

"DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS EN LA CUENCA DE SALTO GRANDE. INCIDENCIA DE LOS PROCESOS DE POTABILIZACIÓN SOBRE LOS NIVELES RESIDUALES"

TESIS DE DOCTORADO

CELIA WILLIMAN

Presentada ante la Facultad de Ingeniería de la
Universidad Nacional de La Plata
como requisito para la obtención del grado académico de

DOCTOR EN INGENIERIA



Dirección de tesis:

Directora: Dra. Alicia Estela RONCO

Co-director: Ing. Agustín Fernando NAVARRO

Sub-directora: Dra. María Isabel Tatiana MONTTI

Jurado de tesis:

Dra. Noemi Zaritzky

Dr. Eduardo Lorenzatti

Fecha de la defensa oral y pública: 01 de octubre de 2015.

AGRADECIMIENTOS

A mis directores, Alicia E. Ronco, Agustín F. Navarro y María I.T. Montti, por haberme dado la posibilidad de realizar esta tesis, por brindarme su apoyo, conocimientos y motivación para la ejecución de la misma.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por otorgarme las becas de posgrado que hicieron posible la realización de este trabajo de tesis doctoral.

A la Universidad Nacional de Entre Ríos (UNER) y a la Comisión Técnica Mixta de Salto Grande (CTM) por facilitar el ámbito y financiación para el desarrollo de las actividades experimentales.

A mis compañeros del Laboratorio de Investigación de Residuos en Alimentos (LIRA), por los momentos compartidos y por colaborar siempre con mi trabajo.

A los integrantes del Centro de Investigaciones del Medio Ambiente (CIMA), por haberme dado un lugar.

A mi familia, por acompañarme siempre.

A todos los que de algún modo colaboraron directa o indirectamente para que pudiera concretar mi tesis.

RESUMEN

Los problemas de calidad de agua en los lagos y embalses de Argentina se han incrementado por las actividades agrícolas, deforestación, explotación forestal, cría de animales, actividades mineras, escurrimiento urbano y descargas de aguas residuales no tratadas.

La región aledaña al embalse Salto Grande, presenta un importante desarrollo agrícola, donde se utilizan numerosos tipos de plaguicidas. Estos compuestos generan contaminación ambiental, ya sea por deriva y/o acumulación en suelos, los que por efecto de escorrentía, percolación y otros mecanismos de transporte pueden ingresar a los cursos de agua.

Los datos disponibles respecto a monitoreos efectuados en la región son escasos y no se encuentran actualizaciones posteriores a 1988 y 1994. Por lo que se ha considerado relevante disponer de la información adecuada a fin de establecer el diagnóstico actualizado de la situación en la región de Salto Grande respecto a los niveles residuales de plaguicidas y poder contribuir al control y vigilancia de dicho cauce.

La evaluación de los relevamientos efectuados sobre los cultivos desarrollados en ambas márgenes del río Uruguay y de los plaguicidas utilizados comúnmente por los agricultores y tiempos de aplicación, ha sido de importancia y de carácter significativo en la toma de decisiones al establecer el monitoreo, los sitios, el plan de muestreo y frecuencia del mismo.

La optimización y aplicación de las técnicas y metodologías adoptadas han permitido reducir el tiempo de análisis, costos, minimizar el uso de solventes orgánicos y lograr mayor sensibilidad en la determinación de los plaguicidas considerados de importancia, fundamentalmente por su persistencia y usos en la región.

Los resultados obtenidos en agua superficial, sólidos suspendidos y sedimentos para todas las fechas y sitios de muestreo, teniéndose en cuenta los valores de los niveles residuales, la ocurrencia y las fechas de muestreo en las que se detectaron mayor número de plaguicidas, han permitido caracterizar la contaminación de los diferentes sitios desde un enfoque general.

Los resultados de los monitoreos contribuyen al diagnóstico actualizado de la situación en la región y promueven a la toma de decisiones respecto a la continuidad del control y vigilancia de la misma.

Algunos sitios han superado los niveles guías de acuerdo a la información disponible respecto a los criterios de calidad de agua superficial destinada a la producción de agua potable y preservación de la vida acuática establecidos por los siguientes organismos de aplicación: Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable (SAyDS) de la república Argentina, al igual que otros organismos internacionales o extranjeros de referencia como la Comunidad Económica Europea (CEE) o la Agencia de protección Ambiental de Estados Unidos (EPA).

Es en este marco, que cobra relevancia la remediación de la contaminación, evaluando la remoción de estos plaguicidas mediante diferentes procesos tecnológicos. El proceso de potabilización del agua, incluye una etapa de clarificación en la que la adición y dispersión rápida de coagulantes químicos permite la disminución de la turbidez, removiendo además diversos contaminantes.

En la coagulación-floculación con sales de aluminio a diferentes dosis de cada coagulante, el policloruro es el que presentó mayor eficiencia en la remoción de la turbidez, sin embargo el sulfato de aluminio permitió mayor remoción de los plaguicidas evaluados.

Los analitos que presentan bajas solubilidades en agua y altos valores de coeficiente de distribución octanol/agua (K_{ow}) tienden a interaccionar con la materia orgánica, por lo que este proceso logra removerlos más eficientemente, aunque en general la remoción es eficiente para la mayoría de los plaguicidas.

En los procesos de adsorción existe un amplio espectro de mecanismos físicos y químicos, los cuales ocurren normalmente en etapas consecutivas tales como la difusión del adsorbato a través de la película de fluido hasta el material adsorbente, difusión a través de los poros y posterior reacción de adsorción.

En este proceso podemos observar que cada analito, en función de sus propiedades fisicoquímicas y/o estructurales presenta adsorciones diferentes, lo que se evidencia en la notable variación de los valores de los porcentajes de remoción de los plaguicidas utilizando cantidades iguales de adsorbente, quitosano y carbón activado en polvo, y diferentes tiempos de contacto. Además, se ha observado que ambos adsorbentes logran altos porcentajes de remoción pero, es en general el carbón activado en polvo el que presenta mayor eficiencia en el proceso y ésta se incrementa en la mayoría de los casos con el tiempo de contacto para ambos adsorbentes.

La optimización de las variables de remoción permitió determinar que, con quitosano y carbón activado en polvo, los valores que maximizan el porcentaje de remoción para la mayoría de los analitos son similares y se encuentran próximos a los máximos de tiempo de contacto y cantidad de adsorbente.

En agua cruda, en las mismas condiciones, los porcentajes de remoción son menores debido a diversas causas tales como, la saturación de sitios activos, modificación de la estructura del adsorbente y/o de sus sitios activos por la presencia de algún componente en la matriz, entre otras; haciendo que las interacciones resultantes sean diferentes que en agua pura.

El estudio de la cinética de adsorción permitió establecer el tiempo de equilibrio con ambos adsorbentes, el que fue alcanzado aproximadamente a los 60 minutos para la mayoría de los analitos, y la modelización de los datos respondieron a una cinética de pseudo-segundo orden.

Respecto a la modelización de las isotermas de adsorción, ambos adsorbentes tienen capacidad adsorptiva e interacciones diferentes frente a los analitos evaluados, siendo para carbón y quitosano el modelo de mejor ajuste el de Freundlich y Langmuir, respectivamente.

Frente a esta compleja temática, es importante disponer de la información actualizada respecto a los niveles de contaminación por lo que, el monitoreo continuo en las fuentes de agua cobra relevancia como así también la evaluación de la remoción de estos plaguicidas mediante diferentes procesos de potabilización, considerando no sólo los procesos tradicionales como el de coagulación-floculación y adsorción con carbón activado, sino también la incorporación del quitosano como alternativa tecnológica en la adsorción. Para esto se requiere de un planteamiento integrado que involucre numerosas acciones y de políticas ambientales mancomunadas en un objetivo que tienda a lograr mantener la disponibilidad de este recurso con adecuada calidad.

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN.....	- 7 -
EMBALSE DE SALTO GRANDE	- 9 -
CULTIVOS EN LA CUENCA DE SALTO GRANDE	- 12 -
PLAGUICIDAS	- 13 -
PROCESOS TECNOLÓGICOS PARA LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES	- 16 -
Coagulación.....	- 17 -
Floculación	- 18 -
Sedimentación.....	- 18 -
Filtración.....	- 18 -
Adsorción	- 19 -
OBJETIVOS	- 25 -
OBJETIVOS GENERALES.....	- 25 -
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	- 25 -
METODOLOGÍA.....	- 29 -
MATERIALES Y EQUIPAMIENTO	- 29 -
Reactivos.....	- 29 -
Equipamiento.....	- 30 -
DESARROLLO METODOLÓGICO.....	- 30 -
Plan de Muestreo.....	- 31 -
Tratamiento previo y procesamiento de las muestras	- 31 -
Técnicas Analíticas.....	- 32 -
Condiciones Cromatográficas	- 33 -
Remoción de Plaguicidas en Agua	- 36 -
Análisis de los Resultados	- 37 -
OPTIMIZACIÓN DE TÉCNICAS ANALÍTICAS	- 41 -

DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS DEL GRUPO (a) EN MUESTRAS DE AGUA POR GC- μECD - I.D.	- 41 -
DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS DEL GRUPO (a) EN MUESTRAS DE AGUA POR GC- μECD - SPME	- 44 -
DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS DEL GRUPO (b) EN MUESTRAS DE AGUA POR GC- NPD - I.D.Y SPME.	- 46 -
DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS DEL GRUPO (a) EN SÓLIDOS SUSPENDIDOS Y SEDIMENTOS POR GC-μECD - I.D.	- 50 -
DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS DEL GRUPO (b) EN SÓLIDOS SUSPENDIDOS Y SEDIMENTOS POR GC-NPD - I.D.	- 51 -
IDENTIFICACIÓN DE PLAGUICIDAS DEL GRUPO (a) Y (b) POR GC-MSD-SPME Y PTV.	- 52 -
<i>MONITOREO DE PLAGUICIDAS EN LA REGIÓN DE SALTO GRANDE</i> - 61 -	
INTRODUCCIÓN	- 61 -
MATERIALES Y MÉTODOS	- 62 -
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	- 69 -
Variación de los residuos de plaguicidas en sedimentos. Monitoreo 2012/2014...	- 86 -
<i>COAGULACIÓN - FLOCULACIÓN</i>	- 97 -
INTRODUCCIÓN	- 97 -
MATERIALES Y MÉTODOS	- 100 -
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	- 100 -
<i>ADSORCIÓN CON CARBÓN ACTIVADO Y QUITOSANO</i>	- 111 -
INTRODUCCIÓN	- 111 -
MATERIALES Y MÉTODOS	- 115 -
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	- 116 -
Eficiencia de los adsorbentes en el proceso de remoción	- 116 -
Incidencia del tiempo de contacto en el proceso de adsorción	- 119 -
Ensayos de remoción con quitosano y carbón activado en polvo a 20 μ g/l de organoclorados en solución acuosa.	- 121 -
Incidencia de la concentración de organoclorados en el proceso de adsorción..	- 124 -

OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN	- 133 -
INTRODUCCIÓN	- 133 -
MATERIALES Y MÉTODOS.....	- 133 -
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	- 134 -
Proceso de remoción de plaguicidas en agua cruda	- 141 -
CINÉTICA E ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	- 149 -
INTRODUCCIÓN	- 149 -
Cinética de Adsorción.....	- 151 -
Isotermas de adsorción.....	- 151 -
MATERIALES Y MÉTODOS.....	- 154 -
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	- 154 -
Cinética de Adsorción	- 154 -
Isotermas de adsorción.....	- 165 -
DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES	- 177 -
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	- 189 -
ANEXO I.....	- 203 -
PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS Y NIVELES RESIDUALES DE PLAGUICIDAS. MONITOREO 2012/2014	- 203 -
Fecha de Muestreo 09/2012	- 203 -
Fecha de Muestreo 02/2013	- 205 -
Fecha de Muestreo 04/2013	- 206 -
Fecha de Muestreo 07/2013	- 208 -
Fecha de Muestreo 03/2014	- 209 -
Fecha de Muestreo 05/2014	- 211 -
Fecha de Muestreo 07/2014	- 212 -
Fecha de Muestreo 09/2014	- 213 -
VARIACIÓN DE LOS PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS EN LOS DIFERENTES SITIOS DE MUESTREO Y DURANTE EL PERÍODO DE MONITOREO.	- 215 -

**VARIACIÓN DE LOS RESIDUOS DE PLAGUICIDAS EN AGUA SUPERFICIAL Y
SÓLIDOS SUSPENDIDOS EN LOS DIFERENTES SITIOS DE MUESTREO Y
DURANTE LA CAMPAÑA DE MONITOREO..... - 218 -**

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

El agua es uno de los recursos más importantes de la tierra y pese a la reiterada frase y su conversión en tópico de insistente repetición, el agua constituye un elemento esencial para la vida en el amplio espectro que ésta involucra, como así también para todas las actividades que sustentan la misma. Esta afirmación no sólo no ha perdido relevancia y actualidad, sino que forma parte de las políticas mundiales en materia de medio ambiente y salud y es una de las mayores preocupaciones y desafíos a los que se enfrenta nuestro planeta y el ser humano que lo habita.

Los lagos, embalses y corrientes son las fuentes más valiosas de agua potable para la población mundial. La vida de muchas personas depende de lagos naturales y embalses artificiales, los que proporcionan agua para consumo humano, para el desarrollo agrícola e industrial y para actividades de recreación (Menezes Filho *et al.*, 2010; Singer *et al.*, 2010; Assoumani *et al.*, 2013).

Las nuevas exigencias y expectativas que se han ido abriendo paso en estos últimos tiempos, respecto a la disponibilidad del agua, contaminación de los recursos hídricos, control y vigilancia de cauces y puntos de abastecimiento, calidad de agua en captación y en distribución, problemas sanitarios relacionados, etc.; requieren necesariamente de un planteamiento integrado como un paso previo para lograr mantener la disponibilidad de este recurso con adecuada calidad.

La temática es compleja y no siempre las políticas ambientales son aplicadas eficientemente aunque, innegablemente debemos asumir nuestra propia responsabilidad al respecto y contribuir a su preservación (Menezes Filho *et al.*, 2010; Singer *et al.*, 2010; Andrade & Stigter, 2009).

El crecimiento progresivo de los núcleos humanos, el aumento de la densidad poblacional, las actividades agrícolas y ganaderas, el cultivo intensivo de la tierra para satisfacer las exigencias de una población que evoluciona y el desarrollo industrial son las causas principales del aporte de residuos que contaminan las aguas subterráneas, los ríos, los lagos y los mares, destruyendo o modificando la fauna y la flora, rompiendo el equilibrio del ecosistema, así como la armonía entre el hombre y su medio (USEPA, 2001; Barceló, 2008; Ibarra Cecena, & Corrales Vega, 2011).

El suelo representa un soporte de contaminantes, cuyo arrastre y eliminación depende de la intensidad de la lluvia, de la escorrentía, de las partículas del suelo, de la protección de la superficie y de la absorción por las plantas (Sasal *et al.*, 2010). Los

procesos hidrológicos proveen las principales vías de transporte y el medio para la mayoría de los procesos de transformación química y biológica de los contaminantes en los sistemas acuáticos. También proporcionan, a través de la erosión y la lixiviación, la base natural o geoquímica de materia particulada y disuelta contenida en las aguas superficiales y subterráneas (Ronco, 2010; Sasal *et al.*, 2010).

El destino de los contaminantes en sistemas acuáticos superficiales está gobernado por los procesos de lluvia-escorrentía, pero todos los otros elementos del ciclo hidrológico tienen efectos directos o indirectos sobre los procesos de transporte y transformación de las sustancias contenidas en el agua.

Las proporciones de las varias componentes de generación de la escorrentía dependen de dos factores principales: la intensidad de la lluvia y la humedad antecedente del suelo (Sasal *et al.*, 2010). Por otra parte, la infiltración es la fase del ciclo hidrológico que determina la tasa a la cual estos contaminantes son lixiviados en el terreno, viajan hacia la tabla de agua o se mueven con el interflujo hacia otros recipientes superficiales o subsuperficiales (Costa *et al.*, 2010).

Tanto en el mundo, como en nuestro país, las reservas de aguas dulces superficiales son vulnerables a la contaminación y al deterioro, ya que el ingreso de contaminantes orgánicos de diferentes fuentes altera la calidad del agua.

Los problemas de calidad de agua en los lagos y embalses se han incrementado por las actividades agrícolas, deforestación, explotación forestal, cría de animales, actividades mineras, escurrimiento urbano, descargas de aguas residuales no tratadas, entre otras. Dichas actividades traen aparejado que muchos lagos y embalses experimenten una creciente eutrofización de los ambientes acuáticos (Chalar *et al.*, 2002; De León & Chalar, 2003).

El aumento de los sistemas productivos intensivos ha traído consigo un problema de manejo de excretas y un aumento de la contaminación ambiental. El aporte por el arrastre de suelo con contenido de plaguicidas, fertilizantes, vertido de desechos orgánicos pecuarios y otras sustancias, ocasiona que dichas aguas experimenten cambios físicos y químicos, afectando por consiguiente las distintas comunidades que en ellos viven.

Cada vez hay más contaminantes en el ambiente acuático, y los costos de tratamiento para potabilizar el agua son más altos y empiezan a predominar organismos que pueden perturbar el funcionamiento del ecosistema y poner en riesgo la salud humana. De este modo se hace imprescindible aplicar tecnologías alternativas para superar los inevitables inconvenientes que la mayor producción de residuos genera (Senogles *et al.*, 2000; Chalar *et al.*, 2002; Conde *et al.*, 2002; Prospero *et al.*, 2003; Bavcon Kralj *et al.*, 2007; Delgado *et al.*, 2012).

Desde un enfoque global, podemos observar que los lagos y embalses tienen ciertas características especiales, como por ejemplo, el mayor tiempo de permanencia del agua, y por ende, menor renovación de la misma, que los hacen más susceptibles a la contaminación y deterioro que los ríos (Bordet, 2003).

EMBALSE DE SALTO GRANDE

El Río Uruguay es un curso de agua internacional cuya cuenca forma parte de los territorios de Argentina, Brasil y Uruguay. Su primer tramo se orienta en la dirección este-oeste sirviendo de límite político entre los estados de Santa Catarina y Río Grande do Sul. Posteriormente se dirige hacia el sudoeste marcando la frontera entre Argentina y Brasil hasta su confluencia con el río Cuareim (límite entre Brasil y Uruguay), adoptando una dirección sur y constituyéndose en la divisoria política entre Argentina y Uruguay hasta su desembocadura en el Río de la Plata (Chalar, 2006). Su cuenca ocupa un área cercana a los 339.000 km², y su longitud es de 1.800 Km. Su curso transcurre un 32 % por territorio brasileño, un 38 % forma límite entre Argentina y Brasil y un 30 % forma límite entre Argentina y Uruguay (Míguez, 2007).

En la figura 1.1 se muestra su cuenca de alimentación, la cual se localiza en zonas que reciben 2000 mm anuales de lluvias en los meses de invierno y primavera, y que provocan crecientes retardadas en uno a dos meses. Aunque el régimen del río es muy irregular, pueden identificarse dos crecientes separadas por los estiajes de enero y agosto.



Figura 1.1- Cuenca del río Uruguay. Fuente: Google Earth - Datos de mapa (<http://maps.google.com/>)

Las costas del río Uruguay son diferentes, las de la margen izquierda con altas barrancas y también la misionera donde forma los saltos de Moconá, pero la correntina y la entrerriana son generalmente bajas. Este río, principal tributario del embalse Salto Grande tiene un lecho principalmente de roca basáltica, siendo el margen uruguayo más alto que el argentino. El régimen hidrológico del río presenta sus mayores caudales durante el invierno y los menores en verano, el promedio frente a las ciudades de Salto y Concordia es de $4622 \text{ m}^3/\text{s}$ (Salto Grande, 2013).

El embalse de Salto Grande comprende una obra de represamiento del río Uruguay de carácter binacional Argentino-Uruguayo. Su construcción se inició en 1975 y se llenó en 1979. Fue creado para la generación de energía hidroeléctrica, además de su utilización con fines domésticos y sanitarios, navegación y riego.

La extensión de la subcuenca del embalse es de 224.000 km^2 y posee una población total de aproximadamente 4.800.000 personas (Brasil = 3.904.000, Argentina = 796.000 y Uruguay = 100.000 personas). Tiene forma dendrítica (Figura 1.2) y está ubicado entre los paralelos $29^\circ 43'$ y $31^\circ 12'$ sur y los meridianos $57^\circ 06'$ y $57^\circ 55'$ oeste. Es considerado un sistema cálido tropical, según Salas & Martino (2001), por su temperatura media anual mayor a 15°C y su temperatura mínima superior a 10°C .

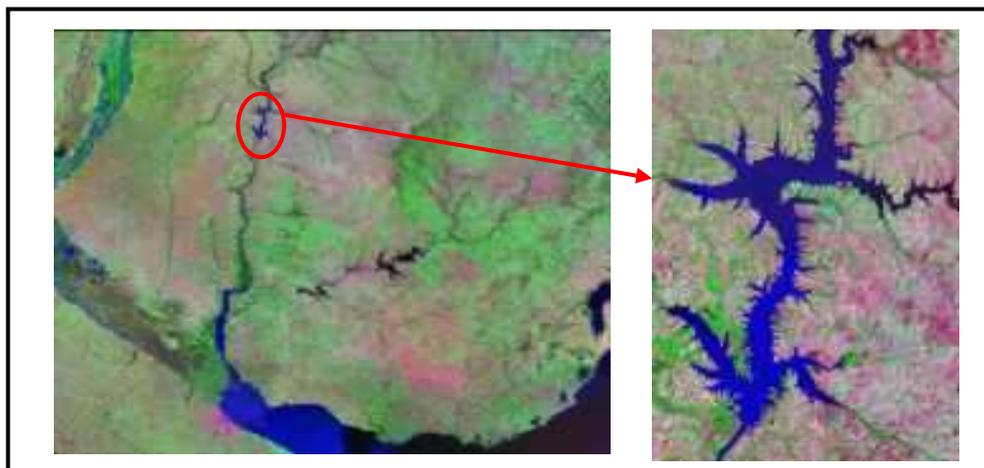


Figura 1.2- Embalse Salto Grande.

Sus características morfométricas se detallan en la Tabla 1.1. Se presenta como un ambiente con dos subambientes diferenciados (Figura 1.2). Una zona central que abarca un 70 % de la superficie total, con un tiempo medio de permanencia histórico a cota máxima de 0,031 años, y cinco brazos laterales de distintas características (Salto Grande, 2013).

En la cuenca del embalse las precipitaciones registran un promedio de 1260 mm anuales. La temperatura anual alcanza los 19 °C y los vientos predominantes del NE y SO con promedios anuales de 7 y 14 km/h respectivamente, siendo la primavera la estación más ventosa (Bordet, 2003). Este embalse se clasifica como eutrófico según su concentración media anual de fósforo total, al igual que en ciertos veranos por su concentración de clorofila a y abundancia de fitoplancton (Chalar, 2006).

Tabla 1.1- Características del embalse Salto Grande. Fuente: Salto Grande, 2013.

Cota nominal del embalse	35 m
Área del embalse	783 Km ²
Volumen del embalse	5.500 Hm ³
Longitud del embalse	140 Km
Ancho máximo del embalse	9 Km aprox.
Caudal medio del río Uruguay (serie histórica)	4.622,00 m ³ /seg.
Caudal máximo registrado (desde 1898)	37.714 m ³ /seg. (09/06/92)
Caudal mínimo registrado (desde 1898)	109 m ³ /seg. (03/02/45)
Capacidad total de evacuación de la obra	64.000 m ³ /seg.

CULTIVOS EN LA CUENCA DE SALTO GRANDE

La cuenca del río Uruguay es una de las regiones productivas más importantes de la región, las zonas involucradas se muestran en la tabla 1.2:

Tabla 1.2- Zonas involucradas en la cuenca del río Uruguay. Fuente: UNESCO-WWAP, 2007.

ARGENTINA	URUGUAY
Prov. Misiones	Dep. Artigas
Prov. Corrientes	Dep. Salto
Prov. Entre Ríos	Dep. Paysandú
	Dep. Río Negro
BRASIL	Dep. Cerro Largo
Estado Río Grande do Sul	Dep. Colonia
	Dep. Rivera
	Dep. Tacuarembó
	Dep. Durazno
Estado Santa Catarina	Dep. Flores
	Dep. Florida
	Dep. Soriano

Las principales actividades agrícolas desarrolladas en la cuenca se describen a continuación.

En la provincia de Misiones se destaca la actividad forestal con un 48 % de participación en la superficie total cultivada sobre la cuenca del río Uruguay, luego, en orden de importancia le siguen el cultivo de yerba mate con un 36 %, te (10,4 %), maíz (4 %), caña de azúcar (1,4 %) y citrus (0,1 %) (IPEC, 2012).

En la provincia de Corrientes, sobre la cuenca del río Uruguay los principales cultivos son: forestación con una participación en la cuenca del 74,43 %, cereales (arroz, maíz, sorgo, trigo) 10,1 %, citrus 7,5 %, industriales y oleaginosas (soja, te, yerba mate) 7,4 % y hortícolas 0,6 % (SIIA, 2007).

En Entre Ríos, sobre la cuenca del río Uruguay se cultiva principalmente cereales y oleaginosas (soja, maíz, trigo, sorgo, arroz, lino) con una participación sobre la cuenca de 80,6 %, forestación (14,3 %), citrus (5,1 %) y arándanos (0,1 %) (MAGyP, 2009).

En la zona de Brasil sobre la cuenca del río Uruguay, en el estado de Río Grande do Sul se cultiva soja (49,9 %), arroz (22,2 %), trigo (14,5 %), maíz (6,4 %) y avena (2 %); y en el estado de Santa Catarina el cultivo mayoritario es el maíz con una participación del 48,7 %, en orden de importancia le siguen la soja (25,6 %), porotos (14,7 %), trigo (8,7 %) y tabaco (2 %) (SAGPyA, 2003).

En la costa uruguaya, los principales cultivos son forestación con un 53 % de participación en la cuenca del río Uruguay, agrícola (44,6 %), arroz (1,46 %), citrus (0,61 %) y horticultura, frutales y viñedos (0,26 %) (MGAP, 2013).

Desde el punto de vista socioeconómico, el sector agropecuario contribuye al bienestar humano como proveedor de alimentos y de trabajo pero al mismo tiempo ejerce diversas presiones sobre el ambiente y los recursos naturales.

PLAGUICIDAS

Los plaguicidas usados en la agricultura son sustancias tóxicas destinadas a controlar a aquellos organismos que puedan afectar a los cultivos. Entre ellos se encuentran fundamentalmente herbicidas, insecticidas y fungicidas. Además de los principios activos en la formulación de los plaguicidas se incluyen diversas sustancias químicas, que en algunos casos, poseen mayor toxicidad que el propio principio activo, tales como diluyentes, tensoactivos, aceites e impurezas, que pueden tener en algunos casos efectos muy tóxicos y adversos (SAyDS, 2007; RAP-AL Uruguay, 2010).

Con relación a la contaminación ambiental, el deterioro de la calidad del agua es uno de los mayores problemas asociados al uso de plaguicidas. Éste puede ser debido a alguna de las siguientes causas: deriva de pulverizaciones, lixiviación y percolación hacia napas freáticas, lavado de equipos y elementos de aplicación en fuentes de agua, eliminación de desechos de plaguicidas y envases, rotura de envases y accidentes con vuelco de productos hacia fuentes de agua, entre otros (SAyDS, 2007; Barceló, 2008; Bruno, 2008; Costa *et al.*, 2010; RAP-AL Uruguay, 2010; Ronco, 2010; Sasal *et al.*, 2010; Ibarra Cecena, & Corrales Vega, 2011).

Las prácticas agrícolas en nuestra región son las tradicionales, es decir que el uso de agroquímicos y plaguicidas en los cultivos es habitual. Los controles y las buenas prácticas no siempre llegan a ser implementadas para permitir la eliminación de contaminantes, facilitando la presencia de residuos en los cursos de agua, entre los que se encuentran a los agrotóxicos persistentes. Algunos de estos plaguicidas son de lenta degradación y pueden permanecer activos por periodos relativamente largos, agravando el problema, provocando alteraciones importantes en la biota acuática, fitoplancton y zooplancton (Salas & Martino, 2001; Costagliola *et al.*, 2003; Natale & Ronco, 2003; Prospero *et al.*, 2003; Alegría *et al.*, 2006; Badii & Landeros, 2007; Carriquiriborde *et al.*, 2007; Hill & Clérici, 2008; RAP-AL Uruguay, 2010; Ronco, 2010; Colombo *et al.*, 2011).

Los relevamientos previos efectuados por el grupo de trabajo, indicaron que los agroquímicos de mayor utilización en la región varían según el tipo de cultivo y épocas

del año. Respecto a su naturaleza química podemos citar compuestos organoclorados, organofosforados, piretroides, carbamatos, bencimidazoles, triazoles, estrobirulinas, entre otros.

Existe numerosa bibliografía referente a las características fisicoquímicas y clasificación de los plaguicidas según diversos enfoques; dada la complejidad de la temática, en el presente trabajo nos referiremos solamente a algunas familias de plaguicidas relevantes por el daño que causan a la salud y por su gran demanda de uso; se describe a continuación una breve reseña de las principales características de los mismos.

Los compuestos *organoclorados* han sido los plaguicidas más ampliamente utilizados. Aunque en la actualidad su uso está restringido o, en algunos casos, prohibido, éstos aún están en el ambiente, donde se distribuyen en los distintos compartimientos y están sujetos a procesos de bioacumulación y/o degradación. Por ejemplo cuando el p, p'-DDT se degrada en un sistema natural dos de sus productos de degradación son el p, p'-DDD y el p, p'-DDE, ambos productos tóxicos y de relativamente larga persistencia en el ambiente, del mismo modo que el p, p'-DDT (Alegria *et al.*, 2006; Badii & Landeros, 2007; Gutiérrez *et al.*, 2010; WHO, 2010; García *et al.*, 2012). Estos y otros compuestos de este grupo como el heptacloro epóxido, aldrin, dieldrin y endosulfán, han sido encontrados en el río Uruguay (Orlando, 1993; RAP-AL Uruguay, 2010; Ríos *et al.*, 2010).

La estructura química de estos compuestos les confiere una alta estabilidad física y química, haciéndolos insolubles en agua, no volátiles y altamente solubles en disolventes orgánicos. Estas características favorecen su persistencia en el ambiente y su lenta biodegradabilidad, su vida media es de 5 años, aunque varía según el producto; por ejemplo, para el beta hexaclorociclohexano es de 3 años, para el aldrín de 6 años y para el p, p'-DDT es de 30 años.

En el agua, el p, p'-DDT es mucho menos soluble que otros plaguicidas de su tipo y tendería a escapar de la solución rápidamente en presencia de fitoplancton, acumulándose en éste y de ese modo ingresa a la cadena trófica. El compuesto como tal o sus metabolitos son contaminantes ubicuos de varios tejidos en humanos y de los mamíferos en general. A causa de su alta lipofilia tienden a acumularse principalmente en el tejido celular subcutáneo, en el componente graso de la leche materna y de la sangre. Productos representativos de este grupo son el aldrín, el dieldrin, el p, p'-DDT + metabolitos, lindano (gamma-HCH), hexaclorohexano, hexaclorobenceno, clordano, entre otros cuya presencia ha sido reportada en tejido muscular de peces del río Uruguay (Seigneur, 1993; RAP-AL Uruguay, 2010; Ríos *et al.*, 2010).

Algunos de estos plaguicidas se descomponen por acción de la luz solar dando en algunos casos, productos que son tan tóxicos o más que sus progenitores. Por otro lado

éstos se adsorben de preferencia en el material en suspensión en el agua. Esta adsorción tendría también efectos importantes sobre la velocidad de degradación fotolítica. Algo similar a lo que ocurrió con el p, p'-DDT en cuanto a limitaciones de uso y prohibiciones, ocurrió con otros compuestos como el aldrin, dieldrin, heptacloro, clordano, etc. Sin embargo así como se limitó el uso y producción de algunos plaguicidas, se aumentó la producción de otros para sustituirlos.

La tendencia general en cuanto a la síntesis de plaguicidas ha sido hacia compuestos de más corta vida, los que a su vez tienden a ser más tóxicos. Un ejemplo son los organofosforados que constituyen la segunda clase general de plaguicidas (Alegria *et al.*, 2006; Badii & Landeros, 2007; Gutiérrez *et al.*, 2010; WHO, 2010; García *et al.*, 2012).

Los compuestos *organofosforados*, que son ésteres, amidas o tioles derivados de los ácidos fosfórico, fosfónico y fosforico. Se descomponen con mayor facilidad y se degradan por oxidación e hidrólisis, dando origen a productos solubles en agua, tentativamente menos persistentes y poco acumulables en el organismo humano. Pertenecen a este grupo el paratión, el malatión, el diazinón, el clorpirifós y el diclorvos, entre otros.

El paratión y metil-paratión son fácilmente degradados en el ambiente acuático y, en consecuencia, de corta vida, pero son sumamente tóxicos para los mamíferos y por lo tanto, se requiere gran cuidado en su manipuleo y aplicación (Badii & Landeros, 2007; Pineda, 2007; Gómez & Cáceres, 2010; Gutiérrez *et al.*, 2010; WHO, 2010; García *et al.*, 2012). Si bien el paratión es considerado "no persistente", se lo detectó ya en aguas del Río de la Plata (adonde llegaría por afluentes de tierras de cultivos de frutales y hortalizas y otras fuentes), y también en músculos y tejidos adiposos de *Prochilodus platensis* o sábalo, pez iliófago del Río de la Plata (Orlando, 1993; RAP-AL Uruguay, 2010; Ríos *et al.*, 2010).

La aparición de hongos fitopatógenos resistentes ha inducido a la utilización de nuevos compuestos, tales como los *triazoles* y *estrobirulinas*, los cuales son fungicidas aplicados en una amplia gama de cultivos, como cereales, vid, frutas cítricas, arándanos y otros. Los triazoles son compuestos estables y se degradan muy lentamente en el suelo y sistemas acuáticos (Badii & Landeros, 2007; García *et al.*, 2012).

Los *carbamatos* son otro grupo de plaguicidas que pueden ser de tres tipos principales: a) derivados de ésteres carbamatados, comúnmente usados como insecticidas; b) derivados del ácido tiocarbámico, utilizados como fungicidas, y c) carbamatos propiamente dichos, que se emplean como herbicidas. Todos ellos son relativamente inestables, se les atribuye un tiempo corto de persistencia ambiental y cuentan con cierta selectividad. Su degradación se realiza por oxidación y sus

metabolitos finales son hidrosolubles pudiendo excretarse por la orina y las heces fecales. Entre los más comunes se encuentran el lannate, el carbarilo y el carbyl (Badii & Landeros, 2007; Pineda, 2007; WHO, 2010; García *et al.*, 2012).

Los *piretroides* son piretrinas sintéticas que surgen en los años cincuenta y se consideran más efectivos que las naturales. Químicamente se dividen en dos tipos: a) sin grupo alfaciano, como el permetrina y resmetrina, y b) con grupo alfaciano, como fenvalerato, deltametrina y cipermetrina. Todos son metabolizados por hidrólisis, oxidación y conjugación, con poca tendencia a acumularse en los tejidos (Badii & Landeros, 2007; WHO, 2010; García *et al.*, 2012).

Dada la complejidad del uso de la tierra y de los plaguicidas, las acciones tendientes a la aplicación de metodologías de estimación, evaluación y manejo del riesgo en el empleo de tales compuestos son aún incipientes o nulas y requerirían de sustantivos esfuerzos científicos, tecnológicos y económicos.

Para la valoración de riesgos potenciales tanto para la salud humana como para la protección de la vida acuática existen valores obligatorios (imperativos) o indicativos (guías) para aguas superficiales como fuente para consumo, recreación y preservación de la vida acuática, como por ejemplo en Argentina, los establecidos por la Ley de Residuos Peligrosos 24051 que indica los Niveles Guía de calidad de agua tanto para protección de la vida acuática como para fuentes de agua de bebida humana con tratamiento convencional, cuya autoridad de aplicación es la Secretaria de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación; y a nivel internacional, los establecidos por la Comunidad Económica Europea a través de sus diversas Directivas y la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (CEE, 1975; CEE, 1976; SAyDS, 1993; CE, 2006; CE, 2008; USEPA, 2009; USEPA, 2013).

Con respecto a la legislación para agua potable, el Ministerio de Salud y Acción Social a través del Código Alimentario Argentino y el Consejo Federal de Entidades de Servicios Sanitarios establecen las Normas de Calidad para el agua de bebida de suministro público (COFES, 1996; MSyAS, 2008). A nivel internacional, la Comunidad Económica Europea y la Organización Mundial de la Salud establecen las Directivas y los Niveles Guía de calidad de agua destinada a consumo humano (CE, 1998; OMS, 2004).

PROCESOS TECNOLÓGICOS PARA LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES

La contaminación de las fuentes de agua para consumo es una problemática continua y compleja, ya que el incremento de las actividades agrícolas y el desarrollo agroindustrial es permanente y esto conlleva a la posible presencia de residuos de

plaguicidas en agua, los cuales pueden ser removidos mediante diferentes procesos (Younes & Galal-Gorchev, 2000; Comisión Nacional del Agua, 2007; Schriks *et al.*, 2010).

Los procesos convencionales de tratamiento de agua para consumo humano incluyen: coagulación, floculación, sedimentación, filtración y cloración; no ha sido suficientemente estudiado el efecto que pueden llegar a tener estos tratamientos sobre estos contaminantes potencialmente presentes en el agua cruda. En algunos casos puede ser necesaria la aplicación de tratamientos avanzados, como por ejemplo procesos de adsorción con distintos adsorbentes, en determinadas condiciones, utilizados solos o en combinación con el tratamiento convencional (Heijman & Hopman, 1999; Comisión Nacional del Agua, 2007; Sarkar *et al.*, 2007; Ormad *et al.*, 2008; Torres *et al.*, 2008; Ignatowicz, 2009; Ormad *et al.*, 2009; Reungoat *et al.*, 2010; Delgado *et al.*, 2012).

Predecir el impacto de un proceso de tratamiento de agua en la eliminación y/o transformación de plaguicidas se ve dificultado por la variabilidad de los procesos empleados y la variabilidad en la calidad de la fuente de agua. Es por eso que se deben utilizar pruebas de laboratorio a fin de recabar información sobre la eficiencia de la remoción y luego validarlas a escala piloto o escala real en plantas de tratamientos a fin de determinar en que casos puede llegar a ser necesaria la aplicación de metodologías alternativas.

Coagulación

Todas las partículas coloidales poseen una carga eléctrica que produce una fuerza de repulsión mutua mayor que las fuerzas moleculares de cohesión, la cual es suficientemente grande para mantenerlas separadas y en suspensión. Reduciendo o neutralizando su carga, las partículas coloidales se pueden acercar y aglomerar progresivamente, debido a fuerzas moleculares de cohesión, posibilitando su remoción posterior por medios físicos. Este es el objetivo de la coagulación. Los coloides están omnipresentes en las aguas naturales y presentan siempre una gran estabilidad o resistencia a la aglomeración natural que impide su separación por sedimentación, filtración u otros procesos físicos de clarificación. Estos pueden adsorber materia orgánica, bacterias y virus, protegiendo microorganismos patógenos de la acción de los desinfectantes. La mayor parte de la materia orgánica es de origen natural, originada por la degradación de vegetales y animales, que comunica al agua turbiedad y principalmente color. Su remoción es necesaria porque puede vehicular sustancias tóxicas como los plaguicidas y reaccionar con el cloro produciendo subproductos sospechosos de ser cancerígenos (ENOHSa, 2000; Bolto, 2006; Bolto & Gregory, 2007).

Se denomina coagulación al proceso de desestabilización y posterior agregación de partículas en suspensión coloidal presentes en el agua, para potenciar la etapa de decantación o espesado en la que esas partículas deben separarse del agua. La desestabilización se consigue neutralizando sus cargas eléctricas mediante la mezcla rápida del coagulante en el agua, dejan de actuar las fuerzas de repulsión y los coloides tienden a aglomerarse por acción de masas. Los coagulantes de mayor utilización en los procesos de potabilización son de origen metálico, tales como sales de aluminio y de hierro; y polielectrolitos (Bolto, 2006; Jarvis *et al.*, 2006; Bolto & Gregory, 2007; Zhang, *et al.*, 2008; Konieczny *et al.*, 2009).

Floculación

La segunda etapa consiste en la formación de partículas sedimentables a partir de partículas desestabilizadas de tamaño coloidal, y se conoce con el nombre de floculación. Desde el punto de vista operativo, la floculación se consigue efectuando una mezcla moderada y prolongada, que transforma a las partículas coaguladas de tamaño submicroscópico en otras suspendidas, discretas y visibles de tamaño suficiente como para sedimentar por acción de la gravedad. El proceso permite asimismo la adsorción y la precipitación de compuestos en solución (ENOHSa, 2000; Matilainen *et al.*, 2010).

Sedimentación

A la salida de los acondicionadores, el agua pasa directamente al decantador donde debe operarse la sedimentación de la materia coagulada y por lo tanto la clarificación del agua tratada (UTN, 1998; ENOHSa, 2000). Algunos autores han estudiado la posible eliminación de plaguicidas a través de la coagulación/floculación seguida de una etapa de sedimentación (USEPA, 2001; Ormad *et al.*, 2008; Acero *et al.*, 2012).

Filtración

La filtración es el proceso mediante el cual se logra la remoción de partículas suspendidas y coloidales, y de microorganismos presentes en el agua que escurre a través de un medio poroso. En general, la filtración es el proceso final de remoción de impurezas realizado en una planta de tratamiento de agua y por lo tanto, principal responsable de la producción de agua acorde con las normas de potabilidad establecidas respecto a su calidad.

Dependiendo de las fuerzas que intervengan en el proceso de filtración, podemos distinguir entre filtros de gravedad, y filtros de presión, siendo los primeros más económicos aunque requieren una mayor superficie de filtrado para obtener los mismos rendimientos. Podemos hacer una clasificación de los tipos de filtros por gravedad, en función de la velocidad de filtración:

- Filtros lentos: en los cuales la velocidad de filtrado es inferior a $5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$, estos filtros se utilizan para aguas poco turbias, que no han necesitado coagulación previa. Las retenciones se van a producir principalmente en la superficie del lecho, por lo que tienen bajo uso para aguas potables.
- Filtros rápidos: La velocidad de filtrado es superior a $5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$, son los filtros usados normalmente en aguas potables, que previamente han pasado por un proceso de decantación y coagulación.

El medio poroso o manto filtrante es el elemento básico de un filtro, es el lecho granular graduado constituido por una capa uniforme o estratificada, de arena y/o antracita a los que puede agregarse granate o ilmenita en lechos conformando mantos duales o múltiples. Es fundamental diseñar adecuadamente su espesor y su granulometría (tamaño efectivo, tamaño menor y mayor de los granos, coeficiente de uniformidad, coeficiente de esfericidad, porosidad y masa específica) (ENOHSa, 2000).

Existe escasa bibliografía respecto a la eficacia del filtrado en la eliminación y/o transformación de plaguicidas, excepto cuando se habla de filtros con carbón activado granular.

En general, los tratamientos convencionales que involucran separación de fases tales como la *coagulación*, *floculación*, *sedimentación* y *filtración*, tienen poco o ningún efecto sobre la eliminación de los plaguicidas que disponen en su estructura grupos hidrófilos ó lipofóbicos. En cambio, estos tratamientos si pueden remover a los plaguicidas que presentan grupos hidrofóbico ó lipófilo (USEPA, 2001).

Adsorción

Los procesos que parecen tener el mayor impacto en la eliminación de plaguicidas son los de adsorción. Este es un proceso de separación en el que ciertos componentes disueltos de una fase líquida se transfieren hacia la superficie de un sólido adsorbente. La sustancia adsorbida (adsorbato) es atraída a la superficie del sólido (adsorbente) reduciéndose de esta manera su concentración en la solución. Las fuerzas de interacción que mantienen las moléculas adsorbidas al sólido pueden ser físicas y/o químicas; es decir si están implicadas fuerzas de Van der Waals ó interacciones análogas a las de enlaces, fundamentalmente de carácter covalente. La adsorción física o adsorción de Van

der Waals, es fácilmente reversible, es el resultado de las fuerzas intermoleculares de atracción entre las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida, en cambio la quimisorción es el resultado de la interacción química. La fuerza de la unión química puede variar considerablemente aunque la fuerza de adsorción química es generalmente mayor que la observada en la adsorción física. El proceso frecuentemente es irreversible ya que en la desorción se descubre que la sustancia original ha sufrido un cambio químico. Suele suceder que determinadas sustancias trabajando a bajas temperaturas pueden tener una adsorción física sobre un sólido, pero a temperaturas altas lo que tiene lugar es una quimisorción, aunque se pueden dar los dos fenómenos al mismo tiempo (Ruthven, 1984; Warren & McCabe, 2007; ENOHSA, 2000; Lebrón Orellana, 2007; Ioannidou *et al.*, 2010).

El orden en el cual se adsorben una serie de solutos de una disolución es casi exactamente el mismo para formas diferentes de adsorbentes como carbón, sílice u otros finamente divididos. En el proceso de adsorción se alcanza un equilibrio definido en un tiempo que depende de la concentración de la disolución y de la cantidad de adsorbente. La capacidad de adsorción de los diversos adsorbentes para eliminar los plaguicidas se ve afectada por la naturaleza y estructura del adsorbente, por las propiedades físico-químicas del adsorbato, y por las condiciones del medio en el cual la adsorción debe efectuarse: concentración, competencia de otros contaminantes o materia orgánica natural, temperatura, pH, tiempo de contacto, entre otras. Los materiales sólidos que se emplean como adsorbentes pueden ser productos naturales o sintéticos, ambos deben de asegurar un gran desarrollo superficial mediante una elevada porosidad. Los adsorbentes sólidos generalmente son utilizados en forma granular y de una gran variedad de tamaños, con diámetros comprendidos entre 12 mm y 50 μm . Solo ciertos sólidos tienen la necesaria especificidad y capacidad de adsorción para ser útiles como adsorbentes industriales (Metcalf & Eddy, 1998; Yoshizuka *et al.*, 2000; Lárez Velásquez, 2003; Flores *et al.*, 2005; Lárez Velásquez, 2006; Lebrón Orellana, 2007; Hameed *et al.*, 2009; Ignatowicz, 2009; Ai *et al.*, 2010; Foo & Hameed, 2010; García-Rivas *et al.*, 2010; Gupta *et al.*, 2011).

En la actualidad está ampliamente implementado el empleo de carbón activo en diversos campos, tales como, en el tratamiento de aguas residuales, potables y en procesos industriales (Hu *et al.*, 1998; Martín-Gullón & Font, 2001; Hernández Orta *et al.*, 2003; Daneshvar *et al.*, 2007; Sarkar *et al.*, 2007; Ignatowicz, 2009; Ormad *et al.*, 2009; Ai *et al.*, 2010; Dhaouadi *et al.*, 2010; Foo & Hameed, 2010; Ioannidou *et al.*, 2010; Salman & Hameed, 2010; Gupta *et al.*, 2011; Jusoh *et al.*, 2011; Delgado *et al.*, 2012).

El carbón activado es una forma de carbón tratada para aumentar significativamente sus propiedades de adsorción. Es un material poroso de origen natural

y su característica física más significativa es la enorme área de superficie interna, desarrollada durante el proceso de producción. Los carbones activados se comercializan principalmente en dos formas físicas: en polvo y granular (Metcalf & Eddy, 1998; Lebrón Orellana, 2007; Delgado *et al.*, 2012).

En la búsqueda permanente de nuevas tecnologías para la remoción de plaguicidas en muestras acuosas surge como una alternativa la utilización de otro tipo de sólido con propiedades adsorbentes, tal como lo es el quitosano. En particular este sorbente es utilizado en la remoción de contaminantes metálicos, tales como cromo, arsénico, etc. (Flores *et al.*, 2005; Gamage & Shahidi, 2007; Cheng-Fang *et al.*, 2008; García-Rivas *et al.*, 2010; Matus *et al.*, 2011; Tapia *et al.*, 2012). Sin embargo son escasos los estudios en la literatura sobre el uso de biopolímeros para la adsorción de plaguicidas (Yoshizuka *et al.*, 2000; Sarkar *et al.*, 2007; Lu *et al.*, 2011; Agostini de Moraes *et al.*, 2013; El Harmoudi *et al.*, 2014).

El quitosano es un copolímero similar a la celulosa compuesto de glucosamina y de N- acetil glucosamina, de elevado peso molecular, se obtiene de la desacetilación parcial de la quitina. Tanto la quitina como el quitosano se conforman por cadenas lineales de glucopiranosas unidas por medio de enlaces β 1-4. La molécula de quitosano presenta dos grupos hidroxilo activos, y un grupo amino altamente reactivo de una gran capacidad adsorbtiva. La protonación de este último grupo, carga a la molécula de quitosano de modo positivo, posibilitando que los aniones se unan a la misma. La abundancia de los grupos hidroxilo y amino altamente reactivos en el quitosano o la presencia del grupo acetoamida en la quitina y su tendencia a formar puentes hidrógeno de carácter inter e intramoleculares, devienen en la formación de agregados lineales con amplia factibilidad de formar estructuras cristalinas.

La industria procesadora de mariscos es altamente generadora de desechos sólidos debido a que el 75-85 % del peso vivo de estos son desechos que pasan a ser contaminantes del medioambiente, y la eliminación de los mismos es costosa. Las alternativas tecnológicas para el aprovechamiento de estos desechos y la conversión de los mismos en quitina y en quitosano son opciones ampliamente aplicadas (Lárez Velásquez, 2003; Dutta *et al.*, 2004; Lárez Velásquez, 2006; Mármol *et al.*, 2011).

La contaminación de las fuentes de agua es una realidad compleja de abordar ya que son múltiples los factores incidentes, como así también la variabilidad en la naturaleza de los contaminantes emergentes, lo que constituye un permanente desafío para intentar minimizar los riesgos asociados. Para ello se requiere de información necesaria respecto a los diversos agentes involucrados, entre los que se destacan: la identificación de la región, condiciones climáticas, características de la fuente de agua, relevamiento de las actividades agroindustriales en la cuenca en cuestión, naturaleza de

los productos de mayor uso para el control de plagas, tiempos de aplicación de los mismos, entre otros.

Las exigencias respecto a los niveles de residuos de plaguicidas en agua para consumo humano, recreación y protección de la vida acuática plantean la necesidad de efectuar monitoreos continuos de las respectivas matrices ambientales. Por lo cual requiere disponer de un plan de muestreo adecuado, técnicas de alta sensibilidad analítica que permitan la identificación y cuantificación de dichos contaminantes, a fin de mantener la información actualizada respecto al nivel de contaminación de la fuente de agua. Esto cobra relevancia al momento de la toma de decisiones preventivas tanto en las actividades agrícolas como en los diversos usos de la fuente de agua principalmente en los procesos tecnológicos de potabilización.

La información disponible sobre el efecto que tienen los diversos procesos de potabilización y cada una de sus etapas sobre la remoción de los niveles iniciales de plaguicidas en el agua es muy acotada, dado que es factible la presencia de un amplio espectro de estos compuestos que vienen siendo utilizados y que no han sido evaluados; como así también lo relacionado con el efecto de remoción de algunas etapas, sobre las cuales no se dispone de parámetros de remoción específicos.

