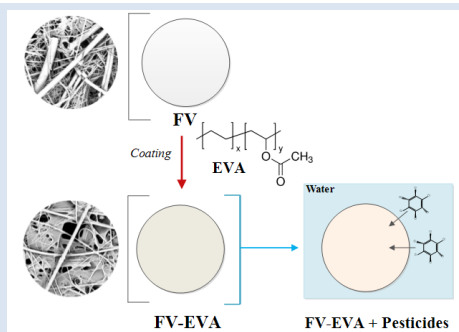


DISPOSITIVOS DE MUESTREO DE PLAGUICIDAS EN AGUAS SUPERFICIALES BASADOS EN ADSORBENTES DE FIBRA DE VIDRIO-POLI(ETILENO-CO-VINILACETATO)

Jina Martínez^{1*}, Martha Páez¹, Manuel Palencia¹, Miguel Peña²

1: Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Departamento de Química, Universidad del Valle, Calle 13 # 100-00, Cali, Colombia. 2: Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería de Recursos Naturales y del Ambiente EIDENAR, Universidad del Valle, Calle 13 # 100-00, Cali, Colombia.

* e-mail: Jina.martinez@correounivalle.edu.co



RESUMEN

En la actualidad existe un marcado interés por el desarrollo de dispositivos de muestreo de contaminantes en agua con bajo costo de preparación, fácil implementación, y que permitan la ubicación de un mayor número de unidades por zona de muestreo. En general, estos dispositivos son elaborados con resinas o matrices poliméricas que permiten la captación de los compuestos de interés, como es el caso del poli(etileno-co-vinilacetato) (EVA). El objetivo de esta investigación fue desarrollar y caracterizar estructural y funcionalmente adsorbentes de fibra de vidrio-EVA (FV-EVA), así como también, evaluar su aplicación en la captación de plaguicidas en aguas superficiales. Para ello, FV-EVA se construyeron mediante disolución-evaporación y se caracterizaron mediante diferentes técnicas (ángulo de contacto, espectroscopia de reflectancia total atenuada con transformada de Fourier, microscopía electrónica de barrido y test de permeabilidad hidráulica). Su capacidad de adsorción de trece plaguicidas (4 organofosforados y 9 organoclorados) se determinó por Cromatografía de Gases (GC) acoplado con Espectrometría de Masas con Trampa de Iones Cuadrupolar en modo tándem (QIT-MS/MS). La capacidad de uso para muestreo en condiciones de campo se evaluó mediante su ubicación en un punto de monitoreo experimental en el Río Cauca (Cali – Colombia). Se evidenció que los adsorbentes obtenidos corresponden a materiales porosos con una mayor capacidad adsorbente frente a plaguicidas de mayor carácter hidrofóbico. En los estudios en campo, se determinó la presencia de 9 de los 13 plaguicidas evaluados: α y β -hexaclorobenceno, Heptacloro, Clorpirifos, Aldrín, 4,4'-DDE (4,4-diclorodifenil-etileno), 4,4'-DDD (4,4-diclorodifenil-dicloroetano), DDT (diclorodifenil-tricloroetano) y Metoxicloro. Estos compuestos han sido reportados previamente en aguas y sedimentos superficiales de la zona.

Palabras Claves: Adsorbente, Poli(etilen-co-vinilacetato), Plaguicidas, Contaminación del agua

SAMPLING DEVICES OF PESTICIDES IN SURFACE WATERS BASED ON GLASS FIBER-POLY(ETHYLENE-CO-VINYL ACETATE) ADSORBENTS

ABSTRACT

At present, there is a strong interest in the development of sampling devices for contaminants-in-water with low cost of preparation, easy implementation and allowing the location of a greater number of units per sampling area. In general, these devices are made with resins or polymeric matrices that allow uptake of the compounds of interest, such as poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA). The objective of this research was to develop and characterize structurally and functionally adsorbents based in fiber glass-EVA (FV-EVA), as well as to evaluate their application in uptake of pesticides in surface waters. To do this, FV-EVA were constructed by solution-evaporation and characterization using different techniques (contact angle, attenuated total reflectance Fourier transform spectroscopy, scanning electron microscopy and test hydraulic permeability). Its adsorption capacity of thirteen pesticides (4 organophosphates and 9 organochlorine) was determined by Gas Chromatography (GC) coupled with Quadrupole Ion-Trap tandem Mass Spectrometry in tandem mode (QIT-MS/MS). The ability to use for sampling under field conditions was assessed by its location in an experimental monitoring in the Río Cauca (Cali - Colombia). It was evident that the adsorbents obtained correspond to porous adsorbent materials with increased capacity against pesticides greater hydrophobicity. In field studies, the presence of α and β -hexachlorocyclohexane, Heptachlor, Chlorpyrifos, Aldrin, 4,4'-DDE (4,4-dichlorodiphenyl-ethylene), 4,4'-DDD (4,4-dichlorodiphenyl-dichloroethane), DDT (dichlorodiphenyl-trichloroethane) and Metoxychlor was determined. These compounds have been previously reported in surface water and sediments of studied zone.

Keywords: Adsorbent, Poly(ethylene-co-vinylacetate), Pesticides, Water pollution.

1. INTRODUCCIÓN

En Los plaguicidas son compuestos contaminantes que han sido detectados en fuentes naturales de agua dulce en diferentes concentraciones; por ejemplo, investigaciones realizadas en el Río Nilo (Egipto), la bahía de Jiquilisco (El Salvador), Río Selangor (Malasia), el lago Paranoá (Brasil), entre otros, reportan la presencia principalmente de isómeros del HCH (hexaclorociclohexano), 4,4'-DDE (4,4-diclorodifenil-etileno), 4,4'-DDD (4,4-diclorodifenil-dicloroetano), DDT (diclorodifenil-tricloroetano), Dieldrín, Endrín, Clordano, Clorpirifos, en concentraciones en el orden de los nanogramos y miligramos por litro[1-5]. La recurrente detección de éstos compuestos en cuerpos de agua se explica principalmente por su deposición desde vertimientos directos o por procesos de lixiviación y arrastre desde los suelos de uso agrícola.

