



UNIVERSIDAD DEL MAR

CAMPUS PUERTO ÁNGEL

“MÉTODOS ANALÍTICOS CONFIABLES EN LAS CIENCIAS AMBIENTALES: DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE HEXAZINONA EN AGUA Y SUELO”

TESIS

Que para obtener el título de
INGENIERO AMBIENTAL presenta:

JULIA MARIANA MÁRQUEZ REYES

Directora de Tesis: Dra. Judith Amador Hernández
Asesora: M. en C. María del Rocío Gutiérrez Ortiz

Puerto Ángel, Oaxaca, Marzo de 2006

A la Universidad del Mar por abrirme las puertas al conocimiento y la oportunidad para conocer nuevos amigos.

A la Dra. Judith Amador Hernández, por ser una persona admirable, por brindarme su tiempo, conocimientos, enseñanzas y su confianza a lo largo de la realización de este trabajo.

A la M. en C. María del Rocío Gutiérrez Ortiz, por su colaboración brindada en la elaboración de la tesis.

Al Dr. Eustacio Remires Fuentes, por el suministro del suelo de La Ventanilla y apoyo en la caracterización del suelo.

A la Dra. Beatriz Hernández Carlos, por sus recomendaciones en la purificación de DIU.

Al Dr. Aitor Aizpuru, por sus sugerencias y el tiempo para la revisión de esta tesis.

Al Dr. Miguel Velásquez, por las facilidades otorgadas en la realización de este trabajo.

Al Dr. Julián Gamboa Delgado, por las facilidades brindadas en la obtención de bibliografía.

Al M. en C. Héctor López Arjona, por su apoyo a lo largo de mi estancia en la UMAR, pero sobre todo por su amistad y confianza.

A la Dra. Ma. del Rosario Enríquez Rosado, por su amistad y sus palabras de aliento en todo momento.

ÍNDICE

ÍNDICE

1. RESUMEN	Pag.
2. INTRODUCCION	4
2.1. Herbicidas: Hexazinona	5
2.1.1. Triazinas	6
2.1.2. Hexazinona, la triazina de interés	7
2.2. Comportamiento de HEXA en el ambiente	9
2.3. Métodos de determinación de hexazinona en agua y suelo	11
2.4. Justificación y objetivos	13
2.4.1. Justificación	13
2.4.2. Objetivo General	14
2.4.3. Objetivos Particulares	14
3. MARCO TEÓRICO	15
3.1. Preparación de muestras	16
3.1.1. Extracción en Fase Sólida	16
3.1.2. Extracción por sonicación	20
3.1.3. Inyección en Flujo	21
3.2. Tratamiento de datos: Técnicas Quimiométricas	23
3.2.1. Definición de Quimiometría	23
3.2.2. Regresión por Mínimos Cuadrados Parciales	23
3.2.3. Cálculo de las propiedades analíticas	28
3.3. Diseño de Experimentos	30
3.3.1. Superficie de Respuesta	30
3.3.2. Diseño central compuesto	32
3.4. Estudio de contaminantes en el suelo	33
3.4.1. El suelo	33
3.4.2. Fenómenos de adsorción y difusión de plaguicidas en el suelo	34

3.4.3. Lisímetros	35
3.4.4. Algunas propiedades fisicoquímicas del suelo más importantes en la lixiviación de contaminantes	36
3.4.4.1. El pH	36
3.4.4.2. La densidad aparente y la densidad real	36
3.4.4.3. La textura	37
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	39
4.1. Equipo	40
4.2. Reactivos	41
4.3. Procedimiento	42
4.3.1. Determinación espectrofotométrica en batch de HEXA en agua por SPE y PLS-1	43
4.3.1.1. Calibración univariante y su validación	43
4.3.1.2. Calibración multivariante por PLS-1 y su validación	44
4.3.1.3. Análisis de muestras reales, sin preconcentración	46
4.3.1.4. Optimización de SPE en "batch"	47
4.3.1.5. Preconcentración de HEXA en agua por SPE	49
4.3.2. Determinación en continuo de HEXA en agua, por espectrofotometría UV-Visible y quimiometría	49
4.3.2.1. Sistema FI	49
4.3.2.2. Funcionamiento del sistema en continuo	50
4.3.2.3. Preparación de muestras de calibración y muestras reales	53
4.3.3. Determinación de HEXA en lixiviados y suelo, para evaluar su comportamiento a través de distintos tipos de suelo	55
4.3.3.1. Calibración multivariante y su validación	55
4.3.3.2. Caracterización del suelo	57
Muestreo	57
Determinación de la textura del suelo por el método de Bouyucos	58