Además de la evaluación de la eficiencia de las metodologías tradicionales de potabilización en el proceso de remoción de diversos plaguicidas, es relevante la incorporación de metodologías alternativas, tales como la utilización de diferentes adsorbentes y evaluar su incidencia en la calidad de agua.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

OBJETIVOS

OBJETIVOS GENERALES

Se plantean como *objetivos generales*:

- La determinación del nivel de contaminación por plaguicidas en distintos puntos estratégicos de la región de Salto Grande.
- La evaluación de la eficiencia de diferentes procesos de potabilización, tradicionales y no tradicionales para la remoción de residuos de plaguicidas considerados como críticos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar diferentes zonas de influencia de actividad productiva sobre las márgenes del embalse, tipos de cultivos y plaguicidas aplicados durante las temporadas agrícolas.
- Establecer los puntos de muestreo en función de la distribución de la cuenca hidrográfica de la región (cauce principal y de los brazos Gualeguaycito en margen argentina e Itapeby en margen uruguaya).
- Determinar los niveles de residuos en muestras de aguas superficiales, en sólidos en suspensión y sedimentos. Caracterizar la contaminación de los sitios de muestreo.
- Establecer los puntos críticos de muestreo en el proceso de potabilización. Evaluar la eficiencia del proceso de coagulación - floculación en la remoción de plaguicidas en agua.
- Evaluar la remoción de los plaguicidas mediante la utilización de diferentes adsorbentes en los procesos de potabilización. Determinar el equilibrio, cinética e isothermas de adsorción con los adsorbentes evaluados.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

METODOLOGÍA

MATERIALES Y EQUIPAMIENTO

Se detallan a continuación los materiales y equipamiento considerados más relevantes en el desarrollo de la presente tesis:

Reactivos

- Estándares certificados de: *lindano, aldrin, heptacloro epóxido A y B, transclordano, dieldrin, endrin, endosulfán, p, p'-DDD, p, p'-DDT, diazinón, metilparatión, fenitrotión, malatión, clorpirifós, triadimefón, penconazole, imazalil, miclobutanil, ethión, trifloxistrobin, propiconazole y bromopropilato* (Accu Standard Inc.).
- Agua grado 1 (agua calidad cromatográfica ultra pura).
- Hidróxido de sodio y ácido clorhídrico, calidad p.a. (Merck).
- Metanol calidad cromatográfica (Merck).
- Hexano calidad cromatográfica (Merck).
- Acetona calidad cromatográfica (Merck).
- Soluciones estándar stock de 1000 mg/l en metanol de los diferentes plaguicidas.
- Fibras de sílica fundida recubiertas con: Polidimetilxilosano (PDMS), Poliacrilato (PA) y Carbowax/Divinilbenceno (CWX/DVB); marca Supelco de 100, 85 y 65 µm respectivamente.
- Carbón activado de origen vegetal, marca Clarimex tipo 046, tamaño de gránulo de 325 mesh.
- Quitosano en polvo, marca Pharma, con un grado de desacetilación del 95,2 % y peso molecular medio de aproximadamente 300 kDa.
- Sulfato de aluminio sólido (base hidrato). Marca Meranol S.A.C.I. Especificación N° 1010. Certificado de análisis/calidad.
- Policloruro de aluminio líquido. Marca Petroquímica Río Tercero (PR III). PAC 18 PRIII BM. Certificado de análisis/calidad.

Equipamiento

- Cromatógrafo gaseoso Hewlett Packard Modelo 6890 Serie II, con sistema de inyección capilar “split/splitless”, equipado con Inyector automático Hewlett Packard Modelo 6890 y Chem station o estación de trabajo HP. Versión A.03.34 con Detector de microcaptura de electrones (μ ECD) y Detector de Nitrógeno-Fósforo (NPD). Columna Agilent HP – 5MS 0,25 mm x 30 m x 0,25 μ m de diámetro interno (i.d.). “Liner” o inserto de 900 μ l – 78,5 x 6,5 mm para inyección directa y de 0.75 mm de diámetro interno para SPME.
- Cromatógrafo gaseoso Hewlett Packard GC 6890, equipado con dos sistemas de inyectores: Inyector de Vaporización con Temperatura Programada (PTV) y puerto de inyección modo “split/splitless”. Liner o inserto de 0.75 mm (i.d.) para SPME. Muestreador automático HP 7683, columna capilar HP5 MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m). Detector Selectivo de Masa (MSD) HP 5973. ChemStation o estación de trabajo HP. Biblioteca NIST y RTLPEst.
- Equipo E. Pure – Barnstead, utilizado para la obtención de agua grado 1.
- Agitador magnético Mistral Large Magnestir II - Lab Line Mod 1170-1, con sistema aislante, para mantener la temperatura constante.
- Baño de ultrasonido NEY-Dental International con controles ajustables.
- Jeringas SPME marca Supelco, para introducir las diferentes fibras de sílica recubiertas con los polímeros específicos.
- Balanza analítica Ohaus, “Freezer” Electrolux, Centrífugas Gelec 130-D y Gelec G-142-D de 13.000 y 5.000 rpm.
- “Vacum Manifold” marca Alltech, bomba de vacío regulable, con capacidad para 16 columnas o cartuchos. Cartuchos de 6 y 25 ml, provistos de filtros de teflón de 0,45 μ m marca Alltech.
- Baño agitador por desplazamientos con control de velocidad y de temperatura, marca Foss Tecator, modelo 1024 (Shaking Water Bath).
- Floculador digital (Jar Test) con control de velocidad de agitación y temporizador, marca OVAN, modelo JT60E.

DESARROLLO METODOLÓGICO

Los diferentes aspectos del enfoque metodológico que permitieron arribar al cumplimiento eficiente de los objetivos están relacionados a: manejo y discusión de la información bibliográfica, relevamiento de los cultivos y plaguicidas aplicados en la

región, características hidrológicas, plan de muestreo, preparación y tratamiento de las muestras, técnicas analíticas, ensayos de remoción de plaguicidas por coagulación-floculación y adsorción, tratamiento estadístico de los resultados, discusión y conclusiones.

Plan de Muestreo

El muestreo constituye una etapa crítica en todo desarrollo o método de análisis, por lo que se estableció el diseño en función de los objetivos del estudio a efectuar. En el plan de muestreo, correspondiente a las campañas de monitoreo de agua superficial y sedimentos en la región de Salto Grande se han considerado fundamentalmente los siguientes factores: características hidrológicas, cultivos existentes en ambas márgenes del cauce de agua, tipos y tiempo de aplicación de plaguicidas más comúnmente utilizados por el sector productivo. Se efectuaron además, reuniones con el personal profesional involucrado en el Convenio Universidad Nacional de Entre Ríos - Facultad de Ciencias de la Alimentación - Laboratorio de Investigación de Residuos en Alimentos y la Comisión Técnica Mixta de Salto Grande (UNER-CTM) a fin de acordar la selección del sitio, tipos de muestreos, frecuencia del muestreo, número de muestras a coleccionar, materiales y equipos, manejo, transporte y preservación de las muestras (APHA, 1998; EPA, 2007).

El diseño específico del monitoreo de agua y sedimentos aplicado en la campaña 2012-2014 se explicita detalladamente en el capítulo correspondiente. Así mismo, lo referente a los diferentes muestreos efectuados en el desarrollo de la presente tesis doctoral se encuentra descrito en cada capítulo en particular.

Tratamiento previo y procesamiento de las muestras

Las diferentes muestras recepcionadas y/o tomadas por el laboratorio fueron conservadas en recipientes adecuados, rotulados y refrigeradas hasta su procesamiento (CTM, 1988, APHA, 1998; EPA, 2007).

En la preparación de las muestras para el análisis en laboratorio, se incluye la de estándares, tanto para inyección directa (I.D) como para microextracción en fase sólida (SPME). Las soluciones de estándares en los diferentes solventes se prepararon en dos grupos identificados como:

Grupo a: lindano, aldrin, heptacloro epóxido A y B, transclordano, dieldrin, endrin, endosulfán, p, p'-DDD y p, p'-DDT.

Grupo b: diazinón, metil-paratión, fenitrotión, malatión, clorpirifós, triadimefón, penconazole, imazalil, miclobutanil, ethión, trifloxistrobin, propiconazole y bromopropilato.

En función de las características de las muestras y de los objetivos esperados en los diferentes ensayos efectuados, la preparación y/o acondicionamiento previo, como así también los procesos extractivos han sido diferentes y si bien se describen en los capítulos correspondientes, los procedimientos generales se detallan a continuación:

- Reconstitución y/o homogeneización.
- Determinación de diversos parámetros fisicoquímicos en muestras de agua superficial y muestras acuosas en la línea de potabilización.
- Determinación de humedad en sedimentos.
- Ajuste a pH 7 y filtración, según correspondiese a los ensayos efectuados en las diversas matrices.
- Preparación de estándares individuales y mezcla a diferentes concentraciones en hexano y/o agua grado 1, según su utilización en inyección directa (I.D.) ó para microextracción en fase sólida (SPME).
- Preparación de blancos de reactivos, blanco de muestra, muestras fortificadas y blancos de muestras fortificadas en el extracto final a diferentes concentraciones.
- Técnicas extractivas:
 - a) Para las muestras de agua superficial, sólidos suspendidos y sedimentos, los analitos fueron extraídos sucesivamente con alícuotas de solvente orgánico (hexano), agitación y ultrasonido, y el extracto fue llevado hasta un determinado volumen final.
 - b) En todos los ensayos de remoción de plaguicidas en muestras acuosas con diferentes adsorbentes y en los tratamientos de floculación y coagulación, la técnica extractiva aplicada fue SPME, usando como polímero selectivo el polidimetilsiloxano (PDMS).

Técnicas Analíticas

Para la determinación e identificación de plaguicidas del grupo (a) y del grupo (b) se aplicaron las siguientes técnicas analíticas:

- Cromatografía gaseosa, con detector de microcaptura de electrones (GC- μ ECD) - I.D. y SPME.
- Cromatografía gaseosa, con detector de Nitrógeno-Fósforo (GC-NPD) - I.D. y SPME.
- Cromatografía gaseosa y espectrometría de masa (GC-MSD) - I.D. y SPME.

Condiciones Cromatográficas

A partir de las respuestas cromatográficas de soluciones de estándares se seleccionaron las condiciones más adecuadas para la separación y determinación de los analitos de acuerdo a cada sistema cromatográfico utilizado. Dado que los sistemas de inyección utilizados fueron diferentes se seleccionaron el tipo, tamaño y volumen del “liner” o inserto en el puerto de inyección, para el modo de inyección automática directa “splitless” y SPME.

Los métodos de inyección efectuados fueron:

- Inyección directa con inyector automático en modo “splitless”.
- Exposición de la fibra (SPME) y desorción en puerto de inyección en modo “splitless”.

Condiciones cromatográficas para la determinación de plaguicidas del grupo (a) -I.D.y SPME

GC- μ ECD: columna HP-5MS (30 m \times 0,25 mm \times 0,25 μ m i.d.), gas carrier He y flujo por columna de 1 ml/min, temperatura inyector de 250 °C. “Liner” o inserto de 900 μ l – 78,5 x 6,5 mm para inyección directa y de 0,75 mm de diámetro interno y capacidad de 0,6 μ l para SPME. Modo “splitless”, inyector automático y volumen de inyección de 1 μ l, temperatura del detector 330 °C. Horno a temperatura inicial de 80 °C durante 0,2 min para I.D y durante 6 minutos para SPME, rampa de calentamiento de: 10 °C/min hasta 280 °C durante 3 min y de 15 °C/min hasta 290 °C durante 1 min. Tiempo de desorción de la fibra (SPME) en el puerto de inyección: 6 min.

Condiciones cromatográficas para la determinación de plaguicidas del grupo (b)- I.D.y SPME

GC-NPD: columna HP-5MS (30 m \times 0,25 mm \times 0,25 μ m i.d.), gas carrier N₂ y flujo por columna de 1 ml/min, temperatura inyector de 250 °C. “Liner” o inserto de 900 μ l – 78,5 x 6,5 mm para inyección directa y de 0,75 mm de diámetro interno y capacidad de 0,6 μ l para SPME. Modo “splitless”, inyector automático y volumen de inyección de 1 μ l, detector de nitrógeno - fósforo a 290 °C. Horno a temperatura inicial de 80 °C durante 0,2 min para I.D y durante 6 minutos para SPME y rampa de calentamiento de: 42 °C/min hasta 200 °C y de 10 °C/min hasta 280 °C durante 9 min. Tiempo de desorción de la fibra (SPME) en el puerto de inyección: 6 min.

Condiciones cromatográficas para la identificación de plaguicidas de los grupos (a) y (b). Sistema de inyección PTV y SPME

GC-MSD: Cromatógrafo Gaseoso HP 6890N. Detector selectivo de masa HP 5973N. Temperatura de interfase 280 °C. Temperatura de cuadrupolo 150 °C. Fuente de iones 230 °C. Energía de ionización 70 e.V. Modo SCAN entre 40 a 550 m/z con 0,2 s de escaneo. Modo SIM. Columna Agilent HP – 5MS 0,25 mm x 30 m x 0,25 µm. Modo: flujo constante. Velocidad de flujo: 1 ml/min. Presión 7,64 psi. “Solvent delay” (retardo del solvente): 9,8 minutos. Gas portador: Helio 99.9995 % y trampa de humedad e hidrocarburos.

Sistema del inyector de vaporización con temperatura programada (PTV) en modo “splitless”

Modo de inyector “splitless”. Volumen de inyección: 1 µl. Tiempo de splitless 1 min. Temperatura del inyector: 270 °C. Flujo de purga: 50 ml/min. Tiempo de purga: 2 min. Flujo de “splitless”: 1 ml/min. Tiempo de “splitless”: 1,05 min. Tiempo transferencia: 2 min. Flujo de ahorro: 20 ml/min. Tiempo de ahorro: 2 min (flujo y tiempo de ahorro: al finalizar el análisis o corrida cromatográfica se programa el flujo a un tiempo determinado para reducir o ahorrar el consumo de gases).

Condiciones del horno para la identificación de los analitos grupo (a): Temperatura inicial: 80 °C durante 0,2 min para sistema de I.D y 6 min en el caso de desorción de la fibra por SPME. Rampa: a 10 °C/min hasta 280 °C durante 3 min y 15 °C/min hasta 290 °C durante 1 min. Tiempo de desorción de la fibra (SPME) en el puerto de inyección: 6 min.

Condiciones del horno para la identificación de los analitos grupo (b): Temperatura inicial: 80 °C durante 0,2 min para sistema de I.D y 6 min para SPME. Rampa: a 42 °C/min hasta 200 °C y 10 °C/min hasta 290 °C durante 9 min. Tiempo de desorción de la fibra (SPME) en el puerto de inyección: 6 min.

Sistema de inyector de vaporización con temperatura programada (PTV) en modo venteo de solvente

Programa de temperatura del inyector: Temperatura inicial 95 °C durante 1.05 min. Rampa: a 300 °C/min hasta 270 °C. Flujo de purga: 50 ml/min. Tiempo de purga 2 min. Flujo de venteo: 180 ml/min. Tiempo de venteo: 1,05 min. Tiempo de transferencia: 2,5 min. Flujo de ahorro: 20 ml/min. Tiempo de ahorro 2 minutos. Volumen de inyección 7,5 µl. Número de inyecciones: 6, cada 6 s.

En las inyecciones efectuadas por este sistema la temperatura inicial del horno se debe mantener el tiempo suficiente (1,5 min) para completar la transferencia y condensación de los analitos en la cabeza de columna, antes de iniciar la rampa de temperatura del mismo.

La aplicación de estas metodologías han tenido como objetivos fundamentales reducir el tiempo de análisis, costos, minimizar el uso de solventes orgánicos y lograr mayor sensibilidad. La adopción de las mismas involucró previamente la determinación y evaluación de los atributos o figuras de mérito del método desarrollado.

A partir de soluciones individuales y mezcla de estándares y en función de las distintas respuestas y resolución de los picos se establecieron las condiciones cromatográficas, los tiempos de retención para cada analito individualmente e identificación de picos en la mezcla.

Los quintuplicados de soluciones mezcla de estándares de ambos grupos de plaguicidas a diferentes concentraciones permitieron establecer la relación entre las respuestas cromatográficas y la concentración o masa inyectada, para ambos sistemas de inyección.

Se establecieron para cada metodología y para cada sistema cromatográfico: la linealidad, intervalos de confianza, precisión en todos los puntos de la curva de regresión lineal, la exactitud, límites de detección y cuantificación del sistema y del método.

La *precisión* del método se determinó en cada punto de la curva de regresión lineal de las muestras fortificadas para $n = 5$ y $\alpha = 0,05$ y mediante test de Student se determinó el intervalo de confianza de la media, de acuerdo a la ecuación 3.1:

$$\bar{X} - \frac{t_{v,a}S}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{X} + \frac{t_{v,a}S}{\sqrt{n}} \quad (3.1)$$

Donde $t_{v,a}$ es el valor de $t_{student}$ tabulado para n mediciones con $v = n-1$ grados de libertad.

Los *límites de detección y cuantificación* se calcularon a partir de las ecuaciones 3.2 y 3.3 en las que se considera 3 y 10 veces la desviación estándar del blanco respectivamente, para n determinaciones.

$$\text{Límite de detección} = \frac{Y_{bl} + 3S_{bl}}{b} \cdot \frac{1}{\sqrt{n'}} \quad (3.2)$$

$$\text{Límite de Cuantificación} = \frac{Y_{bl} + 10S_{bl}}{b} \cdot \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (3.3)$$

Para la determinación de niveles residuales de los plaguicidas en las diferentes muestras se adoptó como metodología de calibración la curva de regresión lineal de las muestras fortificadas respectivas.

Los resultados obtenidos para las diversas matrices según la metodología aplicada fueron analizados y se determinaron los diferentes parámetros estadísticos a fin de establecer la optimización de las respectivas técnicas. Estos se detallan en el Capítulo IV. Optimización de Técnicas Analíticas.

Remoción de Plaguicidas en Agua

Los ensayos de remoción de plaguicidas en agua se efectuaron aplicando diferentes metodologías:

- Procesos de coagulación-floculación con sulfato y policloruro de aluminio. Se seleccionaron como coagulantes el sulfato y policloruro de aluminio, considerados los de mayor aplicación en el proceso de potabilización. Las condiciones de agitación, tiempo y velocidad fueron establecidas según lo indicado en la normativa correspondiente (ASTM, 2008a). En función de las dosis óptimas determinadas de ambos coagulantes para la remoción de la turbidez se utilizaron dosis aproximadas, ligeramente por encima y por debajo de éstas.
- Adsorción con carbón activado en polvo y quitosano. Se establecieron las condiciones del proceso de remoción: agitación y temperatura, para cantidades diferentes de adsorbentes y tiempos de contacto. Se determinaron el tiempo de equilibrio y las isothermas correspondientes. Se optimizó el proceso de adsorción con ambos adsorbentes a determinada temperatura.

En los capítulos específicos de estos ensayos se detallan pormenorizadamente cada una de estas metodologías, como así también el tratamiento estadístico de los datos correspondientes.

Análisis de los Resultados

El tratamiento estadístico de los resultados obtenidos se realizó mediante software: Statgraphics Centurión XV, versión 15.2.06, R, versión 3.1.3, GraphPad Prism 5 versión 5.00 y OriginPro versión 90E (González Martín *et al.*, 1994; Dejaegher y Vander Heyden, 2007; Feinberg, 2007; Masson, 2007; Peluso *et al.*, 2013).

CAPÍTULO IV

OPTIMIZACIÓN DE TÉCNICAS ANALÍTICAS

OPTIMIZACIÓN DE TÉCNICAS ANALÍTICAS

Se expresan a continuación los resultados y conclusiones respecto a la optimización de las diferentes técnicas analíticas, las cuales fueron aplicadas para las determinaciones de los plaguicidas en los diferentes ensayos de la presente tesis doctoral.

DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS DEL GRUPO (a) EN MUESTRAS DE AGUA POR GC- μ ECD - I.D.

Se prepararon los blancos de reactivo, soluciones de estándares en hexano de: lindano, aldrin, heptacloro epóxido A y B, transclordano, dieldrin, endrin, endosulfán, p, p'-DDD y p, p'-DDT, blancos de muestras, muestras fortificada antes del proceso extractivo y blancos de muestras fortificadas en el extracto final (EPA, 1996; Gil *et al.*, 2005; Cerejeira *et al.*, 2003; Kuranchie-Mensah *et al.*, 2012; Hellar-Kihampa *et al.*, 2013).

La optimización del sistema cromatográfico se efectuó a partir de las soluciones de estándares a diferentes concentraciones: 1,0; 0,5; 0,25; 0,1 y 0,05 mg/l y del análisis estadístico de los datos obtenidos se determinaron las ecuaciones de las rectas de regresión, a fin de establecer la relación masa inyectada vs. respuesta, los intervalos de confianza, coeficientes de regresión, precisión y los límites de detección y cuantificación del mismo ($n = 5$ y $\alpha = 0,05$).

A fin de optimizar el método se efectuó un procedimiento similar para 5 réplicas independientes de muestras de agua fortificadas a diferentes niveles de concentración antes del proceso extractivo, a las que se aplicó sucesivas extracciones con hexano hasta un volumen final determinado. Se evaluaron las respuestas cromatográficas, se efectuó el análisis unidimensional de los datos, se graficaron las curvas de regresión lineal y las ecuaciones de ajuste del modelo correspondientes, las cuales indicaron que existe una estrecha correlación entre las respuestas cromatográficas y la concentración o masa inyectada. A modo de ejemplo, en la figura 4.1 se presenta la recta de regresión lineal de uno de los analitos de este grupo de plaguicidas, que según los resultados obtenidos fue el que se ha encontrado con mayor frecuencia en los sitios muestreados.

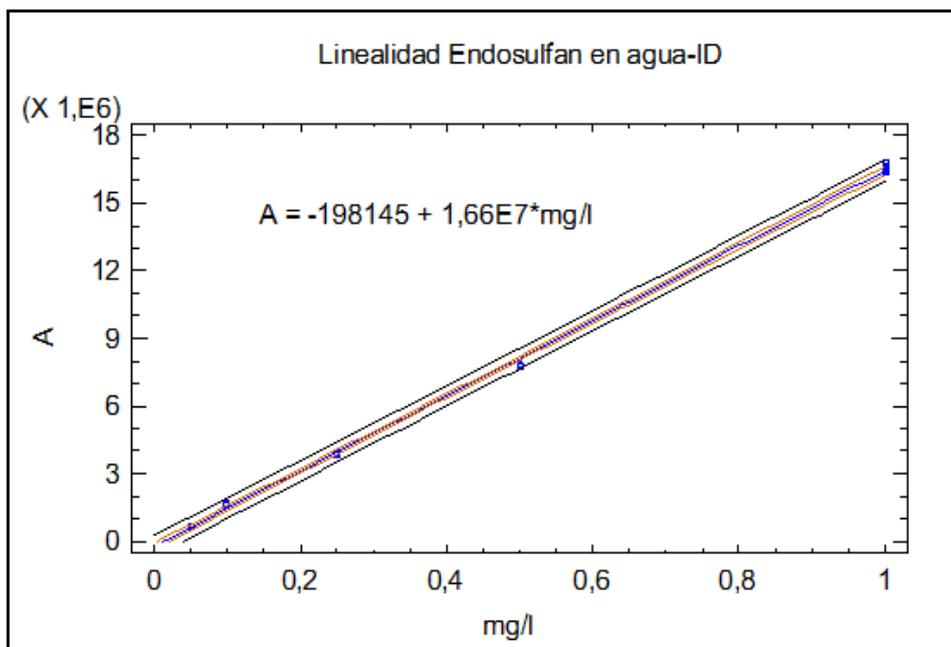


Figura 4.1- Curva de regresión lineal de endosulfán en muestras acuosas fortificadas. GC- μ ECD - I.D. (n=5; $\alpha=0,05$).

Los valores del coeficiente de regresión y de R^2 fueron de 0,9994 y de 99,87 % respectivamente. Los parámetros estadísticos de Kolmogorov-Smirnov y Durbin-Watson permitieron establecer la normalidad e independencia de los residuos para un nivel de confianza de al menos un 90 %.

En todos los puntos de la curva se evaluó la precisión del método y los valores de los coeficientes de variación porcentual (RSD) fueron de 0,2; 0,3; 0,6; 1,1 y 1,5 % correspondientes a las concentraciones de 1; 0,5; 0,25; 0,1 y 0,05 mg/l respectivamente, los que se encuentran dentro del intervalo de aceptabilidad para este tipo de muestras.

El criterio de aceptabilidad para la precisión se estableció en base al *coeficiente de variación porcentual de Horwitz*, el cual se calculó de acuerdo a la ecuación 4.1 (Duffau *et al.*, 2010):

$$RSD_{\text{Horwitz}} = 2^{(1-0,5 \times \log c)} \quad (4.1)$$

Donde "c" es la concentración nominal del analito evaluado expresado en potencia de 10. Ejemplo: 1 ppm = 1 mg/l = 10^{-6} .

De acuerdo a lo expresado, se estableció para la *repetibilidad*, que el RSD_r experimental debe ser $< (RSD_{\text{Horwitz}}/2)$.

En el caso de la reproducibilidad interna, el $RSD_{\text{Ri}} < (2/3 RSD_{\text{Horwitz}})$. Los parámetros evaluados para todos los analitos del grupo fueron concordantes con los criterios establecidos.

Los resultados obtenidos en la determinación de linealidad del método permitieron evaluar la recuperación (%R) de los analitos en cuestión para todas las concentraciones establecidas. Ya que se compararon los valores medios de las muestras adicionadas ($\overline{X_2}$) con los valores de los extractos de blancos de muestra adicionados (X_1), a las diferentes concentraciones.

$$\frac{\overline{X_2}}{X_1} \times 100 = \% R \quad (4.2)$$

La recuperación del método se determinó a partir de 5 réplicas independientes de muestra procesada en las condiciones de extracción establecidas y blancos de muestras fortificadas en el extracto final a los mismos niveles de concentración en las que se efectúa la calibración. En este caso, el valor de t se calculó para $n = 25$ y $\alpha = 0,05$, según la ecuación 4.3, donde R es la recuperación porcentual:

$$t_{ob} = \frac{[100 - R]}{RSD\sqrt{n}} \quad (4.3)$$

Los valores de t_{ob} se compararon con los tabulados para el intervalo de confianza requerido, con $(n - 1)$ grados de libertad (t_{tabla}), y la exactitud o inexactitud se determinó para el promedio de recuperaciones a todas las concentraciones y analitos evaluados. Dado que los $t_{ob} < t_{tabla}$, por lo que no existen diferencias significativas con el 100 % de recuperación y la exactitud es apropiada. En la tabla 4.1 se pueden observar los porcentajes de recuperación de los analitos del grupo (a).

Tabla 4.1- Porcentajes de recuperación de los analitos del grupo (a) en muestras de agua. GC- μ ECD - I.D. ($n=25$; $\alpha=0,05$).

Plaguicidas	% Recuperación
Lindano	96 \pm 2,5
α -Endosulfán	95 \pm 1,7
Aldrin	87 \pm 2,6
Heptacloro epóxido B	91 \pm 2,8
Heptacloro epóxido A	90 \pm 1,9
Transclordano	87 \pm 2,6
Dieldrin	87 \pm 2,4
Endrin	94 \pm 1,2
p, p'- DDD	87 \pm 2,7
p, p'- DDT	86 \pm 2,6

DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS DEL GRUPO (a) EN MUESTRAS DE AGUA POR GC- μ ECD - SPME.

Los criterios metodológicos adoptados son en general los explicitados anteriormente. Las condiciones extractivas se establecieron a partir de diferentes ensayos en los que se evaluaron las respuestas cromatográficas obtenidas por inmersión de la fibra en soluciones acuosas fortificadas, utilizando uno de los polímeros cuya afinidad con estos compuestos es la más recomendada, por lo que se seleccionó como recubrimiento orgánico selectivo el polidimetilsiloxano (PDMS) de 100 μ m (Cerejeira *et al.*, 2003; Cortés-Aguado *et al.*, 2008; Cai *et al.*, 2013).

Se estableció un tiempo de inmersión de 10 minutos, agitación magnética a 2000 rpm y en condiciones de temperatura controlada.

Los estándares y las muestras fortificadas se prepararon a las siguientes concentraciones: 0,1; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 y 10 μ g/l.

A fin de establecer los tiempos de retención se prepararon soluciones de estándares y muestras fortificadas a 25 μ g/l, presentándose a modo de ejemplo el cromatograma correspondiente a los analitos del grupo (a).

Se determinaron las curvas de regresión y los diferentes parámetros estadísticos que indicaron la idoneidad del modelo. En la figura 4.2 se muestra a modo de ejemplo un cromatograma de los plaguicidas del grupo (a).

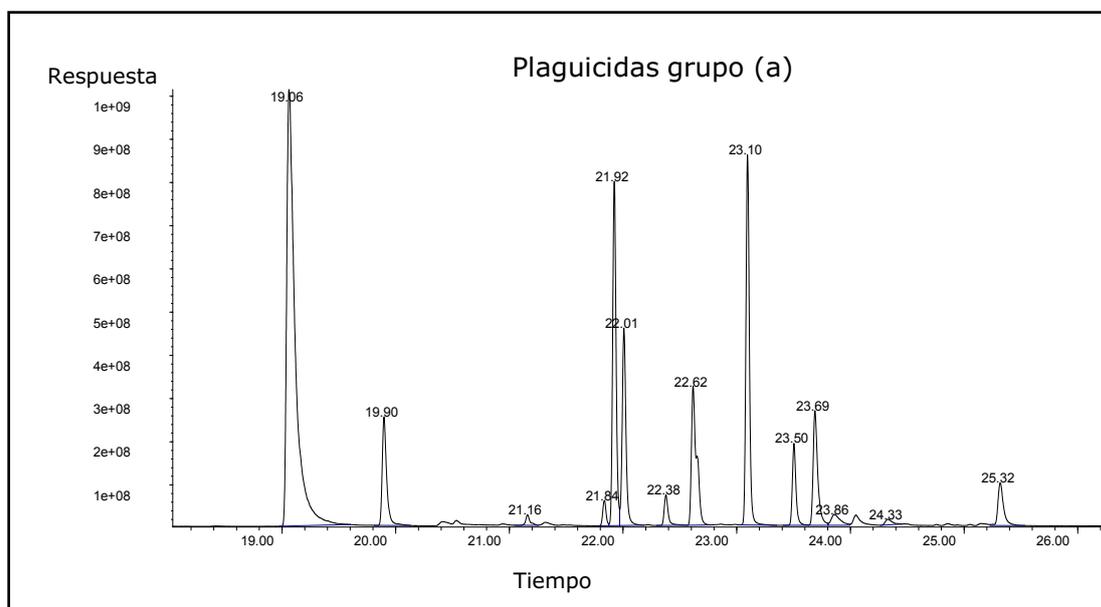


Figura 4.2- Cromatograma– GC- μ ECD. SPME-PDMS. Muestra fortificada a 25 μ g/l. RT y plaguicidas grupo (a): 19,06, lindano; 19,90, α -endosulfán; 21,16, aldrin; 21,84, β -endosulfán; 21,92, heptacloro epóxido B; 22,01, heptacloro epóxido A; 22,38, transclordano; 23,10, dieldrin; 23,50, endrin; 23,86, p,p'- DDD; 24,33, p,p'- DDT; 25,32, endrin.

En la figura 4.3 se muestra a modo de ejemplo la recta de regresión para el endosulfán, siendo el coeficiente de correlación de 0,9997 y con un R^2 de 99,95 %. Los coeficientes de variación en los diferentes puntos de la recta oscilaron entre 0,25 y 2,10 %.

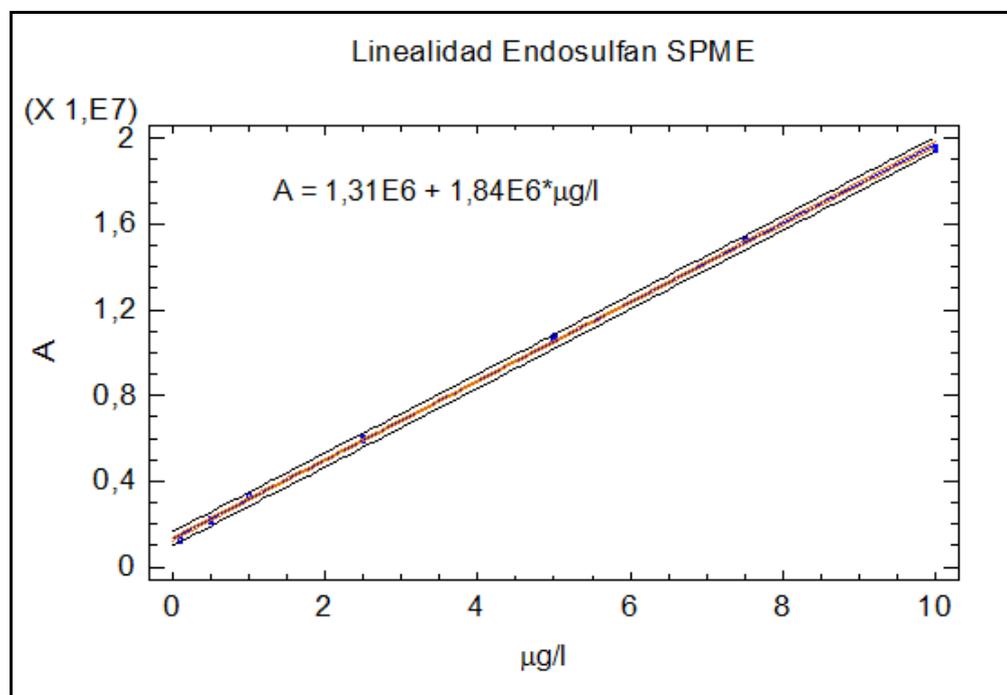


Figura 4.3- Curva de regresión lineal de endosulfán en muestras acuosas fortificadas. GC- μ ECD. SPME-PDMS (n=5; $\alpha=0,05$).

En la tabla 4.2 se pueden observar los porcentajes de recuperación de los analitos del grupo (a) en muestras de agua con GC- μ ECD. SPME-PDMS.

Tabla 4.2- Porcentajes de recuperación de los analitos del grupo (a) en muestras de agua. GC- μ ECD. SPME-PDMS (n=25; $\alpha=0,05$).

Plaguicidas	% Recuperación
Lindano	96 \pm 2,1
α -Endosulfán	99 \pm 1,6
Aldrin	97 \pm 2,6
Heptacloro epóxido B	96 \pm 2,3
Heptacloro epóxido A	95 \pm 2,8
Transclordano	97 \pm 2,4
Dieldrin	96 \pm 2,3
Endrin	94 \pm 1,8
p, p'-DDD	97 \pm 2,1
p, p'-DDT	98 \pm 2,7

DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS DEL GRUPO (b) EN MUESTRAS DE AGUA POR GC- NPD - I.D.Y SPME.

Para optimizar la técnica analítica se prepararon estándares y muestras de agua fortificadas a las siguientes concentraciones: 0,05; 0,10; 0,25; 0,50 y 1,0 mg/l de los diferentes analitos que componen el grupo (b): diazinón, metil-paratión, fenitrotión, malatión, clorpirifós, triadimefón, penconazole, imazalil, miclobutanil, ethión, trifloxistrobin, propiconazole y bromopropilato (EPA, 1996; Cerejeira *et al.*, 2003; Gil *et al.*, 2005).

Cabe destacar que el tratamiento de las muestras y el procedimiento de extracción corresponden a los ya descritos previamente, siendo el hexano el solvente del extracto final y el polímero PDMS el seleccionado para la extracción de los analitos desde la fase acuosa fortificadas a las concentraciones de: 2; 5; 10; 20 y 50 µg/l.

En las figuras 4.3 y 4.4 se presentan a modo de ejemplo, las rectas de regresión correspondientes a algunos de estos plaguicidas, los cuales han sido determinados por I.D.

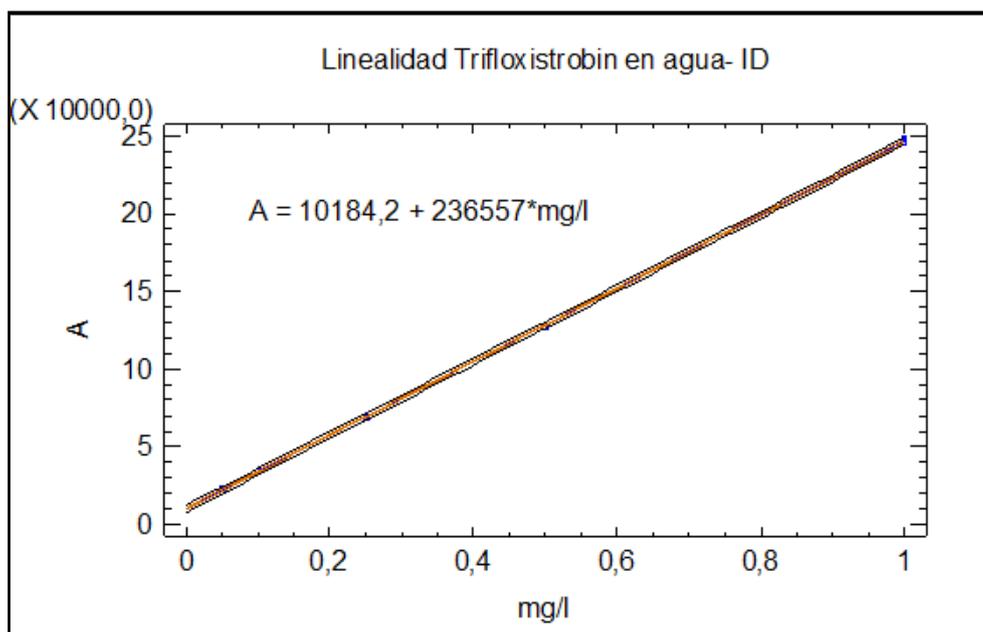


Figura 4.3- Curva de regresión lineal de trifloxistrobin en muestras acuosas fortificadas. GC-NPD - I.D. (n=5; $\alpha=0,05$).

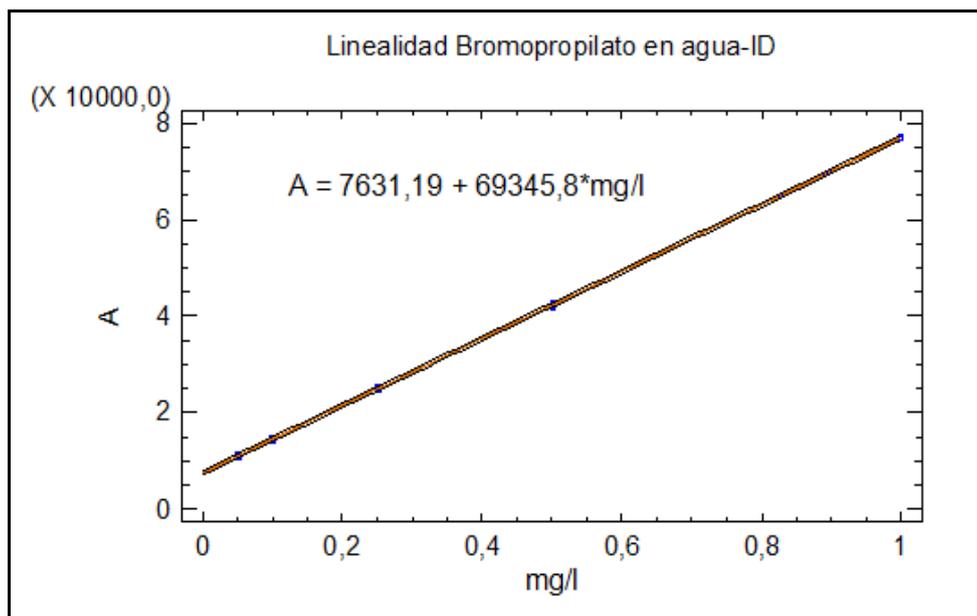


Figura 4.4- Curva de regresión lineal de bromopropilato en muestras acuosas fortificadas. GC-NPD - I.D (n=5; $\alpha=0,05$).

Los coeficientes de correlación y R^2 para trifloxistrobin y bromopropilato fueron de 0,9999; 0,9999 y 99,98; 99,99 y los RSD oscilaron entre 0,2; 1,25 y 025; 1,96 % respectivamente. La precisión y exactitud del método fueron determinadas, indicando los parámetros estadísticos evaluados que la metodología es adecuada. En la tabla 4.3 se pueden observar los porcentajes de recuperación de los analitos del grupo (b) en muestras de agua con GC-NPD. I.D.

Tabla 4.3- Porcentajes de recuperación de los analitos del grupo (b) en muestras de agua. GC-NPD – I.D. (n=25; $\alpha=0,05$).

Plaguicidas	% Recuperación
Diazinón	88 ± 1,9
M-Paratión	83 ± 2,2
Fenitrotión	84 ± 2,6
Malatión	81 ± 2,8
Clorpirifós	90 ± 1,8
Triadimefón	87 ± 2,1
Penconazole	82 ± 2,8
Imazalil	84 ± 3,5
Miclobutanil	89 ± 2,7
Ethión	91 ± 1,6
Trifloxistrobin	87 ± 1,8
Propiconazole I	82 ± 2,4
Propiconazole II	81 ± 3,1
Bromopropilato	80 ± 1,7

Respecto a la optimización de las condiciones cromatográfica para GC-NPD-SPME, se determinaron los tiempos de retención y respuestas de los analitos del grupo (b) y en la figura 4.5 se presenta el correspondiente cromatograma.

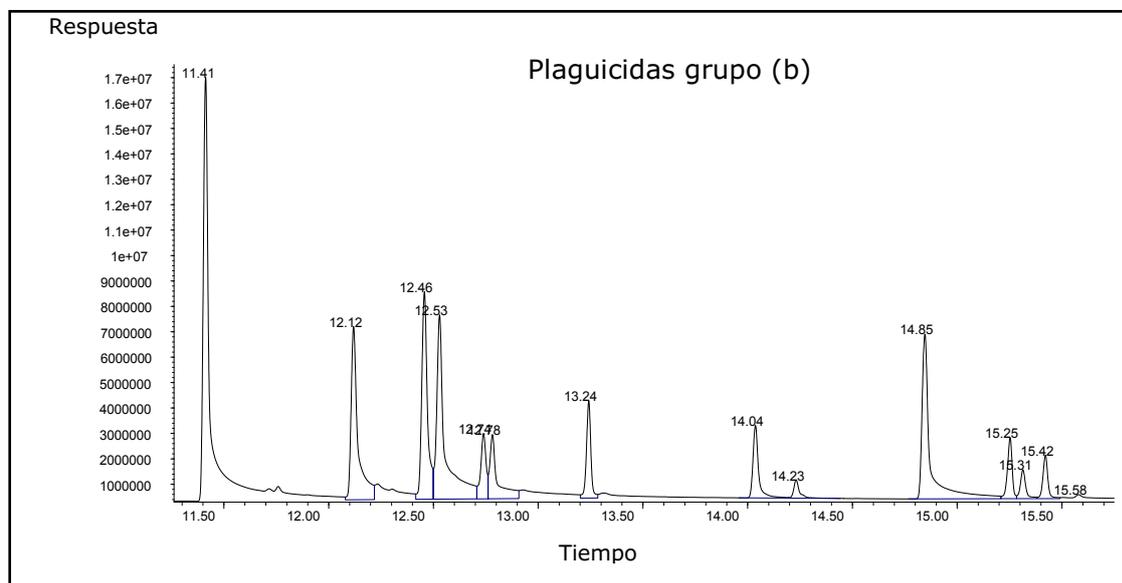


Figura 4.5- Cromatograma– GC-NPD. SPME-PDMS. Muestra fortificada a 50 µg/l. RT y plaguicidas grupo (b): 11,41, diazinón; 12,12, metil-paratión; 12,46, fenitrotión; 12,53, malatión; 12,74, clorpirifós; 12,78, triadimefón; 13,24, penconazole; 14,04, imazalil; 14,23, miclobutanil; 14,85, ethión; 15,25, trifloxistrobin; 15,31, propiconazole I; 15,42, propiconazole II; 15,58, bromopropilato.

Los resultados de optimización por SPME, en este caso y a modo de ejemplo para el trifloxistrobin y ethión, se presentan en las figura 4.6 y 4.7, siendo los coeficientes de correlación y R^2 de: 0,9999; 0,9997 y 99,99; 99,96 respectivamente.

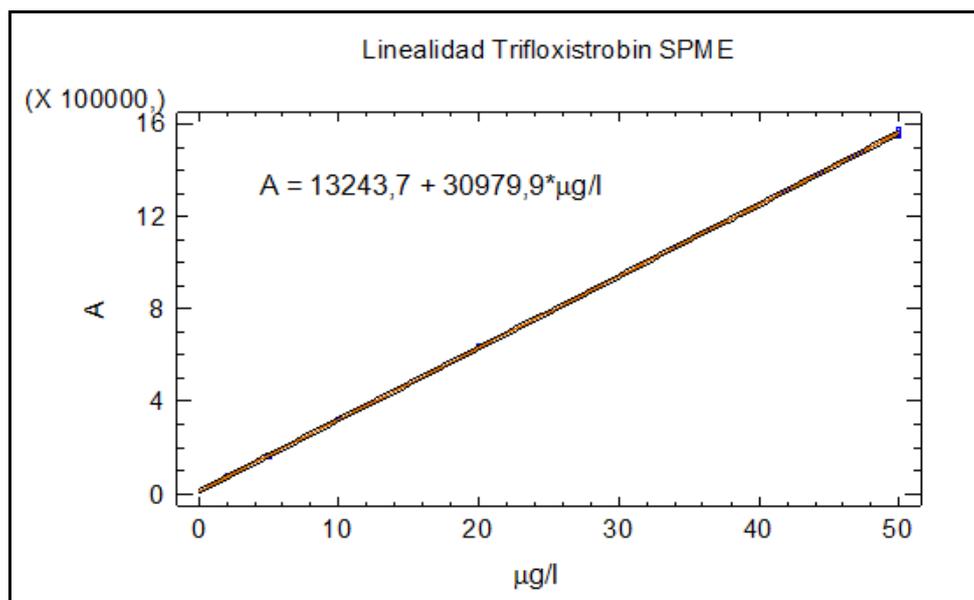


Figura 4.6- Curva de regresión lineal de trifloxistrobin en muestras acuosas fortificadas. GC-NPD – SPME-PDMS (n=5; $\alpha=0,05$).

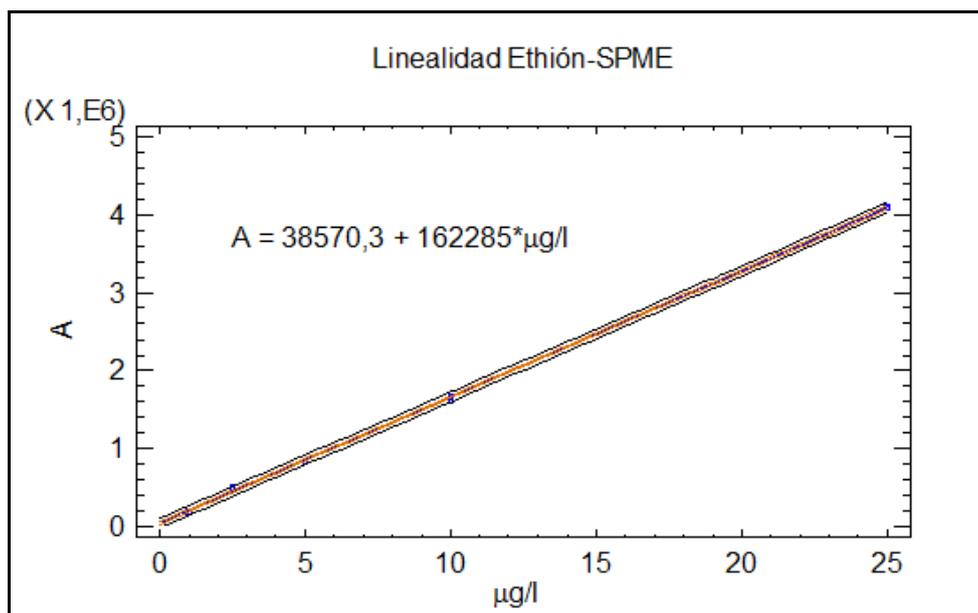


Figura 4.7- Curva de regresión lineal de ethión en muestras acuosas fortificadas. GC-NPD - SPME-PDMS (n=5; $\alpha=0,05$).

En la tabla 4.4 se exponen los porcentajes medios de recuperación para los analitos del grupo (b) por microextracción en fase solida.

Tabla 4.4- Porcentajes de recuperación de los analitos del grupo (b) en muestras de agua. GC-NPD. SPME-PDMS (n=25; $\alpha=0,05$).

Plaguicidas	% Recuperación
Diazinón	97 ± 1,7
Metil-Paratión	92 ± 2,1
Fenitrotión	94 ± 2,3
Malatión	91 ± 1,8
Clorpirifós	96 ± 2,1
Triadimefón	92 ± 3,2
Penconazole	90 ± 2,4
Imazalil	87 ± 3,1
Miclobutanil	86 ± 1,9
Ethión	96 ± 1,2
Trifloxistrobin	94 ± 2,8
Propiconazole I	87 ± 3,1
Propiconazole II	85 ± 2,8
Bromopropilato	90 ± 1,9

DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS DEL GRUPO (a) EN SÓLIDOS SUSPENDIDOS Y SEDIMENTOS POR GC- μ ECD - I.D.

El procesamiento de las muestras en la optimización de las técnicas analíticas para la determinación de los diversos plaguicidas en sólidos suspendidos y sedimentos es diferente al de agua superficial. Mediante la aplicación de ultrasonido y sucesivas adiciones de hexano se extraen los plaguicidas presentes en los sólidos suspendidos retenidos en los filtros y en los sedimentos, previa homogeneización, los respectivos extractos son llevados con dicho solvente hasta un determinado volumen final (Kuranchie-Mensah *et al.*, 2012; Hellar-Kihampa *et al.*, 2013).

Se prepararon los blancos de muestra, muestras fortificadas y blancos de muestra fortificados en el extracto final. Las concentraciones de los analitos del grupo (a) fueron: 0,01; 0,025; 0,05; 0,10; 0,25 y 0,50 mg/l.

Los resultados de las respuestas cromatográficas fueron analizados y determinados los parámetros estadísticos correspondientes, los cuales indicaron la idoneidad del modelo, la adecuada precisión y exactitud del método. En la figura 4.8 se presenta la recta de regresión de endosulfán; siendo el coeficiente de correlación y R^2 de 0,9995 y 99,89 % respectivamente.