De manera general, los beneficios que los plaguicidas brindan en la producción agrícola se ven opacados por los perjuicios ambientales que generan su uso; plaguicidas organoclorados (OC's) como el Aldrín, Toxafeno, DDT, Clordano, Dieldrín, Endrín, Heptacloro, Mirex y Hexaclorobenceno, a través del Convenio de Estocolmo, han sido catalogados como compuestos orgánicos persistentes (COPs) cuya producción, importación y uso están prohibidos en más de 50 países en todo el mundo. Estos compuestos amenazan la supervivencia a largo plazo de los ecosistemas y la salud humana, debido a sus características particulares, entre las que se destacan su alta toxicidad, estabilidad, elevado factor de bioacumulación, capacidad de transporte y elevada persistencia [5,6]. No sólo los plaguicidas organoclorados representan un peligro en el medio ambiente, otras familias de plaguicidas, como por ejemplo los organofosforados (OP's) que a diferencia de los OC's se degradan rápidamente por hidrólisis, presentan una toxicidad aguda elevada afectando el sistema nervioso[7]. Por lo anterior, es necesario que se desarrollen programas de monitoreo ambiental que permitan diagnosticar el estado del medio ambiente respecto al vertimiento y presencia de plaguicidas.

Actualmente existen dos estrategias generales de seguimiento de compuestos orgánicos en agua dulce y ecosistemas marinos: el muestreo puntual y muestreo pasivo. El primero consiste en la recolección de elevados volúmenes de agua en un

tiempo específico, mientras que el segundo, se basa en el flujo libre por difusión de los contaminantes desde el medio evaluado hacia una fase receptora, que se encuentra en un dispositivo situado en el lugar de muestreo durante un tiempo prolongado[8,9]. Una de las ventajas del muestreo pasivo, es que permite obtener información de la contaminación, de forma continua y progresiva, que posteriormente se puede usar para describir la variabilidad temporal de las concentraciones de los analitos en el agua. Entre los dispositivos de muestreo pasivo usados para agua, se destaca el uso de membranas semipermeables (SPMDs, Semipermeable Membrane Devices) para el muestreo de bifenilos policlorados (PCB's)[8] y adsorbentes, como por ejemplo los copolímeros de estireno-divinilbenceno o polímeros de esteres acrílicos (resinas denominadas XAD-2, XAD-4, XAD-7)[10] utilizados para el muestreo de plaguicidas.

Dentro de los diferentes adsorbentes o compuestos usados para la captación de los contaminantes, el uso del copolímero poli(etileno-co-vinilacetato) (EVA) soportado en diferentes sustratos (como por ejemplo, superficies de vidrio, aluminio y platos de titanio) ha mostrado ser un material apto para la captación de compuestos orgánicos contaminantes, entre los que se encuentran plaguicidas organoclorados (OCs), hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH's) y PCB's[11-18]. Según estudios realizados, el EVA presenta redes alifáticas y polares que permiten la captación de diferentes tipos de compuestos con una rápida cinética de adsorción [12].

Se ha publicado el uso de EVA soportado sobre vidrio para determinar la presencia de plaguicidas clorados en tejidos de peces [11], así como dispositivos de muestreo pasivo para PCB's, PAH's, compuestos perfluorados y plaguicidas en sistemas de ambientes interiores y atmósfera urbana [12-14]. En lo que respecta al muestreo de contaminantes en agua, muestreadores basados en EVA se han utilizado para el monitoreo de ecosistemas estuarinos[15,16]; como receptor de PAH's en sedimentos[17] y como dispositivo de captación de cipermetrina en áreas de cría de salmón [18].

Sin embargo, la aplicación de muestreadores basados en EVA, para sistemas de agua dulce con alta carga de sedimentos, es prácticamente escasa, y la información de su caracterización funcional y

morfológica es prácticamente nula. Por tanto, el objetivo de la presente investigación fue desarrollar y caracterizar estructural y funcionalmente adsorbentes de fibra de vidrio-EVA (FV-EVA), así como también, evaluar su aplicación como dispositivos de muestreo para la captación de plaguicidas en aguas del Río Cauca (Corregimiento del Hormiguero, Valle del Cauca, Colombia). Esta área es caracterizada por ser un punto afectado por las descargas de diferentes ríos, un continuo flujo de aguas residuales residenciales, industriales y lixiviados provenientes de la agricultura; además, durante su cauce, el río Cauca recorre zonas caracterizadas por suelos con alto contenido de arcillas y, en consecuencia, posee un alto grado de material coloidal suspendido

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales, reactivos y soluciones

Los muestreadores FV-EVA se construyeron a partir de filtros de fibra de vidrio (FV) de 125 mm (Munktell, Alemania) y EVA (Elvax® 40W, Dupont Canadá). Se analizaron 13 plaguicidas, 4 organofosforados (Profos, Dimetoato, Clorpirifos, Famfur) y 9 organoclorados (α -BHC, β -BHC, Heptacloro, Aldrín, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, DDT, Endrín, Metoxicloro) cuyos estándares puros se obtuvieron en Chem Service Inc. (USA) y Dr Ehrertorfer (Alemania) con purezas superiores al 98 %. Como estándar interno de recuperación se utilizó el 1-Bromo-2-Nitrobenceno (Chem Service Inc). Metanol, n-hexano, acetona y diclorometano se obtuvieron de Merck (Alemania) y J.T. Baker (México). Cloruro de sodio (NaCl, Sigma Aldrich, USA) y Octadecilsilano (C_{18}) se utilizaron en los métodos extractivos.

2.2 Preparación de los muestreadores de FV-EVA

Anterior a su uso, los filtros de FV se llevaron al horno a 400 °C por 4 h para eliminar impurezas. El adsorbente se depositó en el sustrato preparando una solución de impregnación, la cual se preparó mezclando 4.0 g de EVA por cada 200 mL de diclorometano[13,15], posteriormente, el sustrato se sumergió dentro de la solución por 10 segundos y finalmente, el diclorometano se eliminó por medio de un secado con nitrógeno y calentamiento en horno a 45 °C. La reproducibilidad de la técnica preparativa se evaluó recubriendo 40 filtros y

determinando individualmente, la masa de EVA impregnada en los muestreadores.

2.3 Experimentos de caracterización de los FV-EVA

2.3.1 Caracterización superficial

La superficie de los FV y FV-EVA se analizaron por espectroscopia de reflectancia total atenuada con transformada de Fourier (ATR-FTIR, Shimadzu FT-IR 8400) y por microscopia electrónica de barrido (SEM, Jeol® JSM6490 LV®). Adicionalmente, se realizaron análisis de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS, Energy Dispersive Spectrometer) para identificar y cuantificar la composición elemental de las superficies.