Determinación de pH del suelo con una relación suelo/agua de 1/2.5	59
Determinación de materia orgánica por el método de Walkley y Black	59
Determinación de la densidad real, densidad aparente y espacio poroso	59
4.3.3.4. Lisímetros	60
Construcción y llenado de lisímetros	60
Determinación del volumen de poro	61
Acondicionamiento de lisímetros y aplicación del herbicida	61
Irrigación del suelo y tratamiento de lixiviados	61
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	62
5.1. Determinación espectrofotométrica de HEXA en agua por SPE y PLS-1	63
5.1.1 Influencia del pH y determinación del pK_a	63
5.1.2. Interferencias: materia orgánica	68
5.1.3. Calibración univariante: curva convencional	69
5.1.4. Calibración multivariante por PLS-1	72
5.1.4.1. Matriz y modelos de calibración: validación interna	72
5.1.4.2. Validación externa de los modelos de calibración	75
5.1.5. Determinación de HEXA en agua y lixiviados	78
5.1.6. Preconcentración de HEXA en agua por SPE	80
5.1.6.1. Calculo del volumen de infiltración en C18	80
5.1.6.2. Optimización de SPE en batch	81
5.1.6.3. Preconcentración de HEXA en agua de distinta naturales por SPE	91
5.2 Optimización de variables que afectan el sistema FI	92
5.2.1. Calibración univariante vs multivariante	100
5.2.2. Muestras reales: Agua de pozo y mar	107

5.3 Determinación de HEXA en lixiviados y suelo, por espectrofotometría UV-Visible, SPE y PLS-1	110
5.3.1. Calibración multivariante por PLS-1	111
5.3.1. Matriz y modelos de calibración: validación interna	111
5.3.1.2. Validación externa de los modelo	114
5.3.2. Algunas propiedades fisicoquímicas del suelo	117
Granulometría	117
Determinación de pH	118
Determinación de materia orgánica	118
Determinación de densidad real, densidad aparente y porosidad	119
Determinación de volumen de poro	120
5.3.3. Lisímetros	122
5.3.3.1 Diseño y acondicionamiento	122
5.3.4. Análisis de lixiviados	123
5.3.5. Determinación de HEXA remanente en los lisímetros	128
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	133
6.1 Conclusiones	134
6.2 Recomendaciones	136
7. GLOSARIO Y ACRÓNIMOS	137
7.1 Glosario	138
7.2 Acrónimos	140
8. BIBLIOGRAFÍA	142