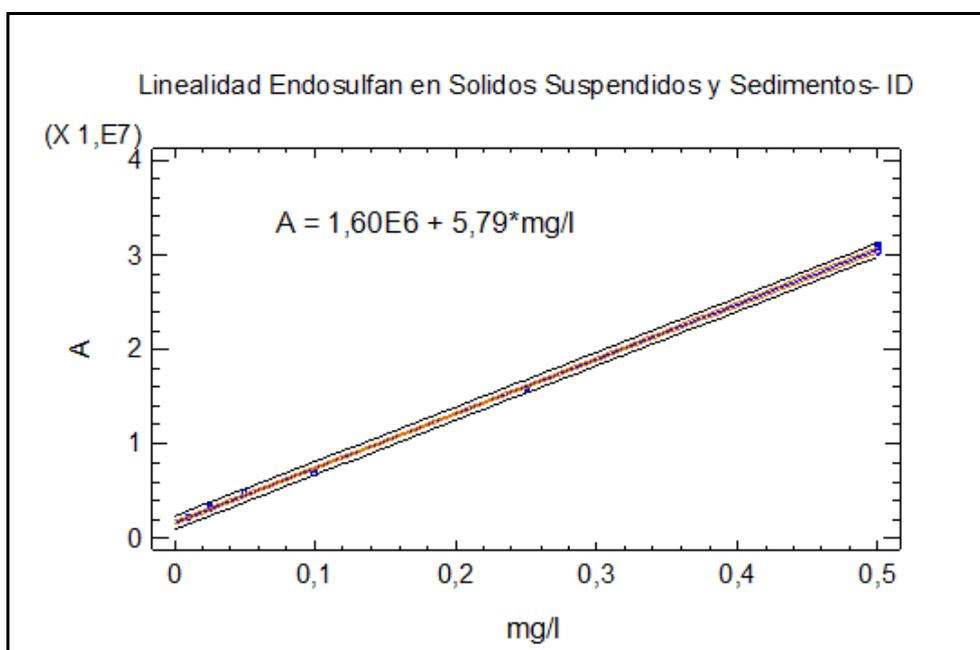


Figura 4.8- Curva de regresión lineal de endosulfán en sólidos suspendidos y sedimentos. GC- μ ECD - I.D. (n=5; $\alpha=0,05$).

Los valores de RSD para los diferentes niveles de los analitos estuvieron en el intervalo 0,43 a 1,28 % y los porcentajes de recuperación pueden observarse en la tabla 4.5, los cuales se consideran adecuados.

Tabla 4.5- Porcentajes de recuperación de los analitos del grupo (a) en sólidos disueltos y sedimentos. GC- μ ECD - I.D. (n=25; $\alpha=0,05$).

Plaguicidas	% Recuperación
Lindano	98 \pm 2,1
α -Endosulfán	96 \pm 1,2
Aldrin	88 \pm 2,3
Heptacloro epóxido B	92 \pm 2,6
Heptacloro epóxido A	97 \pm 1,5
Transclordano	88 \pm 3,6
Dieldrin	85 \pm 2,9
Endrin	94 \pm 1,8
p, p'- DDD	89 \pm 2,9
p, p'- DDT	88 \pm 2,1

DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS DEL GRUPO (b) EN SÓLIDOS SUSPENDIDOS Y SEDIMENTOS POR GC-NPD - I.D.

Los ensayos de optimización se efectuaron a partir de muestras fortificadas a las siguientes concentraciones de los analitos del grupo (b): 2,0; 1,0; 0,5; 0,2 y 0,1 mg/l.

En la figura 4.9 se presenta la recta de linealidad para uno de los analitos evaluados en estas muestras, en este caso se ha graficado para ethión.

Dado que el p-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0.01, existe relación estadísticamente significativa entre las repuestas cromatográficas (A) y mg/l para un nivel de confianza del 99 %.

El estadístico R^2 es de 99,98 % y el coeficiente de correlación es igual a 0,9999, indicando una relación relativamente fuerte entre las variables. Los valores de RSD para los diferentes niveles de concentración oscilaron entre 0,20 y 0,55 %.

Los diferentes parámetros estadísticos indicaron que el método es adecuado en las condiciones establecidas. En la tabla 4.6 se observan los porcentajes de recuperación correspondientes.

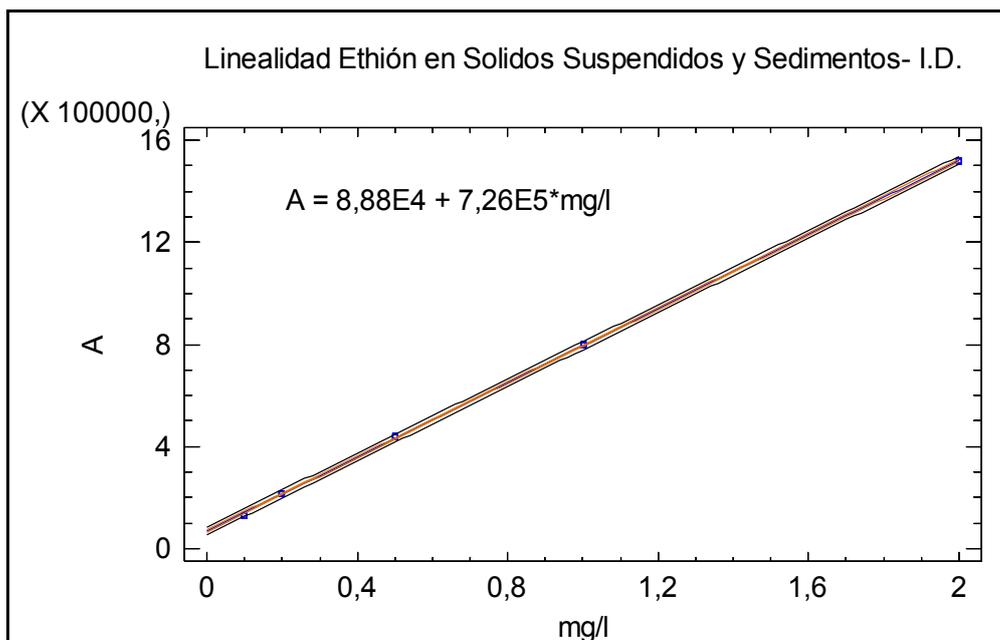


Figura 4.9- Curva de regresión lineal de ethión en sólidos suspendidos y sedimentos. GC-NPD - I.D. (n=5; $\alpha=0,05$).

Tabla 4.6- Porcentajes de recuperación de los analitos del grupo (b) en sólidos disueltos y sedimentos. GC-NPD - I.D. (n=25; $\alpha=0,05$).

Plaguicidas	% Recuperación
Diazinón	92 ± 2,9
M-Paratión	93 ± 2,5
Fenitrotión	91 ± 2,7
Malatión	90 ± 1,3
Clorpirifós	92 ± 2,3
Triadimefón	91 ± 1,8
Penconazole	88 ± 1,7
Imazalil	89 ± 2,3
Miclobutanil	89 ± 2,5
Ethión	93 ± 1,9
Trifloxistrobin	92 ± 1,6
Propiconazole I	89 ± 2,8
Propiconazole II	90 ± 2,1
Bromopropilato	89 ± 1,5

IDENTIFICACIÓN DE PLAGUICIDAS DEL GRUPO (a) Y (b) POR GC-MSD-SPME Y PTV.

Para la identificación de los analitos por cromatografía gaseosa con espectrometría de masas (GC/MSD) y microextracción en fase sólida (SPME), utilizando

como polímero de recubrimiento el PDMS, se procedió metodológicamente según lo ya explicitado en otros ítems del presente trabajo. (Cerejeira *et al.*, 2003; Cortés-Aguado *et al.*, 2008; Hellar-Kihampa *et al.*, 2013).

Respecto a las condiciones del GC/MSD, se procedió, en el otro puerto de inyección disponible en el cromatógrafo, al cambio del inserto adecuado para esta metodología. La utilización del inyector de vaporización de temperatura programada (PTV), una vez optimizadas las diferentes variables del sistema, permitió incrementar la masa inyectada y por ende la sensibilidad cromatográfica siendo esto una ventaja para la determinación de plaguicidas a niveles traza. Los parámetros de control para la programación de la temperatura del PTV son los mismos que para el horno y la columna. Las inyecciones múltiples se efectuaron programando el muestreador automático acoplado al PTV y controlado desde la estación de trabajo.

Se pudo observar que las respuestas cromatográficas son máximas para todos los analitos individuales, con una velocidad de calentamiento del inyector de 300 °C/min. Optimizada la rampa de temperatura del inyector y del análisis de las respuestas obtenidas a diferentes velocidades de flujo de venteo de solvente, se estableció un flujo óptimo de venteo de 180 ml/min.

Para determinar volumen, número e intervalo de inyección en el programa de inyecciones múltiples, fue necesario establecer ciertas consideraciones respecto a la capacidad del volumen del inserto, ya que volúmenes elevados en cada inyección podrían saturar al mismo; además el número elevado de inyecciones en el modo de venteo de solvente, puede producir pérdidas de los analitos por arrastre y consecuentemente, en ambos casos, una menor respuesta cromatográfica.

El intervalo entre inyecciones se vincula con las características fisicoquímicas del solvente, la retención de los analitos en el inserto y del venteo del solvente. Esto implica que el intervalo debe ser tal que asegure un adecuado venteo sin pérdida de analitos entre cada inyección.

El programa de inyecciones múltiples se estableció inyectando 6 veces un volumen de muestra de 7,5 µl con un intervalo de 6 s. Los resultados preliminares de las respuestas cromatográficas obtenidos a partir de los ensayos efectuados, permitieron establecer finalmente las condiciones más adecuadas para la determinación de estos analitos, resumiendo:

Programa de temperatura del inyector: Temperatura inicial 95 °C durante 1.05 minutos. Rampa: a 300 °C/min hasta 270 °C. Flujo de purga: 50 ml/min. Tiempo de purga 2 min.

Flujo de venteo: 180 ml/min. Tiempo de venteo: 1,05 min. Tiempo transferencia: 2,5 min. Flujo de ahorro: 20 ml/min. Tiempo de ahorro 2 min. Volumen de inyección 7,5 μ l. Número de inyecciones: 6, cada 6 s.

Previo a las experiencias en modo "SCAN", se obtuvieron los datos espectroscópicos de los analitos testeados a partir de la información disponible en el "software" de la biblioteca NIST y RTLPEst, a fin de comparar éstos con los datos a obtener experimentalmente (Cortés-Aguado *et al.*, 2008).

Se determinaron los tiempos de retención (RT) de los analitos y se seleccionaron los iones característicos para cada compuesto, identificándose el ión principal, generalmente el de mayor abundancia, y los iones calificadores o de diagnóstico.

Los iones calificadores se seleccionaron desde el espectro de masa del compuesto, ya que la incorporación de estos iones otorga mayor información al software, al comparar las cantidades relativas de los mismos respecto al "target ion", logrando una mejor identificación del compuesto.

Los mismos se determinaron a partir de estándares del grupo (a) y (b) en soluciones acuosas y hexano, según la metodología de inyección en el puerto del inyector (SPME/ PTV). En las tablas 4.7 y 4.8 se detallan los mismos:

Tabla 4.7- Tiempos de retención e iones de los plaguicidas del grupo(a).
GC-MSD. SPME-PDMS- Muestras fortificadas a 50 μ g/l.

Plaguicidas	Tiempo de Retención (min)	Ion principal m/z	Iones calificadores m/z
Lindano	19,06	181	183, 219
α -Endosulfán	19,90	195	197, 241
Aldrin	21,16	101	293, 291
β -Endosulfán	21,84	195	207, 241
Heptacloro epóxido B	21,92	353	355, 237
Heptacloro epóxido A	22,01	353	355, 237
Transclordano	22,38	373	375, 377
Dieldrin	23,10	108	277, 279
Endrin	23,50	261	281, 279
p, p'- DDD	23,86	235	237, 165
p, p'- DDT	24,33	235	237, 165
Endrin	25,32	261	281, 279

Tabla 4.8- Tiempos de retención e iones de los plaguicidas del grupo (b).
GC-MSD. SPME-PDMS- Muestras fortificadas a 100 µg/l.

Plaguicidas	Tiempo de Retención (min)	Ion principal m/z	Iones calificadores m/z
Diazinón	11,41	179	152, 304
M-Paratión	12,12	291	139, 123
Fenitrotión	12,46	277	260, 278
Malatión	12,53	127	158, 99
Clorpirifós	12,74	197	270, 242
Triadimefón	12,78	208	181, 128
Penconazole	13,24	159	161, 248
Imazalil	14,04	215	217, 54
Miclobutanil	14,23	288	150, 181
Ethión	14,85	231	384, 153
Trifloxistrobin	15,25	116	130, 222
Propiconazole I	15,31	259	261, 191
Propiconazole II	15,42	259	261, 191
Bromopropilato	15,58	341	185, 157

En las figuras 4.10, 4.11 y 4.12 se presentan a modo de ejemplo, los espectros de masa de: endosulfán, ethión y bromopropilato.

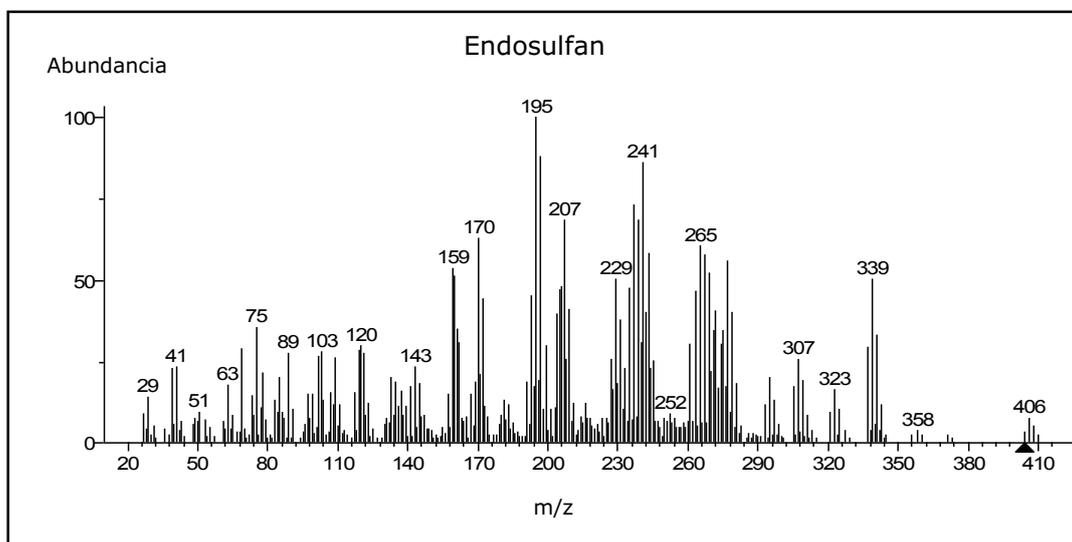


Figura 4.10- Espectro de masa/z endosulfán - GC-MSD – SPME-PDMS.

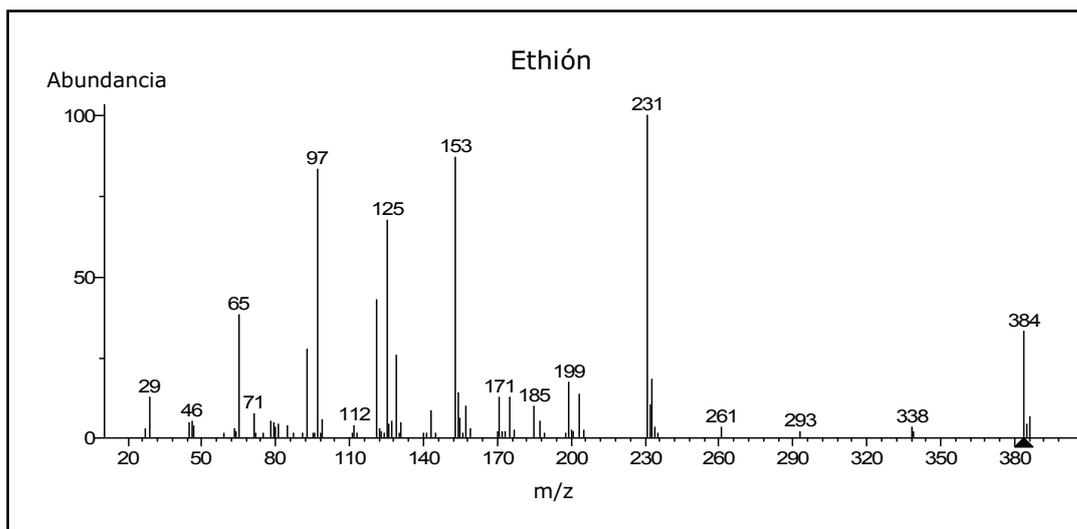


Figura 4.11- Espectro de masa/z ethión. GC-MSD. SPME-PDMS.

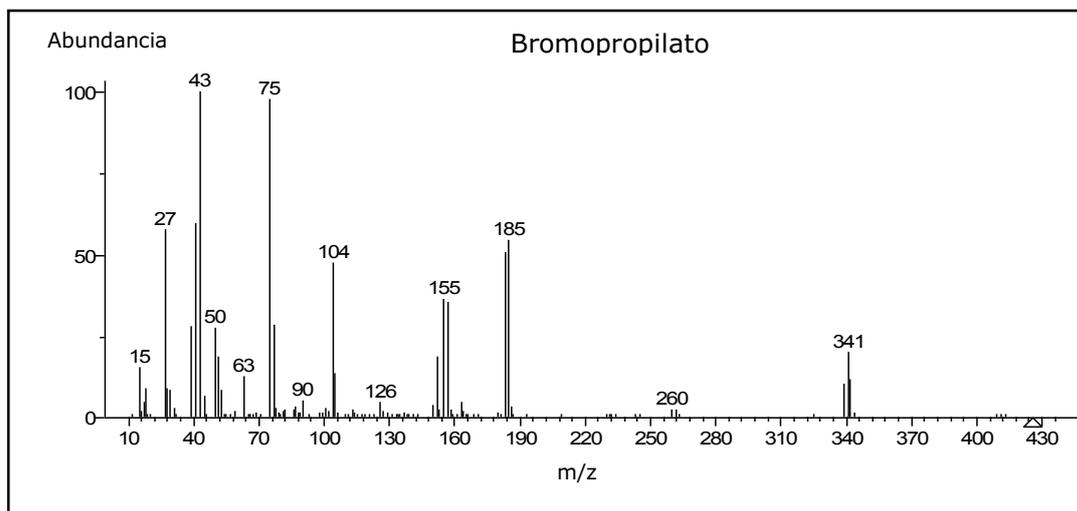


Figura 4.12- Espectro de masa/z bromopropilato. GC-MSD. SPME-PDMS.

Se determinaron los límites de detección (LD) y de cuantificación (LC), los cuales son expresados en unidades de masa de plaguicida por unidad de volumen y/o de masa de muestra, es decir, en ng/l de agua, ng/mg de sólidos suspendidos y ng/g de sedimentos.

En las tablas 4.8 y 4.9 se presentan los valores de los límites para cada muestra y técnica analítica aplicada.

Tabla 4.8- Límites de detección y cuantificación para la determinación de plaguicidas grupo (a) y (b) en *agua* expresados en ng/l de muestra. GC- μ ECD y GC-NPD por I.D y SPME-PDMS 100 μ m.

Plaguicidas	L.D	L.C	L.D	L.C
	(ng/l) I.D	(ng/l) I.D	(ng/l) SPME	(ng/l) SPME
Lindano	2,7	8,8	0,3	0,9
Endosulfán	4,7	15,6	0,4	1,6
Aldrin	3,2	9,9	0,3	1,0
Heptacloro epóxido B	2,6	8,6	0,3	0,9
Heptacloro epóxido A	2,4	8,5	0,2	0,8
Transclordano	2,9	9,3	0,3	0,9
Dieldrin	3,0	9,1	0,3	0,9
Endrin	3,1	9,8	0,4	1,1
p, p'- DDD	2,9	9,6	0,3	1,0
p, p'- DDT	2,7	9,4	0,3	0,9
Diazinón	2,9	9,3	0,2	0,8
M-Paratión	3,4	10,1	0,4	1,2
Fenitrotión	2,9	9,4	0,4	1,1
Malatión	3,7	12	0,4	1,3
Clorpirifós	2,6	8,7	0,2	0,8
Triadimefón	2,5	8,1	0,2	0,8
Penconazole	3,1	10,2	0,4	1,2
Imazalil	6,2	20,5	0,7	2,1
Miclobutanil	3,4	11,2	0,5	1,5
Ethión	2,6	8,5	0,2	0,8
Trifloxistrobin	3,3	10,8	0,4	1,4
Propiconazole I	3,6	11,5	0,4	1,3
Propiconazole II	3,8	12,2	0,4	1,4
Bromopropilato	6,9	22,8	0,8	2,5

Tabla 4.9- Límites de detección y cuantificación para la determinación de plaguicidas grupo (a) y (b) en sólidos suspendidos y sedimentos expresados en ng/mg y ng/g de muestra respectivamente. GC- μ ECD y GC-NPD por I.D.

Plaguicidas	Sólidos suspendidos		Sedimentos	
	L.D (ng/mg)	L.C (ng/mg)	L.D (ng/g)	L.C (ng/g)
Lindano	0,12	3,55	5,6	17,8
Endosulfán	1,87	6,25	10,2	31,2
Aldrin	1,28	4,00	8,4	20,0
Heptacloro epóxido B	1,06	3,50	5,9	17,5
Heptacloro epóxido A	0,96	3,51	5,0	17,3
Transclordano	1,19	3,80	6,2	19,0
Dieldrin	1,24	3,71	6,3	18,8
Endrin	1,31	3,98	6,4	19,8
p, p'- DDD	1,20	3,86	6,1	19,4
p, p'- DDT	1,07	3,77	5,8	18,9
Diazinón	1,22	3,83	5,9	18,7
M-Paratión	1,40	4,10	6,9	20,3
Fenitrotión	1,29	3,79	5,9	19,0
Malatión	1,47	4,82	7,6	24,1
Clorpirifós	1,10	3,50	5,4	17,5
Triadimefón	1,05	3,25	5,1	16,3
Penconazole	1,31	4,20	6,3	20,5
Imazalil	2,50	8,25	12,5	40,2
Miclobutanil	1,41	4,52	6,8	22,5
Ethión	1,06	3,45	5,3	17,1
Trifloxistrobin	1,35	4,35	6,7	21,8
Propiconazole I	1,50	4,65	7,4	23,5
Propiconazole II	1,71	4,90	7,9	24,6
Bromopropilato	2,80	9,15	14,2	45,7

Si analizamos los valores de los límites obtenidos para la determinación de estos plaguicidas en agua observamos que aplicando SPME se logró disminuir en aproximadamente en un orden los valores de los respectivos límites, dado que el proceso involucra sólo transferencia directa de masa, ya sea desde la muestra a la fibra y desde la fibra al puerto de inyección.

En virtud de los resultados obtenidos podemos concluir que las técnicas analíticas reúnen los atributos necesarios para las determinaciones de estos plaguicidas en las muestras explicitadas.

CAPÍTULO V

MONITOREO DE PLAGUICIDAS EN LA REGIÓN DE SALTO GRANDE

MONITOREO DE PLAGUICIDAS EN LA REGIÓN DE SALTO GRANDE

INTRODUCCIÓN

Tal como se ha planteado en el capítulo Introducción de la presente tesis doctoral, la problemática de la contaminación de los recursos hídricos es muy compleja y los factores que inciden son de una amplia diversidad. Se requiere de un planteamiento integrado que involucre numerosas acciones y de políticas ambientales mancomunadas en un objetivo que tienda a lograr mantener la disponibilidad de este recurso con adecuada calidad.

Los datos disponibles respecto a los monitoreos efectuados en la región son escasos y no se encuentran actualizaciones posteriores a 1988 (CTM, 1988) y 1994 (CARU, 1994). En dichas publicaciones se ha observado que durante las cuatro campañas de monitoreo efectuadas las conclusiones a las que arribaron los autores fueron que se detectaron una gran diversidad de plaguicidas disueltos y adsorbidos en sólidos suspendidos, tales como: heptacloro, endosulfán, aldrin, lindano, dieldrin, malatión y paratión, DDT, entre otros. Por lo que se ha considerado relevante disponer de la información adecuada a fin de establecer el diagnóstico actualizado de la situación en la región de Salto Grande, respecto a los niveles residuales de plaguicidas en el agua y poder contribuir al control y vigilancia de dicho cauce.

Si bien, el destino de los contaminantes en sistemas acuáticos superficiales está gobernado por los procesos de lluvia-escorrentía, otros elementos del ciclo hidrológico tienen efectos directos o indirectos sobre los procesos de transporte y transformación de las sustancias contenidas en el agua. La escorrentía depende de dos factores principales: la intensidad de la lluvia y la humedad antecedente del suelo. Por otra parte, la infiltración es la fase del ciclo hidrológico que determina la tasa a la cual estos contaminantes son lixiviados en el terreno, viajan hacia la tabla de agua o se mueven con el interflujo hacia otros recipientes superficiales o subsuperficiales (Hellar-Kihampa *et al.*, 2013; Tang *et al.*, 2012; Costa *et al.*, 2010; Sasal *et al.*, 2010; Guo *et al.*, 2008; Davis *et al.*, 2007; Konstantinou *et al.*, 2006).

La evaluación de los relevamientos efectuados sobre los cultivos desarrollados en ambas márgenes del río Uruguay y de los plaguicidas utilizados comúnmente por los agricultores y tiempos de aplicación, ha sido de importancia y de carácter orientativo en la

toma de decisiones al establecer los objetivos a alcanzar en el monitoreo del cauce, como así también respecto de los sitios, el plan de muestreo y frecuencia del mismo (Assoumani *et al.*, 2013; Hellar-Kihampa *et al.*, 2013; MGAP, 2013; Davis *et al.*, 2007; SIIA, 2007; Palma *et al.*, 2004; Cerejeira *et al.*, 2003; SAGPyA, 2003; INDEC, 2002; BolsaCER, 2002).

Respecto a la distribución de los residuos de plaguicidas en el agua, sólidos suspendidos y sedimentos, y a fin de interpretar y establecer conclusiones se tuvieron en cuenta los coeficientes de reparto octanol/agua (K_{OW}) de los analitos evaluados, ya que éstos indicarían la partición de los mismos en dichas matrices (Yu *et al.*, 2010; Vryzas *et al.*, 2009; Zhou *et al.*, 2006).

En el marco de un acuerdo complementario entre la Universidad Nacional de Entre Ríos- Facultad de Ciencias de la Alimentación -Laboratorio de Investigación de Residuos en Alimentos y la Comisión Técnica Mixta de Salto Grande (UNER-CTM) con el fin de llevar adelante un Proyecto de Investigación “Evaluación de contaminantes químicos y biológicos en el Embalse de Salto Grande y su remoción en los procesos de potabilización”, se establece la implementación de acciones conjuntas tales como: disponer de los recursos físicos y profesionales necesarios para la realización de los muestreos bajo normativas establecidas al respecto, la trazabilidad y preservación de la muestra hasta su ingreso al laboratorio para su análisis, aportar los datos hidrológicos y meteorológicos de la región correspondientes, y otra información pertinente y disponible por dicho organismo (CTM).

Es destacable indicar que todas estas actividades conjuntas han hecho posible alcanzar los objetivos planteados tendientes a disponer y mantener actualizada la información respecto a los niveles residuales de plaguicidas presentes y su distribución en el cauce de dicha región en el periodo de monitoreo efectuado.

MATERIALES Y MÉTODOS

En las diferentes metodologías analíticas para la determinación de los siguientes analitos: diazinón, metil-paratión, fenitrotión, malatión, clorpirifós, triadimefón, penconazole, imazalil, miclobutanil, ethión, trifloxistrobin, propiconazole, bromopropilato, lindano, aldrin, heptacloro epóxido A y B, transclordano, cisclordano, dieldrin, endrin, endosulfán, p, p'-DDD y p, p'-DDT en las diversas matrices que en este capítulo se evalúan, se utilizaron los reactivos que a continuación se explicitan: hexano de calidad para cromatografía gaseosa, agua grado 1, estándares certificados de dichos plaguicidas.

Para las determinaciones fisicoquímicas los reactivos utilizados son los establecidos en las técnicas estandarizadas correspondientes.

El equipamiento y las condiciones optimizadas de las respectivas técnicas analíticas se han detallado en el Capítulo III Metodología.

El plan de muestreo se estableció en base a la información existente referida a usos de la tierra en la cuenca inmediata de aporte al embalse de Salto Grande. Las estaciones de muestreo que se detallan a continuación se encuentran ubicadas en zonas que permiten detectar la influencia de las diversas actividades agroindustriales sobre las aguas del embalse (figura 5.1).

- **MC:** Monte Caseros.
- **MO:** Mocoretá.
- **SA:** Canal Santa Ana/Federación.
- **E2C:** Arriba desembocadura Itapeby.
- **E9:** Itapeby Centro.
- **E71:** Gualaguaycito Chico.
- **E95:** La Toma – Margen Izquierdo.
- **E1C:** Represa Centro.
- **E11:** Aguas abajo de la Represa.
- **Lper:** Playa Las Perdices.
- **CVA:** Cañada Viejo Águila.

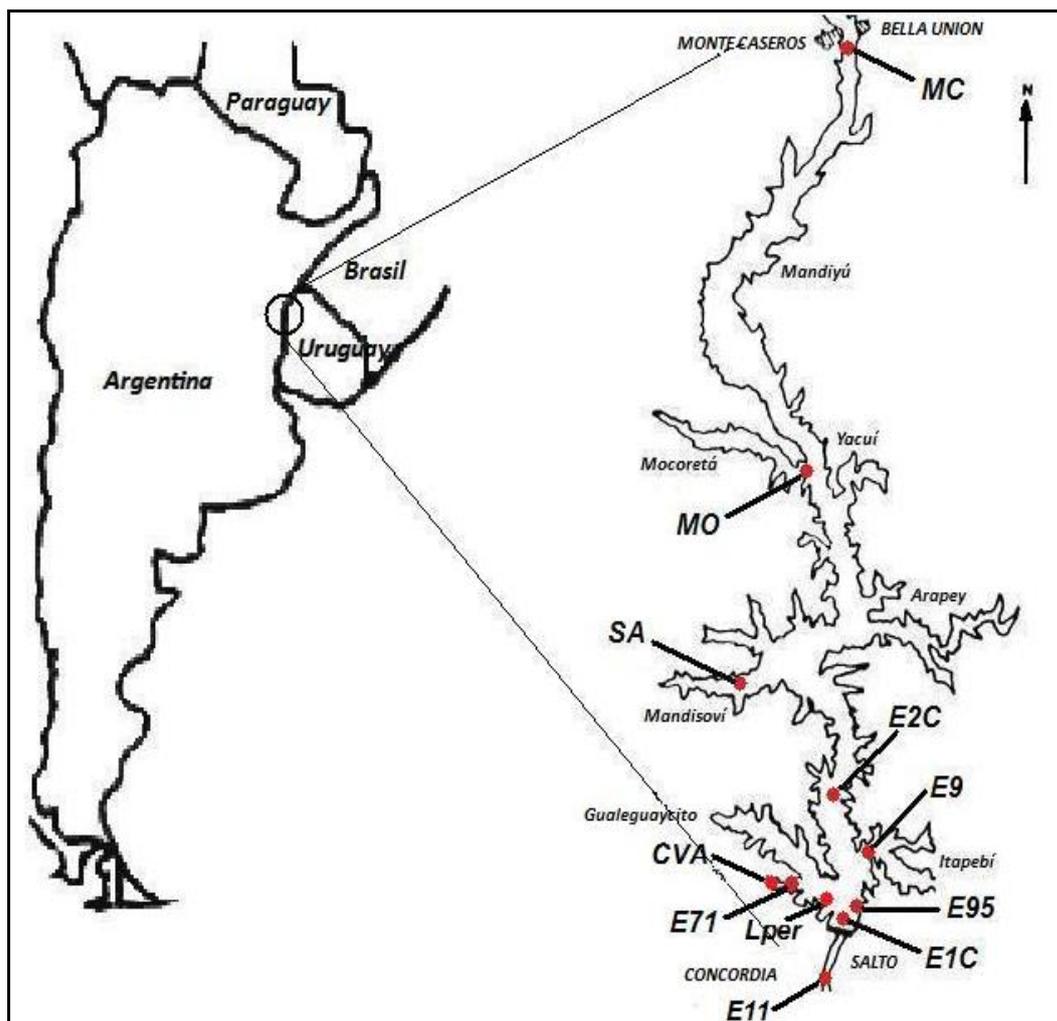


Figura 5.1- Ubicación del embalse Salto Grande y las estaciones de muestreo.

Se tomaron muestras estacionales de agua superficial y sedimentos en los puntos de muestreo durante un periodo de dos años, según se detalla en las tablas 5.1 y 5.2 respectivamente.

Tabla 5.1- Muestreos de agua superficial efectuados.

Puntos de Muestreo\Fecha	09/12	02/13	04/13	07/13	03/14	05/14	07/14	09/14
E1C: Represa Centro.	X	X	X	X	X	X	X	X
E2C: Arriba desembocadura Itapeby.						X	X	X
E11: Aguas abajo de la Represa.			X	X		X		X
E71: Gualaguaycito Chico.	X	X	X	X	X	X	X	X
E9: Itapeby Centro.	X	X	X		X	X	X	X
E95: La Toma- Margen Izquierdo.	X	X	X	X	X			
SA: Canal Santa Ana/Federación.				X				
MO: Mocoetá				X				
MC: Monte Caseros				X				

Tabla 5.2- Muestreos de sedimentos efectuados.

Puntos de Muestreo\Fecha	07/14	09/14	11/14
Lper: Playa Las Perdices.	X		
E95: La Toma- Margen Izquierdo.	X		
CVA: Cañada Viejo Águila.	X	X	
E2C: Arriba desembocadura Itapeby.		X	X
E9: Itapeby Centro.		X	X
E71: Gualaguaycito Chico.		X	X

La toma de muestra de agua superficial y sedimentos se realizó siguiendo los lineamientos generales de procedimientos estandarizados (APHA, 1998). En el muestreo de agua se tomaron 2 litros a nivel superficial (20 cm de profundidad), sin separar los sólidos suspendidos, utilizando los recipientes adecuados y trasvasadas en frascos de vidrio color caramelo previamente lavados y enjuagados con hexano calidad plaguicida,

con tapones recubiertos de aluminio (CTM, 1988, APHA, 1998). Las muestras de sedimentos fueron colectadas utilizando una draga y luego se trasvasaron a un envoltorio de aluminio y fueron freezadas hasta el momento de su traslado y posterior análisis.

En todos los muestreos se midieron *in situ* los parámetros fisicoquímicos que se detallan a continuación mediante la utilización de una sonda multiparamétrica.

- Temperatura: Temp. (°C)
- Oxígeno Disuelto: OD (mg/l)
- Conductividad: Cond. (µS/cm)
- Turbidez (“NTU” ó UNT)
- Sólidos en Suspensión Fijos: SS - 550° (mg/l)

Las determinaciones fisicoquímicas realizadas *in situ* y los muestreos de agua superficial y sedimentos se efectuaron por el personal profesional de la Comisión Técnica Mixta de Salto Grande (CTM).

Las muestras se conservaron refrigeradas a 4 °C durante el traslado al laboratorio (APHA, 1998), las mismas fueron identificadas y rotuladas para su posterior procesamiento.

A fin de obtener una caracterización orientativa respecto a los valores de los parámetros fisicoquímicos en agua en cada sitio de muestreo, se efectuaron en el laboratorio ensayos por triplicado según la metodología estandarizada indicada en la tabla 5.3.

Tabla 5.3- Parámetros físico-químicos determinados en agua y metodología aplicada.

Parámetro evaluado	Metodología
Sólidos Totales (mg/l)	Método de sólidos totales a 103-105 °C - (APHA, 1998)
Sólidos Suspendidos (mg/l)	Método de sólidos totales en suspensión a 103-105 °C - (APHA, 1998)
Sólidos Disueltos (mg/l)	Método de sólidos totales disueltos a 180 °C - (APHA, 1998)
pH	Método Potenciométrico- (APHA, 1998)
Alcalinidad Total (mg/l CaCO ₃)	Método Potenciométrico - (WHO, 1987)
Cloruros (mg/l)	Método Argentométrico - (APHA, 1998)
Dureza Total (mg/l CaCO ₃)	Método de Titulación con EDTA - (APHA, 1998)
Calcio (mg/l)	Método de Titulación con EDTA - (APHA, 1998)
Magnesio (mg/l)	Método de Titulación con EDTA - (APHA, 1998)
Nitratos (mg/l)	Método Salicilato por espectrometría UV-V - (APHA, 1998)
Nitritos (mg/l)	Método Sulfanílico por espectrometría UV-V - (WHO, 1987)
Sulfatos (mg/l)	Método Turbidimétrico - (APHA, 1998)
Bicarbonatos (mg/l)	Método de titulación - (WHO, 1987)

Los ensayos para la determinación de los niveles residuales de plaguicidas se efectuaron en las siguientes matrices: agua, sólidos suspendidos y sedimentos. Las diferentes matrices fueron procesadas en función de las determinaciones a efectuar en las mismas. Se prepararon los blancos y muestras adicionadas para cada situación en particular.

Para determinar los niveles de residuos de plaguicidas en muestras de aguas superficiales se aplicaron diferentes técnicas analíticas que permitan la identificación y cuantificación de diversos analitos en simultáneo, con elevados porcentajes de recuperación y adecuados niveles de detección y cuantificación, según se ha explicitado en el Capítulo IV de la presente tesis doctoral.

Se prepararon las soluciones de estándares de diazinón, metil-paratión, fenitrotión, malatión, clorpirifós, triadimefón, penconazole, imazalil, miclobutanil, ethión, trifloxistrobin, propiconazole I y II, bromopropilato, lindano, aldrin, heptacloro epóxido A y B, transclordano, dieldrin, endrin, endosulfán, p, p'-DDD y p, p'-DDT en hexano a diferentes concentraciones y soluciones de trabajo para la fortificación de las muestras.

A fin de determinar los niveles residuales de los diferentes plaguicidas en las muestras se prepararon soluciones individuales y mezclas de estándares, se determinaron los tiempos de retención de cada uno de los analitos y en la mezcla estableciéndose las condiciones cromatográficas, según el sistema de detección utilizado (GC-NPD y GC- μ ECD) y se establecieron los diferentes parámetros estadísticos para la optimización de la metodología, tales como linealidad, precisión, recuperación o exactitud y sensibilidad. Los criterios adoptados para determinar dichos parámetros han sido explicitados en el capítulo de metodología.

Las muestras de agua superficial fueron homogeneizadas y se separaron alícuotas de las mismas, a fin de efectuar las determinaciones fisicoquímicas y las correspondientes a los ensayos de evaluación de los niveles residuales de los plaguicidas.

Las fracciones de muestra destinada a la determinación de plaguicidas, fueron filtradas a través de membranas de "nylon" de 0,45 μ m y se separaron los filtros para su posterior análisis. Alícuotas de 200 ml de muestra filtrada fueron trasvasadas a diferentes ampollas de decantación a fin de preparar los blancos de muestra y muestras fortificadas. El proceso extractivo de los analitos se efectuó mediante la adición de 2 ml de hexano por cada 200 ml de muestra, agitación durante 1 min y posterior separación de la fase orgánica.

Los filtros conteniendo los sólidos suspendidos fueron procesados para la extracción de los analitos en cuestión mediante la adición de 2 ml de hexano por cada 100 ml de agua filtrada, sonicados durante 5 minutos y el extracto se llevó a un determinado volumen final.

Las muestras de sedimentos fueron procesadas a partir de fracciones de aproximadamente 5 g, se efectuaron extracciones sucesivas con 2 ml de hexano, agitación con vortex y ultrasonido durante 1 y 10 min respectivamente, el extracto es centrifugado a 4000 r.p.m. y llevado a un volumen final. En todas las muestras de sedimentos se determinó la humedad a fin de expresar los resultados en base seca.

En todos los casos, las muestras fueron fortificadas con soluciones de estándares a determinadas concentraciones, identificándose las mismas como muestras fortificadas previa y posteriormente al proceso extractivo. El extracto orgánico es llevado a un

volumen final, posteriormente es filtrado a través de membranas de “nylon” de 0,2 μm y dispuesto en viales para su determinación cromatográfica.

Los resultados de los triplicados obtenidos de las diferentes matrices fueron analizados a fin de establecer los parámetros estadísticos, se efectuó el análisis unidimensional en el que se determinaron los valores medios, intervalos de confianza para un 95 % y normalidad de los datos. Las muestras fortificadas permitieron evaluar la repetibilidad y reproducibilidad de la metodología analítica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de los parámetros fisicoquímicos determinados en las muestras de aguas superficiales pueden observarse en la tabla 5.4 y los mismos corresponden a los valores medios obtenidos en los diferentes sitios de muestreo. Estos resultados han permitido obtener una caracterización orientativa de los sitios.

Tabla 5.4- Valores medios e intervalos de confianza de los parámetros fisicoquímicos de aguas superficiales de los diferentes sitios de muestreo (n=3 y $\alpha=0,05$).

Parámetros	Sitios de Muestreo							
	E11	E71	E9	E95	E1C	SA	MO	MC
Sólidos Totales (mg/l)	64 $\pm 6,2$	94 $\pm 8,3$	72 $\pm 6,2$	100 $\pm 7,4$	85 $\pm 7,1$	54 $\pm 5,2$	130 $\pm 6,8$	64 $\pm 4,4$
Sólidos Suspendidos (mg/l)	15 $\pm 3,8$	24 $\pm 4,2$	8 $\pm 3,2$	34 $\pm 4,3$	34 $\pm 5,2$	22 $\pm 3,8$	42,5 $\pm 4,2$	25,5 $\pm 3,7$
Sólidos Disueltos (mg/l)	49 $\pm 5,1$	70 $\pm 5,5$	64 $\pm 4,3$	66 $\pm 5,7$	51,5 $\pm 4,1$	32 $\pm 3,3$	87,5 $\pm 4,8$	38,5 $\pm 3,6$
pH	7,01 $\pm 0,3$	7,22 $\pm 0,2$	7,20 $\pm 0,1$	7,06 $\pm 0,2$	7,06 $\pm 0,2$	7,26 $\pm 0,03$	7,49 $\pm 0,08$	7,10 $\pm 0,06$
Alcalinidad Total (mg/l CO₃Ca)	12,7 $\pm 2,3$	19,6 $\pm 3,5$	12,3 $\pm 2,8$	17,2 $\pm 3,2$	14,7 $\pm 3,9$	38,2 $\pm 4,2$	40,9 $\pm 4,6$	19 $\pm 2,9$
Cloruros (mg/l)	5,8 $\pm 1,2$	4,3 $\pm 1,6$	3,6 $\pm 1,8$	6,5 $\pm 2,1$	6,7 $\pm 2,4$	0,9 $\pm 0,3$	2,6 $\pm 0,7$	1,2 $\pm 0,6$
Dureza Total (mg/l CO₃Ca)	28,5 $\pm 2,9$	26,5 $\pm 3,1$	31,4 $\pm 3,9$	25,5 $\pm 2,8$	24,5 $\pm 3,1$	33,6 $\pm 3,7$	43,2 $\pm 4,2$	14,4 $\pm 2,6$
Calcio (mg/l)	6,7 $\pm 1,8$	7 $\pm 2,1$	5,1 $\pm 1,8$	5,5 $\pm 2,2$	3,9 $\pm 1,3$	7,7 $\pm 2,8$	10,8 $\pm 2,9$	11,5 $\pm 2,4$

Tabla 5.4- Valores medios e intervalos de confianza de los parámetros fisicoquímicos de aguas superficiales de los diferentes sitios de muestreo (n=3 y $\alpha=0,05$). (Continuación)

Parámetros	Sitios de Muestreo							
	E11	E71	E9	E95	E1C	SA	MO	MC
Magnesio (mg/l)	2,9 ± 0,8	2,2 ± 0,9	4,5 ± 1,5	2,3 ± 0,9	3,6 ± 0,8	3,5 ± 0,7	4,0 ± 1,5	0,7 ± 0,2
Nitratos (mg/l)	0,6 ± 0,1	0,4 ± 0,02	0,5 ± 0,05	0,6 ± 0,04	0,5 ± 0,02	0,6 ± 0,04	0,4 ± 0,02	0,7 ± 0,06
Nitritos (mg/l)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Sulfatos (mg/l)	9,6 ± 0,9	5,5 ± 1,6	6,1 ± 0,9	10,3 ± 1,7	10,2 ± 1,9	12,5 ± 0,9	27,2 ± 1,4	15,5 ± 0,9
Bicarbonatos (mg/l)	27,5 ± 1,9	33,6 ± 2,1	27,5 ± 2,6	25,9 ± 2,4	21,4 ± 2,6	28,2 ± 2,7	53,4 ± 3,3	29,0 ± 2,6

Los parámetros físico-químicos determinados *in situ* para todas las muestras del monitoreo de la región en el periodo 2012-2014 se adjuntan en el Anexo I y el resumen de los datos obtenidos se presenta en la tabla 5.5.

Tabla 5.5- Valores mínimos, medios y máximos de los parámetros físico-químicos determinados *in situ*- Monitoreo 2012-2014. Región de Salto Grande.

Parámetros		Sitios de Muestreo					
		E1C	E2C	E11	E71	E9	E95
Temp (°C)	Mín	15,4	16,3	14,8	14,9	14,5	15,3
	Media	21,4	21,0	19,8	21,1	20,6	22,2
	Máx	30,1	25,2	23,3	29,1	28,3	29,7
OD (mg/l)	Mín	7,2	7,3	8,5	7,5	7,7	7,6
	Media	9,3	8,7	9,0	9,6	8,9	9,6
	Máx	13,7	9,3	10,1	11,6	10,1	13,7
Cond (uS/cm)	Mín	48,4	47,8	48,0	48,3	51,5	50,8
	Media	56,1	55,7	52,5	54,0	59,5	57,8
	Máx	70,1	63,5	55,7	66,0	83,0	71,3
Turbidez (NTU)	Mín	19,9	21,1	20,0	20,8	17,9	18,6
	Media	35,1	38,9	30,3	39,6	34,6	31,2
	Máx	77,1	73,1	38,0	134,0	92,0	68,9
SS-550° (mg/l)	Mín	2,4	5,6	3,8	1,6	2,0	4,4
	Media	8,0	11,8	8,1	9,2	11,0	7,2
	Máx	15,2	31,2	11,2	47,2	32,0	12,8

Tal como se ha mencionado, el destino de los contaminantes en los sistemas acuáticos superficiales está gobernado por los procesos de lluvia-escorrentía, por lo que los datos de precipitaciones en las fechas de muestreo es un factor fundamental para interpretar la variación de estos parámetros, como así también los niveles de plaguicidas detectados en el monitoreo.

Los valores de precipitación efectiva durante los 30 días previos a cada muestreo fueron obtenidos del Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria (INIA) – Uruguay, los cuales se presentan en la figura 5.2.

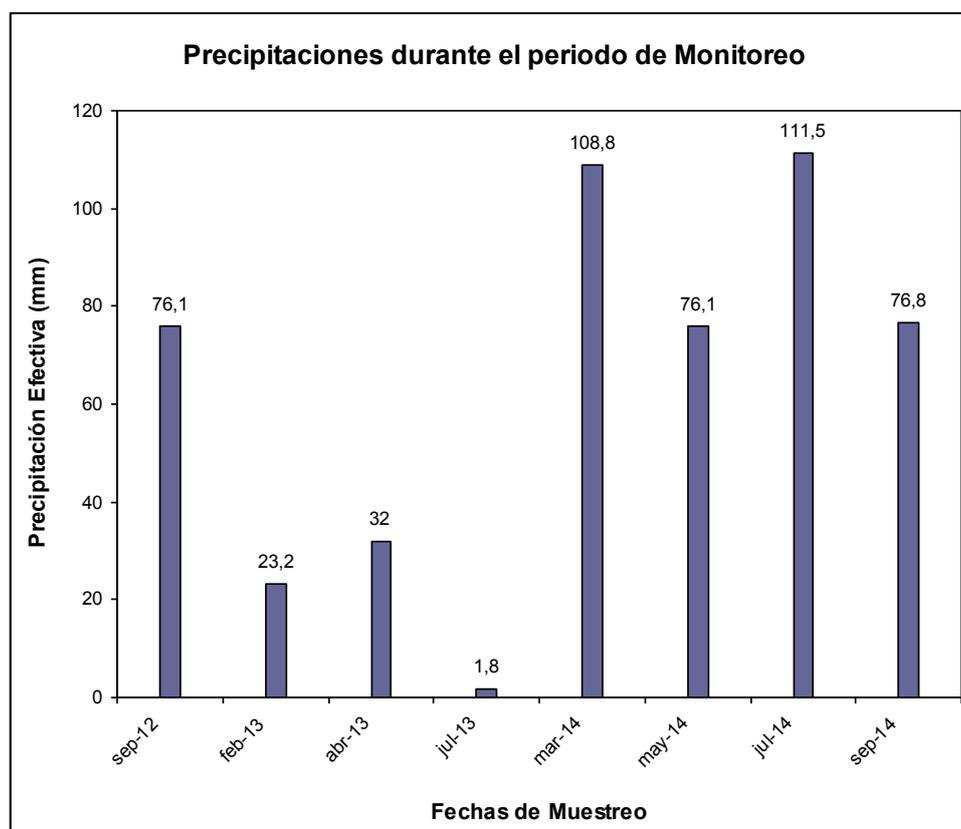


Figura 5.2- Precipitación efectiva durante los 30 días previos a la fecha de cada muestreo.

En la tabla 5.5 podemos observar un alto intervalo de los valores de turbidez y sólidos suspendidos, esto se debe a los elevados valores de estos parámetros registrados en el muestreo de julio de 2014, lo que es coincidente con las lluvias registradas en dicha fecha. El detalle pormenorizado de las tablas de resultados y los gráficos de variación de los parámetros fisicoquímicos determinados *in situ* en el tiempo se encuentran en el Anexo correspondiente.

Teniendo en cuenta que se han evaluado un número importante de plaguicidas y a los fines de interpretar más fácilmente la variación de los resultados en el tiempo para cada sitio de muestreo, se han analizado por separado los resultados correspondientes a

los niveles residuales en agua y en sólidos suspendidos, los cuales se han expresado en ng/l de agua superficial y ng/mg de sólidos suspendidos. Además, se han diferenciado los plaguicidas en grupos (a) y (b) tanto para agua, como para sólidos suspendidos.

Los niveles residuales de los plaguicidas detectados en los sitios de muestreo se han representado gráficamente a fin de observar la variación en el tiempo. Este análisis se efectuó para todos los sitios monitoreados, y a modo de ejemplo se presenta en las figuras 5.3 y 5.4 los resultados obtenidos para el sitio E1C: *Represa Centro* en muestras de agua superficial y de sólidos suspendidos respectivamente.