2.3.2 Permeabilidad hidráulica

Para medir la permeabilidad al agua (L) de los filtros de FV y FV-EVA se usó un equipo de ultrafiltración (Amicon 8050, Millipore) de 50 mL de capacidad y 44.5 mm de diámetro de membrana[19]. 50 mL de agua destilada se hicieron pasar através de los FV-EVA aplicando una presión de 50 kPa recolectándose el permeado en tubos de ensayo. El tiempo de permeado y la masa de agua permeada se midieron en cada caso. Los valores de L se calcularon usando la ley de Darcy:

$$J = LP \quad (1)$$

Donde J es el volumen de flujo ($Lm^{-2}s^{-1}$) y P es la presión aplicada (kPa). La permeabilidad relativa (L_{rel}) se calculó mediante:

$$L_{rel} = \frac{L_2}{L_1} \quad (2)$$

Donde L_1 y L_2 corresponden a las permeabilidades de FV y FV-EVA, respectivamente. La variación porcentual promedio del radio de poro (Δr_p) se evaluó mediante el modelo Hagen-Poiseuille[19] y la ecuación 2, de donde se concluye:

$$\Delta r_p = (1 - L_{rel}^{0.5}) \times 100 \quad (3)$$

2.3.3 Ángulos de contacto y energía superficial

Las medidas de los ángulos de contacto (θ) se llevaron a cabo depositando individualmente sobre las superficies gotas de 5.0 μ L de tres líquidos diferentes (agua, 1,3-propanediol, etilenglicol) por quintuplicado. La caída de las gotas se registró en video implementando una cámara digital (Nikon model Coolpix P530) acoplada a una cámara de luminosidad homogénea [19,20]. La medida del

ángulo generado entre las distintas interfaces formadas (sólido-líquido y líquido-gas) para cada muestra se midió a partir de las respectivas imágenes digitales.

Las energías libres superficiales de los filtros de FV y FV-EVA (γ_S) se calcularon mediante la teoría de Good-Van Oss-Chaudhury[19,21] basada en el origen de las fuerzas intermoleculares, de donde se concluye:

$$\gamma^S = \gamma^d + \gamma^{nd} = \gamma^d + 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \quad (4)$$

$$\gamma_L^{tot}(1 + \cos\theta_i) = 2 \left(\sqrt{\gamma_L^d \gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_L^+ \gamma_s^-} + \sqrt{\gamma_L^- \gamma_s^+} \right) \quad (5)$$

Donde, γ_S posee dos componentes: una componente dispersiva o no polar (γ^d) y una componente no dispersiva (γ^{nd}) de la cual hacen parte las contribuciones ácida (γ^+) y básica (γ^-)[19,20] Para poder hallar las componentes de γ_S es necesario plantear un sistema de ecuaciones 3x3 empleando tres líquidos diferentes con valores conocidos de sus respectivas componentes de la tensión superficial. Las componentes de la tensión superficial de los líquidos usados, tomados de la literatura, se listan en la Tabla 1.

2.4 Retención de plaguicidas

Se simuló un depósito de 3 L de agua contaminada mediante la disolución, en agua desionizada, de

154.3 mg de MgSO_4 , 246.9 mg de NaHCO_3 , 10.3 mg de KCl , y 154.3 mg de $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La presencia de materia orgánica disuelta y coloides en dispersión se simuló adicionando 2.0 g de suelo libre de plaguicidas tomado de un punto ausente de toda actividad agrícola. La mezcla se dejó bajo agitación y aireación por 24 h, se decantó y finalmente se adicionó una mezcla de los plaguicidas de estudio (las concentraciones individuales se muestran en la Tabla 2). Para alcanzar dichas concentraciones, un volumen conocido de los plaguicidas previamente disueltos en hexano-acetona se rotaevaporaron para la eliminación del solvente y subsecuentemente se procedió a la redisolución de estos en metanol (2 mL) con el fin de que, por co-solubilidad, estos pudieran ser transferidos eficientemente a la fase acuosa; sin embargo, la disolución de cada uno de los plaguicidas se ve influenciada por su solubilidad en la mezcla agua-metanol de menor polaridad. Claramente, una mayor proporción de metanol favorecería la solubilización de los plaguicidas pero al mismo tiempo perturbaría las propiedades características del agua al modificarse apreciablemente su polaridad, diferenciándola significativamente de un agua natural, y por tanto, se optó por trabajar con las concentraciones resultantes del proceso de redisolución.

Tabla 1. Componentes de tensión superficial de líquidos (i) usados en éste estudio [19].

Solvente	$\gamma_i^{tot} \text{ (mJ/m}^2\text{)}$	$\gamma_i^d \text{ (mJ/m}^2\text{)}$	$\gamma_i^+ \text{ (mJ/m}^2\text{)}$	$\gamma_i^- \text{ (mJ/m}^2\text{)}$
Agua	72.8	21.8	34.2	19.0
Etilenglicol	48.0	29.0	2.6	34.8
1,3-Propanediol	28.0	28.0	3.3	34.1

Tabla 2. Concentración de plaguicidas en el agua contaminada simulada.

Plaguicida	$\mu\text{g/L}$	Plaguicida	$\mu\text{g/L}$	Plaguicida	$\mu\text{g/L}$
Profos	141.7	Heptacloro	134.5	Endrín	154.2
α -BHC	71.9	Aldrín	131.4	4,4'-DDD	140.9
β -BHC	132.0	Clorpirifos	161.2	DDT	179.0
Dimetoato	132.2	4,4'-DDE	145.5	Famfur	138.1
Metoxicloro	150.4				

El pH del agua artificial fue de 7.4, con una dureza media entre 70-80 mg CaCO₃/L y una concentración inicial de plaguicidas entre 71-179 µg/L. Durante todo el experimento, el sistema se dejó bajo agitación magnética a 1250 rpm. En el depósito se instalaron tres muestreadores, cada uno individualmente soportado dentro de dos mallas de acero inoxidable e inmerso totalmente. Se tomó por duplicado muestras de agua de 5.0 mL durante 25 días, con el objetivo de cuantificar la reducción de la concentración de plaguicidas en el agua como una respuesta de la captación del material polimérico. Un experimento control se realizó en las mismas condiciones ya descritas pero sin adición de plaguicidas.

2.5 Extracción de los plaguicidas de las muestras de agua

Los plaguicidas se extrajeron adicionando 6.0 g de NaCl a 5.0 mL de muestra, seguida de agitación y posterior adición de 2.0 mL de una mezcla hexano:acetona (80:20). Después de centrifugar, 1.0 mL del sobrenadante se analizó por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS).