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Materiales basados en sílice y modificados para su uso en SPE.
Tabla 2	Características generales de las modalidades de SPE.
Tabla 3	Serie de muestras de validación univariante A, cuyas concentraciones están dadas en $\mu\text{g mL}^{-1}$.
Tabla 4	Serie de muestras de calibración B, utilizadas en la determinación de HEXA en agua por PLS-1 (concentraciones en $\mu\text{g mL}^{-1}$).
Tabla 5	Serie de muestras de validación B, usadas para evaluar la capacidad de predicción del modelo de calibración propuesto por PLS-1 (concentraciones en $\mu\text{g mL}^{-1}$).
Tabla 6	Composición de las muestras de agua de distinta naturaleza fortificadas con HEXA, para evaluar los modelos de calibración construidos con la serie B de calibración (concentraciones en $\mu\text{g mL}^{-1}$).
Tabla 7	Composición de las muestras de calibración y validación C utilizadas en la determinación en continuo de HEXA; las concentraciones se expresan en $\mu\text{g mL}^{-1}$.
Tabla 8	Serie de muestras de calibración D, cuyas concentraciones están dadas en $\mu\text{g mL}^{-1}$.
Tabla 9	Tabla 9. Serie de muestras de validación D, cuyas concentraciones están dadas en $\mu\text{g mL}^{-1}$.
Tabla 10	Características analíticas del método de calibración univariante propuesto para determinar HEXA.
Tabla 11	Parámetros estimados durante la validación interna de los modelos de calibración propuestos para determinar HEXA por PLS-1 (2 factores como óptimos en todos los casos).
Tabla 12	Parámetros estimados durante la validación externa de los modelos de calibración por PLS-1, a partir de los datos de validación B.
Tabla 13	Promedio de los porcentajes de recuperación de HEXA \pm límites de confianza, en aguas de distinta naturaleza.
Tabla 14	Características de los suelos usados para la obtención de lixiviados, de acuerdo a la NOM-021-RECNAT-2000.

Tabla 15	Cuantificación de HEXA en muestras de lixiviados acuosos provenientes de los suelos A y B.
Tabla 16	Diseño trifactorial para la optimización de SPE, utilizando cartuchos de 500 mg de soporte.
Tabla 17	Resumen de los cálculos de ANOVA para el modelo trifactorial para el modelo, utilizando como respuesta el porcentaje de recuperación de HEXA en agua.
Tabla 18	Porcentajes de recuperación de HEXA obtenidos en el diseño multifactorial categórico (95 % confianza en los intervalos).
Tabla 19	Tabla 19. Resumen de los cálculos de ANOVA para el modelo bifactorial para el modelo, utilizando como respuesta el porcentaje de recuperación de HEXA en agua.
Tabla 20	Diseño central compuesto para la optimización de SPE con cartuchos de C18 de 2 000 mg.
Tabla 21	Resumen de los cálculos de ANOVA bifactorial para el modelo utilizando como respuesta porcentajes de recuperación.
Tabla 22	Factores considerados para la optimización de la extracción.
Tabla 23	Determinación de HEXA en agua de distinta naturaleza, preconcentrada por SPE (cartuchos de 2 000 mg, 1 L de muestra).
Tabla 24	Variables evaluadas durante la optimización del sistema FI.
Tabla 25	Resumen de los cálculos de ANOVA bifactorial para el modelo 3^2 , utilizando como respuesta la altura del pico de elución.
Tabla 26	Parámetros estadísticos estimados en la serie de muestras de calibración con HEXA, utilizando diferentes señales analíticas: altura y área del pico de elución, con y sin corrección de línea base.
Tabla 27	Características analíticas del método de calibración univariante propuesto para determinar HEXA. En todos los casos, n equivale al número de datos considerados (número de muestras x 3).
Tabla 28	Notación utilizada para designar los distintos modelos de PLS-1 a evaluar.

Tabla 29	Parámetros estimados durante la validación interna de los modelos de calibración propuestos para determinar HEXA por PLS-1.
Tabla 30	Parámetros estimados durante la validación externa de los modelos de calibración propuestos para determinar HEXA por PLS-1.
Tabla 31	Estimación de HEXA en muestras fortificadas de agua subterránea y agua marina (concentraciones en $\mu\text{g mL}^{-1}$).
Tabla 32	Parámetros estimados durante la validación interna de los modelos de calibración propuestos para determinar HEXA por PLS-1, en presencia de DIU y NaHu.
Tabla 33	Parámetros estimados durante la validación externa de los modelos de calibración por PLS-1, a partir de los datos de validación D.
Tabla 34	Temperatura y densidades obtenidas en el ensayo de Bouyucos.
Tabla 35	Caracterización de los suelos utilizados para el análisis de HEXA.
Tabla 36	Caracterización de los suelos utilizados para el análisis de HEXA.
Tabla 37	Porcentaje de lixiviación de HEXA en los suelos estudiados en función de su irrigación.