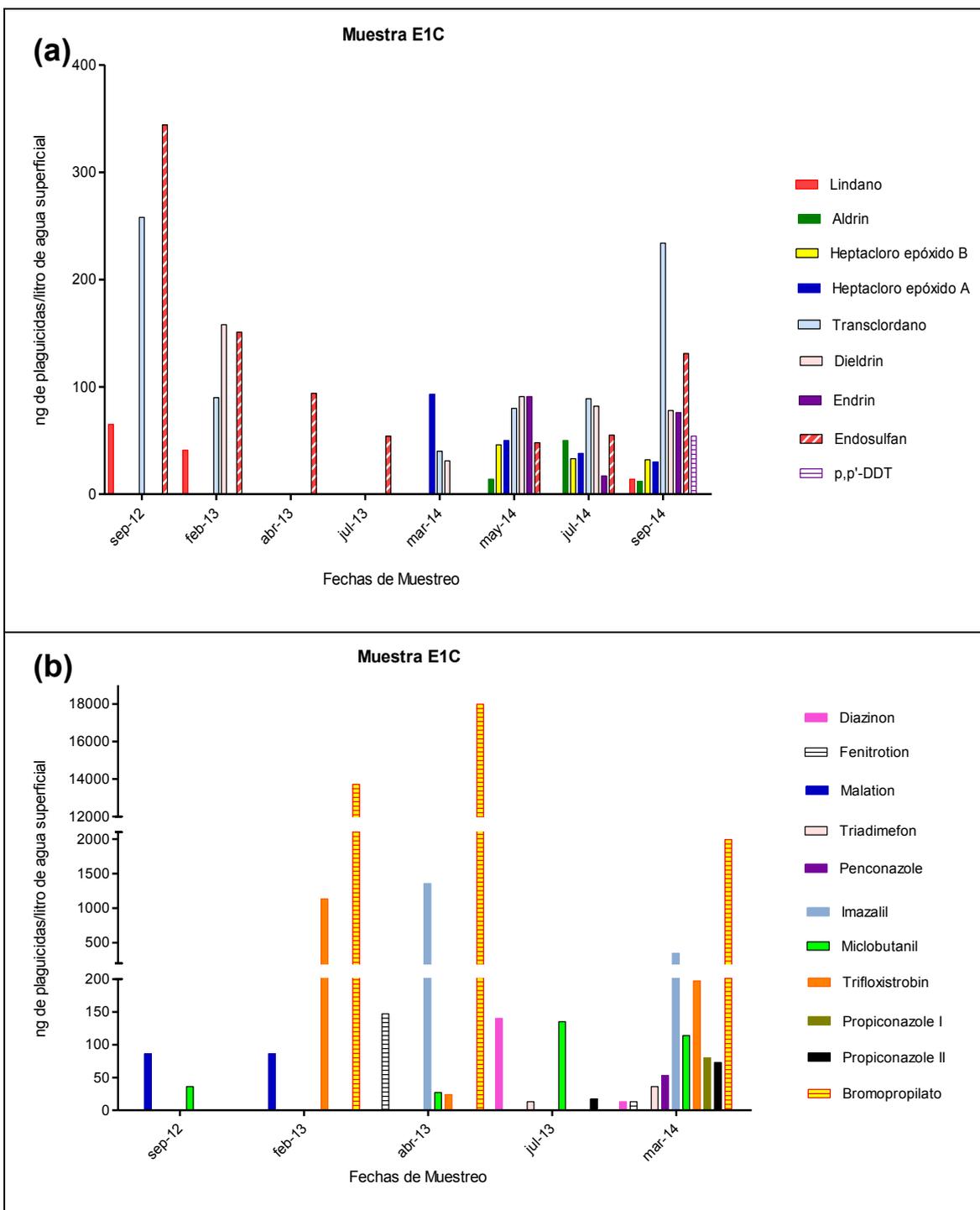


Figura 5.3- Variación de los niveles de plaguicidas grupo (a) y (b) en agua superficial. *Muestra E1C: Represa Centro.*

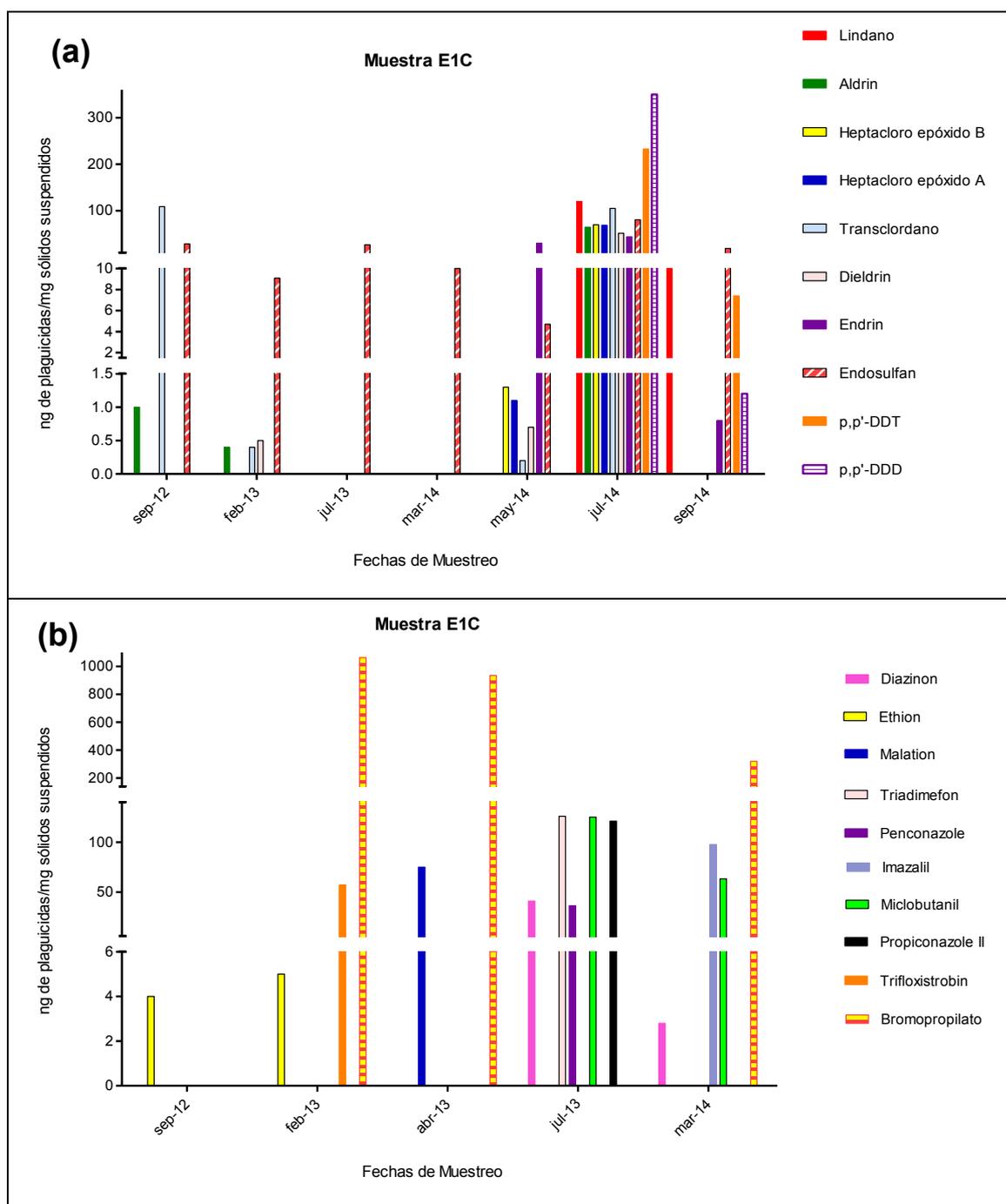


Figura 5.4- Variación de los niveles de plaguicidas grupo (a) y (b) en sólidos suspendidos. Muestra E1C: Represa Centro.

Las tablas de los resultados obtenidos en agua superficial y sólidos suspendidos para todas las fechas y sitios de muestreo, como así también los gráficos de variación en el tiempo para cada sitio se presentan en forma detallada en el Anexo I.

En la tabla 5.7 se resumen las tendencias desde un enfoque general en el que se han tenido en cuenta los valores de los niveles residuales, ocurrencia de plaguicidas en los diferentes muestreos y las fechas de muestreo en las que se detectaron mayor número de plaguicidas.

Tabla 5.7- Monitoreo región de Salto Grande: Plaguicidas de mayores niveles residuales, de mayor ocurrencia y fechas de mayor presencia de plaguicidas en los sitios de muestreo.

	Muestras	Mayores niveles residuales	Mayor ocurrencia	Fecha de mayor presencia de plaguicidas
E1C	agua superficial	<i>bromopropilato</i> <i>imazalil</i> <i>trifloxistrobin</i> <i>endosulfán</i> <i>transclordano</i>	<i>endosulfán</i> <i>transclordano</i> <i>dieldrin</i> <i>miclobutanil</i> <i>trifloxistrobin</i> <i>bromopropilato</i>	<i>setiembre/2014</i> <i>marzo/2014</i>
	sólidos suspendidos	<i>bromopropilato</i> <i>p,p'-DDD</i> <i>p,p'-DDT</i>	<i>endosulfán</i> <i>transclordano</i>	<i>julio/2013</i> <i>julio/2014</i>
E9	agua superficial	<i>dieldrin</i> <i>bromopropilato</i> <i>imazalil</i> <i>trifloxistrobin</i>	<i>endosulfán</i> <i>transclordano</i>	<i>mayo/2014</i> <i>julio/2014</i> <i>setiembre/2014</i>
	sólidos suspendidos	<i>bromopropilato</i> <i>propiconazole</i> <i>trifloxistrobin</i> <i>endosulfán</i>	<i>endosulfán</i> <i>lindano</i> <i>ethión</i> <i>trifloxistrobin</i>	<i>marzo/2014</i> <i>setiembre/2014</i>
E71	agua superficial	<i>bromopropilato</i> <i>imazalil</i> <i>malatión</i> <i>trifloxistrobin</i>	<i>endosulfán</i> <i>transclordano</i> <i>dieldrin</i> <i>diazinón</i>	<i>abril/2013</i> <i>marzo/2014</i> <i>julio/2014</i> <i>setiembre/2014</i>
	sólidos suspendidos	<i>bromopropilato</i> <i>propiconazole</i> <i>imazalil</i> <i>trifloxistrobin</i>	<i>endosulfán</i> <i>transclordano</i>	<i>julio/2014</i> <i>marzo/2014</i>
E95	agua superficial	<i>bromopropilato</i> <i>miclobutanil</i> <i>transclordano</i>	<i>transclordano</i> <i>endosulfán</i> <i>bromopropilato</i>	<i>julio/2013</i> <i>marzo/2014</i>
	sólidos suspendidos	<i>bromopropilato</i> <i>Imazalil</i> <i>propiconazole</i> <i>endosulfán</i>	<i>endosulfán</i> <i>ethión</i>	<i>abril/2013</i> <i>julio/2013</i>
E11	agua superficial	<i>bromopropilato</i> <i>trifloxistrobin</i> <i>p,p'-DDT</i> <i>transclordano</i>	<i>transclordano</i> <i>endosulfán</i> <i>endrin</i>	<i>abril/2013</i> <i>mayo/2014</i>
	sólidos suspendidos	<i>bromopropilato</i> <i>trifloxistrobin</i> <i>endosulfán</i>	<i>endosulfán</i>	<i>julio/2013</i> <i>mayo/2014</i>
E2C	agua superficial	<i>transclordano</i> <i>heptacloro epóxido B</i>	<i>transclordano</i> <i>endosulfán</i>	<i>mayo/2014</i> <i>julio/2014</i>
	sólidos suspendidos	<i>lindano</i> <i>p,p'-DDT</i>	<i>endosulfán</i> <i>p,p'-DDT</i>	<i>mayo/2014</i>

Respecto a los niveles residuales de los plaguicidas evaluados en las diferentes muestras de aguas superficiales y sólidos suspendidos podemos concluir que, es el *bromopropilato* el que alcanza los máximos valores, siendo de: 17993 ng/litro de agua y de 75585 ng/mg de sólidos suspendidos y corresponden a los puntos de muestreo E1C y E9, en los meses de abril/2013 y setiembre/2012. Por otro lado, es el *endosulfán* el plaguicida de mayor ocurrencia en los diferentes sitios de muestreo, tanto en las muestras de aguas superficiales como en los sólidos suspendidos. Sin embargo, sus niveles máximos son del orden de 344 ng/litro de agua superficial y de 428 ng/mg de sólidos suspendidos en los puntos de muestreo E1C y E9 respectivamente, correspondiendo estos valores en ambas muestras al muestreo de setiembre/2012. Esto es factible dado que estos plaguicidas tienden a transferirse a los sólidos suspendidos en función de sus propiedades fisicoquímicas, alto valor de K_{ow} y baja solubilidad en agua.

De los analitos evaluados el mayor número de plaguicidas que se han detectado es de 10 y corresponde a la muestra E1C en los muestreo de marzo y julio de 2014 para agua superficial y sólidos suspendidos respectivamente. Es de relevancia considerar que en estas fechas se han reportado los mayores valores de precipitación efectiva, tal como se ha detallado en la figura 5.2; lo que conlleva a un factible incremento del transporte de contaminantes hacia los cuerpos de aguas superficiales.

Los resultados obtenidos durante el monitoreo de la región en el periodo 2012-2014 se presentan en forma resumida en las tablas 5.8, 5.9, 5.10 y 5.11, para los plaguicidas del grupo (a) y (b) en muestras de agua superficial y sólidos suspendidos respectivamente.

Tabla 5.8- Valores mínimos, medios y máximos de los niveles de plaguicidas del grupo (a) determinados en agua superficial expresados en ng/l - Monitoreo 2012-2014. Región de Salto Grande.

Plaguicidas		Sitios de Muestreo					
		E1C	E2C	E11	E71	E9	E95
Lindano	Mín	< LD ^a	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	17,14	9,33	< LD	< LD	18,00	< LD
	Máx	65,00	28,00	< LD	< LD	18,00	< LD
Aldrin	Mín	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	10,86	16,33	69,67	9,57	63,14	6,75
	Máx	50,00	29,00	138,00	33,00	199,00	27,00
Heptacloro epóxido B	Mín	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	15,86	359,33	48,00	2,57	66,00	3,25
	Máx	46,00	1053,00	144,00	18,00	250,00	13,00
Heptacloro epóxido A	Mín	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	30,14	9,33	111,00	50,29	21,00	20,00
	Máx	93,00	28,00	315,00	229,00	92,00	80,00
Transclordano	Mín	< LD	22,00	< LD	< LD	26,00	12,00
	Media	98,88	853,67	289,50	132,88	133,14	127,00
	Máx	258,00	2474,00	595,00	718,00	273,00	476,00
Dieldrin	Mín	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	62,86	148,67	35,00	39,57	752,86	34,75
	Máx	158,00	382,00	89,00	153,00	5049,00	82,00
Endrin	Mín	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	14,25	74,33	33,00	21,00	23,00	19,20
	Máx	76,00	158,00	51,00	107,00	96,00	96,00
Endosulfán	Mín	< LD	57,00	< LD	< LD	83,00	< LD
	Media	109,63	120,00	66,75	96,75	153,86	110,60
	Máx	344,00	239,00	106,00	316,00	239,00	222,00
p. p'- DDD	Mín	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	< LD	< LD	4,00	< LD	3,29	< LD
	Máx	< LD	< LD	12,00	< LD	23,00	< LD
p. p'- DDT	Mín	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	7,71	133,00	226,67	6,00	7,14	< LD
	Máx	54,00	399,00	670,00	42,00	50,00	< LD

(a) <LD: Menor al Límite de Detección.

Tabla 5.9- Valores mínimos, medios y máximos de los niveles de plaguicidas del grupo (b) determinados en agua superficial expresados en ng/l - Monitoreo 2012-2014. Región de Salto Grande.

Plaguicidas		Sitios de Muestreo					
		E1C	E2C	E11	E71	E9	E95
Diazinón	Mín	< LD ^a	SD ^b	90,00	< LD	< LD	< LD
	Media	30,60	SD	138,00	48,00	3,00	25,20
	Máx	140,00	SD	186,00	97,00	12,00	71,00
Metil-paratión	Mín	< LD	SD		< LD	< LD	< LD
	Media	< LD	SD	96,00*	< LD	< LD	< LD
	Máx	< LD	SD		< LD	< LD	< LD
Fenitrotión	Mín	< LD	SD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	32,00	SD	36,00	22,40	63,50	35,60
	Máx	147,00	SD	72,00	112,00	157,00	178,00
Malatión	Mín	< LD	SD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	34,40	SD	36,50	205,00	< LD	< LD
	Máx	86,00	SD	73,00	953,00	< LD	< LD
Clorpirifós	Mín	< LD	SD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	< LD	SD	< LD	5,40	133,25	19,60
	Máx	< LD	SD	< LD	27,00	275,00	98,00
Triadimefón	Mín	< LD	SD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	9,80	SD	4,00	24,20	32,00	< LD
	Máx	36,00	SD	8,00	47,00	128,00	< LD
Penconazole	Mín	< LD	SD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	10,60	SD	7,50	17,20	< LD	210,00
	Máx	53,00	SD	15,00	44,00	< LD	1036,00
Imazalil	Mín	< LD	SD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	426,50	SD	< LD	856,75	557,25	65,25
	Máx	1358,00	SD	< LD	2065,00	1929,00	261,00
Miclobutanil	Mín	< LD	SD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	62,40	SD	273,50	84,80	84,25	781,20
	Máx	135,00	SD	547,00	217,00	228,00	2987,00
Ethión	Mín	< LD	SD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	< LD	SD	< LD	< LD	< LD	3,60
	Máx	< LD	SD	< LD	< LD	< LD	18,00
Trifloxistrobin	Mín	< LD	SD		< LD	< LD	< LD
	Media	338,50	SD	1329,00*	291,50	727,00	243,00
	Máx	1133,00	SD		999,00	1734,00	972,00
Propiconazole I	Mín	< LD	SD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	16,00	SD	25,00	15,00	< LD	18,60
	Máx	80,00	SD	50,00	75,00	< LD	93,00
Propiconazole II	Mín	< LD	SD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	18,00	SD	18,50	161,00	< LD	7,20
	Máx	73,00	SD	37,00	711,00	< LD	36,00
Bromopropilato	Mín	< LD	SD		< LD	< LD	1044,00
	Media	8425,50	SD	5472,00*	1956,75	1454,00	6228,50
	Máx	17993,00	SD		4533,00	5013,00	15023,00

(a) <LD: Menor al Límite de Detección, (b) SD: Sin Datos, (*) Una sola determinación.

Tabla 5.10- Valores mínimos, medios y máximos de los niveles de plaguicidas del grupo (a) determinados en sólidos suspendidos expresados en ng/mg - Monitoreo 2012-2014. Región de Salto Grande.

Plaguicidas		Sitios de Muestreo					
		E1C	E2C	E11	E71	E9	E95
Lindano	Mín	< LD ^a	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	18,57	206,13	3,20	19,40	33,94	1,13
	Máx	120,00	606,00	9,60	80,40	187,00	2,90
Aldrin	Mín	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	9,43	2,03	< LD	3,87	1,67	0,48
	Máx	64,60	6,10	< LD	23,50	9,00	0,90
Heptacloro epóxido B	Mín	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	10,21	10,67	0,50	6,30	49,91	0,25
	Máx	70,20	32,00	1,00	29,60	320,00	0,60
Heptacloro epóxido A	Mín	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	9,99	4,33	1,07	21,67	0,57	0,25
	Máx	68,80	13,00	3,00	92,00	3,00	0,60
Transclordano	Mín	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	26,83	0,07	0,58	6,60	5,06	4,72
	Máx	109,00	0,20	2,00	45,80	18,00	21,00
Dieldrin	Mín	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	7,56	12,07	1,13	5,76	3,64	1,10
	Máx	51,70	36,00	3,00	23,40	10,00	2,00
Endrin	Mín	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	9,41	24,30	0,35	208,51	0,63	< LD
	Máx	44,00	72,00	0,70	1641,00	2,90	< LD
Endosulfán	Mín	< LD	1,50	3,90	< LD	1,60	3,10
	Media	22,38	37,10	17,48	36,78	100,87	64,54
	Máx	80,60	90,00	27,00	109,00	428,00	188,00
p. p'- DDD	Mín	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	50,17	0,57	0,30	13,33	0,09	1,38
	Máx	350,00	1,00	0,90	76,80	0,60	5,50
p. p'- DDT	Mín	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	1,06	49,37	1,20	< LD	1,39	< LD
	Máx	7,40	143,00	3,60	< LD	9,70	< LD

(a) <LD: Menor al Límite de Detección.

Tabla 5.11- Valores mínimos, medios y máximos de los niveles de plaguicidas del grupo (b) determinados en sólidos suspendidos expresados en ng/mg - Monitoreo 2012-2014. Región de Salto Grande.

Plaguicidas		Sitios de Muestreo					
		E1C	E2C	E11	E71	E9	E95
Diazinón	Mín	< LD ^a	SD	5,10	< LD	< LD	< LD
	Media	8,80	SD	12,55	21,90	3,23	22,14
	Máx	41,20	SD	20,00	70,00	10,00	90,60
Metil-paratión	Mín	< LD	SD		< LD	< LD	< LD
	Media	< LD	SD	< LD*	< LD	< LD	< LD
	Máx	< LD	SD		< LD	< LD	< LD
Fenitrotión	Mín	< LD	SD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	< LD	SD	< LD	22,80	34,45	6,70
	Máx	< LD	SD	< LD	112,00	123,00	26,50
Malatión	Mín	< LD	SD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	15,00	SD	2,65	3,84	< LD	15,60
	Máx	75,00	SD	5,30	14,20	< LD	78,00
Clorpirifós	Mín	< LD	SD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	< LD	SD	< LD	0,46	14,60	1,98
	Máx	< LD	SD	< LD	2,30	33,00	6,60
Triadimefón	Mín	< LD	SD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	25,20	SD	2,10	9,78	< LD	1,44
	Máx	126,00	SD	4,20	47,00	< LD	7,20
Penconazole	Mín	< LD	SD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	7,30	SD	0,25	2,50	93,50	7,98
	Máx	36,50	SD	0,50	12,50	374,00	30,30
Imazalil	Mín	< LD	SD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	24,43	SD	< LD	607,75	29,00	156,25
	Máx	97,70	SD	< LD	2065,00	116,00	625,00
Miclobutanil	Mín	< LD	SD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	37,66	SD	3,35	61,32	7,60	30,34
	Máx	125,00	SD	6,70	207,00	30,40	68,00
Ethión	Mín	< LD	SD	< LD	< LD	0,40	0,50
	Media	< LD	SD	12,00	5,22	36,35	7,28
	Máx	< LD	SD	24,00	14,00	86,00	23,00
Trifloxistrobin	Mín	< LD	SD		< LD	4,50	< LD
	Media	14,25	SD	226,00*	26,75	212,88	28,78
	Máx	57,00	SD		66,00	576,00	97,00
Propiconazole I	Mín	< LD	SD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	< LD	SD	4,10	3,66	238,50	12,32
	Máx	< LD	SD	8,20	18,30	954,00	61,60
Propiconazole II	Mín	< LD	SD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Media	24,20	SD	1,45	148,24	108,75	65,28
	Máx	121,00	SD	2,90	711,00	435,00	212,00
Bromopropilato	Mín	< LD	SD		< LD	< LD	86,40
	Media	579,75	SD	3134,00*	2139,50	19006,75	1114,60
	Máx	1063,00	SD		4533,00	74585,00	2362,00

(a) <LD: Menor al Límite de Detección, (b) SD: Sin Datos, (*) Una sola determinación.

A los fines de caracterizar la contaminación en los diversos sitios se efectuó un análisis estadístico de componentes principales (PCA), el cual establece en sus principios teóricos para su aplicabilidad que, el número de variables a analizar debe ser menor al de las muestras ó en este caso los sitios de muestreos; para lo cual fue necesario adoptar un criterio adecuado para seleccionar las variables ó plaguicidas determinados en agua superficial y sólidos suspendidos analizados en los diferentes sitios de muestreo (González Martín *et al.*, 1994).

A tal fin, se consideraron las conclusiones generales del monitoreo, según consta en la tabla 5.7, es decir, que se han tenido en cuenta los plaguicidas con mayores niveles residuales y ocurrencia en los diferentes muestreos. De los grupos (a) y (b) de plaguicidas se establecieron como variables a los siguientes analitos: lindano, transclordano, endrin, endosulfán y p, p'-DDT; y diazinón, malatión, clorpirifós, triadimefón, miclobutanil, ethión y propiconazole I, respectivamente.

Respecto a los sitios de muestreo se incorporaron a la matriz del programa en función de la disponibilidad de datos obtenidos en virtud de que por diversas razones, tales como climáticas y/o de logística, en algunos casos se dispone de menor cantidad de datos por lo que, en dicho análisis se han considerado los sitios de mayor frecuencia de muestreo. El análisis estadístico correspondiente a dichas muestras se presenta a continuación.

Los datos fueron introducidos al programa codificados en la matriz según el sitio como: E1C (*Represa Centro*); E2C (*Arriba desembocadura Itapeby*); E11 (*Aguas abajo de la Represa*); E71 (*Guaiguaycito Chico*); E9 (*Itapeby Centro*), E95 (*La Toma- Margen Izquierdo*), SA (*Canal Santa Ana/Federación*), MC (*Monte Caseros*) y MO (*Mocoretá*). Se ha adoptado como criterio general considerar significativa la correlación entre las variables y los componentes cuando el coeficiente respectivo es mayor a 0,4, los cuales se indican subrayando dichos valores en las tablas correspondientes (Peluso *et al.*, 2013).

Los resultados del análisis de componentes principales relacionado a los plaguicidas del grupo (a) para muestras de agua superficial se presentan en la tabla 5.12 y figura 5.5, en la que se describen los componentes principales que explican la variabilidad de los datos en un 88,24 %.

Tabla 5.12- Análisis de componentes principales de plaguicidas grupo (a) en agua superficial. Monitoreo 2012-2014. Región de Salto Grande.

	Comp 1	Comp 2
Autovalor	2,58	1,84
Varianza (%)	51,52	36,72
Lindano	<u>-0,415</u>	<u>0,765</u>
Transclordano	<u>0,836</u>	<u>0,520</u>
Endrin	<u>0,838</u>	<u>0,523</u>
Endosulfán	<u>-0,490</u>	<u>0,823</u>
p, p'- DDT	<u>0,873</u>	-0,174

Subrayado: coeficiente correlación > 0,4.

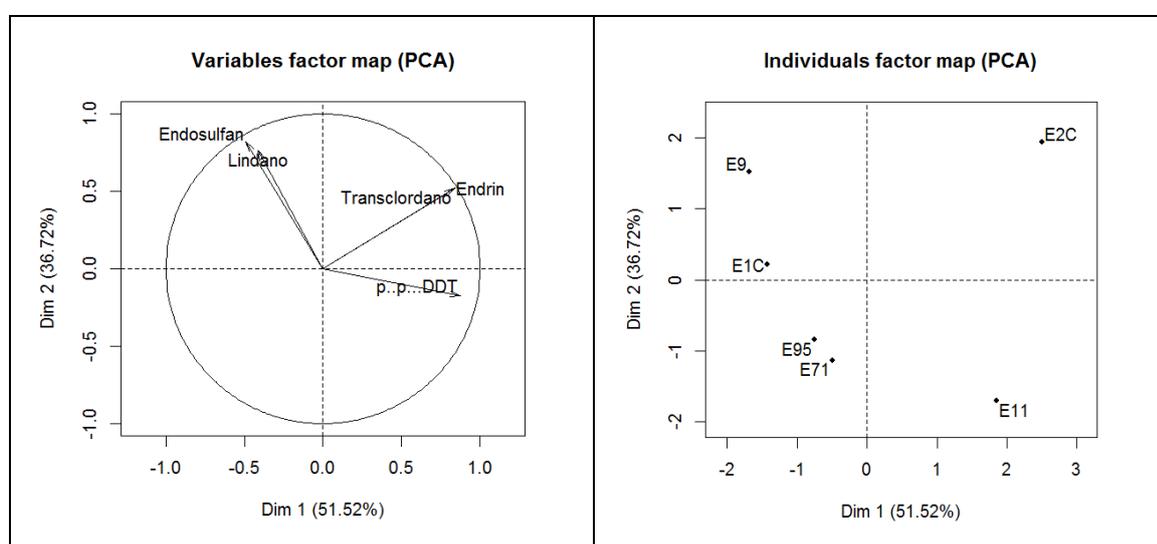


Figura 5.5- Diagrama de dispersión de los sitios y pesos del componente para plaguicidas grupo (a) en agua superficial. Monitoreo 2012-2014. Región de Salto Grande.

Del análisis estadístico podemos concluir que la contaminación en los siguientes sitios de muestreo se encuentra caracterizada por:

- *E2C (Arriba desembocadura Itapeby): endrin, transclordano.*
- *E11 (Aguas abajo de la Represa): p, p'-DDT.*
- *E9 (Itapeby Centro): endosulfán y lindano.*

Respecto a los plaguicidas del grupo (b) son 3 los componentes principales que explican el 80,82 % de la variabilidad de los datos, los resultados se detallan en la tabla 5.13 y figura 5.6.

Tabla 5.13- Análisis de componentes principales de plaguicidas grupo (b) en agua superficial. Monitoreo 2012-2014. Región de Salto Grande.

	Comp 1	Comp 2	Comp 3
Autovalor	2,50	1,73	1,42
Varianza (%)	35,77	24,70	20,35
Diazinón	-0,299	<u>-0,776</u>	-0,031
Malatión	0,225	<u>-0,482</u>	<u>0,686</u>
Clorpirifós	<u>0,704</u>	<u>0,600</u>	-0,149
Triadimefón	<u>0,922</u>	0,122	0,304
Miclobutanil	-0,048	-0,151	<u>-0,834</u>
Ethión	<u>-0,597</u>	<u>0,588</u>	0,174
Propiconazole I	<u>-0,812</u>	0,388	0,338

Subrayado: coeficiente correlación > 0,4.

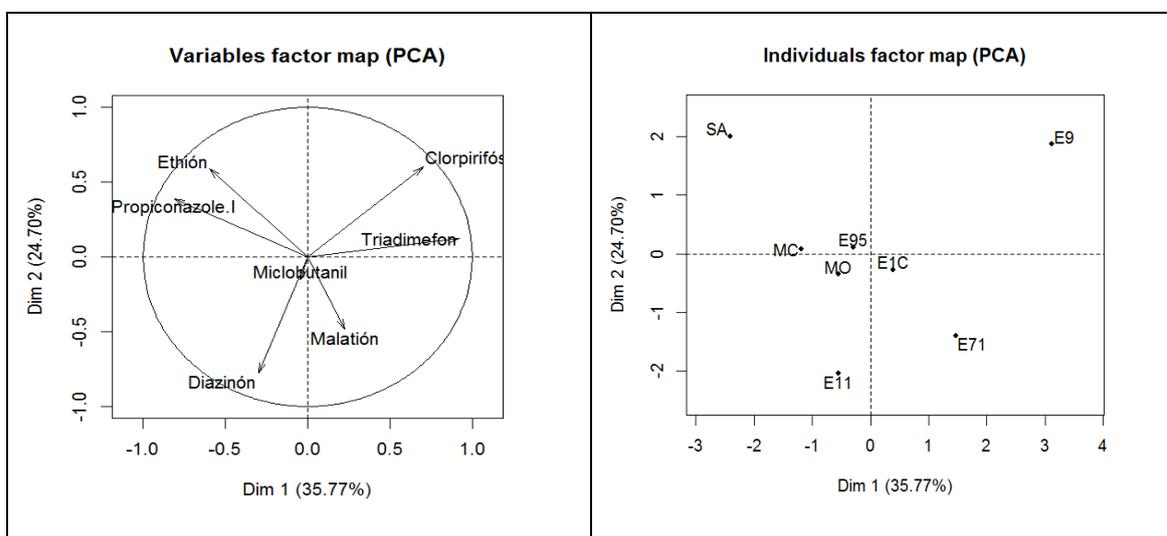


Figura 5.6- Diagrama de dispersión de los sitios y pesos del componente para plaguicidas grupo (b) en agua superficial. Monitoreo 2012-2014. Región de Salto Grande.

De acuerdo a los criterios adoptados, podemos observar que la contaminación de los sitios está representada por los siguientes plaguicidas en agua superficial.

- E11 (Agua abajo de la Represa): diazinón.
- E71 (Gualeduaycito Chico): malatión.
- E9 (Itapeby Centro): clorpirifós y triadimefón.
- E95 (La Toma- Margen Izquierdo): miclobutanil.
- SA (Canal Santa Ana/Federación): propiconazole I y ethión.
- MC (Monte Caseros): propiconazole I.

Los resultados del análisis estadístico para los plaguicidas del grupo (a) en muestras de sólidos suspendidos se presentan en la tabla 5.14 y figura 5.7 en la que se describen los componentes principales que explican la variabilidad de los datos en un 89,05 %.

Tabla 5.14- Análisis de componentes principales de plaguicidas grupo (a) en sólidos suspendidos. Monitoreo 2012-2014. Región de Salto Grande.

	Comp 1	Comp 2	Comp 3
Autovalor	2,19	1,25	1,01
Varianza (%)	43,83	25,09	20,13
Lindano	<u>0,965</u>	0,115	-0,081
Transclordano	<u>-0,535</u>	<u>0,420</u>	<u>-0,556</u>
Endrin	-0,125	<u>0,511</u>	<u>0,805</u>
Endosulfán	-0,045	<u>-0,886</u>	0,172
p, p`- DDT	<u>0,978</u>	0,141	-0,113

Subrayado: coeficiente correlación > 0,4.

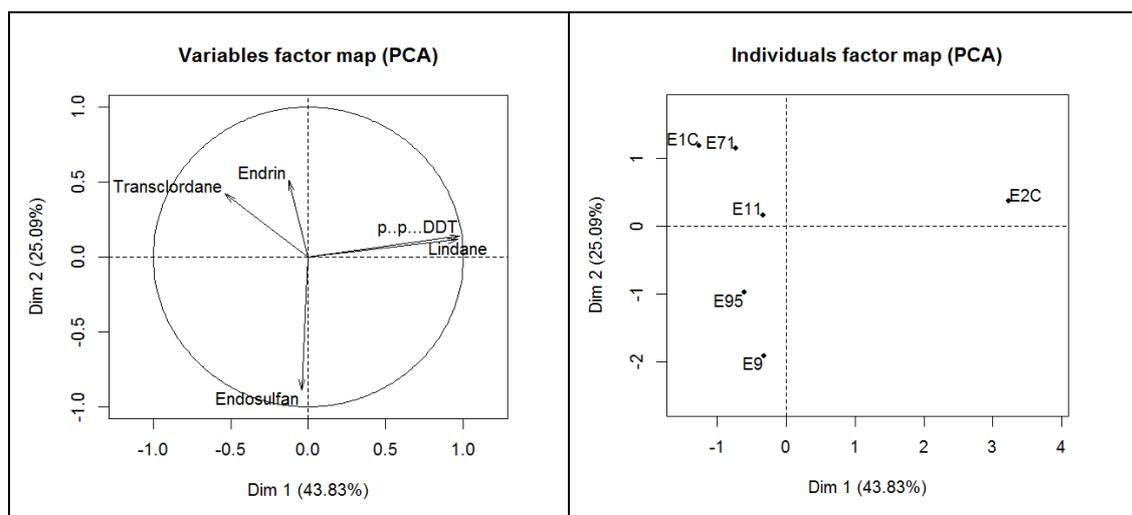


Figura 5.7- Diagrama de dispersión de los sitios y pesos del componente para plaguicidas grupo (a) en sólidos suspendidos. Monitoreo 2012-2014. Región de Salto Grande.

La contaminación de los sitios está representada por los siguientes plaguicidas en sólidos suspendidos:

- E1C (Represa Centro): transclordano.
- E2C (Arriba desembocadura Itapeby): p, p`-DDT y lindano.
- E71 (Guauguaycito Chico): endrin.
- E9 (Itapeby Centro): endosulfán.
- E95 (La Toma- Margen Izquierdo): endosulfán.

Para plaguicidas del grupo (b) en sólidos suspendidos los resultados se pueden observar en la tabla 5.15 y figura 5.8.

Tabla 5.15- Análisis de componentes principales de plaguicidas grupo (b) en sólidos suspendidos. Monitoreo 2012-2014. Región de Salto Grande.

	Comp 1	Comp 2
Autovalor	3,72	1,71
Varianza (%)	53,08	24,45
Diazinón	<u>-0,602</u>	<u>0,438</u>
Malatión	<u>-0,680</u>	<u>0,428</u>
Clorpirifós	<u>0,865</u>	<u>0,445</u>
Triadimefón	<u>-0,595</u>	0,393
Miclobutanil	<u>-0,586</u>	<u>0,715</u>
Ethión	<u>0,821</u>	<u>0,513</u>
Propiconazole I	<u>0,879</u>	<u>0,457</u>

Subrayado: coeficiente correlación > 0,4.

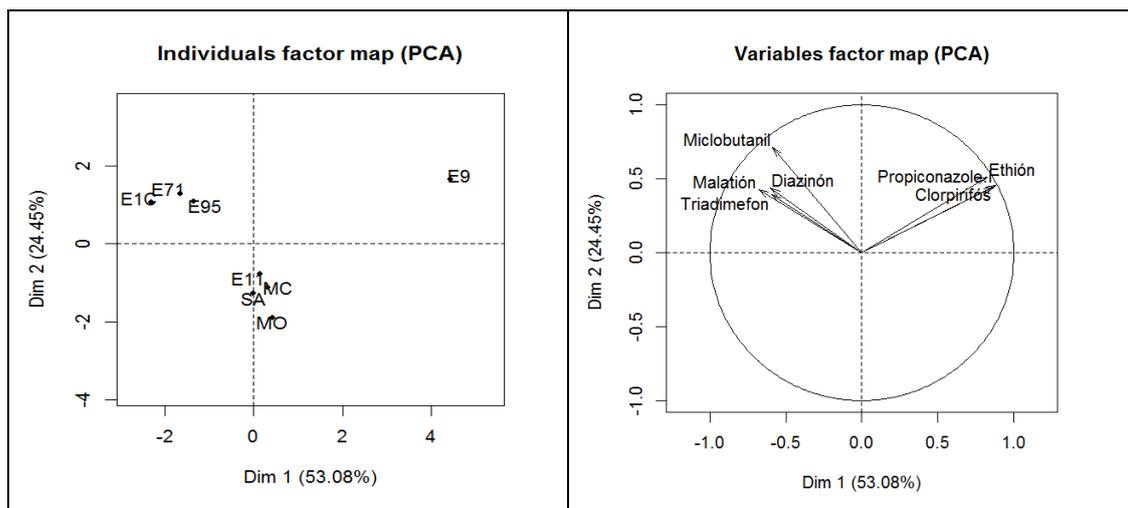


Figura 5.8- Diagrama de dispersión de los sitios y pesos del componente para plaguicidas grupo (b) en sólidos suspendidos. Monitoreo 2012-2014. Región de Salto Grande.

Podemos resumir que para los plaguicidas del grupo (b) en sólidos suspendidos los sitios quedan caracterizados por:

- *E1C (Represa Centro): triadimefón, malatión, miclobutanil y diazinón.*
- *E71 (Gualeguaycito Chico): triadimefón, malatión, miclobutanil y diazinón.*
- *E9 (Itapeby Centro): propiconazole I, clorpirifós y ethión.*
- *E95 (La Toma- Margen Izquierdo): malatión, diazinón, miclobutanil y triadimefón.*

Este análisis ha permitido caracterizar la contaminación en los diferentes sitios, teniendo en cuenta los criterios adoptados respecto a los plaguicidas considerados como variables previamente.

La contaminación de los diferentes sitios ha sido comparada con datos y/o referencias bibliográficas de la región, pero es de destacar que la información disponible data de los años 1980 y 1990. Teniendo en cuenta lo antes explicitado, podemos concluir que varios de los plaguicidas detectados en aguas superficiales y en sólidos suspendidos son comunes, principalmente los compuestos organoclorados, con niveles próximos a los determinados en el presente trabajo, como así también se observan similares resultados en monitoreos de otros recursos hídricos que forman parte de la cuenca del Río de La Plata (Lenardon *et al.*, 1984; CTM, 1988; CARU, 1994, AGOSBA-OSN-SIHN, 1994; Rovedatti *et al.*, 2001; Gariboglio *et al.*, 2014).

Estudios más actuales, tales como los efectuados en el 2014 en la zona del río Corrientes, Miriñay y Sistema Iberá han detectado en agua y sedimentos iguales plaguicidas organoclorados en concentraciones relativamente semejantes y para algunos de éstos los valores han sido superados, aunque la variabilidad general de los mismos es relevante en estos monitoreos (Gariboglio *et al.*, 2014).

Respecto a los plaguicidas organofosforados, se ha observado en el actual monitoreo, que en la región se siguen detectando analitos comunes a los reportados en las referencias bibliográficas (Lenardon *et al.*, 1984; CTM, 1988; CARU, 1994). Además se han detectado otros plaguicidas, tales como algunas estrobirulinas y triazoles, posiblemente debido a que son de uso reciente en los cultivos.

Variación de los residuos de plaguicidas en sedimentos. Monitoreo 2012/2014

Los resultados de los niveles residuales de los diferentes plaguicidas organoclorados evaluados en los sedimentos correspondientes a los diferentes sitios muestreados se presentan en las tablas 5.16, 5.17 y 5.18 y los mismos se expresan en ng/mg de sedimento en base seca.

Tabla 5.16- Niveles residuales de plaguicidas en sedimentos expresados en ng/mg en base seca correspondientes al muestreo de 07/2014.

Plaguicidas \ Puntos de Muestreo	<i>Lper</i>	<i>E95</i>	<i>CVA</i>
Lindano	< LD ^a	0,008	0,063
Endosulfán	0,060	0,011	9,259
Aldrin	0,003	0,001	0,017
Heptacloro epóxido B	< LD	< LD	0,135
Heptacloro epóxido A	0,252	0,001	0,098
Transclordano	0,009	< LD	0,080
Dieldrin	< LD	< LD	0,098
Endrin	0,062	0,009	0,104
p, p'- DDD	< LD	< LD	0,040
p, p'- DDT	0,001	< LD	0,053
Carga Total de Residuos	0,387	0,030	9,947

(a) <LD: Menor al Límite de Detección.

Tabla 5.17- Niveles residuales de plaguicidas en sedimentos expresados en ng/mg en base seca correspondientes al muestreo de 09/2014.

Plaguicidas \ Puntos de Muestreo	<i>E2C</i>	<i>CVA</i>	<i>E9</i>	<i>E71</i>
Lindano	0,012	0,012	0,018	0,411
Endosulfán	2,962	0,949	< LD ^a	< LD
Aldrin	0,017	0,008	< LD	< LD
Heptacloro epóxido B	0,013	0,002	0,001	< LD
Heptacloro epóxido A	0,011	0,002	0,001	< LD
Transclordano	0,032	0,010	< LD	< LD
Dieldrin	0,016	0,005	< LD	< LD
Endrin	0,008	0,011	0,022	< LD
p, p'- DDD	< LD	< LD	< LD	0,028
p, p'- DDT	< LD	< LD	< LD	< LD
Carga Total de Residuos	3,07	1,00	0,04	0,41

(a) <LD: Menor al Límite de Detección.

Tabla 5.18- Niveles residuales de plaguicidas en sedimentos expresados en ng/mg en base seca correspondientes al muestreo de 11/2014.

Plaguicidas \ Puntos de Muestreo	E 71	E9	E2C
Lindano	0,101	0,002	0,361
Endosulfán	0,596	0,588	1,176
Aldrin	0,102	0,002	0,007
Heptacloro epóxido B	0,100	0,003	0,332
Heptacloro epóxido A	0,101	< LD ^a	0,175
Transclordano	0,125	0,027	0,183
Dieldrin	0,099	< LD	0,138
Endrin	0,099	0,002	0,213
p, p'- DDD	0,117	< LD	0,181
p, p'- DDT	0,110	< LD	0,001
Carga Total de Residuos	1,550	0,624	2,766

(a) <LD: Menor al Límite de Detección.

Del análisis de los datos podemos concluir que, la mayoría de los plaguicidas han sido detectados en casi todas las muestras, existiendo una máxima carga total de residuos de plaguicidas organoclorados de aproximadamente 10 ng/mg de sedimento en base seca en el sitio CVA muestreado en el mes de julio/2014, coincidente con el mayor nivel del *endosulfán*, que ha alcanzando valores de aproximadamente 9,4 ng/mg en dicho punto de muestreo. En la tabla 5.19 se presentan el resumen de los datos correspondientes.

Tabla 5.19- Valores mínimos, medios y máximos de plaguicidas expresados en ng/mg en base seca determinados en sedimentos - Monitoreo 2012-2014. Región de Salto Grande.

Plaguicidas		Sitios de Muestreo					
		Lper	E95	CVA	E2C	E9	E71
Lindano	Mín			0,012	0,012	0,002	0,101
	Media	< LD*	0,008*	0,038	0,187	0,010	0,256
	Máx			0,063	0,361	0,018	0,411
Aldrin	Mín			0,008	0,007	< LD	< LD
	Media	0,003	0,001	0,013	0,012	0,001	0,051
	Máx			0,017	0,017	0,002	0,102
Heptacloro epóxido B	Mín			0,002	0,013	0,001	< LD
	Media	< LD	< LD	0,069	0,173	0,002	0,050
	Máx			0,135	0,332	0,003	0,100
Heptacloro epóxido A	Mín			0,002	0,011	< LD	< LD
	Media	0,252	0,001	0,050	0,093	0,001	0,051
	Máx			0,098	0,175	0,001	0,101
Transclordano	Mín			0,010	0,032	< LD	< LD
	Media	0,009	< LD	0,045	0,108	0,014	0,063
	Máx			0,080	0,183	0,027	0,125
Dieldrin	Mín			0,005	0,016		< LD
	Media	< LD	< LD	0,052	0,077	< LD	0,050
	Máx			0,098	0,138		0,099
Endrin	Mín			0,011	0,008	0,002	< LD
	Media	0,062	0,009	0,058	0,111	0,012	0,050
	Máx			0,104	0,213	0,022	0,099
Endosulfán	Mín			0,949	1,176	< LD	< LD
	Media	0,060	0,011	5,104	2,069	0,294	0,298
	Máx			9,259	2,962	0,588	0,596
p. p'- DDD	Mín			< LD	< LD		0,028
	Media	< LD	< LD	0,020	0,091	< LD	0,073
	Máx			0,040	0,181		0,117
p. p'- DDT	Mín			< LD	< LD		< LD
	Media	0,001	< LD	0,027	0,001	< LD	0,055
	Máx			0,053	0,001		0,110

(a) <LD: Menor al Límite de Detección, (*) Una sola determinación.

A fin de efectuar el análisis PCA para la caracterización de los sitios, con respecto a las muestras de sedimentos, se tuvo similar criterio para la incorporación de los plaguicidas en la matriz del programa estadístico; es decir, que se han tenido en cuenta los plaguicidas con mayores niveles residuales y ocurrencia en los diferentes muestreos, los cuales fueron los siguientes: *lindano*, *aldrin*, *endrin*, *endosulfán* y *heptacloro epóxido A*.

Los resultados del análisis estadístico para los plaguicidas en muestras de sedimentos se presentan en la tabla 5.17 y figura 5.9 en la que se describen los componentes principales que explican la variabilidad de los datos en un 93,95 %.

Tabla 5.17- Análisis de componentes principales de plaguicidas en sedimentos. Monitoreo 2012-2014. Región de Salto Grande.

	Comp 1	Comp 2	Comp 3
Autovalor	2,15	1,45	1,09
Varianza (%)	43,06	29,01	21,88
Lindano	<u>0,932</u>	-0,305	-0,097
Endosulfán	0,252	0,360	<u>0,877</u>
Aldrin	<u>0,819</u>	<u>-0,460</u>	-0,112
Endrin	<u>0,727</u>	<u>0,631</u>	0,054
Heptacloro epóxido A	0,143	<u>0,786</u>	<u>-0,548</u>

Subrayado: coeficiente correlación > 0,4.

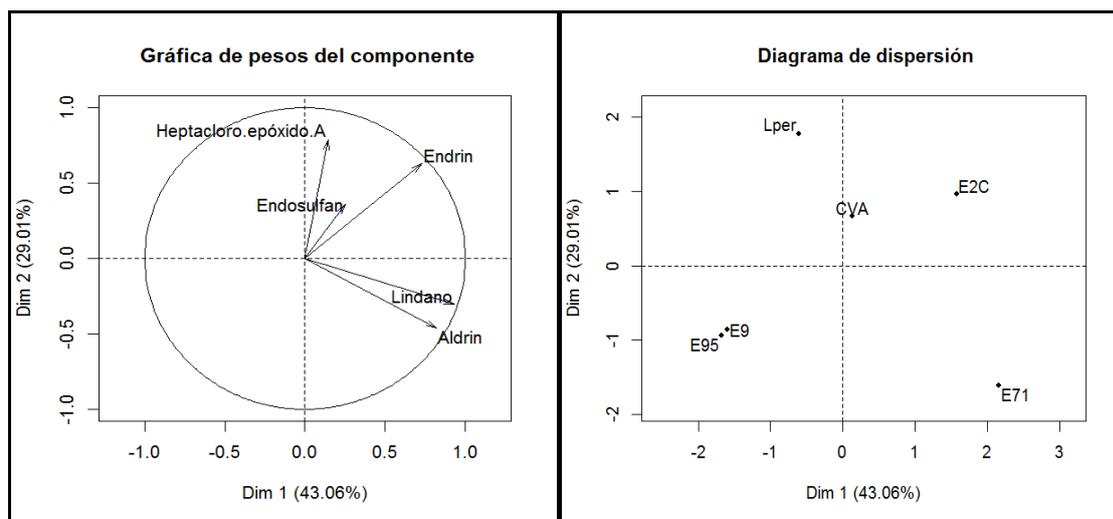


Figura 5.9- Diagrama de dispersión de los sitios y pesos del componente para plaguicidas en sedimentos. Monitoreo 2012-2014. Región de Salto Grande.

De acuerdo a los criterios adoptados, podemos observar que la contaminación de los sitios está representada por los siguientes plaguicidas en sedimentos.

- *Lper (Playa Las Perdices): heptacloro epóxido A.*
- *CVA (Cañada Viejo Águila): endosulfán.*
- *E2C (Arriba desembocadura Itapeby): endrin.*
- *E71 (Gualeguaycito Chico): lindano y aldrin.*

Los residuos de estos plaguicidas en los sedimentos tiene causales diversas y éstas pueden estar relacionadas a que, si bien se encuentra prohibida la comercialización, venta y utilización de muchos de estos compuestos, la persistencia en el medio u omisión de la orden de prohibición motivan a veces su presencia en las aguas y por ende en los sólidos y sedimentos. Además, debido a sus características fisicoquímicas estos insecticidas tienden a acumularse en el suelo, especialmente cuando los tratamientos se repiten año tras año, persisten largo tiempo y es factible su presencia después de algunos años de tratamiento (Li *et al.*, 2015; Hellar-Kihampa *et al.*, 2013; Kuranchie-Mensah *et al.*, 2012).

Según se ha explicitado respecto de los diferentes estudios realizados en las regiones de referencia, los resultados son relativamente coincidentes en relación a la naturaleza de los plaguicidas encontrados y al intervalo de valores determinados (ENGEVIX, 1995; Peluso *et al.*, 2013; Gariboglio *et al.*, 2014).

Del análisis de los resultados obtenidos en el monitoreo efectuado, podemos concluir que la presencia de estos plaguicidas en las diferentes matrices evaluadas podría deberse a diversos factores, los cuales están además interrelacionados entre sí; por ejemplo, la presencia notable del endosulfán es factible dado que éste es un insecticida de extenso uso agrícola, aplicado en una larga serie de cultivos: cítricos, frutales, olivo, viñedo, maíz, sorgo, caña de azúcar, soja, lino y girasol, entre otros, y teniendo en cuenta que en dicha región se han relevado muchos de estos cultivos es factible que su presencia en la mayoría de las muestras se deba a estas aplicaciones (CASAFE, 2007).