2.6 Extracción de los plaguicidas adsorbidos en los muestreadores

Cada FV-EVA se cortó en trozos pequeños y se depositaron en frascos de vidrio de 60 mL con tapa rosca; seguidamente, se realizaron dos extracciones consecutivas con 20 mL de metanol cada una, con un tiempo de contacto de 24 h (a 4 °C). Los extractos se mezclaron, se filtraron empleando filtros de Nylon de 0.45 µm y se rotaevaporaron hasta sequedad. Los plaguicidas se recuperaron y purificaron usando como solvente 2.0 mL de una mezcla hexano:acetona 80:20 y 100 mg de C₁₈. En todos los casos, antes del proceso extractivo se adicionó 50 µL de 1-bromo-2-nitrobenceno como estándar de recuperación y adicionalmente, evaluaciones preliminares mostraron que no hay una adsorción significativa de los plaguicidas por parte del filtro de Nylon.

2.7 Análisis instrumental por GC-QIT-MS/MS

Para el análisis cuantitativo por cromatografía de gases (GC) con acople a espectrometría de masas

(MS) con trampa iónica cuadrupolar en modo tándem (QIT-MS/MS) se utilizó un equipo GC-ITQ700 provisto de una columna capilar de mediana polaridad TR-527 (35 % de fenil metilpolisiloxano) de 30 m x 0.25 mm diámetro interno y 0.25 µm de espesor de película. El helio (pureza 99,999 %) se utilizó como gas portador a una velocidad de flujo de 1 mL/min. La temperatura del inyector se fijó en 240 °C, las inyecciones se realizaron en los modos “split” y “splitless”. Se utilizó el siguiente programa de temperatura de horno: 70 °C durante 3.5 minutos, 70-180 °C a 25 °C/minutos, 180-300 °C a 15 °C/minutos y a 300 °C por 5 minutos. La fuente de iones y la línea de transferencia se mantuvieron a 250 °C, en modo de impacto electrónico a 70 eV, y corriente de emisión de 250 µA. Se trabajó bajo control de iones selectivos en la determinación cuantitativa, en la Tabla 3 se muestran los iones precursores para cada plaguicida y datos propios del método instrumental de la trampa de iones. La cuantificación se llevó a cabo por calibración externa, las curvas de calibración para el análisis de plaguicidas en agua se prepararon en hexano:acetona (80:20), y para el análisis de los FV-EVA se utilizaron curvas de calibración empleando como solvente extractos de la matriz de análisis libre de plaguicidas.

2.8 Prueba en campo de los muestreadores FV-EVA

Se realizó una prueba preliminar de despliegue en campo de los muestreadores. Para ello, se dispusieron tres dispositivos de muestreo, sujetos por dos mallas de acero inoxidable sostenidos en un soporte plástico de policloruro de vinilo con pesas ancladas en la parte baja para regular el peso, en el punto de muestreo seleccionado (rio Cauca, corregimiento del Hormiguero, zona rural del municipio de Cali-Colombia, con coordenadas de georreferenciación 03° 18' 05" norte y 76° 28' 37" oeste). Los muestreadores fueron ubicados por un periodo de 25 días, después de este tiempo, cada muestreador se enjuagó con agua tipo I (agua ultrapura con conductividad menor a 0.06 µS) y se almacenó en bolsas de aluminio a 4 °C para su análisis en el laboratorio.

Tabla 3. Plaguicidas, iones precursores y rango de masas utilizados en el GC-QIT-MS/MS.

Plaguicida	Tipo de plaguicida	Log K_{ow}	Ion precursor (m/z)	q (ev)	Rango de masas
Profos	OP	3.59	158	0.225	39-158
α -BHC	OC	3.72	181	0.450	90-181
β -BHC	OC	3.72	181	0.450	90-180.9
Dimetoato	OP	0.78	125	0.300	41-125
Heptacloro	OC	6.1	272	0.225	68-270
Aldrín	OC	6.5	263	0.450	131-262
Clorpirifos	OP	4.96	314	0.225	78-313
4,4'-DDE	OC	6.51	246	0.450	123-246
Endrín	OC	5.40	281	0.300	93-280.9
4,4'-DDD	OC	6.02	235	0.225	78-235
DDT	OC	6.91	235	0.225	58-235
Famfur	OP	2.23	218	0.225	54-218
Metoxicloro	OC	5.08	227.12	0.450	113-227.1

OP: Organofosforado, OC: Organoclorado, q: Energía de excitación máxima

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Preparación y caracterización de los muestreadores

A partir del procedimiento descrito para la preparación de los muestreadores FV-EVA, se observó una incorporación por filtro de 0.099 ± 0.023 g de EVA, obteniéndose coeficientes de variación de 13.4 %. En la Figura 1 se muestran las imágenes de SEM y el análisis por EDS de los filtros de FV y de los muestreadores (FV-EVA). En las imágenes SEM se observa que los filtros de FV son esencialmente superficies microporosas altamente rugosas debido a la superposición de fibras superficiales; aunque estas características se mantienen para los FV-EVA, en estos últimos se observa la presencia de capas de polímero depositadas entre los poros de la estructura del filtro. En cuanto a la composición superficial determinada por EDS, los filtros de FV están principalmente conformados por silicio y oxígeno en proporciones relativas promedio de 20.4 y 67.9 % respectivamente, en contraste, para el FV-EVA las proporciones de estos elementos disminuyeron (%Si: 12.6, %O: 57.9), por otro lado, producto de la impregnación con el polímero orgánico en la estructura del filtro, la proporción relativa calculada de carbono fue del 20.0 %.

Como se muestra en la Tabla 4, la modificación del filtro con el polímero produjo una disminución del 76% en la permeabilidad comparado con el FV, resultado que puede explicarse por la reducción del

diámetro de poro medio ($\Delta r_p = 51$ %) debido a la presencia del polímero en los intersticios del filtro.

Tabla 4. Permeabilidad (L), permeabilidad relativa (L_{rel}), variación del tamaño de poro promedio (Δr_p).

