	0
10 Hexano	0	0	10 Hexano	0	0
10 Hexano	0	0	10 Hexano	0	0
Blanco	0	0	Blanco	0	0
5 Hex/5Acet	297570	30,98	5 Hex/5Acet	16627	1,82
5 Hex/5Acet	309260	32,19	5 Hex/5Acet	16945	1,85
5 Hex/5Acet	303289	31,57	5 Hex/5Acet	16295	1,79
5 Hex/5Acet	298778	31,10	5 Hex/5Acet	16780	1,84
Blanco	0	0	Blanco	0	0
10 Acetona	29645	3,17	10 Acetona	11584	1,30
10 Acetona	30611	3,27	10 Acetona	11083	1,25
10 Acetona	30766	3,29	10 Acetona	12014	1,34
10 Acetona	32040	3,42	10 Acetona	12701	1,41
Blanco	0	0	Blanco	0	0
10 Diclorometano	20421	2,21	10 Diclorometano	9530	1,08
10 Diclorometano	19607	2,13	10 Diclorometano	9695	1,10
10 Diclorometano	20598	2,23	10 Diclorometano	9675	1,10
10 Diclorometano	19539	2,12	10 Diclorometano	9169	1,05
Blanco	0	0	Blanco	0	0
std 10 ppm	99417	10,41	std 10 ppm	98493	10,32

Valores experimentales de Trifluralina para recuperación asistida por Microondas.

Trifluralina (1g sedimento)			Trifluralina (10g sedimento)		
mL solvente	area	recuperación	mL solvente	area	recuperación
10 Hexano	25541	9,55	10 Hexano	35528	13,09
10 Hexano	24680	9,24	10 Hexano	35339	13,02
10 Hexano	24955	9,34	10 Hexano	33448	12,35
10 Hexano	25306	9,47	10 Hexano	35414	13,05
Blanco	0	0	Blanco	0	0
5 Hex/5Acet	20155	7,64	5 Hex/5Acet	267659	95,29
5 Hex/5Acet	19939	7,57	5 Hex/5Acet	266377	94,84

5 Hex/5Acet	18068	6,90	5 Hex/5Acet	251224	89,47
5 Hex/5Acet	17132	6,57	5 Hex/5Acet	255541	91,00
Blanco	0	0	Blanco	0	0
10 Acetona	132624	47,47	10 Acetona	24671	9,24
10 Acetona	135803	48,60	10 Acetona	26084	9,74
10 Acetona	132016	47,26	10 Acetona	26499	9,89
10 Acetona	138079	49,40	10 Acetona	28541	10,61
Blanco	0	0	Blanco	0	0
10 Diclorometano	124035	44,43	10 Diclorometano	113798	40,80
10 Diclorometano	122016	43,71	10 Diclorometano	118044	42,31
10 Diclorometano	126156	45,18	10 Diclorometano	114636	41,10
10 Diclorometano	123549	44,26	10 Diclorometano	122337	43,83
Blanco	0	0	Blanco	0	0
std 10 ppm	25961	9,70	std 10 ppm	29067	10,80