Similares causas hacen factible la presencia del bromopropilato, ya que éste posee una relevante actividad acaricida y es ampliamente utilizado en los cultivos de citrus, frutales de carozo, vid, entre otros; fundamentalmente para controlar a las especies que se han hecho resistentes a los acaricidas organofosforados y organoclorados (CASAFE, 2007).

Los plaguicidas triazólicos tales como el propiconazole y miclobutanil, como así también el trifloxistrobin perteneciente al grupo de las estrobirulinas, presentan una relevante actividad fungicida y son de reciente aplicación en los cultivos de arándanos y citrus fundamentalmente, por lo que su presencia está relacionada a estas actividades agrícolas de la región (Montti *et al.*, 2010a; Montti *et al.*, 2010b; Montti *et al.*, 2010c).

El imazalil es un fungicida de amplia aplicación de post-cosecha, tales como los tratamientos efectuados en el "drencher" y en la línea de los empaques de frutas cítricas. Estas aplicaciones involucran procesos tecnológicos diferentes, en el drencher la fruta es pre-tratada por inmersión ó aspersion con un mezcla de varios plaguicidas en soluciones

acuosas; si bien, este proceso generalmente se efectúa en la quinta, también es realizado al ingreso de la fruta en los empaques y/o industrias a fin de preservarlas hasta su envío y/o procesamiento en los mismos. Las aplicaciones en empaques se efectúan generalmente por aspersión, y el fungicida puede ser vehiculizado en soluciones acuosas y/o con ceras, generando en ambos casos residuos diferentes y en sitio diferentes (quintas, empaques y/o industrias). Cabe destacar que en nuestra región no sólo existen grandes extensiones de cultivos cítricos, sino que se encuentran radicados diversos empaques e industrias cítricas, los que contribuirían factiblemente con las contaminaciones observadas, en los meses de marzo y abril, ya que es coincidente con la época de cosecha de algunas variedades cítricas de importancia para la exportación (Montti *et al.*, 2000; CASAFE, 2007).

Los resultados obtenidos de los analitos evaluados han sido comparados con datos históricos de la región, pudiéndose observar ciertas similitudes con respecto a la gran diversidad de plaguicidas encontrados en los diferentes sitios de muestreos y épocas del año; es así que los insecticidas de mayor presencia son concordantes y han sido los organoclorados, entre los que se destacan: endosulfán, aldrin, lindano, heptacloro epóxido, dieldrin y algunos compuestos fosforados tal como el malatión. Sin embargo, no se observan en los datos de referencia la presencia de triazoles y/o estrobirulinas, posiblemente debido a que dichos plaguicidas son de uso reciente en los cultivos (CTM, 1988; CARU, 1994).

Según la información disponible respecto a los criterios de calidad de agua superficial destinada a la producción de agua potable y preservación de la vida acuática establecidos por los siguientes organismos de aplicación: Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable (SAyDS) de la república Argentina, al igual que otros organismos internacionales de referencia como la Comunidad Económica Europea (CEE) o la Agencia de protección Ambiental de Estados Unidos (EPA), podemos concluir que:

a) Los siguientes plaguicidas *superan* los niveles guía de calidad de agua para fuentes de bebida humana con tratamiento convencional, según lo establecido por la Ley de Residuos Peligrosos 24051: *aldrin, clordano, dieldrin, endrin y heptacloro epóxido*. Los niveles guía de *calidad de agua para protección de vida acuática* son superados por los *plaguicidas antes mencionados* y además por: *lindano, DDT, endosulfán y malatión* (SAyDS, 1993).

b) Según la Legislación de la CEE, se *superan* en diversos sitios de muestreos durante la campaña de monitoreo los valores indicados como estándares, cuando se considera la *sumatoria de lindano, dieldrin y paration de 2,5 ng/litro en agua superficial destinada a la producción de agua potable* (CEE, 1975).

c) De acuerdo a la EPA, los plaguicidas que han superado los niveles guía de calidad de agua para protección de vida acuática son: endosulfán, *clorpirifós*, *diazinón*, *dieldrin*, *endrin* y *heptaclo epóxido* (EPA, 2013).

En la tabla 5.18 se presenta un resumen de las legislaciones consultadas respecto a los niveles guías.

Tabla 5.18 - Legislación de niveles guías para calidad de aguas expresados en ng de plaguicidas/litro.

Plaguicidas/ Legislación	CEE	EPA	SAyDS	
	<i>Fuentes de agua de bebida humana con tratamiento convencional</i>	<i>Protección de vida acuática</i>	<i>Fuentes de agua de bebida humana con tratamiento convencional</i>	<i>Protección de vida acuática</i>
Lindano+Paration +Dieldrin	2500	SD	SD	SD
Aldrin	SD	3000	30	4
Lindano	SD	950	3000	10
Clordano	SD	2400	300	6
Endrin	SD	86	200	2,3
Heptaclo epóxido	SD	520	100	10
Endosulfán	SD	220	138000	20
Dieldrin	SD	240	30	4
DDT	SD	1100	1000	1
Diazinón	SD	170	20000	SD
Clorpirifós	SD	83	90000	SD
Malatión	SD	SD	190000	100

SD: Sin Datos

Por todo lo expuesto, se considera de suma relevancia continuar con los estudios de monitoreo de la región y disponer de la mayor información posible, la cual es de importancia a los fines del control y fundamentalmente para la toma de decisiones preventivas.

CAPÍTULO VI

COAGULACIÓN - FLOCULACIÓN

COAGULACIÓN - FLOCULACIÓN

INTRODUCCIÓN

Las partículas coloidales debido a su carga eléctrica generan fuerzas de repulsión mutua que son mayores a las fuerzas moleculares de cohesión, siendo lo suficientemente grandes para mantenerlas separadas y en suspensión. Si se reduce o neutraliza su carga las partículas coloidales se pueden acercar y aglomerar progresivamente debido a fuerzas moleculares de cohesión posibilitando su remoción posterior por medios físicos (UTN, 1998; ENOHSA, 2000; Bolto, 2006; Jarvis *et al.*, 2006; Bolto & Gregory, 2007).

Los coloides están presentes en las aguas naturales y presentan siempre una gran estabilidad o resistencia a la aglomeración natural que impide su separación por sedimentación, filtración u otros procesos físicos de clarificación. En los sistemas acuáticos naturales los coloides presentan, en su mayoría, una carga eléctrica negativa o capa superficial del coloide, donde existe un potencial eléctrico denominado Potencial de Nernst. Debido a la presencia de estas cargas negativas en la superficie de los coloides, los iones de igual carga (co-iones) son repelidos y los iones de carga opuesta (contra-iones) son atraídos fuertemente por la superficie coloidal formando una capa interna firmemente adherida o capa fija, donde el potencial eléctrico se denomina potencial de Stern. En esta zona de carga neutra, el continuo movimiento de las moléculas de agua impone la existencia de una capa difusa, de cargas eléctricas constituida por el resto de iones móviles que se extienden hacia el seno del agua hasta la superficie neutra del líquido (Bolto, 1995; ENOHSA, 2000; Bolto, 2006; Bolto & Gregory, 2007).

El valor de la diferencia de potencial entre el límite de solución rígidamente unida a la partícula y la masa del líquido se denomina *potencial Zeta*, la existencia del potencial Zeta y esta doble capa es lo que impide la aproximación de las partículas a una distancia suficiente como para que las fuerzas atractivas de Van der Waals entren en acción y agrupen los coloides y unido a ello aparece el fenómeno de la repulsión electrostática entre cargas de igual signo, de modo que todo ello fortalece la estabilidad del sistema. La formación de agregados de partículas o flóculos dependerá de la capacidad de ruptura de la estabilidad de los coloides, o dicho de otro modo, será función de la posibilidad de reducir el potencial Zeta existente entre partícula y la capa límite que define la zona de movilidad iónica (Bolto, 1995; Cogollo Flórez, 2011; Bolto & Gregory, 2007).

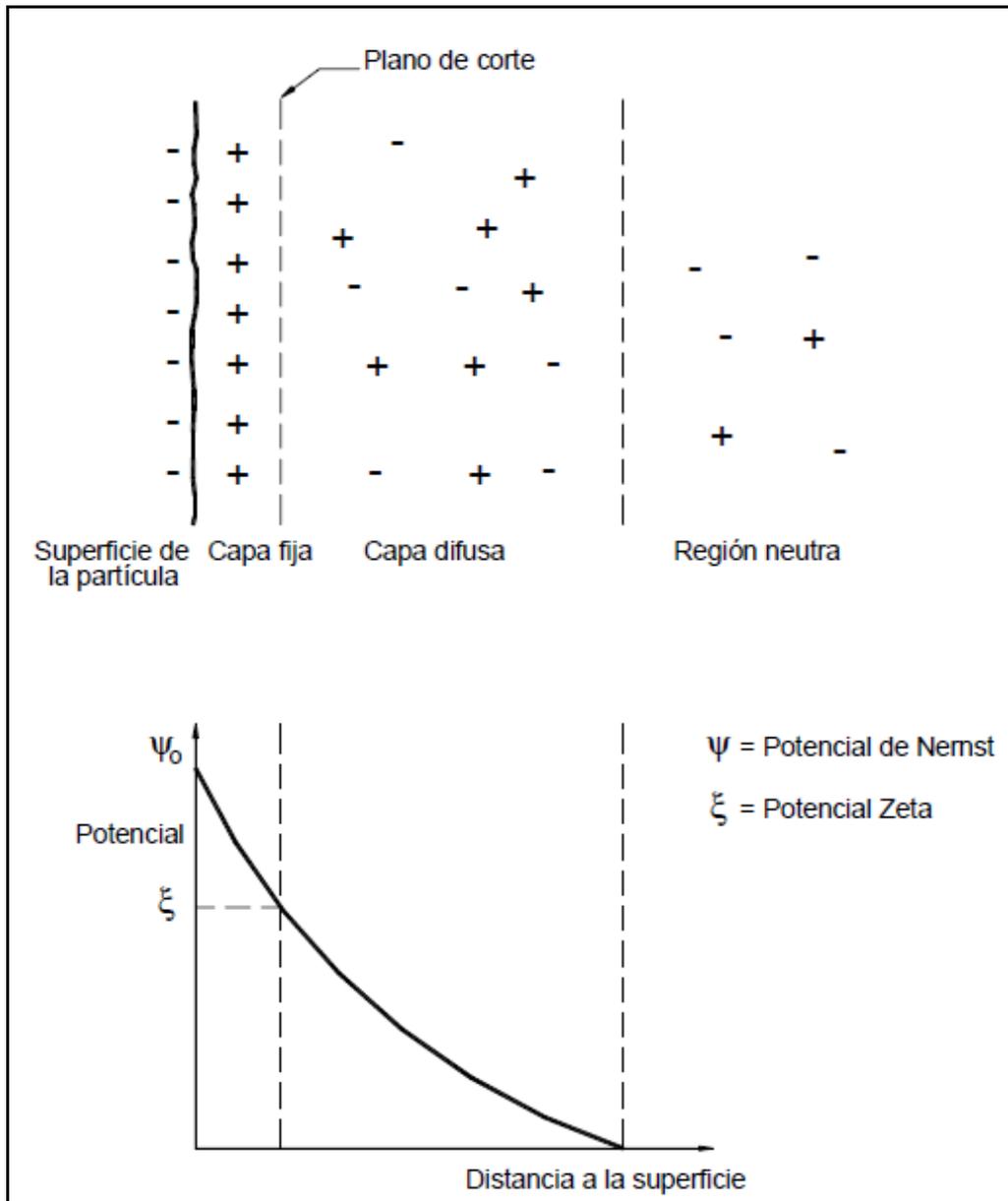


Figura 6.1. Carga y variación del potencial en las proximidades de una partícula coloidal.
Fuente: ENOHSa, 2000.

Las partículas coloidales de origen mineral pueden absorber materia orgánica, bacterias y virus, protegiendo microorganismos patógenos de la acción de los desinfectantes, y la materia orgánica comunica al agua turbiedad y principalmente color. Su remoción es necesaria porque puede vehiculizar sustancias tóxicas como los plaguicidas y reaccionar con el cloro produciendo subproductos sospechosos de ser cancerígenos (Cogollo Flórez, 2011).

La clarificación es una parte del proceso de potabilización de agua e incluye las etapas de coagulación, floculación, decantación y filtración. Se denomina coagulación al proceso de desestabilización y posterior agregación de partículas en suspensión coloidal

presentes en el agua, para potenciar la etapa de decantación o espesado en la que esas partículas deben separarse del agua (Aber *et al.*, 2010; Cogollo Flórez, 2011).

El proceso de coagulación tenderá a agrupar partículas pequeñas en otras mayores, y por tanto más sólidas, denominadas *flóculos* para así separarlas más fácilmente. El proceso de floculación es precedido por el de coagulación, por eso suele denominarse procesos de coagulación – floculación; siendo importante conseguir la formación de flóculos de mayor peso y cohesión posible, ya que estas características facilitan su eliminación (Bolto, 1995; Jarvis *et al.*, 2006; Aber *et al.*, 2010; Cogollo Flórez, 2011).

Desde el punto de vista operativo, la floculación se consigue efectuando una mezcla moderada y prolongada, que transforma a las partículas coaguladas de tamaño submicroscópico en otras suspendidas, discretas y visibles de tamaño suficiente como para sedimentar por acción de la gravedad. El proceso permite asimismo la adsorción y la precipitación de compuestos en solución. La coagulación se realiza inicialmente, mediante la mezcla rápida del coagulante con el agua y seguidamente, la floculación mediante agitación lenta del material coagulado para la formación de los flóculos. La mezcla rápida y la mezcla lenta son, básicamente procesos de transporte, asociados a la precipitación y unión de partículas primarias. Como fenómenos de transporte, la diferencia entre las dos reside en el tiempo e intensidad de la mezcla y está definida por el gradiente de velocidad (Aber *et al.*, 2010; Cogollo Flórez, 2011).

Los coagulantes usuales incluyen sales de aluminio o de hierro. Los coagulantes más utilizados son el sulfato y policloruro de aluminio; y en aplicaciones específicas es común la adición de polímeros y en menor grado sílice activada y bentonita, como auxiliares de coagulación (Bolto, 1995; Zhang, *et al.*, 2008; Konieczny *et al.*, 2009; Aber *et al.*, 2010; Cogollo Flórez, 2011).

Las características físico-químicas del agua cruda que mayor importancia tienen en el control de la coagulación son: la concentración de coloides (evaluada indirectamente por la turbiedad y por el color), el pH y la alcalinidad, principalmente cuando la coagulación se realiza con sales de aluminio o de hierro (Cogollo Flórez, 2011; Jarvis *et al.*, 2006).

Normalmente las dosis de coagulante se evalúan indirectamente con el uso del aparato de “Jar-Test” o “Prueba de Jarra”, a través de ensayos de coagulación en el que se simula las fases de mezcla, floculación y decantación (Aber *et al.*, 2010; ASTM, 2008).

MATERIALES Y MÉTODOS

Se prepararon estándares en solución acuosa, blancos de muestra y muestras fortificadas a diferentes concentraciones de los analitos, según los plaguicidas del grupo (a): lindano, aldrin, heptacloro epóxido A y B, transclordano, dieldrin, endrin, endosulfán, p, p'-DDD, p, p'-DDT y grupo (b): diazinón, metil-paratión, fenitrotión, malatión, clorpirifós, triadimefón, penconazole, imazalil, miclobutanil, ethión, trifloxistrobin, propiconazole y bromopropilato.

Los coagulantes utilizados en los ensayos de "Jar Test" fueron sulfato de aluminio sólido (base hidrato) y policloruro de aluminio líquido. Las muestras de agua cruda o natural se tomaron aguas abajo de la Represa de Salto Grande, a la entrada de la planta potabilizadora de la región, utilizándose un volumen de 1 litro para cada ensayo.

A fin de establecer las dosis de coagulantes para la remoción óptima de turbidez se efectuaron por triplicado ensayos de jarras, utilizando diferentes dosis de dichos coagulantes (ASTM, 2008).

Las muestras de agua fueron fortificadas con los diferentes plaguicidas a 50 y 200 µg/l para los del grupo (a) y (b). A fin de evaluar la remoción de estos plaguicidas se adicionaron tres dosis de ambos coagulantes, la óptima y 2 mg/l por encima y por debajo de las mismas.

Los blancos de muestra y muestras fortificadas fueron sometidos a una agitación intensa por un 1 min a 265 rpm, luego a una agitación lenta de 10 min a 30 rpm, simulando la floculación. La agitación fue interrumpida y el agua floculada se dejó decantar durante 20 min (ASTM, 2008). Posteriormente las muestras fueron filtradas y analizadas aplicando microextracción en fase sólida y determinación por cromatografía gaseosa según lo explicitado en el capítulo III Metodología.

Los resultados obtenidos con los diferentes coagulantes fueron analizados y se determinaron los parámetros estadísticos correspondientes a el análisis unidimensional y pruebas de múltiple rangos ($n=5$ y $\alpha=0,05$).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A las muestras de agua cruda, previamente a los ensayos de coagulación, se efectuaron los siguientes análisis fisicoquímicos, los cuales se presentan en la tabla 6.1.

Tabla 6.1- Características fisicoquímicas del agua cruda a la entrada de la planta potabilizadora (n=3 y $\alpha=0,05$).

Parámetro	Valor medio
Turbiedad	34 NTU
pH	6,54
Conductividad	51,2 $\mu\text{S/cm}$
Alcalinidad Total	45 mg/l CO_3Ca
Temperatura	22,9 °C

Se efectuaron los diferentes ensayos a fin de determinar las dosis óptimas para cada coagulante en función de las características fisicoquímicas del agua cruda y de lograr la turbidez adecuada en el proceso de potabilización de la planta. Los resultados de remoción de turbidez se presentan para ambos coagulantes en la tabla 6.2.

Tabla 6.2- Determinación de las dosis óptimas de coagulantes de sales de aluminio para la remoción de la turbidez en agua cruda expresada en NTU.

Vaso	Policloruro de aluminio		Sulfato de aluminio	
	Dosis (mg/l)	Turbidez del sobrenadante	Dosis (mg/l)	Turbidez del sobrenadante
1	26	5,70	32	7,42
2	28	5,66	34	7,40
3	30	5,61	<u>36</u>	7,30
4	32	5,53	38	7,82
5	<u>34</u>	5,47	40	8,49
6	36	5,57	42	10,3

Subrayado: Dosis óptima de coagulante.

Se determinó el valor óptimo para cada coagulante, los cuales fueron para el sulfato y policloruro de aluminio de 36 y 34 mg/l respectivamente, siendo el policloruro de aluminio el que mayor efecto ejerce en la remoción de la turbidez en este proceso.

Posteriormente se procesaron los blancos y muestras fortificadas a 50 y 200 $\mu\text{g/l}$ con plaguicidas del grupo (a) y (b) respectivamente, a las que se adicionaron las dosis de coagulantes en 2 mg/l por encima y debajo de la óptima. Estos ensayos se efectuaron por quintuplicado y a los datos obtenidos se les determinaron los diferentes parámetros estadísticos.

En la tabla 6.3 se presentan los valores medios, los intervalos de confianza y las correspondientes letras que indican los grupos resultantes de las pruebas de rangos múltiples para ambos coagulantes y los plaguicidas del grupo (a).

Tabla 6.3- Incidencia del proceso de coagulación con sales de aluminio sobre la remoción de plaguicidas del grupo (a) en agua. Valores medios e intervalos de confianza expresados en porcentajes de remoción (n=5 y $\alpha=0,05$).

Plaguicidas (50 $\mu\text{g/l}$)	Dosis de Policloruro de Aluminio			Dosis de Sulfato de Aluminio		
	Baja (32 mg/l)	Óptima (34 mg/l)	Alta (36 mg/l)	Baja (34 mg/l)	Óptima (36 mg/l)	Alta (38 mg/l)
Lindano	53,26 ^a $\pm 0,10$	49,18 ^b $\pm 0,10$	<u>56,48</u> ^c $\pm 0,08$	<u>69,86</u> ^d $\pm 0,31$	68,63 ^e $\pm 0,18$	44,78 ^f $\pm 0,14$
Endosulfán	76,5 ^a $\pm 0,32$	74,94 ^b $\pm 0,16$	<u>78,03</u> ^c $\pm 0,16$	<u>77,99</u> ^c $\pm 0,20$	71,78 ^d $\pm 0,32$	64,94 ^e $\pm 0,16$
Aldrin	<u>99,79</u> ^a $\pm 0,49$	93,54 ^b $\pm 0,43$	95,64 ^c $\pm 0,44$	99,83 ^a $\pm 0,51$	<u>99,84</u> ^a $\pm 0,51$	96,46 ^d $\pm 0,40$
Heptacloro epóxido B	77,84 ^a $\pm 0,16$	71,34 ^b $\pm 0,12$	<u>79,31</u> ^c $\pm 0,24$	<u>85,14</u> ^d $\pm 0,16$	80,56 ^e $\pm 0,39$	72,65 ^f $\pm 0,24$
Heptacloro epóxido A	74,90 ^a $\pm 0,26$	62,97 ^b $\pm 0,22$	<u>78,35</u> ^c $\pm 0,19$	<u>80,91</u> ^d $\pm 0,20$	76,99 ^e $\pm 0,19$	69,84 ^f $\pm 0,37$
Transclordano	94,44 ^a $\pm 0,33$	93,68 ^b $\pm 0,25$	<u>99,78</u> ^c $\pm 0,20$	95,2 ^d $\pm 0,21$	<u>99,87</u> ^c $\pm 0,14$	95,22 ^d $\pm 0,22$
Dieldrin	91,86 ^a $\pm 0,19$	81,23 ^b $\pm 0,24$	<u>94,23</u> ^c $\pm 0,26$	<u>95,04</u> ^d $\pm 0,16$	93,98 ^e $\pm 0,14$	91,48 ^f $\pm 0,11$
Endrin	47,48 ^a $\pm 0,40$	14,38 ^b $\pm 0,36$	<u>62,85</u> ^c $\pm 0,24$	<u>75,05</u> ^d $\pm 0,17$	57,10 ^e $\pm 0,26$	41,96 ^f $\pm 0,29$

Subrayado: valores máximos.

En la figura 6.1 y 6.2 se pueden observar los resultados de los valores medios expresados en porcentajes de remoción en función de las dosis de policloruro y sulfato de aluminio utilizadas en los ensayos.

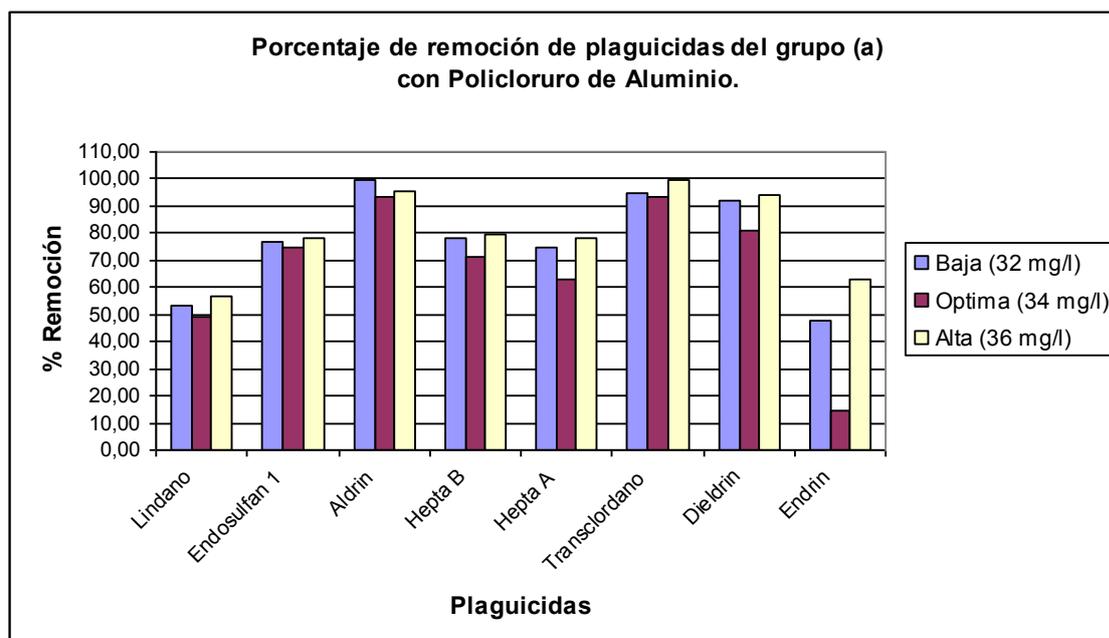


Figura 6.1- Efecto del coagulante policloruro de aluminio en la remoción de plaguicidas del grupo (a) en agua natural fortificada a 50 $\mu\text{g/l}$ (n=5 y $\alpha=0,05$).

De acuerdo a lo graficado en la figura 6.1 podemos concluir que, para la dosis más alta de policloruro de aluminio como coagulante en la remoción de los plaguicidas del grupo (a) los porcentajes de remoción son mayores, con la excepción del *aldrin* que se remueve mejor a la dosis más baja.

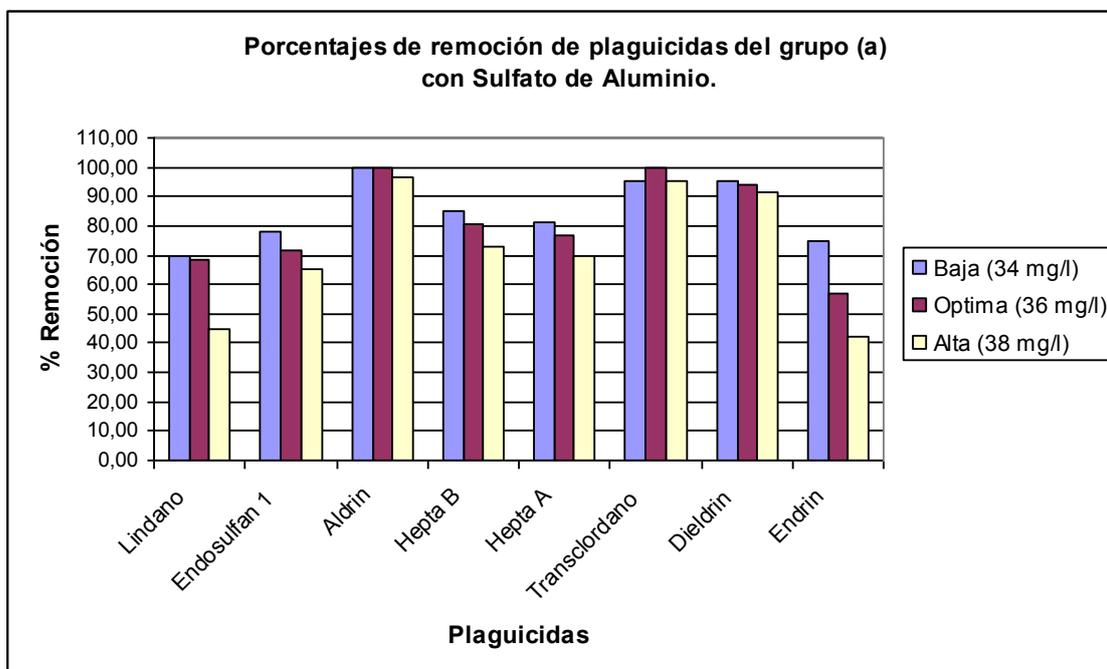


Figura 6.2- Efecto del coagulante sulfato de aluminio en la remoción de plaguicidas del grupo (a) en agua natural fortificada a 50 $\mu\text{g/l}$ ($n=5$ y $\alpha=0,05$).

La remoción para los plaguicidas del grupo (a) en agua, graficados en la figura 6.4, es mayor a la dosis baja de sulfato de aluminio para la mayoría de los plaguicidas. En el caso del *aldrin* su valor máximo se presenta a dosis baja y óptima, ya que no existen diferencias estadísticamente significativas entre las mismas. Para el *transclordano* la máxima remoción se logra a la dosis óptima de sulfato de aluminio.

Respecto a la eficiencia del proceso de coagulación a diferentes dosis de ambos coagulantes para la remoción de los plaguicidas del grupo (b), se presentan en la tabla 6.4 los valores medios, los intervalos de confianza y las correspondientes letras que indican los grupos resultantes de las pruebas de rangos múltiples.

Tabla 6.4- Incidencia del proceso de coagulación con sales de aluminio sobre la remoción de plaguicidas del grupo (b) en agua natural. Valores medios e intervalos de confianza expresados en porcentajes de remoción.

Plaguicidas (200 µg/l)	Dosis de Policloruro de Aluminio			Dosis de Sulfato de Aluminio		
	Baja (32 mg/l)	Óptima (34 mg/l)	Alta (36 mg/l)	Baja (34 mg/l)	Óptima (36 mg/l)	Alta (38 mg/l)
Diazinón	<u>2,83</u> ^a ± 0,27	0,8 ^b ±0,35	0	44,98 ^c ± 0,27	<u>45,65</u> ^d ± 0,27	41,89 ^e ± 0,29
Metil-Paratión	0	0	0	52,12 ^a ± 0,34	<u>57,67</u> ^b ± 0,37	52,75 ^c ± 0,31
Fenitrotión	0	0	0	54,93 ^a ± 0,34	<u>58,34</u> ^b ± 0,40	52,29 ^c ± 0,36
Malatión	0,75 ^a ± 0,20	0	0	63,08 ^b ± 0,33	<u>65,06</u> ^c ± 0,28	58,53 ^d ± 0,54
Clorpirifós	<u>37,74</u> ^a ± 0,60	35,68 ^b ± 0,46	32,86 ^c ± 0,42	<u>75,57</u> ^d ± 0,43	73,71 ^e ± 0,45	72,71 ^f ± 0,39
Triadimefón	<u>12,81</u> ^a ± 0,51	9,03 ^b ± 0,36	9,51 ^c ± 0,38	<u>67,67</u> ^d ± 0,48	67,36 ^d ± 0,27	64,56 ^e ± 0,39
Penconazole	0	0	0	3,71 ^a ± 0,40	9,62 ^b ± 0,40	<u>22,95</u> ^c ± 0,27
Imazalil	0	0	0	20,24 ^a ± 0,22	<u>33,89</u> ^b ± 0,27	32,24 ^c ± 0,31
Miclobutanil	2,67 ^a ± 0,44	0	0	49,92 ^b ± 0,33	49,96 ^b ± 0,21	<u>54,14</u> ^c ± 0,37
Ethión	<u>44,74</u> ^a ± 0,42	33,13 ^b ± 0,28	33,26 ^b ± 0,28	<u>78,92</u> ^c ± 0,45	76,98 ^d ± 0,41	67,73 ^e ± 0,26
Trifloxistrobin	0	0	0	<u>35,05</u> ^a ± 0,32	27,82 ^b ± 0,34	23,92 ^c ± 0,26
Propiconazole I	0	0	0	0	0	0
Propiconazole II	<u>57,48</u> ^a ± 0,47	43,69 ^b ± 0,39	39,71 ^c ± 0,26	0	0	0
Bromopropilato	<u>46,46</u> ^a ± 0,41	32,41 ^b ± 0,39	29,97 ^c ± 0,28	<u>82,85</u> ^d ± 0,38	82,80 ^d ± 0,43	74,74 ^e ± 0,24

Subrayado: valores máximos.

Las figuras 6.3 y 6.4 muestran los porcentajes de remoción de los plaguicidas del grupo (b) con policloruro de aluminio y sulfato de aluminio, respectivamente.

En la figura 6.3 podemos observar claramente que el policloruro de aluminio presenta bajas remociones y muy variables. Los mayores porcentajes de remoción de los plaguicidas se logran a dosis baja de este coagulante. Por otro lado, este coagulante no logra en los ensayos efectuados la remoción de los siguientes plaguicidas: *metil-paratión*, *fenitrotión*, *penconazole*, *imazalil*, *trifloxistrobin* y *propiconazole I*.

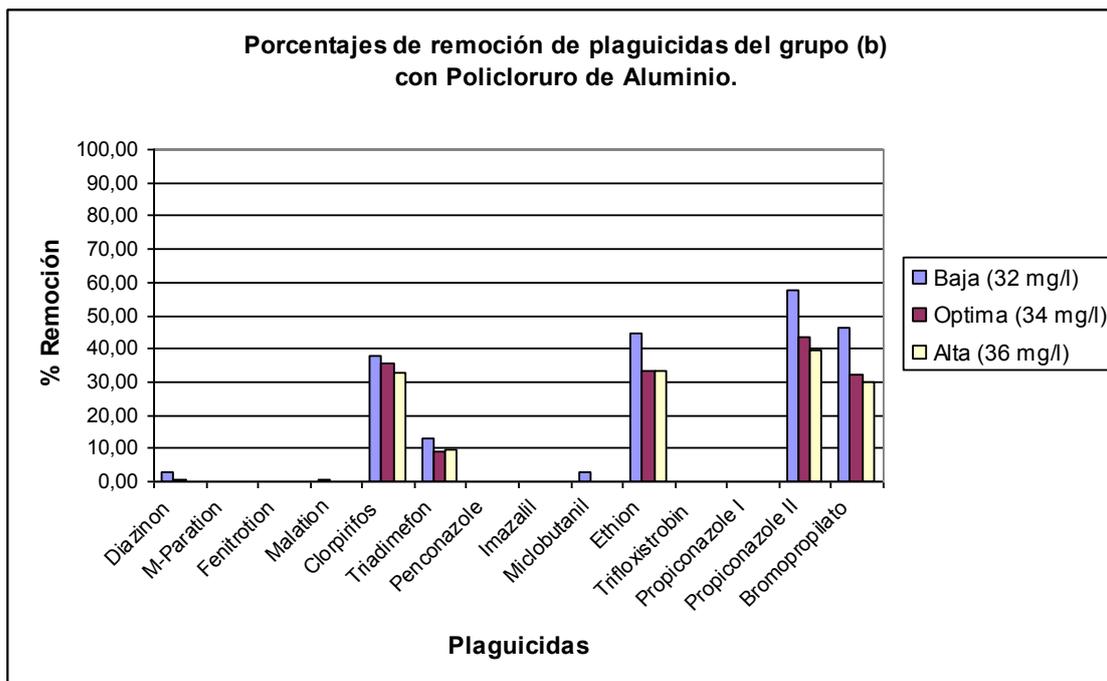


Figura 6.3- Efecto del coagulante policloruro de aluminio en la remoción de plaguicidas del grupo (b) en agua natural fortificada a 200 µg/l (n=5 y $\alpha=0,05$).

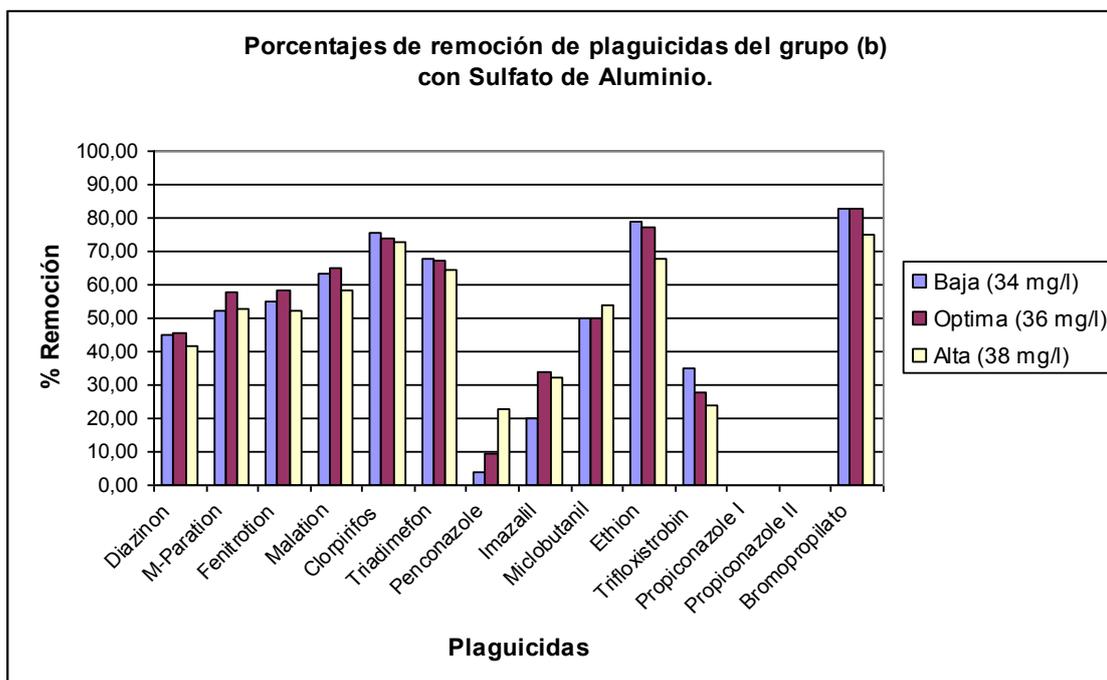


Figura 6.4- Efecto del coagulante sulfato de aluminio en la remoción de plaguicidas del grupo (b) en agua natural fortificada a 200 µg/l (n=5 y $\alpha=0,05$).

Como puede observarse en la figura 6.4, los plaguicidas del grupo (b) son en su mayoría removidos con la dosis óptima de sulfato de aluminio, no existiendo diferencias significativas entre la baja y la óptima para *triadimefón* y *bromopropilato*. A dosis alta los analitos que mejor porcentaje de remoción presentan son el *penconazole* y *miclobutanil*.

Cabe destacar que este coagulante no logra a estas dosis remover el *propiconazole I y II*.

Teniendo en cuenta que, en las plantas potabilizadoras las dosis de coagulantes a utilizar están restringidas al valor óptimo para la remoción de la turbidez del agua, se debe considerar el efecto de ambos coagulantes sobre la remoción a estas dosis.

En la figura 6.5 se grafican los valores medios de los porcentajes de remoción de a las dosis óptimas de ambos coagulantes para los grupos (a) y (b) de plaguicidas.

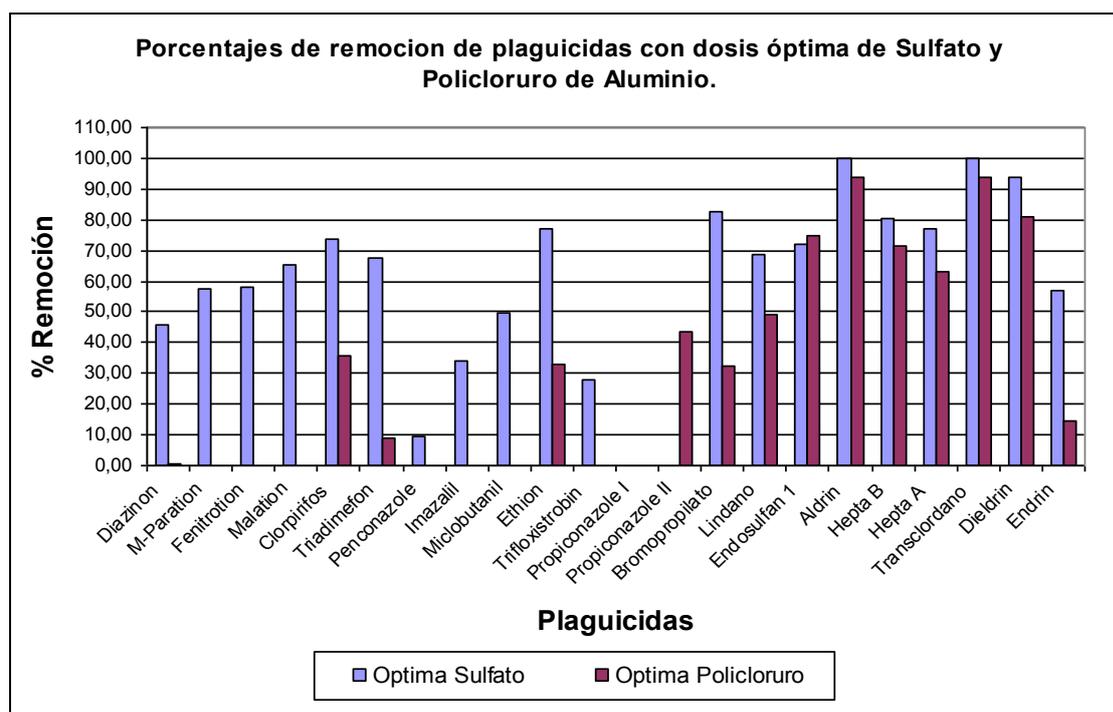


Figura 6.5- Valores medios de los porcentajes de remoción de plaguicidas en agua cruda a las dosis óptimas de los coagulantes.

En función de los resultados obtenidos para estas muestras de agua cruda, podemos concluir que, si bien el policloruro es el que presenta mayor eficiencia en la remoción de la turbidez, es el sulfato de aluminio el que logra mayor remoción de los plaguicidas evaluados. La disparidad en los porcentajes de remoción a las dosis óptimas para ambos coagulantes puede atribuirse a la naturaleza de los coagulantes y las propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas. Tal es el caso de los analitos del grupo (a), cuyas solubilidades en agua son bajas y con altos valores de K_{OW} por lo que tienden a interaccionar con la materia orgánica y este proceso logra removerlos más eficientemente, aunque en general podemos concluir que la remoción es eficiente para la mayoría de los plaguicidas, ya que los porcentajes determinados son relevantes.

Los resultados del proceso de coagulación sobre la turbidez con estos coagulantes presentan cierta similitud con otros autores y respecto a los porcentajes de

remoción son, en la mayoría de los casos para plaguicidas del grupo (a) mayores a los observados en la bibliografía consultada (Ormad *et al.*, 2008, Cogollo Flórez, 2011).

CAPÍTULO VII

ADSORCIÓN CON CARBÓN ACTIVADO Y QUITOSANO

ADSORCIÓN CON CARBÓN ACTIVADO Y QUITOSANO

INTRODUCCIÓN

La contaminación de las fuentes de agua para consumo es una problemática continua y compleja, ya que el incremento de las actividades agrícolas y el desarrollo agroindustrial es permanente y esto conlleva a la posible presencia de residuos de plaguicidas en agua, los cuales pueden ser removidos mediante diferentes procesos (Younes & Galal-Gorchev, 2000; Comisión Nacional del Agua, 2007; Foo & Hameed, 2010; Schriks *et al.*, 2010).

En los procesos de potabilización la remoción de plaguicidas en agua puede efectuarse mediante la aplicación de diversas técnicas, tales como los procesos de coagulación- floculación, sedimentación, filtración, entre otros. En estas etapas de tratamiento del agua, se utilizan diversos productos químicos que logran reducir la materia orgánica y diversos contaminantes. Sin embargo, la remoción de ciertos compuestos, requiere de tratamientos más específicos, tales como la adsorción con carbón activado en polvo u otros adsorbentes (Heijman & Hopman, 1999; ENOHSa, 2000; Comisión Nacional del Agua, 2007; Ormad *et al.*, 2008; Torres *et al.*, 2008; Ignatowicz, 2009; Ormad *et al.*, 2009; Sarkar *et al.*, 2007; Foo & Hameed, 2010; Reungoat *et al.*, 2010; Delgado *et al.*, 2012).

La adsorción es un proceso de separación en la que ciertos componentes de una fase fluida se transfieren hacia la superficie de un sólido adsorbente. La sustancia adsorbida es atraída a la superficie del sólido (adsorbente) reduciéndose de esta manera su concentración en la solución. Este es un proceso de transferencia de masa del adsorbato al adsorbente en el que tienen lugar diversas etapas tales como, el macrotransporte, microtransporte y la sorción. El macrotransporte involucra el movimiento por advección y difusión de la materia orgánica a través del líquido hasta alcanzar la interfase líquido-sólido. En la etapa de microtransporte el material orgánico difunde a través del sistema de microporos del adsorbente hasta alcanzar las zonas de adsorción que se hallan en los micro y submicroporos de los gránulos de carbón activado (Ruthven, 1984; Metcalf & Eddy, 1998; ENOHSa, 2000; Lebrón Orellana, 2007; Warren & Mc Cabe, 2007).

La cantidad de masa adsorbida en la superficie del gránulo y en sus macro y mesoporos se considera despreciable dado que el área superficial de estas zonas es muy

pequeña comparada con el área de los micro y submicroporos. En esta etapa se suele utilizar el término de sorción para describir el mecanismo de adhesión de los compuestos en el carbón activado, siendo difícil diferenciar las fuerzas de interacción que mantienen las moléculas adheridas al sólido (físicas y/o químicas); es decir si están implicadas fuerzas de Van der Waals ó interacciones análogas a las de enlaces, fundamentalmente de carácter covalente. La adsorción física o adsorción de Van der Waals, es fácilmente reversible, es el resultado de las fuerzas intermoleculares de atracción entre las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida, en cambio la quimisorción es el resultado de la interacción química. La fuerza de la unión química puede variar considerablemente aunque la fuerza de adhesión química es generalmente mayor que la observada en la adhesión física. El proceso frecuentemente es irreversible ya que en la desorción se descubre que la sustancia original ha sufrido un cambio químico. Suele suceder que determinadas sustancias trabajando a bajas temperaturas pueden tener una adsorción física sobre un sólido, pero a temperaturas altas lo que tiene lugar es una quimisorción, aunque se pueden dar los dos fenómenos al mismo tiempo. En la adsorción de Van der Waals es factible que las moléculas formen una capa molecular única, generalmente esto ocurre para el caso de adsorción de gases a presiones relativamente bajas y especialmente a temperaturas moderadamente elevadas. Sin embargo, las moléculas de la monocapa en determinadas condiciones, pueden interaccionar con otras moléculas adyacentes y formar multicapas. En ambos casos la extensión de la superficie cubierta se expresa normalmente como la fracción de recubrimiento y es definida como el cociente entre el número de posiciones de adsorción ocupadas y el número de posiciones de adsorción disponibles (Ruthven, 1984; ENOHSA, 2000; Lebrón Orellana, 2007; Warren & McCabe, 2007; Foo & Hameed, 2010; Ioannidou *et al.*, 2010).

El orden en el cual se adsorben una serie de solutos de una disolución es casi exactamente el mismo para formas diferentes de carbón, sílice u otros adsorbentes finamente divididos. En el proceso de adsorción se alcanza un equilibrio definido en un tiempo que depende de la concentración de la disolución y de la cantidad de adsorbente. La adsorción depende de la naturaleza y la estructura del adsorbente, de las propiedades físico-químicas del adsorbato, del medio en el cual la adsorción debe efectuarse y de la temperatura. El medio puede intervenir modificando las propiedades físico-químicas del adsorbente (solubilidad, carga superficial, carácter hidrófobo/hidrófilo, etc.), modificando la accesibilidad a los sitios de adsorción por recubrimiento de la superficie externa del adsorbente o introduciendo compuestos susceptibles de entrar en competencia con la molécula cuya eliminación se busca. Los materiales sólidos que se emplean como adsorbentes pueden ser productos naturales o sintéticos, ambos deben de asegurar un gran desarrollo superficial mediante una elevada porosidad. Además, un buen adsorbente

debe garantizar la resistencia mecánica necesaria y su fácil manejo, el tamaño de las partículas y sus propiedades físicas han de ser las adecuadas, de forma que se produzca la menor pérdida de carga posible tanto en lechos fijos como en los móviles o fluidizados. Por otro lado, tanto la materia prima como del proceso de fabricación deben ser de bajo costo y de fácil regeneración por desorción, especialmente en el caso de los procesos continuos. Los adsorbentes sólidos generalmente son utilizados en forma granular y de una gran variedad de tamaños, con diámetros comprendidos entre 12 mm y 50 μm . Solo ciertos sólidos tienen la necesaria especificidad y capacidad de adsorción para ser útiles como adsorbentes industriales. Debido a la capacidad específica de los sólidos para adsorber grandes cantidades de ciertas sustancias, la naturaleza química del sólido influirá en las características de adsorción (Ruthven, 1984; Metcalf & Eddy, 1998; ENOHSa, 2000; Lebrón Orellana, 2007; Warren & McCabe, 2007; Foo & Hameed, 2010).

En la actualidad está ampliamente implementado el empleo de carbón activo en diversos campos, tales como, en el tratamiento de aguas residuales, potables y en procesos industriales, ya que, el carbón activo es la sustancia adsorbente por excelencia. Esta elevada capacidad de adsorción de diversas sustancias, junto con la gran facilidad y rapidez de eliminación del medio tratado y la posibilidad de, una vez agotado, ser regenerado para su reutilización, permite un tratamiento eficaz en múltiples aplicaciones, en muchas de las cuales es un producto insustituible y normalmente la adsorción con carbón activado suele ser la técnica más económica y sencilla (Hu *et al.*, 1998; Martín-Gullón & Font, 2001; Hernández Orta *et al.*, 2003; Daneshvar *et al.*, 2007; Sarkar *et al.*, 2007; Ignatowicz, 2009; Ormad *et al.*, 2009; Ai *et al.*, 2010; Dhaouadi *et al.*, 2010; Foo & Hameed, 2010; Ioannidou *et al.*, 2010; Salman & Hameed, 2010; Gupta *et al.*, 2011; Jusoh *et al.*, 2011; Delgado *et al.*, 2012).

El carbón activado es una forma de carbón tratada para aumentar significativamente sus propiedades de adsorción. Es un material poroso de origen natural y su característica física más significativa es la enorme área de superficie interna, desarrollada durante el proceso de obtención. El área es producida por la oxidación de material carbonáceo y se desarrolla una red porosa que retiene las sustancias a adsorber. Los carbones activados se proporcionan principalmente en dos formas físicas: en polvo y granular, el primero tiene un tamaño predominantemente inferior que la malla a 80 mesh (ASTM = 0,18 mm de apertura) y los granulares predominantemente mayor que dicha malla. La mayoría de los carbones se obtienen por la quema controlada con un bajo contenido de oxígeno de ciertas maderas, a una temperatura de 800 a 1000 °C, teniendo cuidado de evitar la quema completa del material a fin de mantener su porosidad. También es posible producir carbón activado a partir de la quema de huesos de ganado a altas temperaturas, llamado carbón de huesos (Ruthven, 1984; Metcalf &

Eddy, 1998; ENOHSa, 2000; Lebrón Orellana, 2007; Warren & Mc Cabe, 2007; Delgado *et al.*, 2012).

Por otra parte, el carbón activado tiene escasa especificidad ante un proceso de retención, es un adsorbente “universal”. No obstante, por su naturaleza no polar y por el tipo de fuerzas implicadas en el proceso de adsorción, retendrá preferentemente moléculas no polares y de alto volumen molecular (hidrocarburos, fenoles, colorantes, plaguicidas y otros), mientras que sustancias como nitrógeno, oxígeno y agua prácticamente no son retenidas por el carbón a temperatura ambiente (Lebrón Orellana, 2007).

En la búsqueda permanente de nuevas tecnologías para la remoción de plaguicidas en muestras acuosas surge como una alternativa la utilización de otro tipo de sólido, como el quitosano, el cual presenta propiedades adsorbentes aplicadas en la remoción de contaminantes metálicos: arsénico, cromo, etc. (Flores *et al.*, 2005; Gamage & Shahidi, 2007; Cheng-Fang *et al.*, 2008; García-Rivas *et al.*, 2010; Matus *et al.*, 2011; Tapia *et al.*, 2012). Sin embargo, son pocos los estudios en la literatura sobre el uso de este biopolímero para la adsorción de plaguicidas (Yoshizuka *et al.*, 2000; Sarkar *et al.*, 2007; Lu *et al.*, 2011; Agostini de Moraes *et al.*, 2013; El Harmoudi *et al.*, 2014).