Identificación	L ($ms^{-1}kPa^{-1}$) $\times 10^{-7}$	L_{rel}	Δr_p (%)
FV	20.1	-	-
FV-EVA	4.78	0.24	51.0

En la Figura 2 se muestra los espectros de ATR-FTIR de los filtros de FV y FV-EVA. Para los filtros impregnados con EVA, el espectro muestra fuertes picos de absorción alrededor de los 2851 y 2920 cm^{-1} , asociados con estiramientos simétricos y asimétricos de los grupos etileno del polímero; de igual manera, asociadas al $-CH_2$ se identificaron vibraciones de flexión en el plano (tipo tijera 1451 cm^{-1} y de oscilación a 717 cm^{-1}) y fuera del plano (de tipo aleteo a 1368 cm^{-1} y de torsión a 1011 cm^{-1}). Las bandas de absorción que corresponden al grupo vinil acetato del polímero están relacionadas con vibraciones del grupo carboxilo $-C=O$ presentes a 1736 cm^{-1} y vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico de los enlaces del grupo éster a 1238 cm^{-1} . Por otro lado, para los filtros de FV, estos no presentaron bandas de absorción significativas entre 1700-4000 cm^{-1} , sin embargo, se identificaron bandas anchas en la región entre 1490-530 cm^{-1} , asociadas a vibraciones Si-O-Si, Si-O, O-Si-O característicos del material.

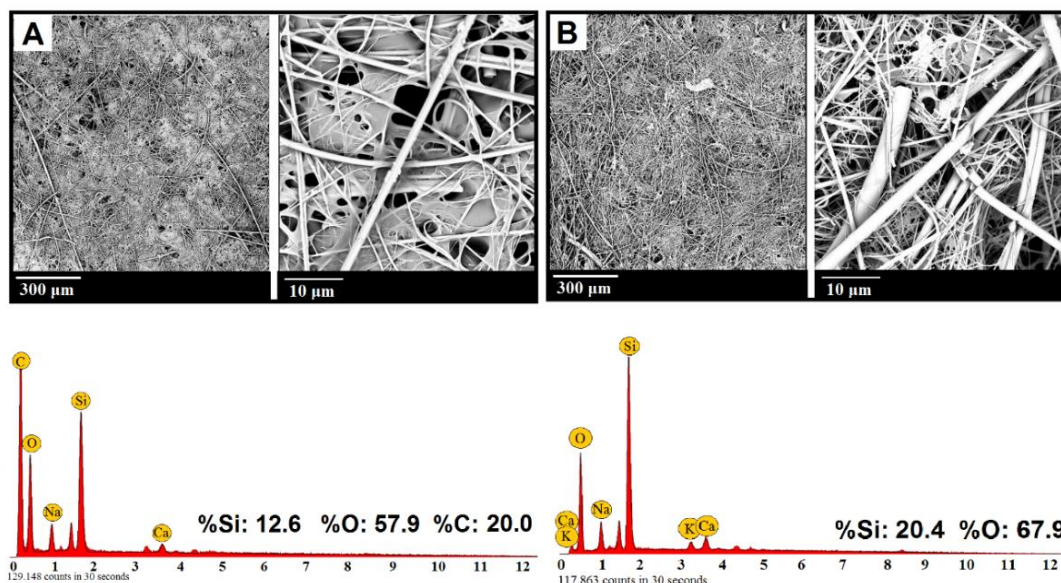


Figura 1. Imágenes de SEM y análisis EDS. A) Al lado izquierdo, FV-EVA, B) Al lado derecho, Filtros de FV.

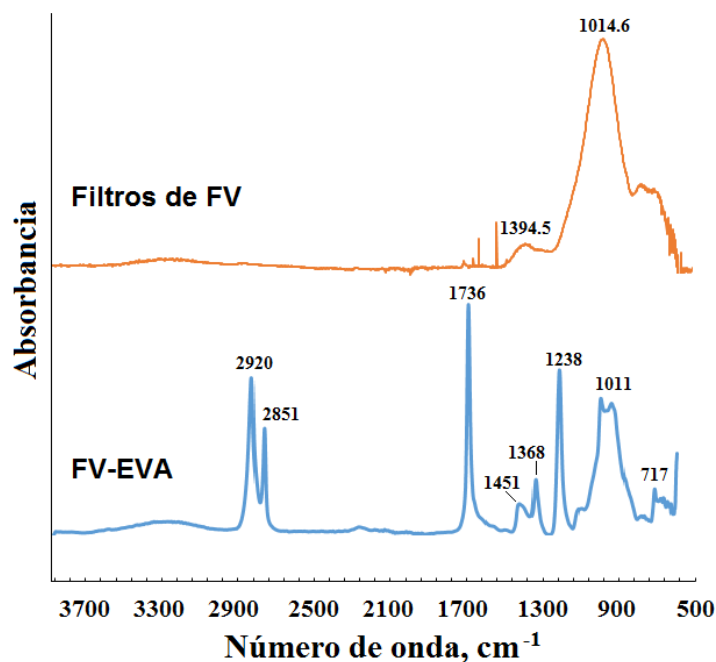


Figura 2. Espectro ATR-FTIR del filtro de FV y FV-EVA.

A partir de las medidas de ángulo de contacto se evidenció una pequeña disminución de la hidrofobicidad de los FV-EVA (ver Tabla 5). La disminución de la hidrofobicidad de la superficie modificada se explica por la naturaleza del polímero de impregnación; para este caso, el EVA utilizado (Elvax® 40W), presenta en sus cadenas grupos polares (vinilacetato) en un 40% y apolares (etileno) en un 60%. Por tanto, la presencia de los grupos

ésteres y las cadenas alifáticas permiten una interacción relativamente fuerte entre la superficie de los FV-EVA y moléculas apolares y débilmente polares.

Los componentes de energía superficial en la fase sólida se muestran en la Tabla 6. Se observa una notable diferencia en la energía superficial libre (γ_s) y el componente dispersivo γ_s^d , obtenido entre

las superficies de los filtros de FV y FV-EVA, en donde la superficie modificada con EVA cuadruplica los valores para éstos parámetros. Para el caso del FV-EVA, la componente dispersiva γ_s^d constituye alrededor del 86 % del total de la energía superficial, mientras que para el FV este valor sólo corresponde al 64 %, lo que sugiere que las fuerzas de adhesión son en su mayoría gobernadas por interacciones de van der Waals que incluyen por ejemplo interacciones de dispersión de London, de inducción (Debye) y de orientación (Keesom), sin embargo, también presenta un aporte significativo del componente polar, especialmente del componente básico γ_s^- (electron-donor) que está ligado a la basicidad del oxígeno carbonílico de la estructura del EVA. A partir de estas medidas se

concluye que la la energía superficial, es decir, la energía requerida para formar una nueva superficie, de los filtros es incrementada por la modificación con EVA, y en consecuencia, el material resultante es, desde un punto de vista energético, más resistentes que los filtros de FV.