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1 Clorosis foliar típica en plantas, por acción de las triazinas.
- Figura 2 Estructura química de la HEXA.
- Figura 3 Degradación de HEXA: mecanismos principales y secundarios.
- Figura 4 Los cuatro pasos de la extracción en fase sólida.
- Figura 5 Representación de un sistema FI simple.
- Figura 6 Reducción y simplificación de la información a través de PCA.
- Figura 7 Esquema del desarrollo experimental realizado en este trabajo.
- Figura 8 Representación gráfica de la configuración del sistema FI.
- Figura 9 Fotografía del sistema FI, a una escala 1:10.
- Figura 10 Diagramas de flujo de las válvulas de baja presión, en sus posiciones A y B.
- Figura 11 Localización geográfica de los sitios de toma de muestra para el análisis de muestras reales.
- Figura 12 Sitios de toma de muestra de suelo, Bajos de Chila, La Ventanilla y la Universidad del Mar.
- Figura 13 Foto del diseño de los lisímetros utilizados en el estudio del comportamiento de HEXA en suelo.
- Figura 14 Espectro de absorción de HEXA en agua, a $7 \mu\text{g mL}^{-1}$.
- Figura 15 Influencia del pH en los espectros de absorción de HEXA, a $7 \mu\text{g mL}^{-1}$ en KCl 0.5 M.
- Figura 16 Determinación espectrofotográfica del pK_a de HEXA.
- Figura 17 Representación gráfica del pH vs $\log [\text{HEXA}]/[\text{HEXA}^+]$.
- Figura 18 Espectros de absorción de las disoluciones tampón: TRIZMA/ H_3O^+ , $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ y $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{H}_3\text{O}^+$.
- Figura 19 Espectros de absorción de HEXA en agua en presencia de NaHu.
-

- Figura 20 Curva de calibración convencional para HEXA, en el intervalo de 0.5 a 14.0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (absorbancia a 245 nm).
- Figura 21 Representación gráfica de la concentración estimada vs concentración esperada de HEXA, en la serie de mezclas de validación A.
- Figura 22 Diagrama binario utilizado como diseño de la matriz de calibración.
- Figura 23 Gráfica de PRESS vs número de factores, para la serie de calibración B.
- Figura 24 Concentración estimada vs concentración esperada o real de HEXA, de acuerdo al modelo II para la serie de calibración B.
- Figura 25 Concentración estimada vs concentración esperada o real de HEXA, de acuerdo al modelo II para la serie de validación B.
- Figura 26 Estimación de K para HEXA a través de CL en fase reversa.
- Figura 27 Superficie de respuestas obtenidas para el diseño bifactorial categórico, considerando el tipo de soporte y eluyente como factores.
- Figura 28. Superficie de respuestas obtenidas para el diseño bifactorial categórico, considerando el tipo de soporte y volumen de eluyente como factores.
- Figura 29 Porcentajes de recuperación de HEXA y NaHu, en función del acondicionando de la fase con HX.
- Figura 30 Influencia del volumen del eluyente en la preconcentración de HEXA en cartuchos de 2000 mg.
- Figura 31 Influencia de la composición del eluyente (% de MeOH/H₂O V/V) en la señal transitoria de los perfiles de elución.
- Figura 32 Influencia de la composición del eluyente (% de MeOH/H₂O V/V) en el período requerido para la desorción de HEXA.
- Figura 33 Superficie de respuestas para el trinomio caudal de retención-elución/volumen de inyección/señal transitoria.
- Figura 34 Superficie de respuestas para el trinomio caudal de retención-elución/volumen de inyección/tiempo de análisis por muestra.
-