El quitosano es un copolímero similar a la celulosa compuesto de glucosamina y de N- acetil glucosamina, de elevado peso molecular, se obtiene de la desacetilación parcial de la quitina.

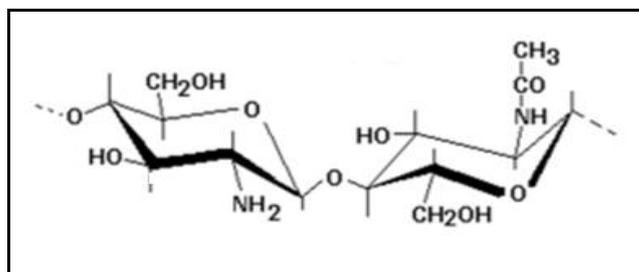


Figura 7.1- Estructura química del quitosano.

Tanto la quitina como el quitosano se conforman por cadenas lineales de glucopiranosas unidas por medio de enlaces β 1-4. El quitosano es el polímero denominado poli β 1-4-2 amino 2 desoxi D glucopiranososa y la quitina es el poli β 1-4-2 acetamida 2 desoxi D glucopiranososa, la diferencia se presenta en el carbono número 2 en el que la quitina presenta un grupo acetoamídico; en tanto que en el quitosano este mismo grupo se halla desacetilado; es altamente insoluble y muy poco reactivo.

Como se observa claramente en la estructura de la molécula de quitosano, la misma presenta dos grupos hidroxilo activos y un grupo amino altamente reactivo que provee al quitosano de una gran capacidad adsortiva. El poder del quitosano de ser

utilizado como coagulante reside en su grupo amino. La protonación de este grupo, carga a la molécula de quitosano de un modo positivo posibilitando que las moléculas negativas se unan a la misma.

La industria procesadora de mariscos es altamente generadora de desechos sólidos debido a que el 75-85 % del peso vivo de estos son desechos que pasan a ser contaminantes del medioambiente, y la eliminación de los mismos es costosa y conlleva a algunos problemas. Las alternativas tecnológicas para el aprovechamiento de estos desechos y la conversión de los mismos en quitina y en quitosano son opciones ampliamente aplicadas (Lárez Velásquez, 2003; Dutta *et al.*, 2004; Lárez Velásquez, 2006; Mármol *et al.*, 2011).

Teniendo en cuenta las características de los mencionados adsorbentes y las propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas organoclorados se plantearon como objetivos del presente trabajo evaluar la eficiencia de ambos adsorbentes en la remoción de α -endosulfán, aldrin, heptacloro epóxido A y B, transclordano, dieldrin, endrin y p, p'-DDD en soluciones acuosas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizaron soluciones individuales de estándares de endosulfán, aldrin, heptacloro epóxido A y B, transclordano, dieldrin, endrin y p, p'-DDD, a partir de las soluciones madres se prepararon diluciones de todos los analitos a una concentración de 50 mg/l, a fin de efectuar las adiciones correspondientes a las muestras acuosas para los ensayos de remoción. Los adsorbentes utilizados fueron carbón activado y quitosano en polvo.

Se utilizó un baño agitador por desplazamientos con control de velocidad y de temperatura, los ensayos se efectuaron por quintuplicado utilizando como matriz agua grado 1 y fortificadas a concentraciones de los plaguicidas antes mencionados de 100 y 20 μ g/l. Los blancos de muestras fortificadas y muestras fortificadas a las que se adicionaron 50 mg/l de los diferentes adsorbentes se mantuvieron en agitación durante 10, 20 y 30 minutos en baño termostático a 20 °C, con una frecuencia de agitación de aproximadamente 60 desplazamientos por minuto.

El proceso de microextracción en fase sólida se efectuó previa filtración de las muestras y se seleccionó como polímero de recubrimiento el polidimetilsiloxano de 100 μ m. Las condiciones extractivas se determinaron en función de experiencias previas, estableciéndose un tiempo de inmersión de la fibra de 10 minutos en las soluciones acuosas de 12 ml, agitación magnética a 2000 rpm y temperatura controlada. Las

determinaciones de los diferentes analitos en las muestras se efectuaron en las condiciones cromatográficas establecidas previamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se efectuó el análisis unidimensional de los datos obteniéndose los valores medios, expresados como porcentajes de remoción, desviación estándar, coeficientes de variación relativos, intervalos de confianza, distribución normal e independencia de los residuos y la homogeneidad de la varianza, para $n = 5$ y $\alpha = 0,05$.

Los analitos evaluados fueron: α - endosulfán, aldrin, heptacloro epóxido B y A, transclordano, dieldrin, endrin y p, p'-DDD.

Se analizaron estadísticamente los resultados correspondientes a la remoción de cada analito, para cada adsorbente y tiempo de contacto, observándose las medidas de tendencia central, medidas de variabilidad y medidas de forma y para todos los casos el valor de los coeficientes de asimetría y curtosis estandarizados se encuentran dentro del rango esperado para los datos provenientes de una distribución normal. Los valores de los coeficientes de variación estándar relativos (RSD) para todos los casos evaluados fueron no mayores al 5,5 %.

Eficiencia de los adsorbentes en el proceso de remoción

Para evaluar la eficiencia se efectuaron ensayos por quintuplicado, utilizando soluciones acuosas fortificadas con los plaguicidas antes mencionados a una concentración de 100 $\mu\text{g/l}$ y adicionadas con 50 mg/l de adsorbente y tiempos de contacto de 10, 20 y 30 minutos. Los resultados obtenidos expresados en valores medios de porcentajes de remoción e intervalos de confianza pueden observarse en la tabla 7.1.

Tabla 7.1- Eficiencia de los adsorbentes. Porcentajes de remoción medios de organoclorados en agua a 100 µg/l con carbón y quitosano a 50 mg/l y 10, 20 y 30 minutos de contacto (n=5, α=0,05).

Plaguicidas (100 µg/l)	Carbón			Quitosano		
	C _{50-10'}	C _{50-20'}	C _{50-30'}	Q _{50-10'}	Q _{50-20'}	Q _{50-30'}
α - endosulfán	65,97 ± 0,46	73,39 ± 0,46	74,73 ± 0,26	58,96 ± 0,23	59,57 ± 0,59	64,73 ± 0,27
Aldrin	97,43 ± 0,36	97,51 ± 0,39	97,76 ± 0,36	91,86 ± 0,29	96,55 ± 0,41	96,96 ± 0,34
Heptacloro epóxido B	66,03 ± 0,33	74,49 ± 0,39	80,50 ± 0,35	60,53 ± 0,57	62,18 ± 0,42	67,51 ± 0,42
Heptacloro epóxido A	89,79 ± 0,43	91,48 ± 0,30	92,74 ± 0,44	89,29 ± 0,28	91,44 ± 0,20	92,37 ± 0,38
Transclordano	97,03 ± 0,20	97,71 ± 0,27	97,77 ± 0,43	96,26 ± 0,29	96,38 ± 0,41	97,03 ± 0,34
Dieldrin	87,82 ± 0,28	90,94 ± 0,34	92,14 ± 0,20	81,36 ± 0,39	83,27 ± 0,35	88,98 ± 0,26
Endrin	82,58 ± 0,37	86,39 ± 0,29	89,91 ± 0,49	71,84 ± 0,26	72,89 ± 0,35	84,41 ± 0,42
p, p'-DDD	95,55 ± 0,32	95,73 ± 0,56	96,94 ± 0,26	93,19 ± 0,27	94,12 ± 0,29	95,18 ± 0,25

Se efectuó el análisis de comparación de medias de los porcentajes de remoción de los diferentes analitos con carbón activado y quitosano para cada uno de los tiempos de contacto establecidos, se pudo observar que existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las muestras, con un nivel de confianza del 95,0 % para todos los analitos, con excepción del *heptacloro epóxido A*, el cual no presenta diferencias significativas con ambos adsorbentes a 20 y 30 minutos de contacto.

En las siguientes figuras (7.2, 7.3 y 7.4) se grafican para cada analito las diferencias existentes en el proceso de adsorción con quitosano y carbón activado:

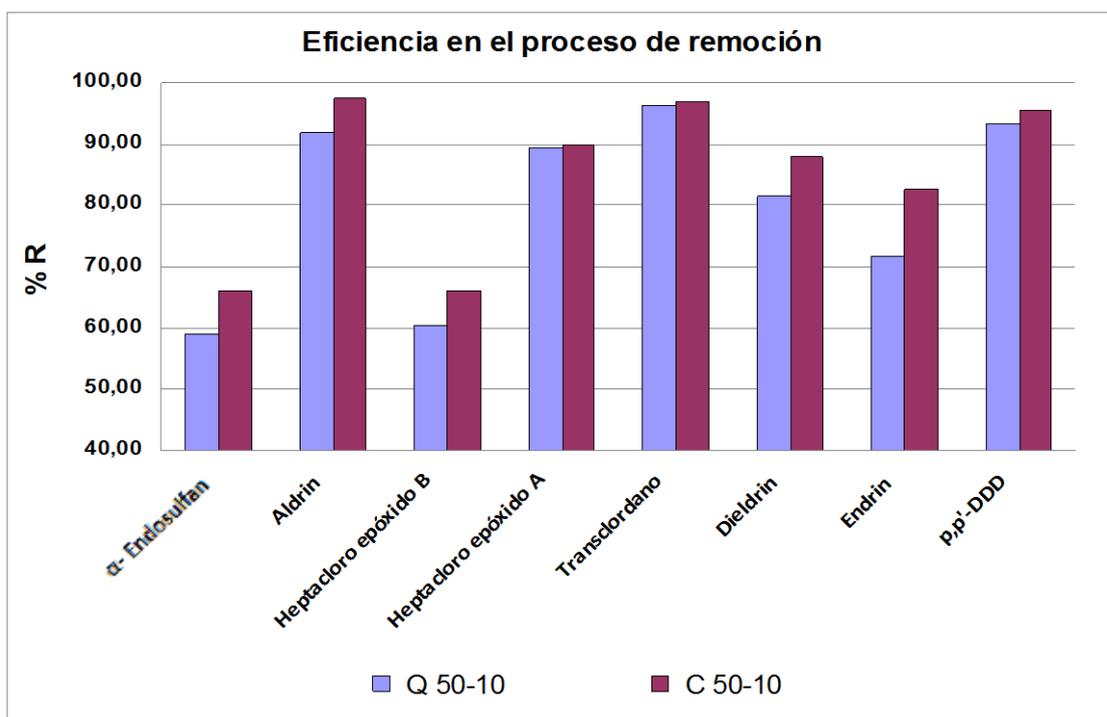


Figura 7.2- Eficiencia de remoción de carbón y quitosano a 50 mg/l y 10 minutos de contacto (n=5, $\alpha=0,05$).

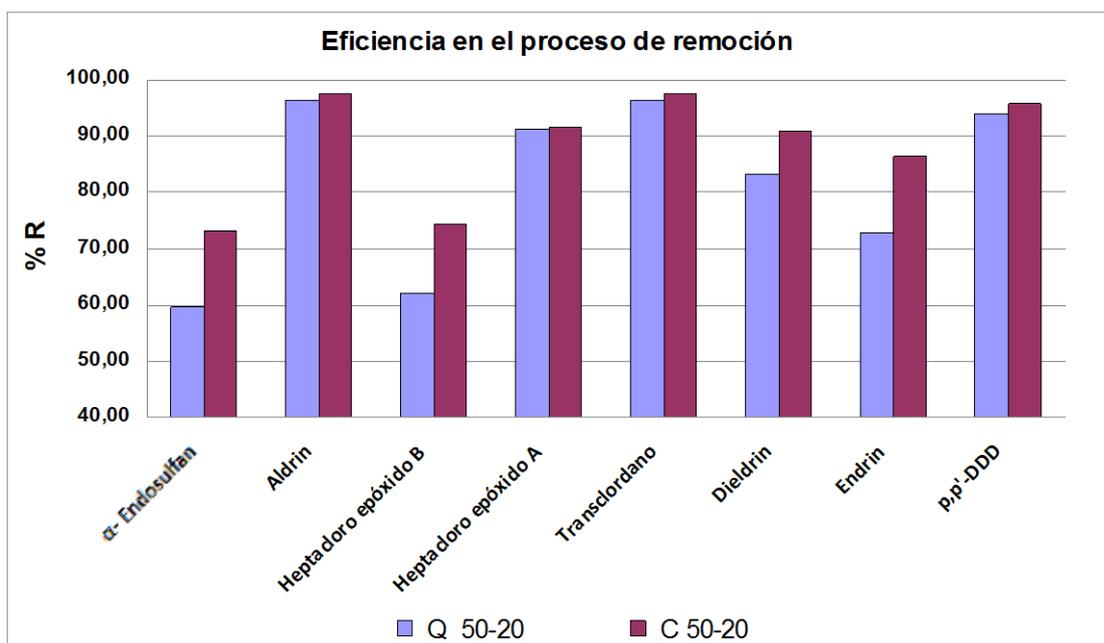


Figura 7.3- Eficiencia de remoción de carbón y quitosano a 50 mg/l y 20 minutos de contacto (n=5, $\alpha=0,05$).

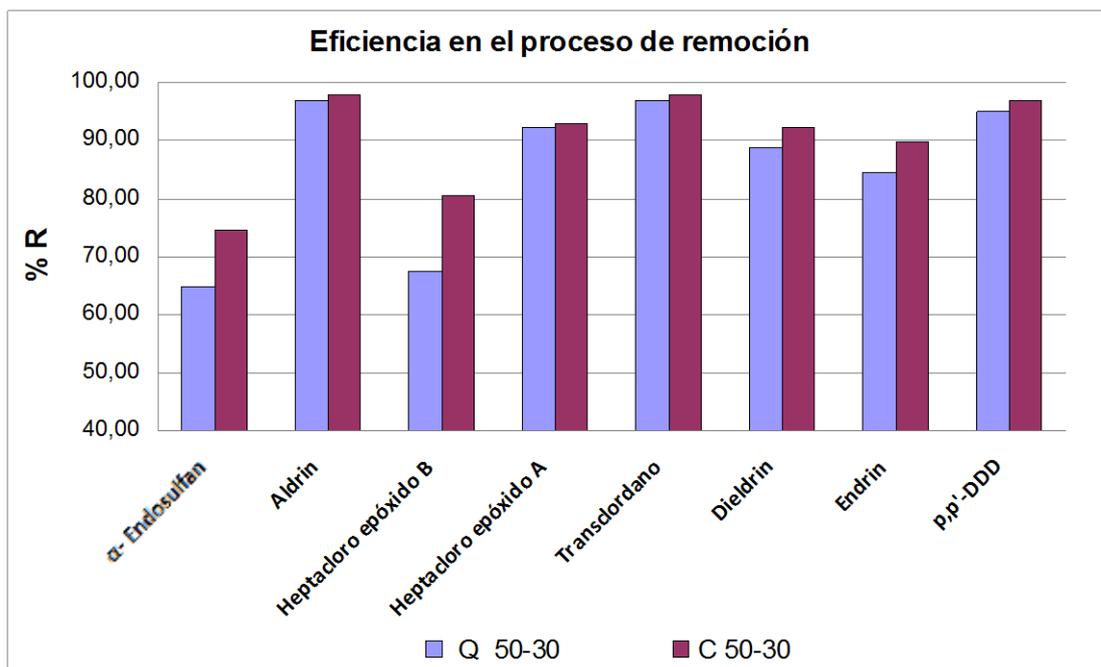


Figura 7.4- Eficiencia de remoción de carbón y quitosano a 50 mg/l y 30 minutos de contacto (n=5, $\alpha=0,05$).

Se puede observar que, en estas condiciones, es el carbón activado en polvo el que presenta mayor eficiencia en el proceso de remoción en la mayoría de los casos, siendo esta diferencia ligeramente mayor para el α -endosulfán, heptaclo epóxido B y endrin.

Incidencia del tiempo de contacto en el proceso de adsorción

A fin de determinar la incidencia del tiempo de contacto en el proceso de adsorción con ambos adsorbentes y en las condiciones establecidas previamente, se efectuó el análisis de comparación múltiple, en el que los parámetros estadísticos indicaron que existen diferencias entre los grupos para los siguientes analitos: α -endosulfán, heptaclo epóxido B, heptaclo epóxido A, dieldrin, endrin, con excepción del aldrin, transclorado y p, p'-DDD, los cuales se presentan en la tabla 7.2.

Tabla 7.2- Comparación múltiple de valores medios de remoción de organoclorados a 100 µg/l. con carbón activado y quitosano a 50 mg/l y diferentes tiempos de contacto.

	Aldrin		Transclordano		p, p'-DDD	
	Media	Grupos Homogéneos	Media	Grupos Homogéneos	Media	Grupos Homogéneos
Q _{50_10'}	91,86	X	96,26	X	93,19	X
Q _{50_20'}	96,55	X	96,38	X	94,12	X
Q _{50_30'}	96,96	X	97,03	X	95,18	X
C _{50_10'}	97,43	X	97,03	X	95,55	X
C _{50_20'}	97,51	X	97,71	X	95,73	X
C _{50_30'}	97,76	X	97,77	X	96,94	X

En la figura 7.5 se presenta el efecto de cada tratamiento para todos los analitos evaluados.

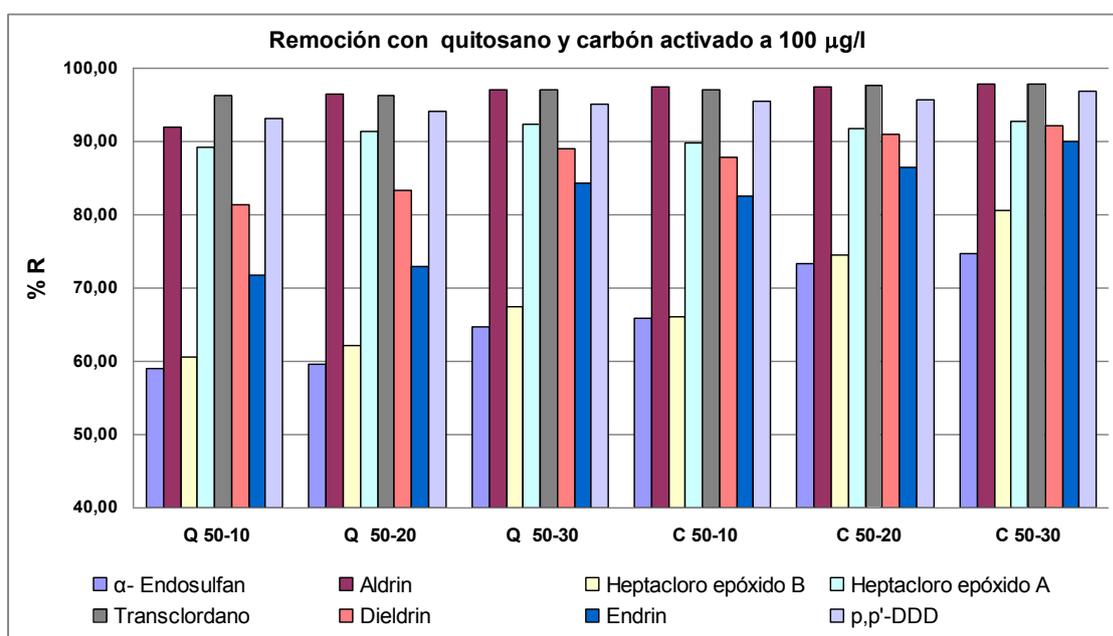


Figura 7.5- Porcentajes de remoción medios de organoclorados en agua a 100 µg/l con 50 mg/l de carbón y quitosano, y 10, 20 y 30 minutos de contacto (n=5, α=0,05).

Podemos observar que cada analito, en función de sus propiedades fisicoquímicas y/o estructurales presenta adsorciones diferentes, lo que se evidencia en la notable variación de los valores de los porcentajes de remoción.

En la figura 7.6 podemos observar que los valores medios de los porcentajes de remoción para *α-endosulfán*, *heptacloro epóxido B* y *A*, *dieldrin* y *endrin* se incrementan con el tiempo de contacto. Sin embargo, para *aldrin* con carbón activado el tiempo no incide significativamente en la remoción. En el caso del *transclordano* con quitosano el tiempo comienza a incidir en la remoción a partir de los 20 minutos; y con carbón activado entre los 20 y 30 minutos no existe diferencia significativa en la remoción. Respecto al

p, *p'*-DDD con quitosano el tiempo es una variable de incidencia, en cambio con carbón esta incidencia es notable a partir de los 20 minutos.

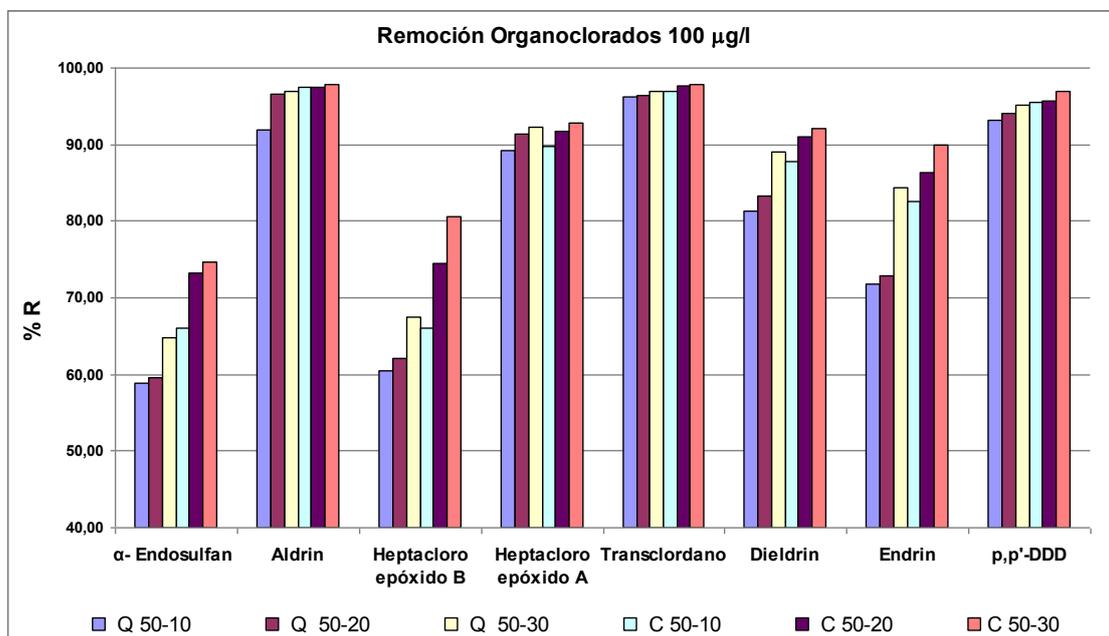


Figura 7.6- Variación de los porcentajes de remoción medios para cada analito a 100 µg/l con 50 mg/l de carbón y quitosano, y 10, 20 y 30 minutos de contacto (n=5, α=0,05).

Si bien, en la figura 7.6 se observa un amplio intervalo de valores medios de remoción de los diferentes analitos con ambos adsorbentes y distintos tiempos, podemos concluir que los mayores porcentajes corresponden a *aldrin*, *transclordano* y *p*, *p'*-DDD, en un rango aproximado de 91 a 98 %, siendo el *α-endosulfán* y *heptacloro epóxido B* los que presentan menores porcentajes de remoción, del orden de 59 a 80 %.

Ensayos de remoción con quitosano y carbón activado en polvo a 20 µg/l de organoclorados en solución acuosa.

Teniendo en cuenta los valores obtenidos en experiencias previas efectuadas para organoclorados en aguas superficiales de la región de Salto Grande, se consideró reducir la concentración de estos plaguicidas a 20 µg/l para efectuar los ensayos en las mismas condiciones.

Se efectuaron los análisis estadísticos correspondientes y los resultados obtenidos se presentan en la tabla 7.3 y en las figuras 7.7 y 7.8.

Tabla 7.3- Porcentajes de remoción medios de organoclorados en agua a 20 µg/l con 50 mg/l de carbón y quitosano, y 10, 20 y 30 minutos de contacto (n=5, α=0,05).

Plaguicidas (20 µg/l)	Carbón			Quitosano		
	C ₅₀ -10'	C ₅₀ -20'	C ₅₀ -30'	Q ₅₀ -10'	Q ₅₀ -20'	Q ₅₀ -30'
α - endosulfán	66,16 ± 0,33	67,37 ± 0,31	68,89 ± 0,39	41,37 ± 0,37	49,07 ± 0,31	57,08 ± 0,38
Aldrin	99,28 ± 0,32	99,52 ± 0,39	99,61 ± 0,39	99,47 ± 0,21	99,64 ± 0,29	99,66 ± 0,28
Heptacloro epóxido B	90,71 ± 0,38	93,12 ± 0,28	94,75 ± 0,45	82,96 ± 0,25	85,64 ± 0,18	89,81 ± 0,41
Heptacloro epóxido A	96,89 ± 0,29	97,39 ± 0,29	97,82 ± 0,29	94,71 ± 0,34	95,72 ± 0,27	97,18 ± 0,46
Transclordano	99,21 ± 0,41	99,37 ± 0,31	99,58 ± 0,24	98,84 ± 0,28	99,37 ± 0,43	99,53 ± 0,36
Dieldrin	97,23 ± 0,50	97,44 ± 0,29	98,07 ± 0,31	94,10 ± 0,37	95,76 ± 0,29	96,99 ± 0,29
Endrin	93,08 ± 0,29	93,56 ± 0,19	98,36 ± 0,38	84,97 ± 0,36	91,06 ± 0,38	92,30 ± 0,47
p,p'-DDD	95,85 ± 0,22	96,57 ± 0,45	98,53 ± 0,17	97,25 ± 0,18	98,34 ± 0,22	98,45 ± 0,39

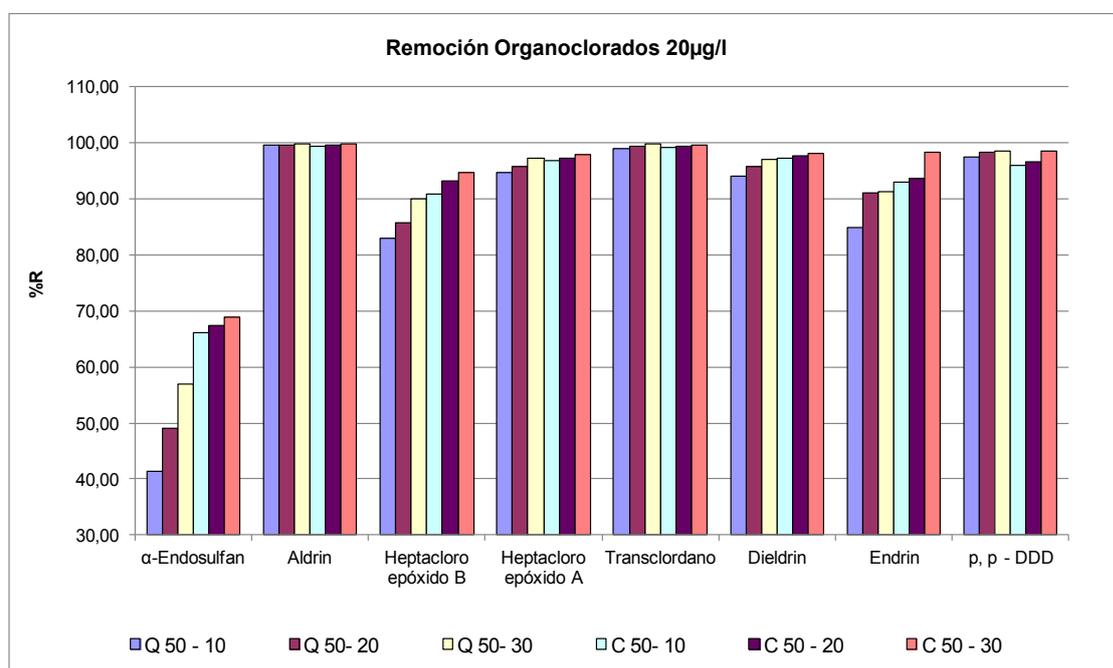


Figura 7.7- Variación de los porcentajes de remoción medios para cada analito a 20µg/l con 50 mg/l de carbón y quitosano, y 10, 20 y 30 minutos de contacto (n=5, α=0,05).

Podemos indicar que para una misma cantidad de adsorbentes y a diferentes tiempos de contacto, los porcentajes de remoción incrementan con el aumento del tiempo, tal como era previsto, siendo menos notable para el *aldrin* y *transclordano*.

Los mayores porcentajes de remoción corresponden a *aldrin*, *transclordano* y *p, p'-DDD*, en un intervalo de 96 a casi 100 %, siendo el *endosulfán* y *heptacloro epóxido B*, los que presentan menores porcentajes de remoción.

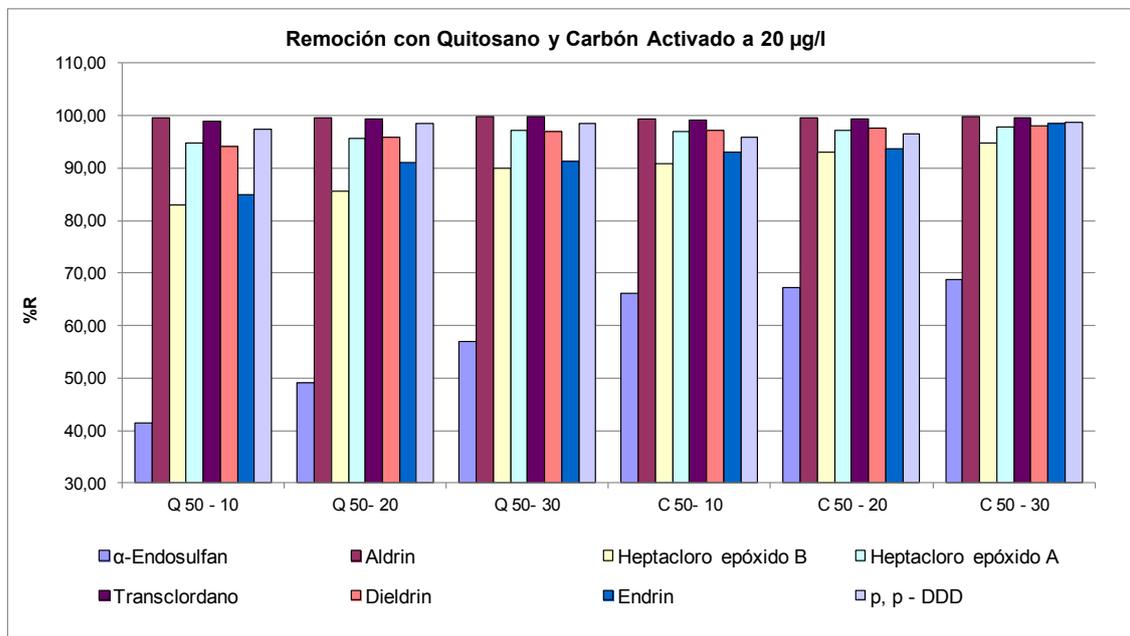


Figura 7.8- Porcentajes de remoción medios de organoclorados en agua a 20 µg/l con 50 mg/l de carbón y quitosano, y 10, 20 y 30 minutos de contacto (n=5, α=0,05).

En general podemos establecer que el adsorbente más eficiente sigue siendo el carbón activado en polvo para los diferentes plaguicidas.

Se efectuó el análisis de comparación múltiple de los diferentes analitos y los parámetros estadísticos indicaron si existen o no diferencias significativas entre los diferentes grupos. En la tabla 7.4 se presentan los resultados obtenidos para aquellos en los que existen grupos homogéneos.

Tabla 7.4- Comparación múltiple de valores medios de remoción de organoclorados a 20 µg/l con carbón activado y quitosano a 50 mg/l y diferentes tiempos de contacto.

Aldrin			Transclordano		
	Media	Grupos Homogéneos		Media	Grupos Homogéneos
C ₅₀ 10'	99,28	X	Q ₅₀ 10'	98,84	X
Q ₅₀ 10'	99,47	XX	C ₅₀ 10'	99,21	X
C ₅₀ 20'	99,52	XX	C ₅₀ 20'	99,37	XX
C ₅₀ 30'	99,61	XX	Q ₅₀ 20'	99,37	XX
Q ₅₀ 20'	99,64	X	Q ₅₀ 30'	99,53	XX
Q ₅₀ 30'	99,66	X	C ₅₀ 30'	99,58	X
Dieldrin			p-p'-DDD		
	Media	Grupos Homogéneos		Media	Grupos Homogéneos
Q ₅₀ 10'	94,10	X	C ₅₀ 10'	95,85	X
Q ₅₀ 20'	95,76	X	C ₅₀ 20'	96,57	X
Q ₅₀ 30'	96,99	X	Q ₅₀ 10'	97,25	X
C ₅₀ 10'	97,23	XX	Q ₅₀ 20'	98,34	X
C ₅₀ 20'	97,56	X	Q ₅₀ 30'	98,45	X
C ₅₀ 30'	98,07	X	C ₅₀ 30'	98,53	X

En la figura 7.8 podemos observar que los valores medios de los porcentajes de remoción para *α*-endosulfán, heptacloro epóxido B, heptacloro epóxido A y endrin se incrementan con el tiempo de contacto.

Sin embargo, para *aldrin* con carbón activado y quitosano el tiempo no incide significativamente en la remoción.

En el caso del transclordano con quitosano el tiempo comienza a incidir en la remoción a partir de los 20 minutos; y con carbón activado la diferencia es significativa recién a los 30 minutos.

Respecto al dieldrin con quitosano el tiempo es una variable de incidencia, en cambio con carbón, esta incidencia es notable a partir de los 20 minutos.

Para el *p, p'*-DDD con carbón el tiempo es una variable de incidencia, en cambio con quitosano no existe diferencia significativa entre la remoción a 20 y 30 minutos.

Incidencia de la concentración de organoclorados en el proceso de adsorción

En función de los resultados obtenidos para ambos adsorbentes a 50 mg/l, a concentraciones de organoclorados de 20 y 100 µg/l en solución acuosa y diferentes tiempos de contacto se efectuó el análisis estadístico de comparación de medias, los cuales se presentan en las figuras 7.9, 7.10 y 7.11.

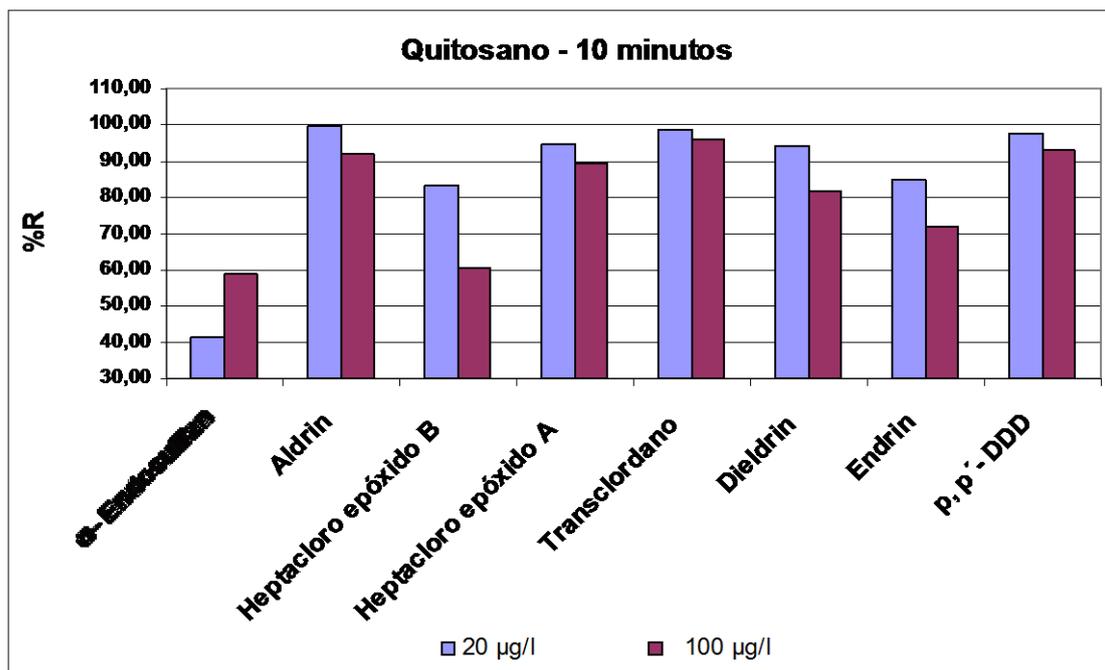


Figura 7.9- Eficiencia de remoción de quitosano con 10 minutos de contacto a 20 y 100 µg/l de organoclorados (n=5, $\alpha=0,05$).

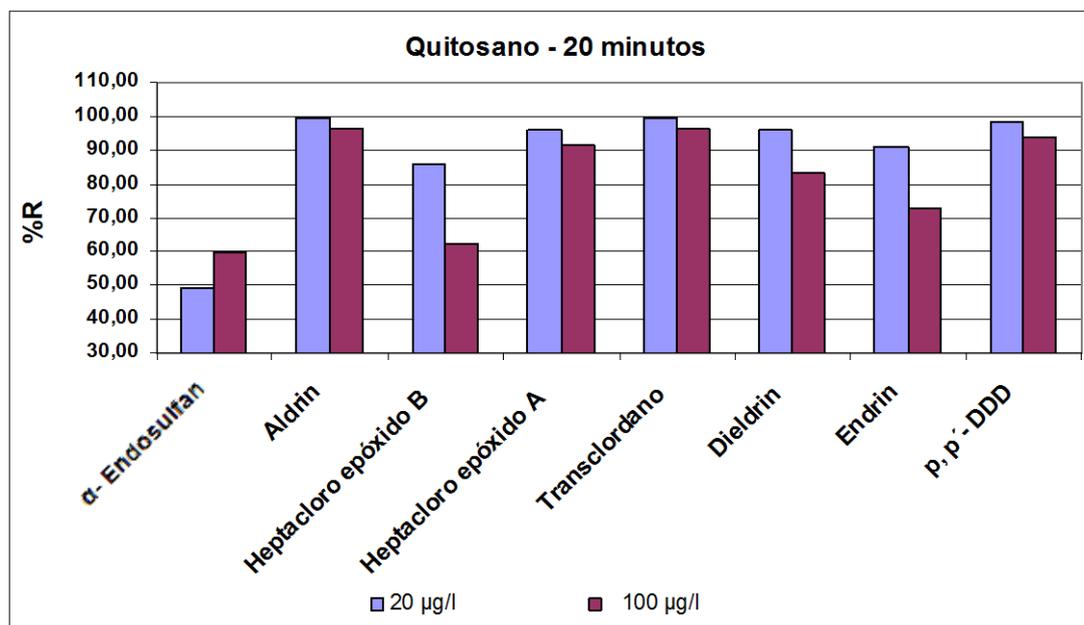


Figura 7.10- Eficiencia de remoción de quitosano con 20 minutos de contacto a 20 y 100 µg/l de organoclorados (n=5, $\alpha=0,05$).

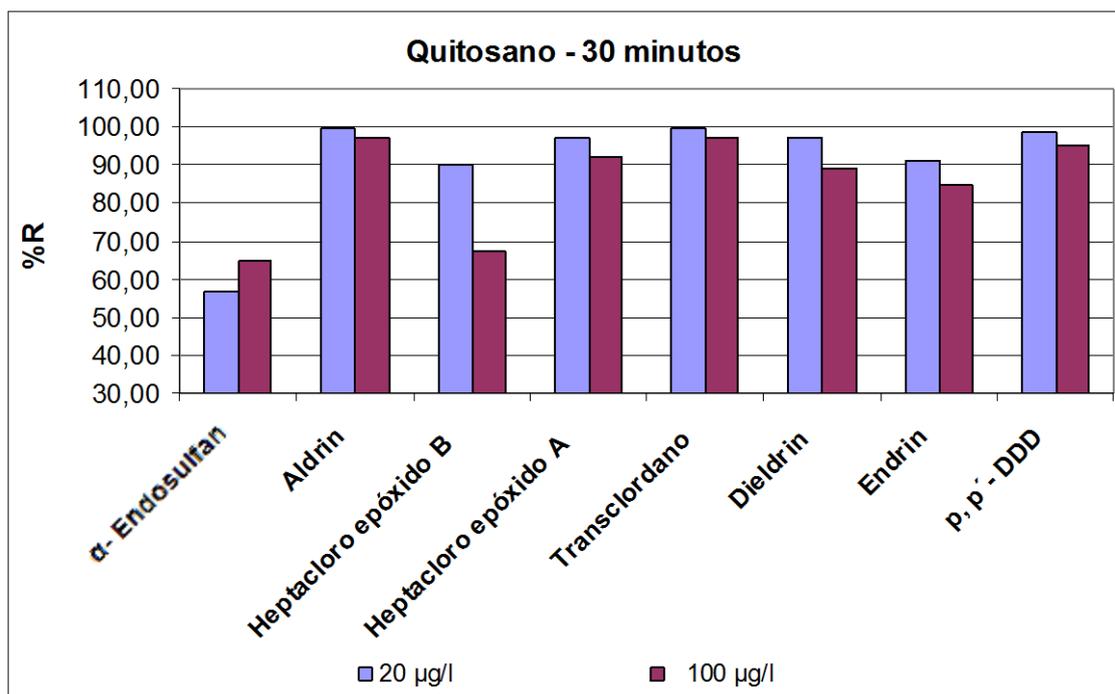


Figura 7.11- Eficiencia de remoción de quitosano con 30 minutos de contacto a 20 y 100 µg/l de organoclorados (n=5, α=0,05).

En las figuras antes mencionadas podemos observar que, con quitosano los resultados indican que a 20 µg/l los porcentajes de remoción (%R) son mayores para todos los analitos evaluados con excepción del endosulfán.

Similar comportamiento de la mayoría de los analitos con carbón activado puede observarse en las figura 7.12, 7.13 y 7.14; siendo nuevamente la excepción el endosulfán. Sin embargo, a los 10 minutos de contacto, los parámetros estadísticos de la comparación de medias para *endosulfán* y *p, p'-DDD* indicaron que no hay diferencia significativa entre las medias de las dos muestras de datos, con un nivel de confianza del 95,0 %.

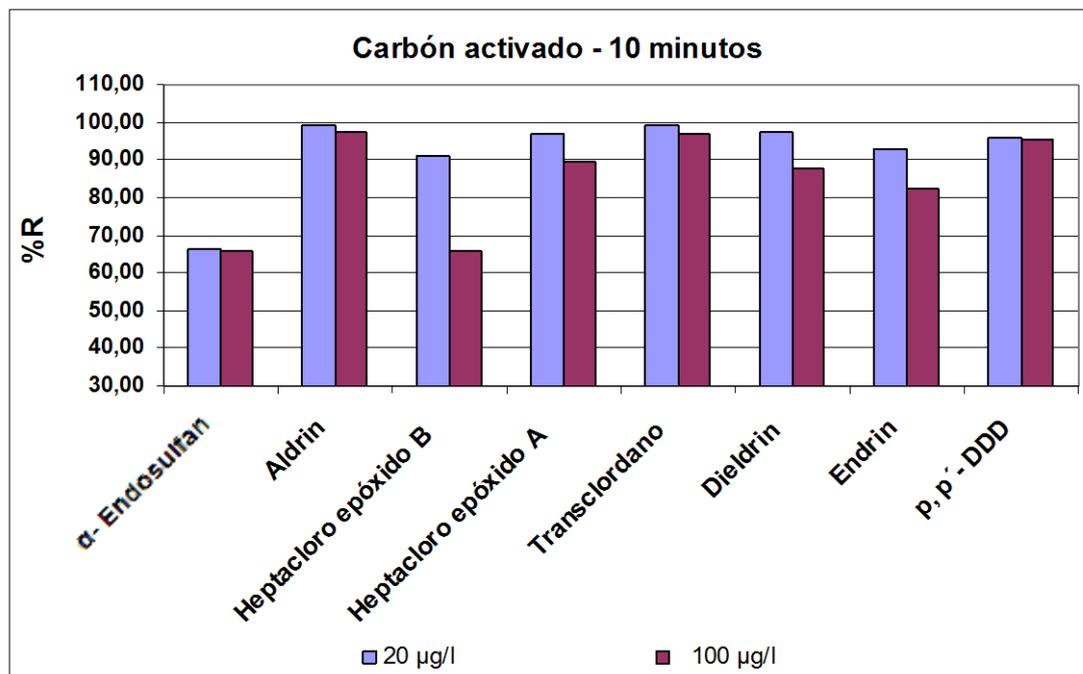


Figura 7.12- Eficiencia de remoción de carbón activado con 10 minutos de contacto a 20 y 100 µg/l de organoclorados (n=5, α=0,05).

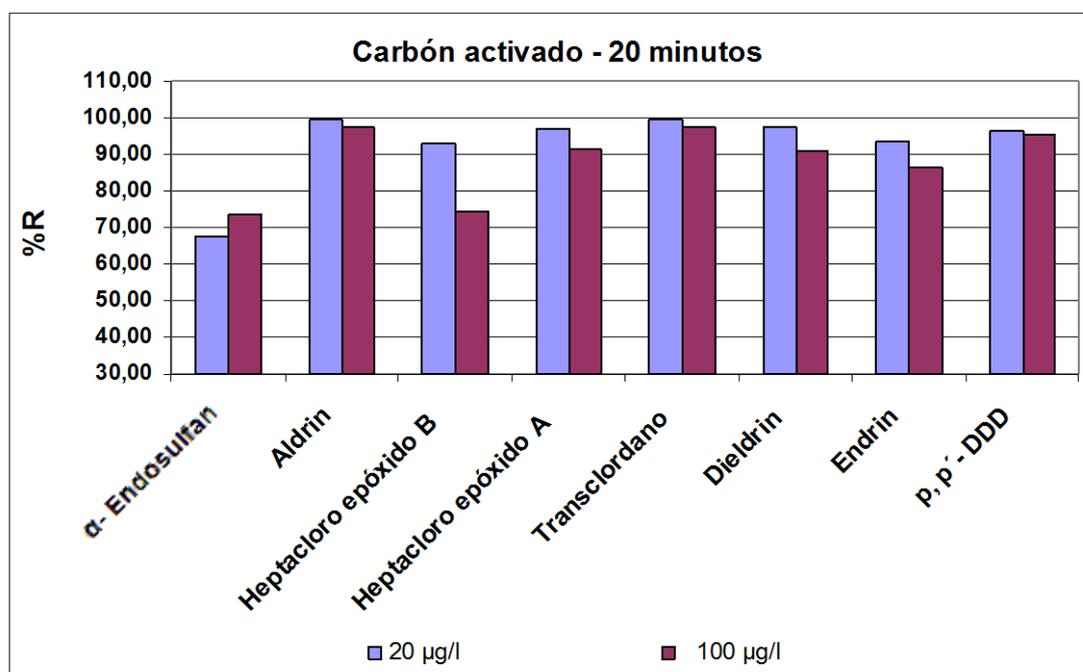


Figura 7.13- Eficiencia de remoción de carbón activado con 20 minutos de contacto a 20 y 100 µg/l de organoclorados (n=5, α=0,05).

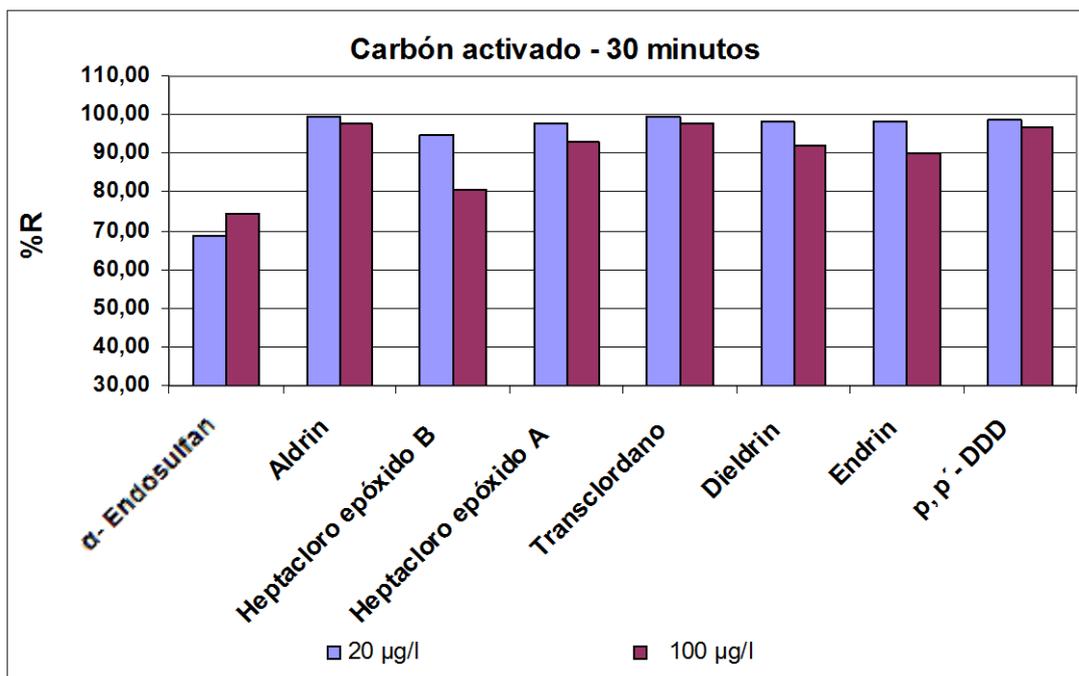


Figura 7.14- Eficiencia de remoción de carbón activado con 30 minutos de contacto a 20 y 100 µg/l de organoclorados (n=5, $\alpha=0,05$).

En general, podemos concluir que los resultados de comparación de medias en el proceso de adsorción de organoclorados a 100 y 20 µg/l con ambos adsorbentes indicaron que, a menor concentración de los analitos se favorece la adsorción debido a la mayor relación adsorbente/adsorbato.

En el caso del endosulfán, una factible causa de su comportamiento en el proceso, tanto con quitosano como con carbón, podría deberse a una cinética de adsorción diferente, la cual estaría relacionada con sus propiedades fisicoquímicas y/o estructurales.

Ahora bien, su comportamiento con carbón es algo diferente que con quitosano, ya que a menor tiempo de contacto la mayor concentración incide en los niveles de remoción, no existiendo diferencia significativas en los mismos, pero al incrementar el tiempo de contacto se logran diferenciar los porcentajes, manteniendo la tendencia antes explicitada. Similares resultados pudieron observarse para el *p, p'*-DDD a 10 minutos de contacto con carbón activado, sin embargo a mayores tiempos la adsorción sigue la tendencia general de estos plaguicidas, es decir que a menor concentración los niveles de adsorción son mayores, aunque este incremento es relativamente pequeño.

Teniendo en cuenta lo observado en la bibliografía, algunos autores han utilizado el quitosano como adsorbente para la remoción de plaguicidas en soluciones acuosas (Yoshizuka *et al.*, 2000; Sarkar *et al.*, 2007; Lu *et al.*, 2011; Agostini de Moraes *et al.*, 2013; El Harmoudi *et al.*, 2014). Los porcentajes de remoción obtenidos son comparables con los publicados, sin embargo las condiciones del proceso son relativamente

diferentes, principalmente en la cantidad de adsorbente utilizado y su metodología de aplicación.