Tabla 5. Medidas de ángulo de contacto para FV y FV-EVA.

Solvente	FV	FV-EVA
Agua	120.4 ± 2.2	117.6 ± 4.9
1,3-Propanediol	121.0 ± 2.5	113.8 ± 2.5
Etilenglicol	120.2 ± 2.1	103.8 ± 4.3

Tabla 6. Energía superficial libre (γ_s) y los componentes dispersivo (γ_s^d), ácido (γ_s^+), básico (γ_s^-) y no dispersivo (γ_s^{nd}) para las superficies evaluadas.

Superficie	Componentes de la energía libre superficial (mJ/m ²)				γ_s (mJ/m ²)
	γ_s^d	γ_s^-	γ_s^+	γ_s^{nd}	
FV	1910.15	1894.4	146.28	1052.83	2962.97
FV-EVA	10012.90	7911.0	75.10	1571.80	11554.60

3.2 Parámetros de control de calidad analítica

Los límites de detección (LD), límites de cuantificación (LC), linealidad, repetitividad (%DSR_r) y reproducibilidad (%DSR_R) de los métodos instrumentales y de extracción se muestran en las Tablas 7 y 8. Se obtuvo R²>0.991 para todas las curvas de calibración. El análisis de plaguicidas en los FV-EVA se trabajó con dos curvas de calibración en matriz, de nivel bajo (15-194 µg/L) y de nivel alto (200-1750 µg/L). Los LD y LC de los métodos extractivos se calcularon como la concentración del analito más baja que da una relación señal-ruido de 3 y 10, respectivamente. Los porcentajes de recuperación para el método extractivo de plaguicidas en agua estuvieron entre 85-118% y para las extracciones de los plaguicidas en los FV-EVA entre 76-123%.

3.3 Experimentos de retención de plaguicidas

Los perfiles de retención para los plaguicidas analizados bajo las condiciones experimentales propuestas se muestran en la Figura 3. Para todos los plaguicidas se observó una disminución de su concentración en agua (C_w), sin embargo, éste cambio es más drástico para compuestos con un

mayor carácter hidrofóbico que tienden a ser absorbidos más rápidamente por el polímero.

Para compuestos como el Dimetoato, Famfur, Profos, α-BHC o β-BHC, cuyos Log K_{ow} son relativamente bajos (entre 0.78-3.72, ver Tabla 3) se encontró que en alrededor de 10 días de exposición se alcanzó el equilibrio, sin embargo, para compuestos con Log K_{ow} altos, el tiempo de equilibrio no pudo ser determinado puesto que la captación de éstos compuestos fue tan rápida que alrededor de los 4 días, las concentraciones de los analitos dentro del contenedor estuvieron por debajo del límite de detección de la metodología extractiva e instrumental utilizada, lo que sugiere que la cinética de adsorción de estos compuestos es muy rápida, lo que trae ventajas a la hora de utilizar los FV-EVA como material de captación en fuentes hídricas, ya que se requeriría un menor tiempo para poder detectar la presencia de éstos compuestos.

Tabla 7. Parámetros de calidad de la metodología instrumental y extractiva de plaguicidas en agua.

Analito	Linealidad		LD ($\mu\text{g/L}$)	LC ($\mu\text{g/L}$)	Precisión	
	Rango lineal ($\mu\text{g/L}$)	R^2			%DSR _r (n=8)	%DSR _R (n=8)
Dimetoato	30-150	0.9987	7.89	15.2	2.5	4.8
Famfur	30-150	0.9979	8.2	18.2	3.2	5.3
Profos	27-135	0.9971	6.47	11.62	0.50	5.20
α -BHC	15.2-161	0.9982	5.92	6.76	0.30	4.20
β -BHC	38-190	0.9979	7.69	19.30	1.50	3.80
Endrín	30-180	0.9978	2.84	5.53	2.80	6.50
Heptacloro	31.5-157.3	0.9986	7.48	14.68	1.50	4.50
Aldrin	33.2-166.2	0.9953	6.73	16.39	3.80	3.20
Clorpirifos	31.7-158.8	0.9972	5.84	13.71	1.50	5.00
4,4'-DDE	11.9-129.9	0.9994	1.97	5.98	0.90	4.00
4,4'-DDD	14.2-194.4	0.9997	3.22	6.28	1.50	2.80
DDT	18.9-194.4	0.9981	2.58	7.81	2.30	2.70
Metoxicloro	30.5-158.1	0.9985	8.68	16.43	6.50	6.00

Tabla 8. Parámetros de calidad de la metodología instrumental y extractiva de plaguicidas en los FV-EVA.

Analito	Linealidad		LD ($\mu\text{g/g}$ EVA)	LC ($\mu\text{g/g}$ EVA)	Precisión	
	Rango lineal ($\mu\text{g/L}$)*	R^2			%DSR _r (n=6)	%DSR _R (n=6)
Dimetoato	30.0-150.0, 210-1580	0.9917, 0.9998	0.18	0.34	11.8	15.6
Famfur	30.0-150.0, 280-1550	0.9899, 0.9978	0.18	0.40	7.2	13.5
Profos	27.0-135.0, 210-1550	0.9915, 0.9895	0.14	0.26	11.2	9.7
α -BHC	15.2-161.0, 220-1750	0.9912, 0.9989	0.13	0.15	14.6	11.8
β -BHC	38.0-190.0, 210-1680	0.9978, 0.9985	0.17	0.43	12.4	15.8
Endrín	30.0-180.0, 280-1650	0.9935, 0.9995	0.06	0.12	10.6	14.5
Heptacloro	31.5-157.3, 220-1520	0.9912, 0.9978	0.17	0.33	11.7	15.3
Aldrin	33.2-166.2, 270-1510	0.9987, 0.9978	0.15	0.36	15.1	7.1
Clorpirifos	31.7-158.8, 280-1620	0.9982, 0.9989	0.13	0.30	4.5	6.3
4,4'-DDE	11.9-129.9, 200-1580	0.9987, 0.9981	0.04	0.13	6.5	9.8
4,4'-DDD	14.2-194.4, 250-1690	0.9986, 0.9994	0.07	0.14	14.3	9.8
DDT	18.9-194.4, 290-1580	0.9981, 0.9997	0.06	0.17	8.3	10.2
Metoxicloro	30.5-158.1, 220-1530	0.9965, 0.9982	0.19	0.37	6.1	12.1