-
- Figura 35 Perfil de elución de HEXA a una concentración de $7 \mu\text{g mL}^{-1}$, en las condiciones óptimas de trabajo.
- Figura 36 Regresión lineal para la concentración estimada vs concentración esperada de HEXA, en la serie de mezclas de validación.
- Figura 37 Gráfica de PRESS vs número de factores, para la determinación en continuo de HEXA. Modelos de calibración.
- Figura 38 Concentración estimada vs concentración real o esperada de HEXA, de acuerdo al modelo D.
- Figura 39 Concentración estimada vs concentración real o esperada de HEXA, en muestras de agua extraída de los siguientes pozos: Zipolite 1, Zipolite 2 y El Colorado. Tipo de calibración: univariante (integración de señales transitorias).
- Figura 40 Concentración estimada vs concentración real o esperada de HEXA, en agua marina. Tipo de calibración: univariante (integración de señales transitorias).
- Figura 41 Concentración estimada vs concentración real o esperada de HEXA, en muestras de agua extraída de los siguientes pozos: (\square) Zipolite 1, (\circ) Zipolite 2, (Δ) El Colorado. Tipo de calibración: multivariante (PLS-1).
- Figura 42 Concentración estimada vs concentración real o esperada de HEXA, en agua marina. Tipo de calibración: univariante (integración de señales transitorias).
- Figura 43 Espectro de adsorción de HEXA a 7 mg L^{-1} y espectro de DIU a 10 mg L^{-1} .
- Figura 44 Gráfica de PRESS vs número de factores, para la serie de calibración.
- Figura 45 Concentración estimada vs concentración esperada o real de HEXA, de acuerdo al modelo II para la serie de calibración D.
- Figura 46 Concentración estimada vs concentración esperada o real de HEXA, de acuerdo al modelo IV para la serie de validación D.
- Figura 47. Triángulo de clasificación textural del suelo.
- Figura 48 Fotografía de los lixiviados recolectado en el experimento.
-

- Figura 49 Cuantificación de HEXA en lixiviados de S1 en los lisímetros, L1(□), L2 (Δ), L3(○), en función del tiempo.
- Figura 50 Cuantificación de HEXA en lixiviados de S2 en los lisímetros, L1(□), L2 (Δ), L3(○), en función del tiempo.
- Figura 51 Cuantificación de HEXA en lixiviados de S3 en los lisímetros, L1(□), L2 (Δ), L3(○), en función del tiempo.
- Figura 52 Residuos de HEXA en el suelo S1, después de los 12 días del experimento en los lisímetros.
- Figura 53 Residuos de HEXA en S2, después de los 12 días del experimento en los lisímetros.
- Figura 54 Residuos de HEXA en S3 después, de los 12 días del experimento en los lisímetros.
- Figura 55 Concentraciones promedios del herbicida en los suelos.

A todos y cada uno de mis profesores, que compartieron sus conocimientos a lo largo de la licenciatura.

Con todo respeto y admiración a mis colegas Cervando, Cristóbal y Fredy por su amistad incondicional.

A Gaby, por su paciencia, compañía, consejos, tiempo y por hacerme reír en los momentos buenos y malos.

A Jhesuandhi, por sus consejos y su amistad.

A mis amigos que llegaron a ser una parte importante durante mi estancia en Puerto Ángel: Manuel, Gris, Lalo, Chucho, Iván, Samir, Chema, David, Patty, Claudia, Karina, Carlos, Noe, Darla, Corina.

A la convivencia deportiva de la UMAR por darme la oportunidad de conocer a personas excepcionales: Andrea, Elvira, Trini, Monse, Josseline, Elizabeth, Edith, Carmen, Katy, Coral, Brisia, Virgilio, Héctor.

A mis eternas amigas: Mónica B., Herta B., Erika S., Neria G., Elena A., Itzel G., Nancy D., Anahi M., Cindy M., Karina Z., Rubí S., Nashielly M. y Laura L.