Si bien se observan similares porcentajes de remoción la cantidad adsorbida por unidad de adsorbente es notablemente superior para los analitos evaluados en el presente trabajo. Si por ejemplo, consideramos la remoción de α -endosulfán con quitosano, la cual es de aproximadamente un 60 %, uno de los valores más bajos observados, la cantidad adsorbida en las condiciones ensayadas es 0,24 $\mu\text{g}/\text{mg}$ de adsorbente. Esta adsorción es mucho mayor si consideramos los restantes analitos que superan altamente este porcentaje de remoción ya que, varios de ellos se encuentran en un rango próximo al 100 %.

Según algunos autores, que han utilizado columnas de lecho fijo verticales rellenas con 10 g de perlas de quitosano lograron para la remoción de 17 compuestos organoclorados en solución acuosa de aproximadamente 1 mg/l porcentajes mayores al 99 % pero, cantidades de analito adsorbidas entre 6,7 y 10 $\mu\text{g}/\text{g}$ de adsorbente (Lu *et al.*, 2011).

Otros autores (Sarkar *et al.*, 2007) en ensayos similares han utilizado ambos adsorbentes en cantidades comprendidas entre 20 y 1000 mg/l y concentración de otros plaguicidas mayores a las utilizadas en el presente trabajo, del orden de 1 mg/l y logrando remociones semejantes.

La metodología con carbón activado en polvo para la remoción de diversos plaguicidas con diferentes propiedades fisicoquímicas ha sido aplicada por otros autores, observándose resultados comparativos (Hu *et al.*, 1998; Hernández Orta *et al.*, 2003; Sarkar *et al.*, 2007; Ignatowicz, 2009; Ormad *et al.*, 2009; Dhaouadi *et al.*, 2010; Foo & Hameed, 2010; Ioannidou *et al.*, 2010; Salman & Hameed, 2010; Gupta *et al.*, 2011; Delgado *et al.*, 2012).

Por lo que podemos concluir que los resultados obtenidos se consideran relevantes puesto que, con cantidades mínimas de ambos adsorbentes los porcentajes de remoción son elevados. Esto cobra relevancia al momento de la optimización del proceso de remoción aplicado a escala real, dado que implica minimizar los costos operativos en una planta de tratamiento de agua.

CAPÍTULO VIII

OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN

OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN

INTRODUCCIÓN

El agua natural contiene un conjunto complejo y variado de sustancias orgánicas disueltas que conforman la materia orgánica natural (MON) que puede afectar la eficiencia del proceso de otros componentes que se pretenden remover a fin de lograr minimizar la contaminación de dichas aguas (Matsui *et al.*, 2003; Dudamel *et al.*, 2004; Qi *et al.*, 2007; Humbert *et al.*, 2008; Dudamel, 2011; Zhang, *et al.*, 2011).

En el capítulo anterior se han evaluado las propiedades adsorbentes de quitosano y carbón activado en polvo para la remoción de compuestos organoclorados en agua pura o grado 1 y en función de las conclusiones a las que se han arribado, se considera relevante efectuar la optimización del proceso de adsorción. Una vez efectuado los ensayos correspondientes y realizado el análisis estadístico de los resultados, es necesario aplicar las condiciones óptimas determinadas en agua pura para la remoción de los analitos evaluados en agua cruda muestreada en los sitios de referencia.

La importancia de la competencia de adsorbatos depende de diversos factores tales como la intensidad de las fuerzas de adsorción entre las moléculas competidoras y el adsorbente, la concentración de estas moléculas, el tipo de adsorbente, entre otros (Matsui *et al.*, 2003; Humbert *et al.*, 2008; Zhang, *et al.*, 2011).

Los ensayos con agua cruda tienen como objetivo principal analizar la incidencia de los componentes existentes en muestras reales de la región; ya que éstos compiten por los sitios activos de los adsorbentes con los analitos en cuestión y por ende inciden en el proceso final de remoción, puesto que modifican el equilibrio entre la concentración de las fases líquida y sólida, perturban la cinética de adsorción y la eficiencia del tratamiento.

MATERIALES Y MÉTODOS

A fin de optimizar el proceso de remoción de organoclorados en agua pura se prepararon soluciones a una concentración de 100 µg/l, sometidas a las condiciones de agitación establecidas y tiempos de contacto de 10, 20 y 30 min, con diferentes cantidades de quitosano como adsorbente y a una temperatura de 22 °C.

Para evaluar el efecto de ambas variables y sus interacciones se efectuó un diseño factorial de 3 niveles (3^2), en el cual los factores A y B corresponden a tiempo (min) y cantidad de quitosano (mg/l) respectivamente. Los niveles de cada factor son: (-1), (0) y (1), correlacionados a 10, 20 y 30 min para el factor A, y 50, 100 y 200 mg/l para el factor B.

En la utilización de carbón activado en polvo como adsorbente se efectuó similar procedimiento de agitación, tiempo de contacto y temperatura, a concentraciones de 20 $\mu\text{g/l}$ de organoclorados y diferentes cantidades de dicho adsorbente (50, 100, 150 y 200 mg/l). En este caso se efectuó un diseño factorial multinivel, en el cual los factores A y B corresponden a tiempo (min) y cantidad de carbón activado en polvo (mg/l) respectivamente.

Los analitos fueron extraídos de las muestras, según la metodología analítica extractiva (SPME) y las determinaciones de los mismos se realizaron en las condiciones cromatográficas (GC/ μECD) explicitadas en el capítulo anterior.

A partir de los valores óptimos de las variables determinadas con agua pura se efectuaron los ensayos con agua natural aplicando a estas muestras la misma metodología anteriormente establecida.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis estadístico de los resultados para la optimización de las variables y sus interacciones se detalla a continuación para cada analito evaluado.

La ecuación teórica del modelo de ajuste es un polinomio de segundo grado donde Y es la respuesta, x_1 y x_2 son los efectos de los factores, el coeficiente a_0 es el efecto constante; los coeficientes a_1 y a_2 representan los efectos lineales; a_{11} y a_{22} son los efectos cuadráticos y a_{12} el efecto de la interacción de los factores.

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i x_i + \sum_{i=1}^n a_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j=2}^n a_{ij} x_i x_j \quad (8.1)$$

En la tabla 8.1 se pueden observar los coeficientes de la ecuación del modelo ajustado, el nivel de significancia de cada coeficiente y los valores de los coeficientes de correlación de la regresión (R^2) correspondientes al proceso de optimización con quitosano.

La siguiente ecuación de ajuste del modelo para α -endosulfán se presenta a modo de ejemplo, en donde los valores de las variables están especificados en sus unidades

originales. El ajuste proporcionado por el polinomio de segundo orden resultó satisfactorio en todos los casos.

$$\% \text{ Remoción} = 68,1516 + 1,75111 \cdot \text{Tiempo} + 3,645 \cdot \text{Quitosano} + 0,94 \cdot \text{Tiempo}^2 - 0,656567 \cdot \text{Tiempo} \cdot \text{Quitosano} - 4,05998 \cdot \text{Quitosano}^2 \quad (8.2)$$

Tabla 8.1- Efecto del tiempo de contacto y cantidad de quitosano en el proceso de remoción de organoclorados a 100 µg/l.

Coeficientes		α -endosulfán	Aldrin	Heptacloro epóxido B	Heptacloro epóxido A
Constante	a_0	68,15	97,12	63,93	91,36
Lineal	a_1	1,75***	1,13***	5,50***	0,97***
	a_2	3,65***	1,09***	3,19***	0,27 NS
Cuadrático	a_{11}	0,94 NS	-0,84 NS	3,64***	-----
	a_{22}	-4,06***	-----	-----	-0,13 NS
Interacción	a_{12}	-0,66 NS	-1,24***	2,64***	-0,54***
Correlación	r^2	97,17	89,49	96,14	95,11
Coeficientes		Transclordano	Dieldrin	Endrin	$p, p' - \text{DDD}$
Constante	a_0	97,48	91,13	78,08	96,18
Lineal	a_1	0,28***	1,88***	4,34***	0,68***
	a_2	0,50***	2,8***	4,09***	1,19***
Cuadrático	a_{11}	0,09 NS	-----	3,21 NS	-----
	a_{22}	-0,51***	-3,79***	-----	-0,84***
Interacción	a_{12}	-0,09 NS	-1,07 NS	-2,19 NS	-0,25***
Correlación	r^2	98,02	91,86	95,69	98,98

Nota: ***, **, *: coeficientes significativos para intervalos de confianza de 99, 95 y 90% respectivamente; NS: no significativo; -----: coeficiente excluido.

Los resultados del análisis de optimización de las variables que se pueden apreciar en la tabla 8.2 y en la figura 8.1 indican que: los máximos porcentajes de remoción para la mayoría de los analitos se obtuvieron a 30 min de tiempo de contacto, con excepción del aldrin que es de aproximadamente 20 min.

Respecto a la otra variable, se observan próximos a la cantidad máxima de quitosano, es decir aproximadamente entre 150 y 200 mg/l, excepto para el heptacloro epóxido A en el que la cantidad óptima es de 50 mg/l de dicho adsorbente, es decir que el incremento de la cantidad de adsorbente, para este compuesto, no es una variable significativa en el proceso de remoción.

Tabla 8.2- Efecto del tiempo de contacto y cantidad de quitosano en el proceso de remoción de organoclorados en agua pura a 100 µg/l con Quitosano.

<i>Plaguicidas</i>	<i>Factor A</i>		<i>Factor B</i>		<i>Remoción (%)</i>
	<i>Código</i>	<i>Tiempo (min)</i>	<i>Código</i>	<i>Quitosano (mg/l)</i>	
α -Endosulfán	1	30,00	0,37	152,47	71,39
Aldrin	-0,06	<u>19,35</u>	0,99	199,99	98,22
Heptacloro epóxido B	1	30,00	1	200,00	78,91
Heptacloro epóxido A	1	30,00	-1	<u>50,00</u>	92,44
Transclordano	1	30,00	0,39	154,42	97,93
Dieldrin	1	30,00	0,23	141,93	93,21
Endrin	1	30,00	1	200,00	87,53
p, p'- DDD	0,99	29,99	0,56	167,20	97,13

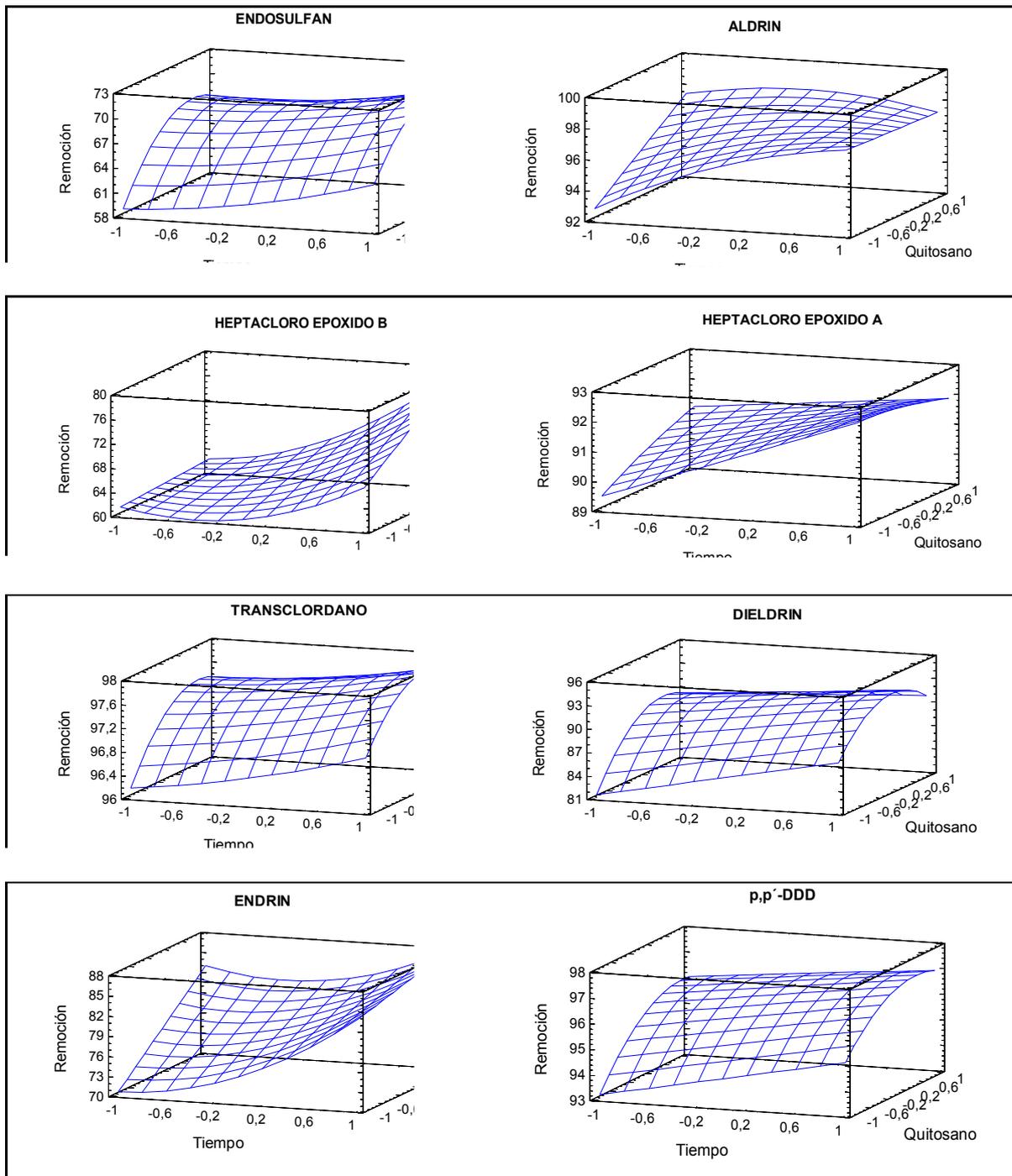


Figura 8.1- Superficies de respuesta. Optimización del proceso de remoción de organoclorados en agua pura a 100 µg/l con quitosano.

En la tabla 8.3 se presentan los valores de los coeficientes de la ecuación del modelo ajustado, el nivel de significancia de cada coeficiente y los valores de los coeficientes de correlación de la regresión (R^2) para la optimización del proceso de remoción con carbón activado.

Tabla 8.3- Efecto del tiempo de contacto y cantidad de carbón activado en el proceso de remoción de organoclorados en agua pura a 20 µg/l.

Coeficientes		α -Endosulfán	Lindano	Heptacloro epóxido B	Heptacloro epóxido A
Constante	a_0	56,41	41,14	85,63	95,92
Lineal	a_1	1,08***	1,44***	0,19***	0,03***
	a_2	0,29***	0,47***	0,11***	0,03***
Cuadrático	a_{11}	-0,01 NS	-0,016 NS	-----	-----
	a_{22}	-6,64E-4***	-1,11E-3***	-2,11E-4***	-0,68E-4 NS
Interacción	a_{12}	-2,16E-3 ***	-3,89E-3***	-8,64E-4***	-----
Correlación	r^2	98,29	95,99	97,48	87,96

Coeficientes		Transclordano	Dieldrin	Endrin
Constante	a_0	98,99	96,69	86,38
Lineal	a_1	-6,63E-3***	0,031***	-0,064***
	a_2	0,012***	0,009***	0,13***
Cuadrático	a_{11}	3,63E-4 NS	-----	5,16E-3 NS
	a_{22}	-3,93E-5***	-9,33E-6 NS	-3,41E-4***
Interacción	a_{12}	-----	0,69E-4 NS	-3,77E-4 NS
Correlación	r^2	88,07	82,84	94,99

Nota: ***, **, *: coeficientes significativos para intervalos de confianza de 99, 95 y 90 % respectivamente; NS: no significativo; -----: coeficiente excluido.

En la tabla 8.4 y en la figura 8.2 se presentan los resultados del análisis de optimización de las variables. Los máximos porcentajes de remoción para la mayoría de los analitos se obtuvieron a 30 min de tiempo de contacto; siendo de aproximadamente de 25 minutos para lindano y α -endosulfán.

Los valores de carbón activado en polvo que maximizan la remoción se encuentran entre 150 y 200 mg/l.

Tabla 8.4- Optimización del proceso de remoción de organoclorados en agua pura a 20 µg/l con carbón activado.

<i>Plaguicidas</i>	<i>Factores</i>		<i>Remoción (%)</i>
	<i>Tiempo (min)</i>	<i>Carbón activado (mg/l)</i>	
α -Endosulfán	<u>24,72</u>	185,48	97,57
Heptacloro epóxido B	29,99	198,26	99,58
Heptacloro epóxido A	30,00	199,06	99,50
Transclordano	30,00	153,65	100,00
Dieldrin	30,00	200,00	99,40
Endrin	30,00	174,21	99,47
Lindano	<u>24,16</u>	168,89	98,02

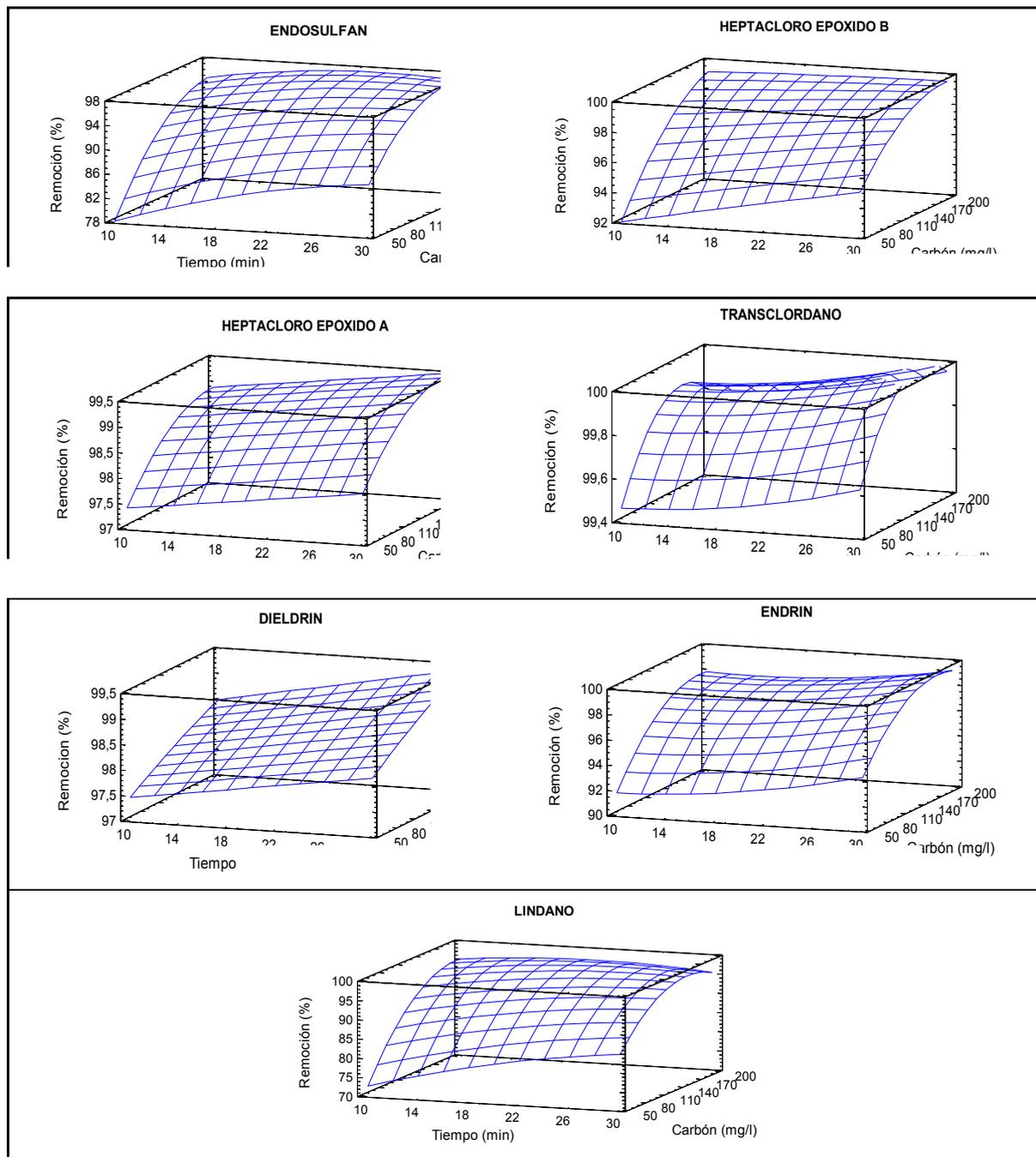


Figura 8.2- Superficies de respuesta. Optimización del proceso de remoción de organoclorados en agua pura a 20 µg/l con carbón activado en polvo.

Podemos concluir que en ambos procesos de optimización los niveles de las variables que maximizan el porcentaje de remoción de estos analitos son similares y se encuentran próximos a los mayores valores de tiempo de contacto y cantidad de adsorbente.

Proceso de remoción de plaguicidas en agua cruda

En la optimización de los tiempos de contacto y cantidad de adsorbente para la remoción de los plaguicidas evaluados en agua pura, los niveles de dichas variables fueron determinados, siendo de aproximadamente 30 minutos y 200 mg/l respectivamente; las cuales fueron adoptadas para la realización de los ensayos de remoción con agua cruda. Éstos tienen como objetivo evaluar la incidencia de los numerosos componentes que contiene el agua cruda en la competencia por los sitios activos de los adsorbentes, y por ende produciendo factibles variaciones en los porcentajes de remoción, según la naturaleza de los mismos.

Se efectuaron las siguientes determinaciones fisicoquímicas a los fines de evaluar algunos parámetros de la matriz, los cuales se detallan en la tabla 8.5.

Tabla 8.5- Determinación de parámetros fisicoquímicos en agua cruda.

Parámetros evaluados (Metodología utilizada)	Resultados
Sólidos Totales Método de sólidos totales a 103-105 °C - Standard Methods	108 mg/l
Sólidos Suspendidos Método de sólidos totales en suspensión a 103-105 °C - Standard Methods	42,5 mg/l
Sólidos Disueltos Método de sólidos totales disueltos a 180 °C - Standard Methods	65,5 mg/l
pH Método Potenciométrico – pHmetro Orion Star A214	7,18
Conductividad (20°C) Conductímetro Horiba	59,0 µS
Alcalinidad Total Método Potenciométrico - pHmetro Orion Star A214- GEMS Methods	50 mg/l CO ₃ Ca
Cloruros Método Argentométrico - Standard Methods	0,73 mg/l
Dureza Total Método de Titulación con EDTA - Standard Methods	45,6 mg/l CO ₃ Ca
Calcio Método de Titulación con EDTA - Standard Methods	10,6 mg/l
Magnesio Método de Titulación con EDTA - Standard Methods	4,6 mg/l
Nitratos Método Salicilato – Espectrofotómetro UV-V Agilent Thechnologies Cary 60- Standard Methods	1,1 mg/l

Tabla 8.5- Determinación de parámetros fisicoquímicos en agua cruda. (Continuación)

Parámetros evaluados (Metodología utilizada)	Resultados
Nitritos Método Sulfanílico - Espectrofotómetro UV-V Agilent Thechnologies Cary 60- GEMS Methods	<0,1 mg/l
Sulfatos Método Turbidimétrico - Espectrofotómetro UV-V Agilent Thechnologies Cary 60- Standard Methods	10,0 mg/l
Bicarbonatos Método de titulación- GEMS Methods	12,2 mg/l

Los ensayos de remoción de organoclorados en agua cruda se efectuaron con la misma metodología aplicada previamente para la preparación de las muestras, la técnica extractiva y posterior determinación de los analitos por cromatografía gaseosa.

Se prepararon soluciones a una concentración de 100 y 20 µg/l de los analitos a evaluar, posterior adición de 200 mg/l de adsorbente, sometidas a las condiciones de agitación establecidas, tiempos de contacto de 30 minutos y a una temperatura de 22 °C.

Los resultados obtenidos en agua cruda a 100 µg/l se presentan en la tabla 8.6.

Tabla 8.6- Remoción de plaguicidas en solución de agua cruda a 100 µg/l con Carbón y Quitosano a 200 mg/l y 30 min de contacto.

Plaguicidas	Porcentaje de Remoción	
	C* 200 - 30	Q 200 - 30
Lindano	54,21	54,26
Endosulfán	51,06	68,80
Aldrin	57,27	12,92
Heptacloro epóxido B	55,71	46,30
Heptacloro epóxido A	64,09	4,99
Transclordano	56,85	7,56
Dieldrin	56,77	12,82
Endrin	43,49	2,82
p, p' - DDD	57,62	13,40
p, p' - DDT	54,94	3,00

En la tabla 8.6 se puede observar que los resultados evidencian tendencias similares a las observadas previamente en otros ensayos tales como: la existencia de diferencias significativas en los porcentajes de remoción para los diferentes analitos y tipos de adsorbentes, siendo el carbón activado el que presenta mayores niveles de adsorción, excepto para el *lindano* que no presenta diferencias significativas y para el *endosulfán*, en el que los porcentajes de remoción son mayores con quitosano.

Los resultados obtenidos en agua cruda a 20 µg/l se presentan en la tabla 8.7, en los cuales se puede observar que los porcentajes de remoción son diferentes para la mayoría de los analitos, siendo en este caso las excepciones el *heptacloro epóxido A y B*, los cuales no presentan diferencias significativas con ambos adsorbentes. El quitosano presenta los mayores niveles de adsorción, pero con diferencias no tan marcadas como a 100 µg/l de plaguicidas, excepto para el *lindano* y para el *p, p'- DDT* en los que los porcentajes de remoción son mayores con carbón activado.

Tabla 8.7- Remoción de plaguicidas en solución de agua cruda a 20 µg/l con carbón y quitosano a 200 mg/l y 30 min de contacto.

Plaguicidas	Porcentaje de Remoción	
	C* 200 - 30	Q 200 - 30
Lindano	94,73	82,25
Endosulfán	82,92	91,20
Aldrin	86,18	89,44
Heptacloro epóxido B	93,32	93,01
Heptacloro epóxido A	94,11	94,98
Transclordano	91,22	92,24
Dieldrin	80,71	84,55
Endrin	84,42	91,05
p,p'- DDD	84,02	92,14
p,p'- DDT	82,81	80,93

Se puede observar que cuando la concentración de los plaguicidas se reduce a 20 µg/l los resultados son muy disímiles al caso anterior, los porcentajes de remoción son relevantes con ambos adsorbentes, es decir, la masa adsorbida relativa es mayor para

baja concentración de los analitos por la mayor disponibilidad de los sitios activos, aún con agua cruda.

La comparación de los resultados en agua cruda con los obtenidos en el proceso de optimización con agua pura se pueden observar en las tablas 8.8 y 8.9 para quitosano y carbón activado, respectivamente. Los cuales indican que en agua cruda y a una mayor concentración de los plaguicidas la competencia por los sitios activos es más marcada, los niveles de remoción varían en todos los casos considerablemente con excepción del *endosulfán*, siendo los porcentajes bajos para la mayoría de los analitos.

Tabla 8.8- Comparación de los porcentajes de remoción de plaguicidas en agua cruda y pura a 100 µg/l con quitosano a 200 mg/l y 30 min de contacto.

Plaguicidas	Porcentaje de Remoción: Q 200 - 30	
	Agua Cruda	Agua Pura
Endosulfán	68,80	69,82
Aldrin	12,92	97,70
Heptacloro epóxido B	46,30	80,27
Heptacloro epóxido A	4,99	92,00
Transclordano	7,56	97,73
Dieldrin	12,82	91,38
Endrin	2,82	86,42
p, p´ - DDD	13,40	97,04

El quitosano presenta una notable disminución de su capacidad de remoción para este tipo de matriz a la mayor concentración de plaguicidas (100 µg/l), los cuales compiten por los centros activos siendo para algunos analitos los porcentajes de remoción muy bajos.

Tabla 8.9- Comparación de los porcentajes de remoción de plaguicidas en agua cruda y pura a 20 µg/l, con carbón a 200 mg/l y 30 min de contacto.

Plaguicidas	Porcentaje de Remoción: C 200 - 30	
	Agua Cruda	Agua Pura
Lindano	94,73	97,48
Endosulfán	82,92	97,42
Aldrin	86,18	100,00
Heptacloro epóxido B	93,32	100,00
Heptacloro epóxido A	94,11	99,72
Transclordano	91,22	100,00
Dieldrin	80,71	99,74
Endrin	84,42	99,63

Con carbón activado la disminución de la remoción para agua cruda no es tan significativa, siendo los valores obtenidos considerablemente altos para todos los analitos.

En general se puede concluir que, tanto la variación de la concentración de los plaguicidas como la variación de la matriz influyen en los porcentajes de remoción, posiblemente por la competencia por los sitios activos, aunque en el caso del agua cruda como matriz se incorporan nuevas causas factibles, las cuales pueden ser muy diversas y complejas tales como la variación en la cinética de adsorción, la saturación de sitios activos, modificación de la estructura del adsorbentes y/o de sus sitios activos por la presencia de algún componente en la matriz, entre otras; haciendo que las interacciones resultantes sean diferentes que en agua pura.

Los resultados fueron comparables con los obtenidos por diversos autores que han evaluado la adsorción de plaguicidas en agua natural con carbón activado logrando remociones importantes; si bien éstas se refieren a otros tipos de plaguicidas es coincidente la incidencia de la materia orgánica sobre el rendimiento del proceso, ya que existe interacción competitiva por los sitios activos (Dudamel *et al.*, 2004; Wurster *et al.*, 2000; Alkhamis *et al.*, 2002; Dudamel, 2011).

CAPÍTULO IX

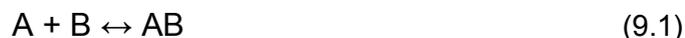
CINÉTICA E ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

CINÉTICA E ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

INTRODUCCIÓN

Las reacciones de adsorción pueden deberse a un espectro amplio de fenómenos físicos y químicos: de intercambio iónico, de origen químico o de tipo físico, en las aplicaciones prácticas todos los mecanismos de adsorción normalmente ocurren en forma simultánea. En el proceso de adsorción ocurren tres etapas consecutivas: difusión en película, difusión en poro y reacción de adsorción. El adsorbato pasa a través de la película de fluido sobre el material adsorbente para llegar a su superficie (difusión en película). Posteriormente circula a través de los poros del adsorbente (difusión en poros) y finalmente queda ligado a la superficie del mismo (reacción de adsorción) (Ruthven, 1984; ENOHSa, 2000; Lebrón Orellana, 2007; Warren & Mc Cabe, 2007).

A fin de poder establecer las condiciones operativas óptimas de la adsorción, es necesario determinar el equilibrio de la reacción y su cinética. La adsorción de moléculas puede representarse como una reacción química:



Donde *A* representa al adsorbato, *B* al adsorbente, y *AB* los compuestos adsorbidos. Si la reacción es reversible las moléculas continúan acumulándose sobre la superficie hasta que la velocidad de la reacción expresada por la ecuación de izquierda a derecha (adsorción) equilibra la velocidad de la reacción inversa (desorción). Una vez alcanzado este punto, se produce el equilibrio y cesa la adsorción. Dado que éste es un fenómeno de superficie, la magnitud de adsorción alcanzable por unidad de masa de adsorbente dependerá de su superficie específica. De este modo, en términos generales puede afirmarse que la cantidad de adsorción que tiene lugar por unidad de peso de adsorbente es mayor cuanto más finamente dividido está el sólido y más poroso es el mismo. La máxima cantidad de sitios de adsorción del adsorbente es proporcional a la cantidad de superficie disponible en los poros a los que puede acceder el adsorbato (Ruthven, 1984; ENOHSa, 2000; Lebrón Orellana, 2007; Warren & Mc Cabe, 2007).

La solubilidad del adsorbato es una consideración de importancia al estimar la eficiencia de un sistema de adsorción. En general, puede preverse una relación inversa entre el grado de adsorción de un soluto dado y su solubilidad en el solvente del cual se

desea separar. De igual forma, la polaridad de una molécula nos indica su tendencia a permanecer en solución. Cuanto menos polar sea la molécula mayor es su afinidad por la superficie del adsorbente y por lo tanto mayor su grado de adsorción. Otro criterio general que puede tomarse en cuenta es que la solubilidad de una sustancia aumenta a medida que disminuye su tamaño molecular; por lo tanto, en general las moléculas de mayor peso molecular son más fácilmente adsorbidas que las menores. Esta correlación con la disminución de solubilidad es válida siempre que el aumento de tamaño de la molécula no le impida su entrada al poro (Metcalf & Eddy, 1998; Lebrón Orellana, 2007; Ignatowicz, 2009; Gupta *et al.*, 2011).

Las características químicas de la superficie del adsorbente inciden sobre la eficiencia de su comportamiento respecto de algunos sorbatos. La capacidad de adsorción para un determinado sorbato depende de su afinidad relativa respecto de la molécula que constituye el medio líquido, en este caso el agua. El carbón activado por su naturaleza apolar y por el tipo de fuerzas implicadas en el proceso de adsorción, retendrá preferentemente moléculas apolares, tal como los analitos evaluados (Metcalf & Eddy, 1998; Lebrón Orellana, 2007; Ignatowicz, 2009; Gupta *et al.*, 2011).

Como ya se ha explicitado anteriormente, la estructura de la molécula de quitosano, presenta grupos hidroxilo activos y grupos amino altamente reactivo que proveen al quitosano de una gran capacidad adsorbtiva (Yoshizuka *et al.*, 2000; Lárez Velásquez, 2003; Flores *et al.*, 2005; Lárez Velásquez, 2006; García-Rivas *et al.*, 2010; Mármol *et al.*, 2011).

El pH es otro de los factores que afectan el grado de adsorción de un adsorbato presente en una solución, como así mismo de la composición de las materias primas y de las técnicas de activación del adsorbente (Lebrón Orellana, 2007; Hameed *et al.*, 2009; Ai *et al.*, 2010; Gupta *et al.*, 2011).

En principio, las reacciones de adsorción son normalmente exotérmicas, por lo tanto, el grado de adsorción generalmente aumenta a medida que la temperatura decrece. Sin embargo, las variaciones habituales de temperatura que se registran en sistemas de tratamiento de agua no alteran en forma significativa el proceso de adsorción. La adsorción de muchos compuestos es reversible, es decir que éstos pueden ser desorbidos por efecto de desplazamiento causado por otros compuestos, o bien por la disminución de la concentración de entrada (ENOHSa, 2000; Lebrón Orellana, 2007; Warren & Mc Cabe, 2007).

Cinética de Adsorción

Respecto a la cinética de adsorción se debe tener en cuenta que, según lo explicitado previamente, el proceso de adsorción involucra diferentes etapas:

Difusión a través de la película de fluido que rodea a la superficie de la partícula de adsorbente. En esta fase el adsorbato debe pasar a través de la película de agua que rodea a la partícula por medio de difusión molecular. La distancia de transporte, y por lo tanto el tiempo requerido para esta etapa viene dado por el régimen de flujo que rodea a la partícula, cuanto mayor sea la turbulencia, más corta será esa distancia.

Difusión hacia el interior del poro donde se encuentran los sitios de adsorción disponibles. Luego de atravesar la película de fluido alrededor de la partícula, el adsorbato debe movilizarse a través de los poros del adsorbente para alcanzar los puntos de adsorción disponibles.

Adsorción propiamente dicha. Luego de que el sorbato concluye su migración hacia un punto de adsorción disponible se forman uniones entre el sorbato y el adsorbente. Esta etapa es muy rápida si la adsorción es física, y en ese caso es muy probable que la velocidad de desaparición del adsorbato de la solución a tratar, esté controlada por la velocidad de algunas de las etapas de difusión precedentes. En cambio, si la adsorción involucra alguna reacción química, la reacción puede ser más lenta que las etapas de difusión y por lo tanto puede controlar la velocidad del proceso en su conjunto (Metcalf & Eddy, 1998; Lebrón Orellana, 2007; Warren & Mc Cabe, 2007).

Cada una de estas etapas puede afectar la velocidad del proceso de adsorción, y como normalmente sucede en los que tienen lugar en serie, la etapa más lenta es la que controla la velocidad general del fenómeno. En sistemas de adsorción en régimen turbulento, el control de la velocidad de adsorción está atribuido a la difusión a través de la película de fluido alrededor de la partícula y la difusión en el poro del adsorbente. Por otra parte, tanto el tamaño de la molécula como el diámetro de la partícula de adsorbente tienen importancia en la velocidad de adsorción. La velocidad de difusión hacia el interior de la partícula disminuye a medida que el tamaño molecular del sorbato aumenta (Adam *et al.*, 2005; Flores *et al.*, 2005; Delval *et al.*, 2006; Dhaouadi *et al.*, 2010; Gupta *et al.*, 2011).

Isotermas de adsorción

Una de las características más importantes de un adsorbente es la cantidad de adsorbato que puede acumular sobre su superficie. La curva de equilibrio entre la cantidad de adsorbato por unidad de adsorbente (q_e) y la concentración de adsorbato en

la solución (C_e) descripta a temperatura constante se denomina isoterma de adsorción. Existen diferentes modelos matemáticos que describen esta función, aquí se presentan las dos ecuaciones más utilizadas en aplicaciones de tratamiento de agua: Freundlich y Langmuir.

La ecuación de Freundlich tiene la forma:

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad (9.2)$$

Donde:

q_e = cantidad de adsorbato por unidad de adsorbente.

C_e = concentración de adsorbato en la solución.

K y n = constantes.

Este modelo es de tipo empírico y resulta de gran utilidad ya que describe en forma ajustada la mayoría de los datos de sistemas de adsorción sólido/líquido. Para facilitar su uso, la ecuación puede linealizarse, adquiriendo la forma:

$$\log q_e = \log K + 1/n (\log C_e) \quad (9.3)$$

Los parámetros q_e , con unidades de masa de adsorbato/masa de adsorbente y C_e , con unidades de masa de adsorbato/volumen, representan las concentraciones de equilibrio en la superficie del adsorbente y en la solución respectivamente. Los términos K y n son constantes, cuyas unidades quedarán determinadas por las unidades de q_e y C_e . En la ecuación de Freundlich, la constante K está relacionada básicamente con la capacidad de adsorción del adsorbente respecto del adsorbato, mientras que $1/n$ es una función de intensidad de las fuerzas de adsorción, es decir de la afinidad que existe entre el adsorbato y el adsorbente. Es importante recordar que esta ecuación es válida en el intervalo de concentraciones para el cual el adsorbente aún no ha alcanzado la saturación. Una vez superado este punto la ecuación pierde validez ya que q_e adopta un valor constante e independiente de C_e . Esta consideración debe tenerse en cuenta cuando se desea extrapolar la curva de equilibrio para intervalos de concentración que no se ensayaron (Metcalf & Eddy, 1998; ENOHSA, 2000; Ayranci & Hoda, 2005; Lebrón Orellana, 2007; Warren & Mc Cabe, 2007; Hameed *et al.*, 2009; Dhaouadi *et al.*, 2010; Salman & Hameed, 2010; Ignatowicz, 2011; Jusoh *et al.*, 2011; El Harmoudi *et al.*, 2014).

La ecuación de Langmuir puede expresarse como:

$$q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (9.4)$$

Donde:

K_L y q_m = Constantes

La ecuación de Langmuir tiene una base teórica muy sólida. La constante q_m corresponde a la concentración superficial cubierta por una monocapa y representa el valor máximo de q_e que puede ser alcanzado a medida que C_e se incrementa. La constante K_L está vinculada a la energía de adsorción y se incrementa a medida que las fuerzas de adsorción crecen. Los valores de q_m y K_L pueden determinarse a partir de la representación gráfica de la ecuación linealizada:

$$1/q_e = (1/q_m K_L C_e) + 1/q_m \quad (9.5)$$

$$C_e/q_e = (1/q_m K_L) + C_e/q_m \quad (9.6)$$

A pesar de su firme desarrollo teórico, la ecuación de Langmuir muchas veces no permite describir los datos experimentales de sistemas sólido/líquido con la misma justeza que la ecuación de Freundlich. Generalmente los valores de q_m y C_e no son perfectamente constantes en el intervalo de concentraciones de interés. Posiblemente una de las razones para este comportamiento sea que uno de los supuestos básicos para el desarrollo de la ecuación es la homogeneidad de la superficie del adsorbente mientras que en la práctica la superficie es generalmente heterogénea. Otro motivo del apartamiento del comportamiento ideal descrito por la ecuación es la interacción entre las moléculas adsorbidas; ya que otro de los supuestos básicos del desarrollo teórico del modelo es la ausencia de interacción (Metcalf & Eddy, 1998; ENOHSa, 2000; Ayranci & Hoda, 2005; Lebrón Orellana, 2007; Warren & Mc Cabe, 2007; Hameed *et al.*, 2009; Dhaouadi *et al.*, 2010; Salman & Hameed, 2010; Jusoh *et al.*, 2011; El Harmoudi *et al.*, 2014).

En virtud de lo expuesto, se plantearon como objetivos del presente capítulo, evaluar la cinética del proceso de remoción y determinar las isotermas de adsorción de α -endosulfán, aldrin, heptacloro epóxido B, transclordano, dieldrin, endrin, p, p'- DDD y p, p'- DDT en soluciones acuosas, utilizando carbón activado y quitosano en polvo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizaron soluciones individuales de estándares de endosulfán, aldrin, heptacloro epóxido A y B, transclordano, dieldrin, endrin y p, p'-DDD, a partir de las soluciones madres se prepararon diluciones de todos los analitos a una concentración de 50 mg/l, a fin de efectuar las adiciones correspondientes a las muestras acuosas para los ensayos de remoción. Los adsorbentes utilizados fueron carbón activado y quitosano en polvo.

Los ensayos para la determinación del tiempo de equilibrio se efectuaron por triplicado utilizando como matriz agua grado 1 y fortificadas a concentraciones de los plaguicidas antes mencionados a 20 µg/l. Los blancos de muestras y muestras fortificadas a las que se adicionaron 50 mg/l de los diferentes adsorbentes se mantuvieron en agitación durante 10, 20, 30, 35, 45, 60, 75, 90, 105 y 120 min en baño termostatzado a 22 °C, con una frecuencia de agitación de aproximadamente 60 desplazamientos por minuto (Adam *et al.*, 2005; ASTM, 2008; Hameed *et al.*, 2009; Dhaouadi *et al.* 2010; Ioannidou *et al.*, 2010; El Harmoudi *et al.*, 2014)

Posteriormente a la determinación del tiempo de equilibrio para los diferentes analitos, se efectuaron los ensayos en las mismas condiciones para establecer las isotermas correspondientes, adicionando en este caso: 5, 10, 20, 30, 40 y 50 mg/l de los diferentes adsorbentes, en agitación durante 60 minutos (ENOHSa, 2000; ASTM, 2008; Hameed *et al.*, 2009; Dhaouadi *et al.*, 2010; Ioannidou *et al.*, 2010; Gupta *et al.*, 2011; El Harmoudi *et al.*, 2014).

El proceso de microextracción en fase sólida se efectuó previa filtración de las muestras y se seleccionó como polímero de recubrimiento el polidimetilsiloxano de 100 µm. Las condiciones extractivas fueron: tiempo de análisis o de inmersión de la fibra de 10 minutos en las soluciones acuosas de 12 ml, agitación magnética a 2000 rpm y temperatura controlada.

Las condiciones cromatográficas fueron establecidas previamente y los resultados obtenidos se analizaron estadísticamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cinética de Adsorción

Se efectuó el análisis unidimensional de los datos obteniéndose los valores medios expresados como porcentajes de remoción, desviación estándar, coeficientes de

variación relativos, intervalos de confianza, distribución normal e independencia de los residuos y la homogeneidad de la varianza, para un 95 % de confianza. Los resultados se muestran en las tablas 9.1 y 9.2 para carbón activado y quitosano respectivamente.

El estudio de la cinética de adsorción nos permite estimar el tiempo en el que se alcanza el equilibrio para la mayoría de los analitos con ambos adsorbentes. En las figuras 9.1 y 9.2 se grafica el incremento de la cantidad de analito adsorbido por unidad de masa de adsorbente (q_t) en función del tiempo. Como puede observarse el equilibrio es alcanzado aproximadamente a los 60 minutos de contacto con ambos adsorbentes para la mayoría de los analitos evaluados.

Tabla 9.1- Valores medios e intervalos de confianza. Porcentajes de remoción de plaguicidas organoclorados en agua pura a 20 µg/l con carbón activado a diferentes tiempos de contacto (n=5, α=0,05).

Plaguicidas Organoclorados	Tiempo (min)				
	10	20	30	35	45
Aldrin	99,29 ± 0,24	99,51 ± 0,29	99,71 ± 0,24	99,83 ± 0,15	99,86 ± 0,25
p, p' - DDD	97,49 ± 0,26	98,52 ± 0,25	98,94 ± 0,16	99,26 ± 0,22	99,53 ± 0,22
Dieldrin	96,91 ± 0,22	97,23 ± 0,22	97,84 ± 0,22	98,14 ± 0,22	99,20 ± 0,22
Endosulfán	76,20 ± 0,24	82,28 ± 0,29	88,25 ± 0,19	91,98 ± 0,32	94,05 ± 0,17
Endrin	90,97 ± 0,19	93,00 ± 0,19	96,02 ± 0,18	97,04 ± 0,22	98,35 ± 0,21
Heptacloro epóxido A	96,93 ± 0,18	97,23 ± 0,18	97,86 ± 0,18	98,02 ± 0,21	99,09 ± 0,14
Heptacloro epóxido B	90,86 ± 0,28	93,15 ± 0,24	96,74 ± 0,20	97,50 ± 0,25	99,06 ± 0,21
Transclordano	99,32 ± 0,17	99,39 ± 0,25	99,58 ± 0,19	99,64 ± 0,22	99,81 ± 0,19
Plaguicidas Organoclorados	Tiempo (min)				
	60	75	90	105	120
Aldrin	99,88 ± 0,31	99,91 ± 0,13	99,92 ± 0,12	99,93 ± 0,14	99,96 ± 0,15
p, p' - DDD	99,79 ± 0,19	99,84 ± 0,19	99,87 ± 0,12	99,95 ± 0,17	99,99 ± 0,11
Dieldrin	99,27 ± 0,19	99,35 ± 0,22	99,43 ± 0,25	99,51 ± 0,26	99,54 ± 0,21
Endosulfán	94,93 ± 0,22	96,04 ± 0,17	97,22 ± 0,26	97,75 ± 0,44	98,65 ± 0,34
Endrin	99,07 ± 0,23	99,37 ± 0,24	99,58 ± 0,26	99,77 ± 0,24	99,88 ± 0,19
Heptacloro epóxido A	99,26 ± 0,20	99,36 ± 0,12	99,49 ± 0,22	99,54 ± 0,21	99,67 ± 0,19
Heptacloro epóxido B	99,36 ± 0,19	99,44 ± 0,18	99,46 ± 0,17	99,75 ± 0,15	99,89 ± 0,17
Transclordano	99,83 ± 0,19	99,85 ± 0,18	99,86 ± 0,17	99,88 ± 0,16	99,89 ± 0,19

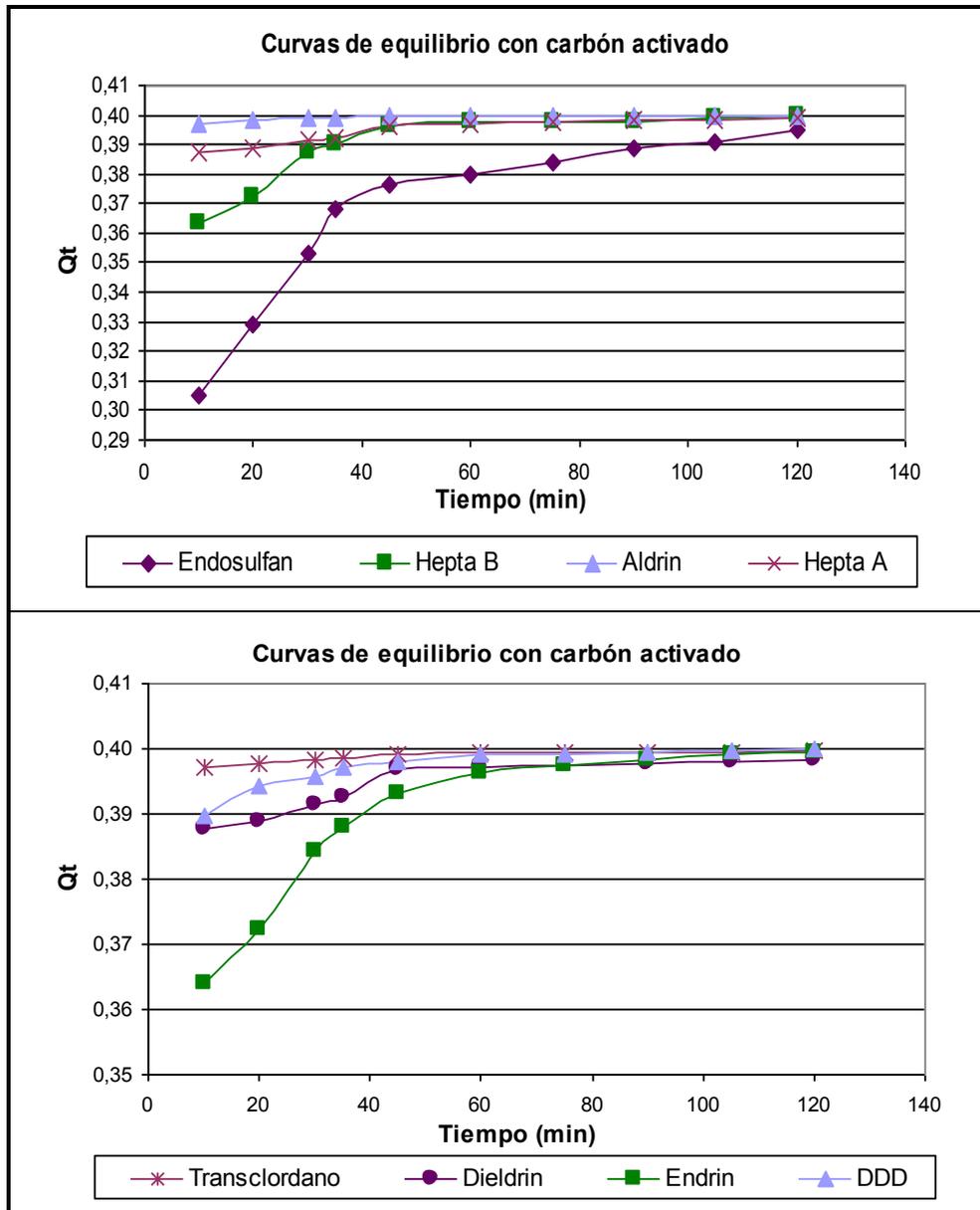


Figura 9.1- Incremento de la cantidad de analito adsorbido por unidad de masa de adsorbente (q_t) en función del tiempo para carbón activado.

Tabla 9.2- Valores medios e intervalos de confianza. Porcentajes de remoción de plaguicidas organoclorados en agua pura a 20 µg/l con quitosano a diferentes tiempos de contacto (n=5, α=0,05).