*Rango lineal para las dos curvas de calibración preparadas

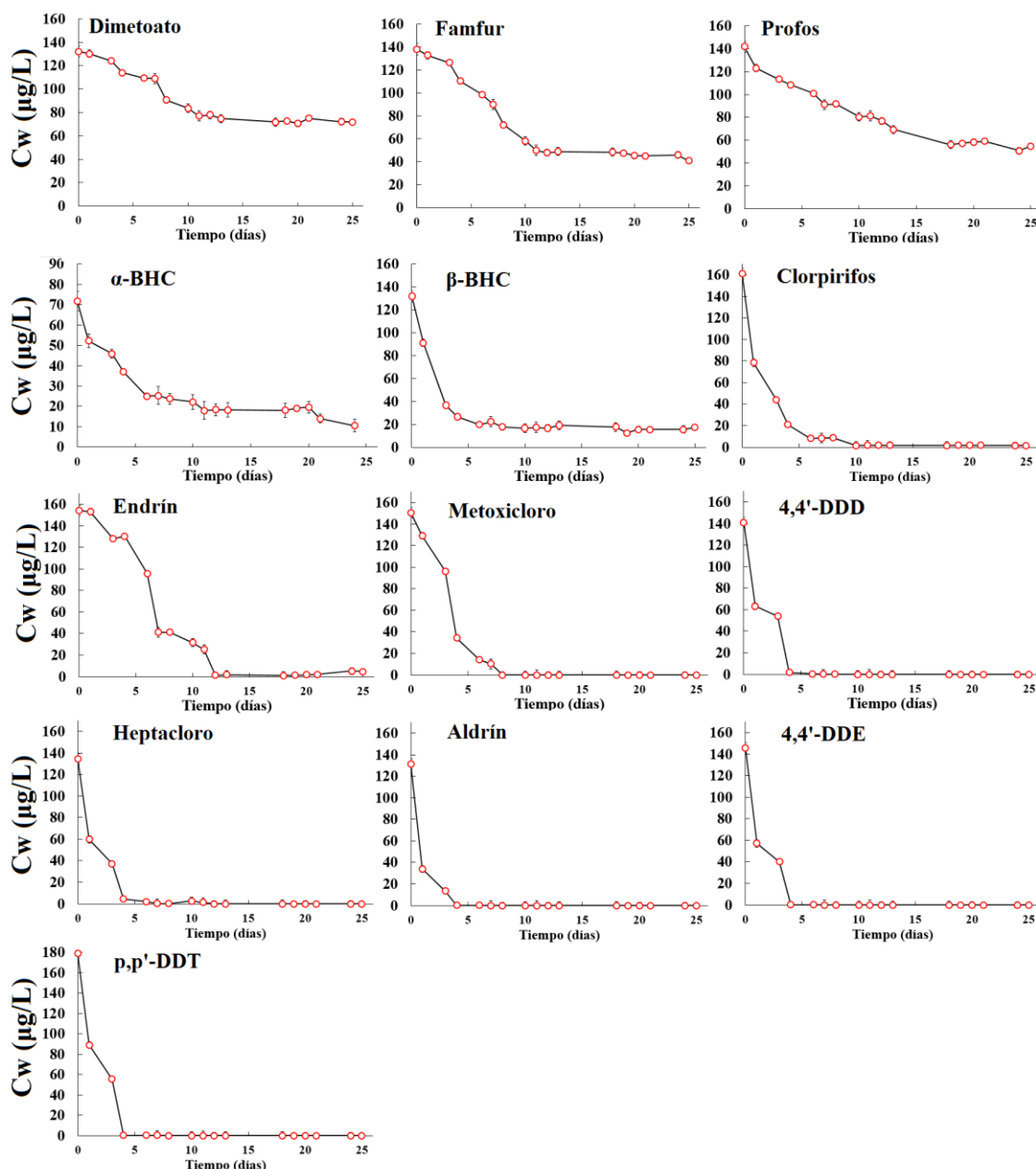


Figura 3. Cambio de la concentración de los plaguicidas en agua (C_w) debido al proceso de adsorción en los FV-EVA.

Se calculó el coeficiente de partición entre el polímero y cada plaguicida (K_{EVA-W}), se usó como una medida de la afinidad de los plaguicidas por el EVA, utilizando la siguiente ecuación asumiendo un estado estacionario [15-18]:

$$K_{EVA-W} = \frac{C_{EVA}}{C_w} \quad (6)$$

Donde C_w es la concentración del plaguicida en el agua (en $\mu\text{g}/\text{cm}^3$) y C_{EVA} es la concentración determinada en cada FV-EVA ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$ EVA). La concentración C_w para cada plaguicida

correspondió a la concentración en el agua en el equilibrio. Para los compuestos a los cuales no fue posible determinar ésta concentración, se trabajó con los valores medios de los límites de detección instrumentales. En la Figura 4 se muestra la relación entre los K_{EVA-W} calculados experimentalmente con los coeficientes de partición K_{ow} reportados, la gráfica muestra una correlación lineal significativa ($r^2=0.8986$), lo que indica que la afinidad de los plaguicidas estudiados por el EVA es comparable

con su afinidad por el octanol y por fases orgánicas afines.

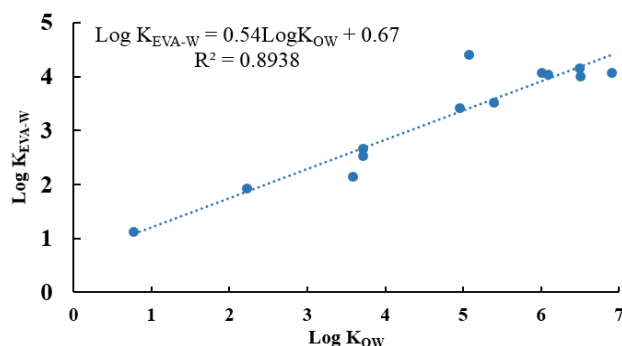


Figura 4. Relación lineal entre el los coeficientes de partición EVA-W (K_{EVA-W}) calculados experimentalmente y los coeficientes de partición octanol agua K_{OW} para cada plaguicida.

3.4 Prueba en campo de los muestreadores FV-EVA

En la Figura 5 se muestran los plaguicidas detectados mediante el uso de los FV-EVA desplegados en la zona seleccionada de muestreo. Nueve plaguicidas fueron determinados, Clorpirifos, α -BHC, β -BHC, Heptacloro, Aldrín, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, DDT, Metoxicloro en concentraciones entre 1.2 y 8.9 $\mu\text{g/L}$ (concentración en agua) con coeficientes de variación inferiores al 15%. Se utilizó la ecuación 6 y los coeficientes de partición determinados experimentalmente para realizar los cálculos de las concentraciones de los plaguicidas en agua.

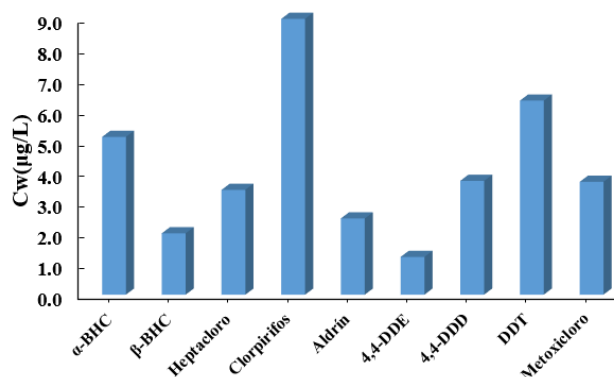


Figura 5. Concentración en agua (C_w) de los plaguicidas determinados en los FV-EVA.

La mayoría de los compuestos encontrados pertenecen a la familia de plaguicidas organoclorados que han sido prohibidos y catalogados como peligrosos debido a su elevado grado de persistencia, poder de bioacumulación, toxicidad y facilidad de transporte [5]. En particular, el Clorpirifos es de uso común en la agricultura en el tratamiento de plagas que afectan los cultivos de maíz, café, yuca, azúcar y plátano, que son los cultivos de mayor importancia dentro de la zona. Estos resultados del ensayo preliminar concuerdan con hallazgos ya reportados en el río Cauca y otras fuentes de agua superficial [1-5, 22,23].

4. CONCLUSIONES

Filtros de fibra de vidrio modificados con EVA pueden ser empleados como muestreadores de plaguicidas en muestras de agua superficiales. La modificación de los filtros, produce cambios significativos en la hidrofobicidad del material y en su porosidad superficial, sin embargo, estos siguen presentado una estructura microporosa, una permeabilidad reducida en un $\sim 76\%$ y un aumento de su resistencia en comparación con los filtros de fibra de vidrio. Estos materiales pueden ser empleados para el monitoreo de plaguicidas, evidenciándose una buena actitud para su uso en agua de río.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue apoyado por la Universidad del Valle, el programa jóvenes investigadores e innovadores (convocatoria No. 706, 2015) y el proyecto "WP3 - Generación de conocimiento e innovación para el aprovechamiento sostenible del agua en la cuenca alta del río Cauca" de COLCIENCIAS. Los autores agradecen de manera especial al Dr. Tom Harner (Departamento de física y ciencias ambientales, Universidad de Toronto) por el suministro del polímero EVA para el desarrollo de esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1]. Dahshan H, Megahed AM, Abd-Elall AMM, Abd-El-Kader MA-G, Nabawy E, Elbana MH. J. Environ. Health Sci. Eng., 2016; 14:15-23.
- [2]. Nomen R, Sempere J, Chávez F, De Lopez NA, Rovira MD. Environ. Sci. Pollut. Res. Int., 2012; 19(8):3547-55
- [3]. Santhi VA, Mustafa AM. Environ. Monit. Assess. 2013; 185(2):1541-54.

- [4]. Caldas ED, Coelho R, Souza LC, Silva SC. *Environ. Contam. Toxicol.* 1999; 62(2):199-206.
- [5]. Sharma BM, Bharat GK, Tayal S, Nizzett, L, Cupr P, Larssen T. *Environ. Int.* 2014; 66:48-64.
- [6]. Convenio de Estocolmo. (2009). Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP) enmendado en 2009 [accesado 10 de Mayo del 2016] Disponible en: <http://chm.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx>
- [7]. Roberts J, Routt J. *Organophosphate Insecticides. En: Recognition and Management of Pesticide Poisonings.* 6 ed. Office of Pesticide Programs, U.S. Environmental Protection Agency, EPA, Whashington, USA, pp. 43-55.
- [8]. Vrana B, Allan, IJ, Greenwood R, Mills GA, Dominiak E, Svensson K, Morrison G. *Trends Anal. Chem.* 2005; 24(10): 845:868
- [9]. Mills GA, Fones GR, Booij K. *Passive Sampling Technologies. En: Chemical Marine Monitoring: Policy Framework and Analytical Trends.* (P. Quevauviller, P. Roose, y Gert Verreet. Ed.). 2011. John Wiley & Sons, Ltd., West Sussest, UK, pp. 397-432.
- [10]. Srivastava B, Jhelum V, Basu DD, Patanjali PK. *J. Sci. Ind. Res.* 2009; 68:839-850.
- [11]. Wilcockson JB, Gobas F. *Environ. Sci. Technol.*, 2001; 35(7): 1425–1431.
- [12]. Harner T, Farrar NJ, Shoeib M, Jones KC, Gobas F. *Environ. Sci. Technol.* 2003; 37(11), 2486–2493.
- [13]. Genualdi S, Harner T. *Environ. Sci. Technol.* 2012; 46: 7661-7668.
- [14]. Wu RW, Harner T, Diamond ML. *Atmos. Environ.* 2008; 42(24): 6131–6143
- [15]. St. George T, Vlahos P, Helm P, Wilford B, Harner T. *Environ. Pollut.* 2011; 159(14):481-486.
- [16]. Raub KB, Vlahos P, Whitney M. *Mar. Environ. Res.* 2015; 109:148–58.
- [17]. Meloche L, DeBruyn A, Otton, V, Ikonomou M, Gobas F. *Environ Toxicol Chem.* 2009; 28(2):247–253.
- [18]. Tucca F, Moya H, Barra R. *Mar. Pollut. Bull.* 2014; 88:174–179.
- [19]. Palencia M, Vera M, Rivas BL. *J. Memb Sci.* 2014; 466, 192–199
- [20]. Palencia M, Lerma T, Palencia V. *J. Memb Sci.* 2016; 510:229-237.
- [21]. Van Oss CJ, Chaudhury MK, Good RJ. *Chem. Rev.* 1988; 88:927–941.
- [22]. Espigares M, Coca C, Fernández-Crehuet M, Moreno O, Bueno A, Gálvez R. *Environ. Toxicol. Water Qual.* 1997; 12(3):249–256.
- [23]. Sierra J, Benítez-Campo N, Bravo-Montaña E, Soto-Duque A, Larmat F. *Revista de Ciencias.* 2012; 16, 131–143.