Plaguicidas Organoclorados	Tiempo (min)				
	10	20	30	35	45
Aldrin	99,47 ± 0,21	99,64 ± 0,29	99,66 ± 0,28	99,72 ± 0,25	99,72 ± 0,17
p, p' - DDD	97,22 ± 0,15	98,09 ± 0,16	98,45 ± 0,39	98,52 ± 0,26	98,86 ± 0,21
Dieldrin	94,10 ± 0,37	95,76 ± 0,29	96,99 ± 0,29	98,38 ± 0,28	99,06 ± 0,30
Endosulfán	48,56 ± 0,36	58,87 ± 0,63	68,68 ± 0,38	79,71 ± 0,29	97,95 ± 0,22
Endrin	88,93 ± 0,22	91,14 ± 0,46	93,1 ± 0,43	93,88 ± 0,21	94,81 ± 0,24
Heptacloro epóxido A	95,72 ± 0,34	96,82 ± 0,32	98,16 ± 0,15	98,63 ± 0,21	99,01 ± 0,22
Heptacloro epóxido B	82,96 ± 0,25	85,64 ± 0,18	89,80 ± 0,41	93,52 ± 0,22	98,37 ± 0,26
Transclordano	98,84 ± 0,28	99,37 ± 0,43	99,53 ± 0,36	99,56 ± 0,25	99,63 ± 0,16
Plaguicidas Organoclorados	Tiempo (min)				
	60	75	90	105	120
Aldrin	99,83 ± 0,27	99,90 ± 0,17	99,94 ± 0,07	99,95 ± 0,06	99,97 ± 0,21
p, p' - DDD	98,22 ± 0,25	99,43 ± 0,38	99,67 ± 0,21	99,84 ± 0,18	99,94 ± 0,13
Dieldrin	99,23 ± 0,17	99,27 ± 0,11	99,62 ± 0,15	99,67 ± 0,17	99,82 ± 0,17
Endosulfán	98,53 ± 0,26	98,64 ± 0,18	99,17 ± 0,32	99,39 ± 0,25	99,50 ± 0,25
Endrin	96,84 ± 0,37	98,16 ± 0,17	99,42 ± 0,24	99,56 ± 0,23	99,86 ± 0,17
Heptacloro epóxido A	99,18 ± 0,26	99,47 ± 0,27	99,69 ± 0,11	99,79 ± 0,10	99,82 ± 0,14
Heptacloro epóxido B	98,65 ± 0,15	98,74 ± 0,20	99,60 ± 0,15	99,70 ± 0,11	99,75 ± 0,19
Transclordano	99,80 ± 0,09	99,84 ± 0,15	99,89 ± 0,20	99,92 ± 0,14	99,97 ± 0,02

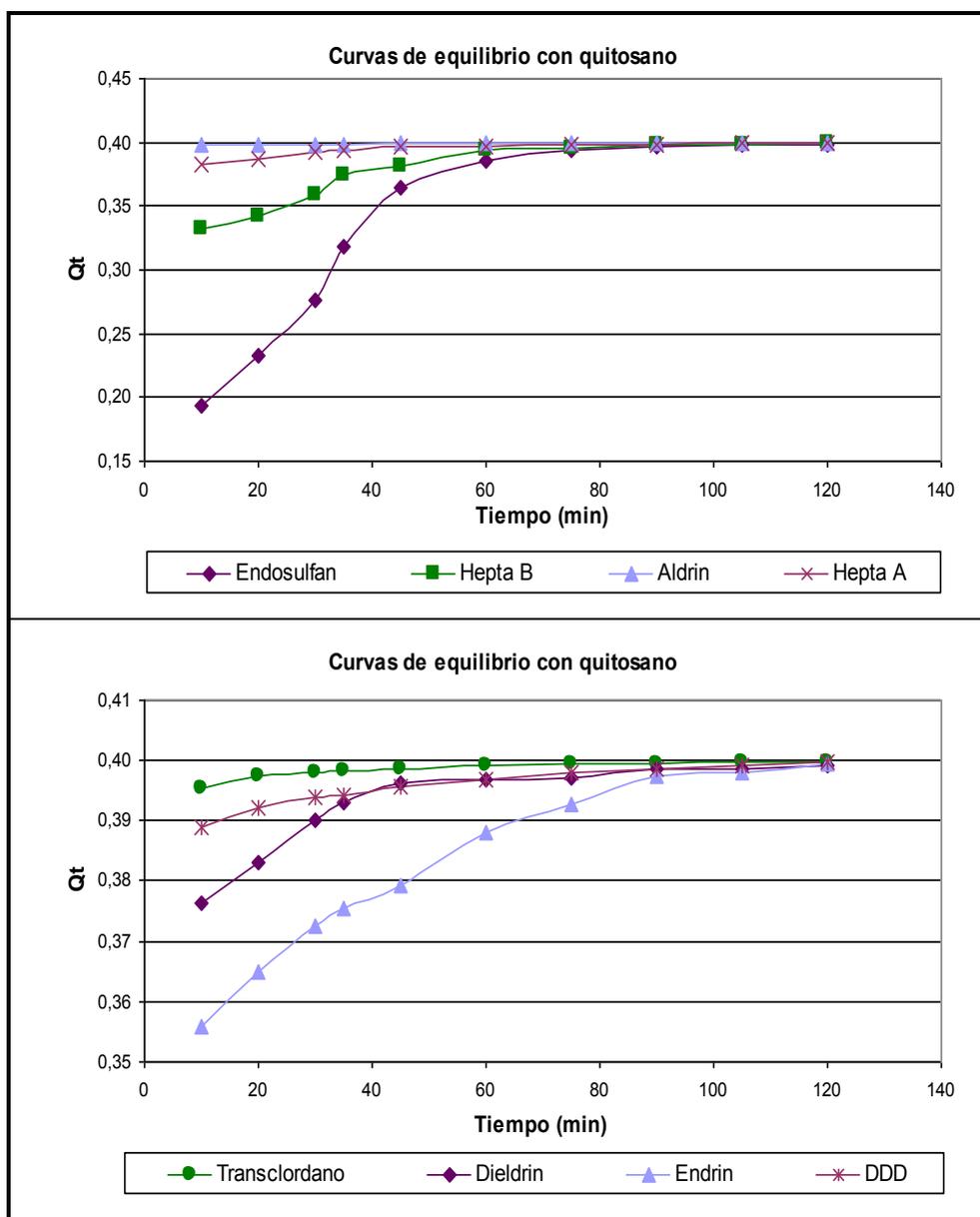


Figura 9.2- Incremento de la cantidad de analito adsorbido por unidad de masa de adsorbente (q_t) en función del tiempo para quitosano.

La modelización de los datos en ecuaciones de pseudo-primero y pseudo-segundo orden permitió establecer las curvas de linealización respectivas, las cuales se muestran en las figuras 9.3 y 9.4 para carbón activado y en las figuras 9.5 y 9.6 para quitosano.

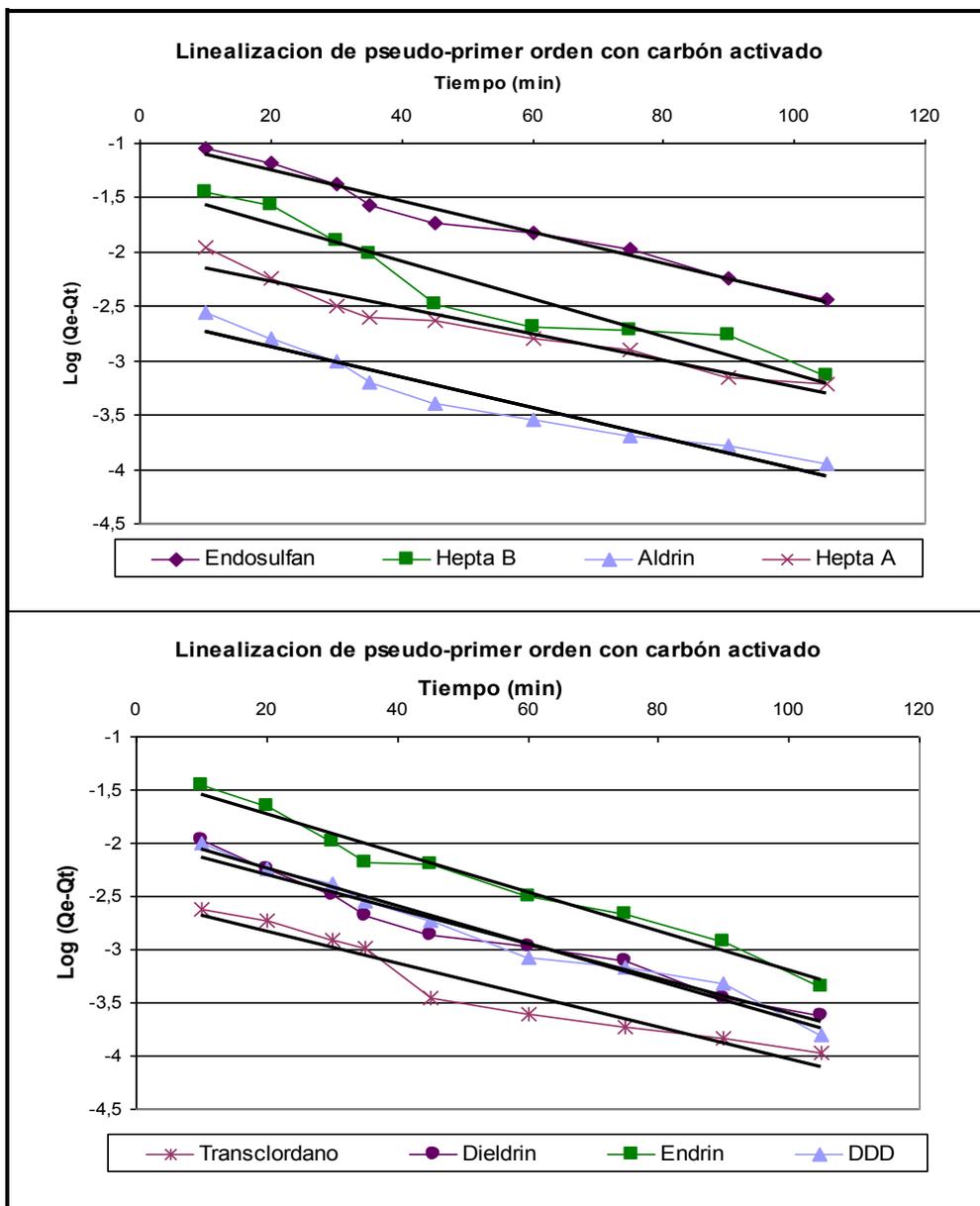


Figura 9.3- Modelización de la cinética de adsorción de organoclorados en agua pura a 20 µg/l con carbón activado. Pseudo-primero orden.

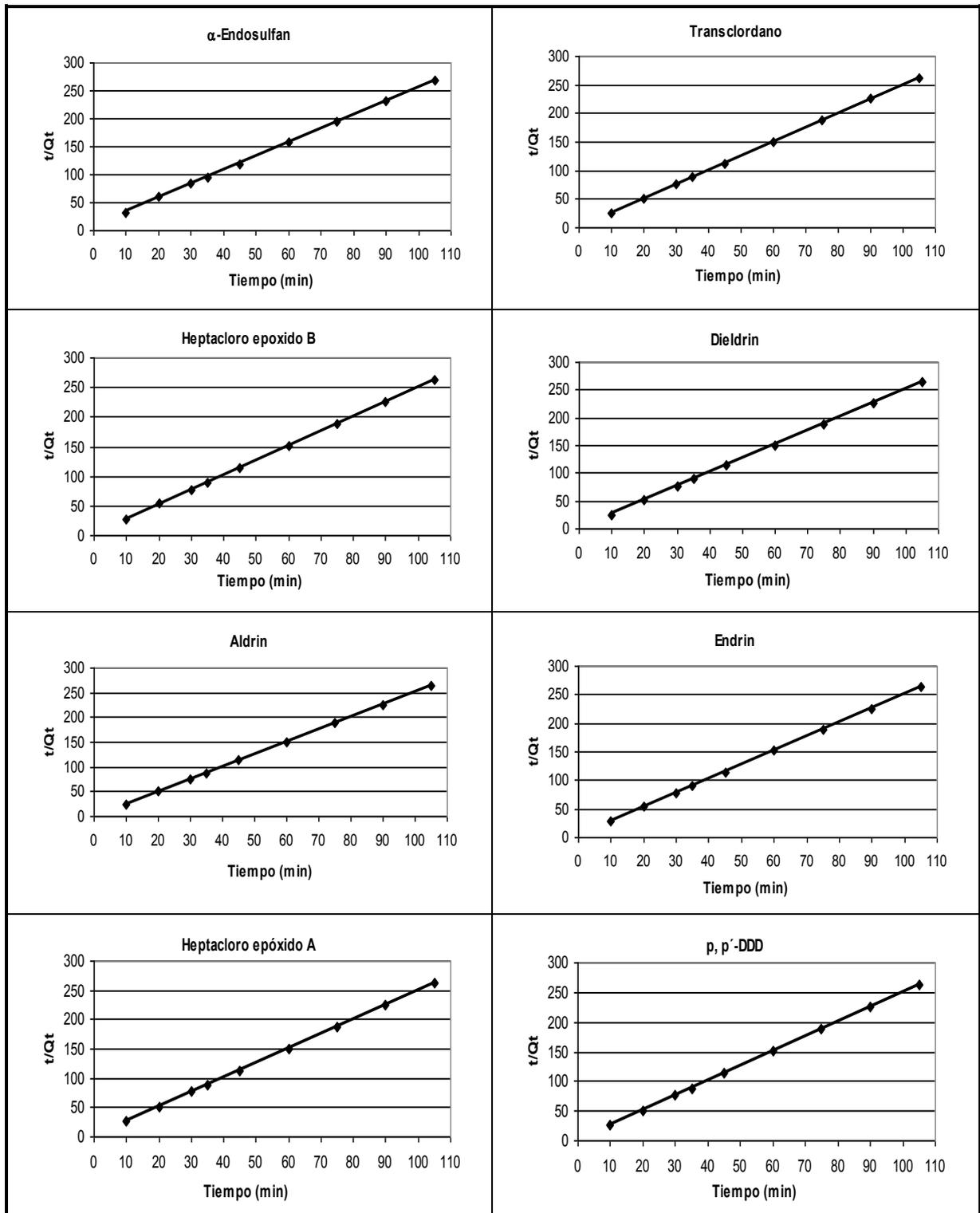


Figura 9.4- Modelización de la cinética de adsorción de organoclorados en agua pura a 20 µg/l con carbón activado. Pseudo-segundo orden.

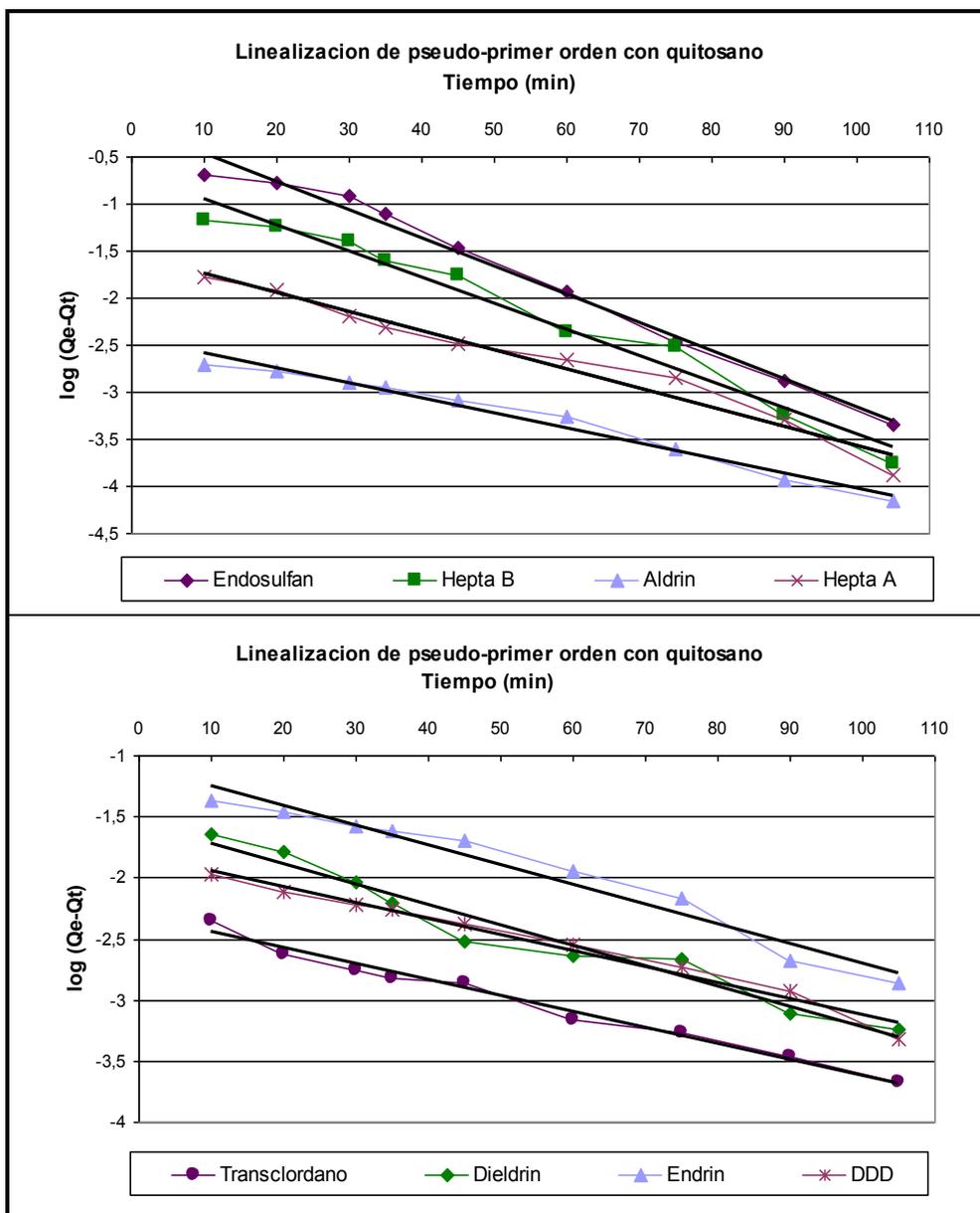


Figura 9.5- Modelización de la cinética de adsorción de organoclorados en agua pura a 20 µg/l con quitosano. Pseudo-primero orden.

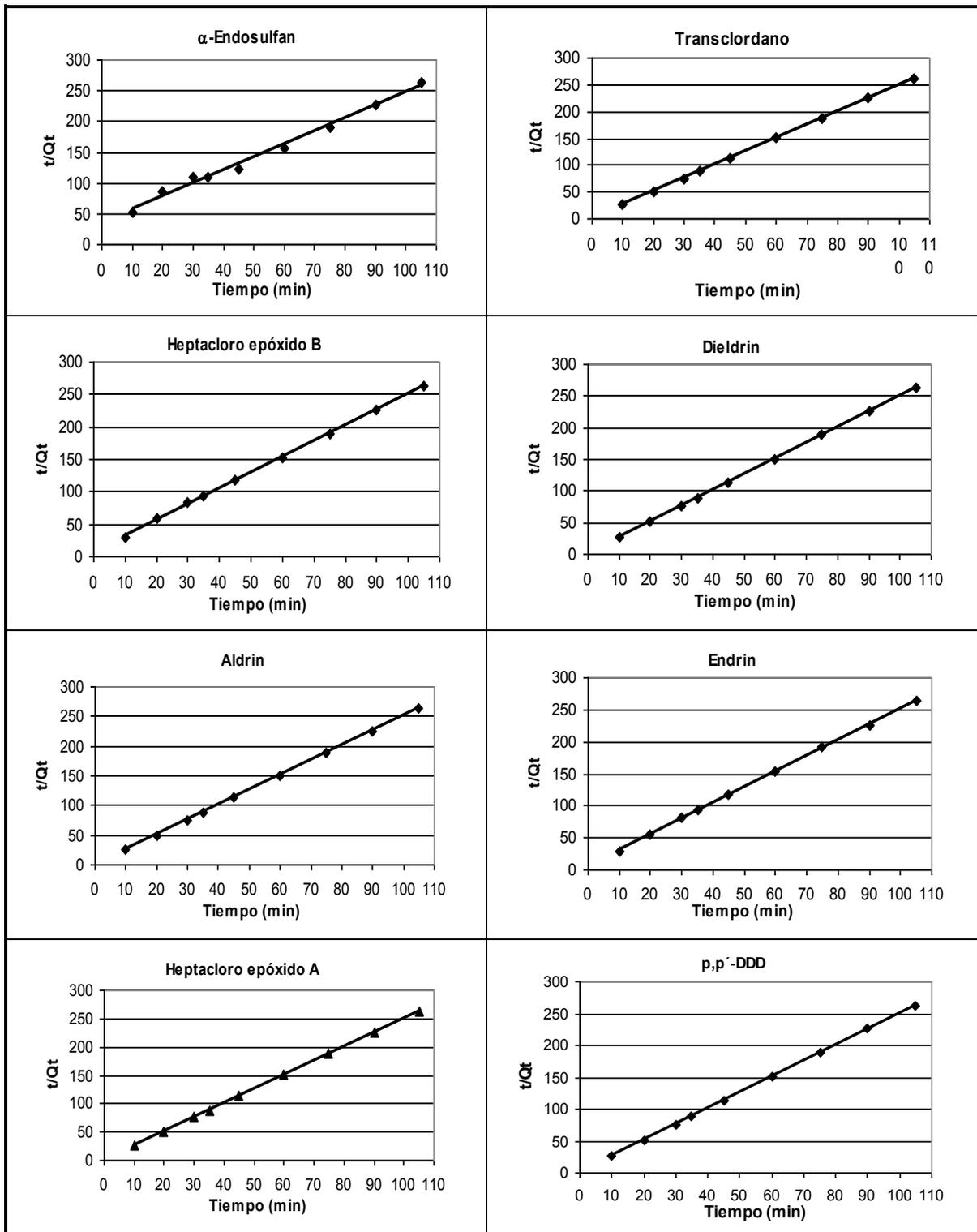


Figura 9.6- Modelización de la cinética de adsorción de organoclorados en agua pura a 20 µg/l con quitosano. Pseudo-segundo orden.

A partir de las curvas de linealización se calcularon los parámetros de equilibrio característicos de cada modelo, los cuales se detallan en las tablas 9.3 y 9.4 para carbón activado y quitosano respectivamente.

Tabla 9.3- Constantes de velocidad y coeficientes de regresión correspondientes a los modelos cinéticos de pseudo-primero orden y pseudo-segundo orden para la adsorción con carbón activado.

Plaguicidas	Pseudo-primero orden		Pseudo-segundo orden	
	K_1 (min^{-1})	R^2	K_2 ($\text{mg } \mu\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2
Endosulfán	0,033	0,9775	<u>0,606</u>	0,9999
Aldrin	0,032	0,9358	<u>30,301</u>	0,9999
Heptacloro epóxido B	0,035	0,8761	2,028	0,9998
Heptacloro epóxido A	0,028	0,9351	4,583	0,9998
Transclordano	0,034	0,9291	<u>26,853</u>	0,9998
Dieldrin	0,037	0,9611	5,104	0,9997
Endrin	0,042	0,9762	1,759	0,9998
p, p' - DDD	0,040	0,9794	7,361	0,9997

Subrayado: Valores máximos y mínimos de K_2 para la cinética de mejor ajuste.

Tabla 9.4- Constantes de velocidad y coeficientes de regresión correspondientes a los modelos cinéticos de pseudo-primero orden y pseudo-segundo orden para la adsorción con quitosano.

Plaguicidas	Pseudo Primer Orden		Pseudo Segundo Orden	
	K_1 (min^{-1})	R^2	K_2 ($\text{mg } \mu\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2
Endosulfán	0,069	0,9877	<u>0,141</u>	0,9929
Aldrin	0,037	0,9814	<u>24,360</u>	0,9999
Heptacloro epóxido B	0,064	0,9727	0,714	0,9997
Heptacloro epóxido A	0,046	0,9683	4,014	0,9998
Transclordano	0,030	0,9838	<u>15,620</u>	0,9998
Dieldrin	0,038	0,9592	3,077	0,9997
Endrin	0,037	0,9625	0,984	0,9998
p, p' - DDD	0,030	0,9778	4,836	0,9999

Subrayado: Valores máximos y mínimos de K_2 para la cinética de mejor ajuste.

Los valores de los coeficientes de regresión (R^2) que pueden observarse en las tablas anteriores indican claramente que el proceso se ajusta mejor a una cinética de pseudo-segundo orden para ambos adsorbentes, tal como era de prever, es decir, de

carácter bimolecular (analito/adsorbente). Esto sugiere que la etapa limitante de la velocidad es la quimi-adsorción que involucra fuerzas de valencia y/o interacciones entre los electrones en las orbitales moleculares π de los anillos aromáticos del adsorbato y los electrones π del carbón (Adam *et al.*, 2005; Ayranci & Hoda, 2005; Dhaouadi *et al.*, 2010; Foo & Hameed, 2010).

Resultados similares han sido reportados por diversos autores, los cuales han evaluado el proceso de adsorción de contaminantes orgánicos con carbón activado respondiendo la cinética a una ecuación de pseudo-segundo orden (Adam *et al.*, 2005; Daneshvar *et al.*, 2007; Ai, *et al.*, 2010; Dhaouadi *et al.*, 2010; Ioannidou *et al.*, 2010; Salman & Hameed, 2010).

Respecto a la cinética de adsorción para el caso del quitosano las interacciones entre adsorbato y adsorbente son posiblemente de similar naturaleza (Lu *et al.*, 2011; El Harmoudi *et al.*, 2014). La bibliografía existente es relativamente escasa, sin embargo podemos citar algunos autores, tales como, El Harmoudi *et al.* (2014), quienes han evaluado la remoción de 2,4-D desde soluciones acuosas usando quitina y quitosano como adsorbentes; si bien la naturaleza del contaminante es diferente obtuvieron tiempos de equilibrio similares a los informados en el presente trabajo.

Con respecto a los valores de las constantes de velocidad de adsorción de cada analito, éstos presentan diferencias significativas, lo cual puede deberse a la naturaleza estructural y/o propiedades fisicoquímicas de los compuestos adsorbidos. La hidrofobicidad y la presencia de anillos aromáticos en la estructura molecular puede intervenir incrementando la velocidad y la capacidad de adsorción (Ayranci & Hoda, 2005).

Desde un enfoque general podemos concluir que las mayores constantes de velocidad de adsorción expresadas en mg de adsorbente por μg^{-1} de analito x minuto^{-1} (K_2) corresponden a los ensayos con carbón activado; siendo los compuestos que presentan mayor velocidad de adsorción con ambos adsorbentes el *aldrin* y el *transclordano*; y el de menor velocidad es el *endosulfán*. Estos valores se muestran subrayados en las tablas correspondientes (9.3 y 9.4).

Isotermas de adsorción

La modelización del equilibrio de adsorción o de la capacidad de adsorción consiste en representar por modelos matemáticos el estado de equilibrio que determinan las variables q_e y C_e . Los modelos permiten conocer la cantidad máxima susceptible de ser fijada sobre el adsorbente para una concentración en disolución dada, en este caso la concentración de los analitos fue de 20 $\mu\text{g/l}$. Por lo que, los resultados obtenidos en los

diferentes ensayos efectuados fueron modelizados según las ecuaciones correspondientes a los modelos antes mencionados (Freundlich y Langmuir).

En general, los resultados obtenidos demuestran que todos los analitos estudiados tienen alta afinidad por ambos adsorbentes, lo cual puede observarse en las tablas 9.5 y 9.6 en la que se presentan los porcentajes de remoción respectivos.

Tabla 9.5- Porcentajes de remoción de plaguicidas organoclorados en agua pura a 20 µg/l con quitosano a diferentes concentraciones (n=5, α=0,05).

Plaguicidas Organoclorados	Concentración de quitosano en polvo (mg/l)					
	5	10	20	30	40	50
Aldrin	87,73 ± 0,28	88,65 ± 0,31	90,02 ± 0,19	90,89 ± 0,19	91,60 ± 0,26	92,03 ± 0,17
p, p'-DDD	84,14 ± 0,32	86,20 ± 0,31	88,31 ± 0,17	89,65 ± 0,30	90,58 ± 0,45	91,46 ± 0,26
Dieldrin	88,22 ± 0,30	90,97 ± 0,22	92,92 ± 0,19	94,11 ± 0,26	95,09 ± 0,19	95,92 ± 0,21
Endosulfán	51,32 ± 0,32	55,44 ± 0,29	60,16 ± 0,29	62,02 ± 0,22	64,93 ± 0,22	66,78 ± 0,18
Endrin	69,45 ± 0,45	78,52 ± 0,28	85,78 ± 0,24	88,02 ± 0,16	89,89 ± 0,19	92,10 ± 0,24
Heptacloro epóxido B	74,43 ± 0,34	76,44 ± 0,36	79,28 ± 0,26	81,84 ± 0,33	83,57 ± 0,23	85,08 ± 0,26
p, p'-DDT	77,96 ± 0,23	79,72 ± 0,38	82,03 ± 0,23	84,24 ± 0,31	85,04 ± 0,22	86,19 ± 0,38
Transclordano	95,76 ± 0,25	96,05 ± 0,19	96,41 ± 0,22	96,65 ± 0,13	96,96 ± 0,22	97,19 ± 0,42

Tabla 9.6- Porcentajes de remoción de plaguicidas organoclorados en agua pura a 20 µg/l con carbón activado a diferentes concentraciones (n=5, α=0,05).

Plaguicidas Organoclorados	Concentración de carbón activado en polvo (mg/l)					
	5	10	20	30	40	50
Aldrin	68,25 ± 0,28	76,60 ± 0,40	84,47 ± 0,38	88,88 ± 0,25	91,42 ± 0,35	93,92 ± 0,25
p, p´-DDD	42,21 ± 0,35	58,56 ± 0,28	77,08 ± 0,53	87,30 ± 0,26	91,87 ± 0,25	94,90 ± 0,22
Dieldrin	46,32 ± 0,19	60,48 ± 0,27	74,29 ± 0,20	82,41 ± 0,19	87,85 ± 0,26	92,62 ± 0,29
Endosulfán	30,07 ± 0,37	43,92 ± 0,24	59,65 ± 0,38	69,59 ± 0,36	77,03 ± 0,22	83,64 ± 0,37
Endrin	27,88 ± 0,30	40,25 ± 0,29	58,25 ± 0,27	67,78 ± 0,29	76,30 ± 0,24	81,07 ± 0,25
Heptacloro epóxido A	30,58 ± 0,38	48,54 ± 0,40	68,04 ± 0,26	81,49 ± 0,34	89,03 ± 0,25	92,91 ± 0,26
Heptacloro epóxido B	25,44 ± 0,43	41,82 ± 0,35	59,52 ± 0,40	69,91 ± 0,36	77,74 ± 0,39	84,42 ± 0,38
p, p´-DDT	30,13 ± 0,25	41,73 ± 0,26	59,76 ± 0,27	70,75 ± 0,33	80,57 ± 0,27	84,19 ± 0,22
Transclordano	68,09 ± 0,29	79,24 ± 0,26	88,73 ± 0,31	93,51 ± 0,32	95,75 ± 0,23	96,95 ± 0,18

Isotermas de adsorción con carbón activado

Los resultados de los ensayos con carbón activado correspondientes a la determinación de las isotermas fueron modelizados, las figuras 9.7 y 9.8 muestran las funciones de los modelos de Freundlich y Langmuir para los distintos analitos evaluados.

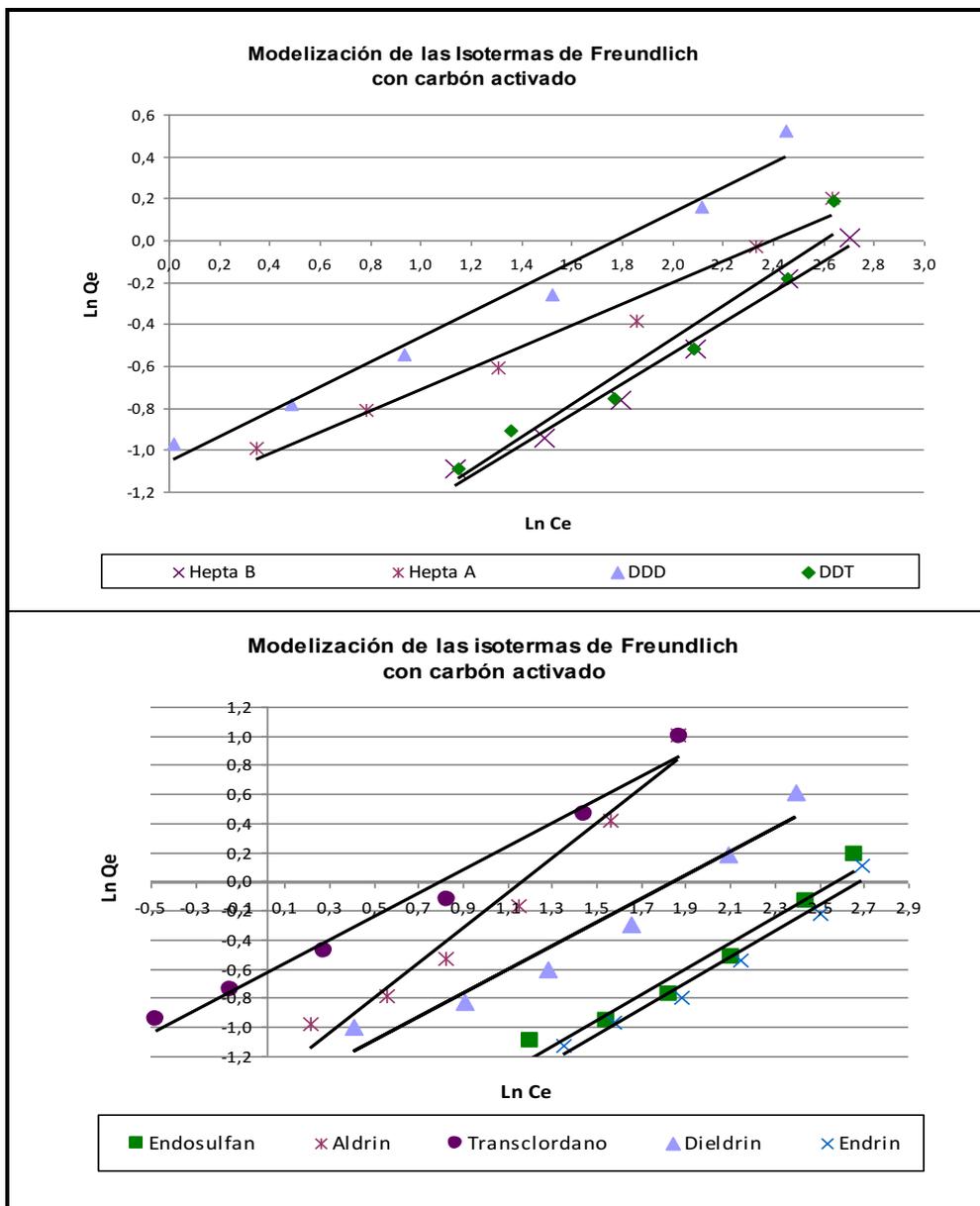


Figura 9.7- Modelización de las isotermas de adsorción de organoclorados en agua pura a 20 µg/l con carbón activado. Modelo de Freundlich.

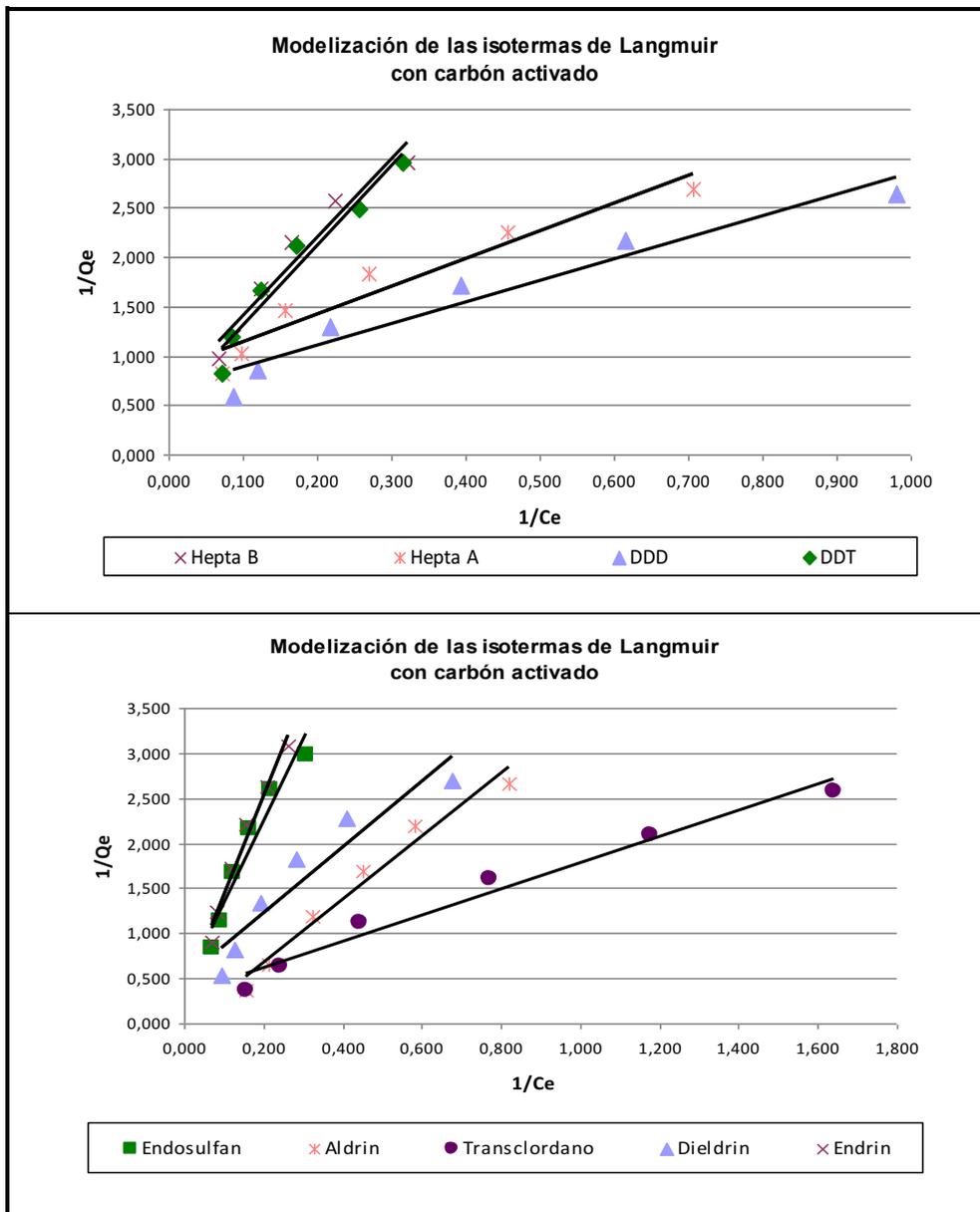


Figura 9.8- Modelización de las isotermas de adsorción de organoclorados en agua pura a 20 µg/l con carbón activado. Modelo de Langmuir.

Los parámetros obtenidos a partir de la linealización de los datos se presentan en la Tabla 9.7.

Tabla 9.7- Parámetros de las ecuaciones correspondientes a las isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción con carbón activado.

Plaguicidas	Langmuir			Freundlich		
	$k_L(l \mu g^{-1})$	$q_m(\mu g mg^{-1})$	R^2	$K_F(\mu g mg^{-1})$	$1/n$	R^2
Endosulfán	0,044	2,472	0,9366	0,232	<u>0,261</u>	0,9704
Aldrin	0,083	43,478	0,9689	0,250	<u>1,204</u>	0,9681
Heptacloro epóxido B	0,078	1,624	0,9470	0,135	0,730	0,9801
Transclordano	0,227	3,036	0,9708	<u>0,531</u>	0,807	0,9808
Dieldrin	0,152	1,818	0,8978	0,226	0,814	0,9462
Endrin	0,030	3,056	0,9728	<u>0,094</u>	0,889	0,9745
p, p'-DDD	0,300	1,514	0,9366	0,347	0,597	0,9773
p, p'-DDT	0,064	1,949	0,9490	0,130	0,784	0,9492

Subrayado: Valores máximos y mínimos de K_F y $1/n$ para el modelo de mejor ajuste.

En función de los coeficientes de correlación obtenidos con carbón activado podemos establecer que para la mayoría de los analitos el modelo de isoterma que mejor ajusta es el de Freundlich, sin embargo los valores de R^2 de la ecuación de Langmuir son relativamente altos, no existiendo por ejemplo diferencias significativas entre los R^2 de ambos modelos para el caso del *aldrin* y *p, p'-DDT*.

El análisis de los parámetros obtenidos a partir de la linealización de las isotermas, según el modelo de Freundlich, con carbón activado indica que éste tiene mayor capacidad adsorptiva (K_F) para el *transclordano* y menor para el *endrin*. Respecto a la intensidad de las fuerzas de adsorción, es decir de la afinidad que existe entre cada analito y el carbón activado ($1/n$) podemos concluir que el *aldrin* no sólo es rápidamente adsorbido sino que, la interacción o afinidad con el adsorbente es mayor que para el resto de los analitos evaluados; en cambio el *endosulfán* es el que presenta el menor valor. Estos valores se muestran subrayados en las tablas correspondientes (9.7).

Resultados similares han sido reportados por algunos autores que han evaluado los modelos de isotermas de adsorción de diversos plaguicidas sobre carbón activado, fundamentalmente existe concordancia en los tipos de modelización, pero no es factible la comparación de los parámetros de ajuste ya que se evalúan plaguicidas diferentes (Ayranci & Hoda, 2005; Ignatowicz, 2009; Ai *et al.*, 2010; Ignatowicz, 2011; Jusoh *et al.*, 2011).

Isotermas de adsorción con quitosano

En las figuras 9.9 y 9.10 se muestran las funciones de los modelos de Freundlich y Langmuir correspondientes a los ensayos con quitosano.

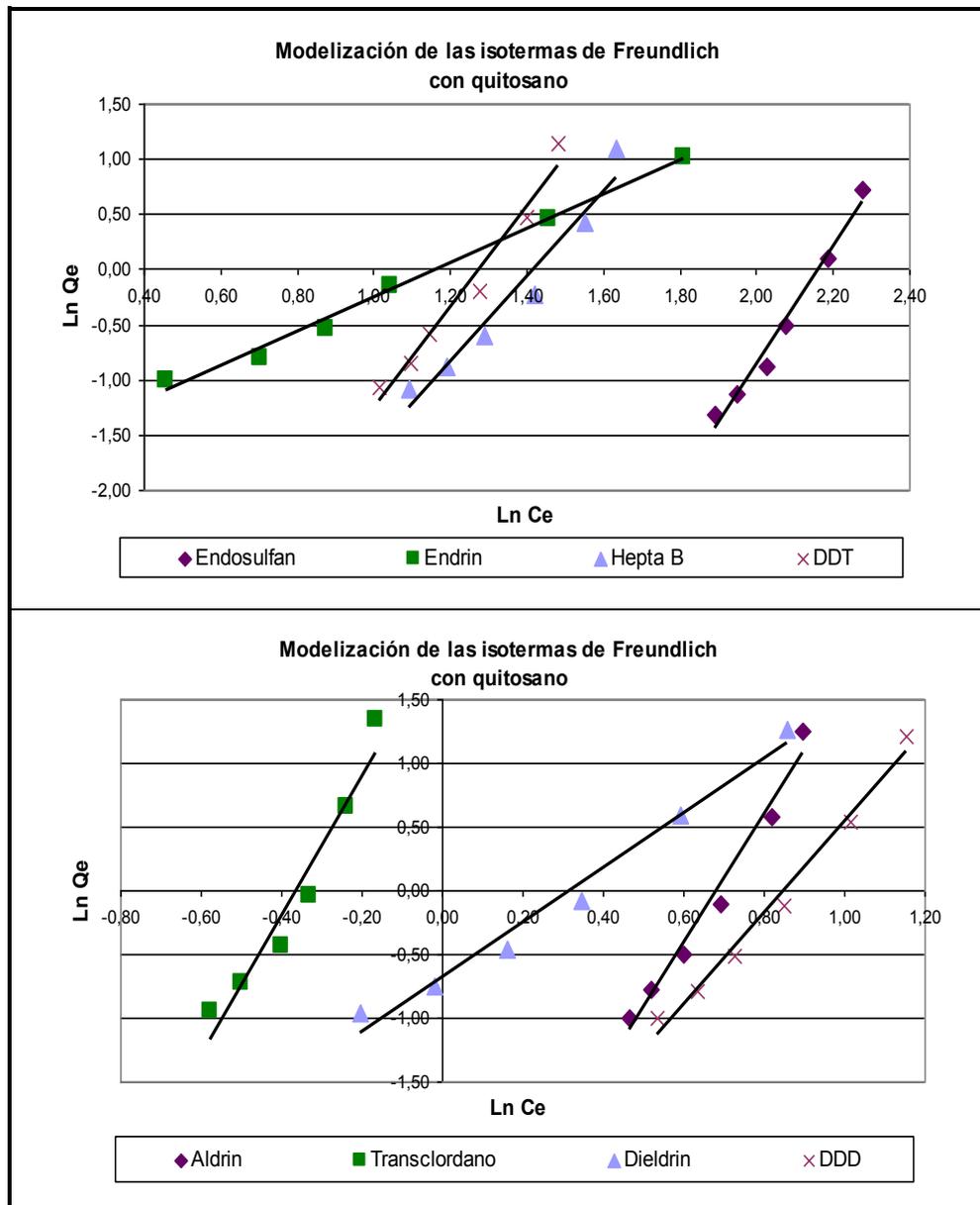


Figura 9.9- Modelización de las isotermas de adsorción de organoclorados en agua pura a 20 µg/l con quitosano. Modelo de Freundlich.

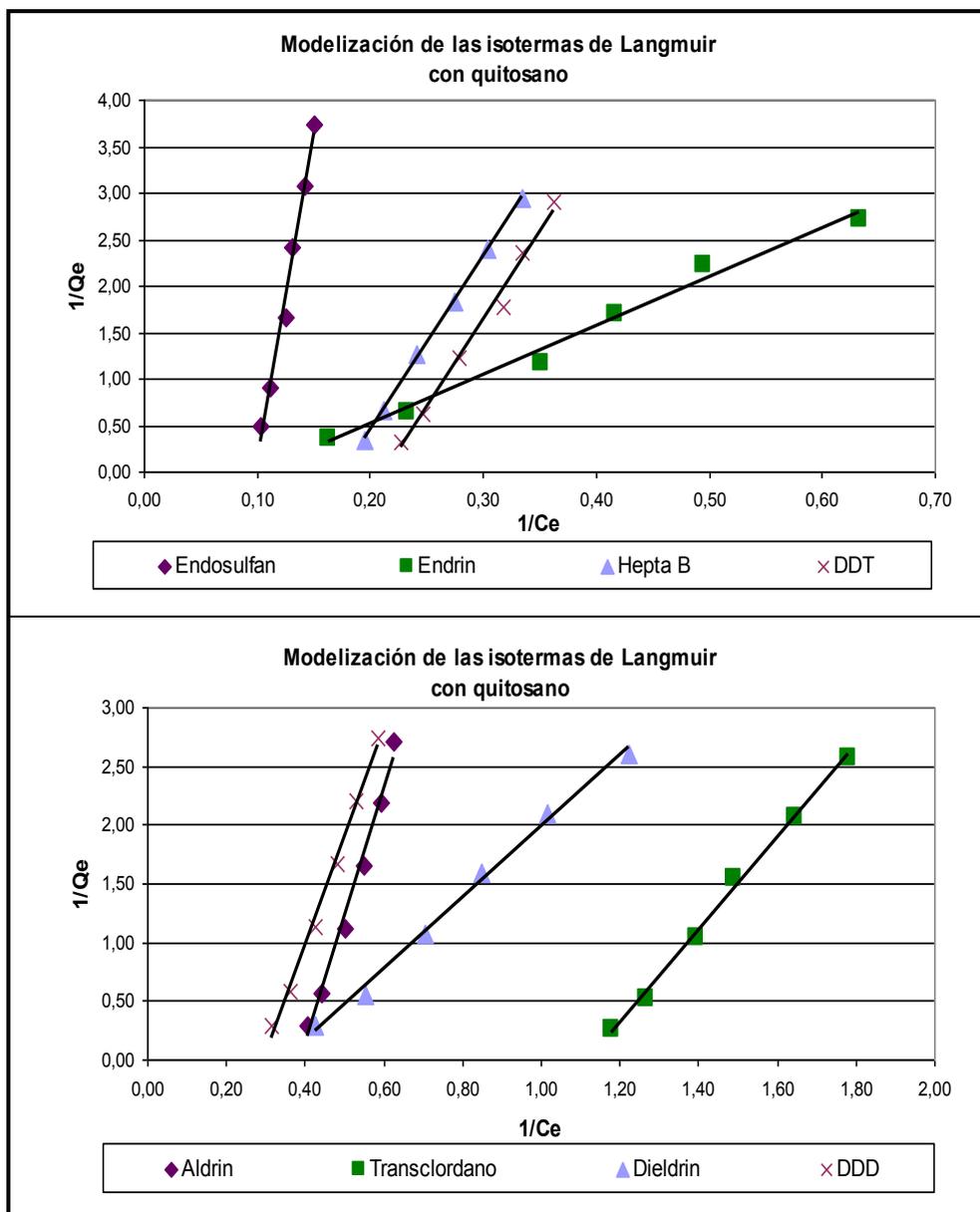


Figura 9.10- Modelización de las isotermas de adsorción de organoclorados en agua pura a 20 µg/l con quitosano. Modelo de Langmuir.

Los parámetros obtenidos de las ecuaciones de modelización se pueden observar en la tabla 9.8, los coeficientes de correlación (R^2) indican que para la mayoría de los analitos el mejor ajuste corresponde al modelo de Langmuir, existiendo similitud entre los modelos para el *endosulfán*, y para el *endrin* el mejor ajuste se da con Freundlich.

Tabla 9.8- Parámetros de las ecuaciones correspondientes a las isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción con quitosano.

Plaguicidas	Langmuir			Freundlich		
	$k_L(\text{l } \mu\text{g}^{-1})$	$q_m(\mu\text{g mg}^{-1})$	R^2	$K_F(\mu\text{g mg}^{-1})$	$1/n$	R^2
Endosulfán	<u>6,9366</u>	<u>10,1523</u>	0,9863	$8,99 \times 10^{-6}$	5,3763	0,9816
Aldrin	4,2782	2,5602	0,9897	1,9809	0,1943	0,9777
Heptacloro epóxido B	3,2910	5,6689	0,9992	4,1161	0,2453	0,9472
Transclordano	<u>4,4249</u>	<u>0,8915</u>	0,9962	0,6949	0,1727	0,9429
Dieldrin	1,0529	2,8893	0,9948	1,3755	0,4562	0,9796
Endrin	<u>0,5829</u>	<u>9,2081</u>	0,9859	3,2095	0,6392	0,9917
p, p' - DDD	2,7370	3,3829	0,9932	2,3399	0,2741	0,9854
p, p' - DDT	4,0840	4,6729	0,9900	3,5812	0,2129	0,9696

Subrayado: Valores máximos y mínimos de los parámetros del modelo de mejor ajuste.

Del análisis de la constante q_m (expresada en μg de adsorbato por mg^{-1} de adsorbente), que corresponde a la concentración superficial cubierta por una monocapa y representa el valor máximo de q_e que puede ser alcanzado a medida que C_e se incrementa, podemos establecer que es el endosulfán el que presenta el mayor valor de esta constante y el transclordano es el de menor valor, pero su fuerza de interacción con el quitosano es considerable. Contrario comportamiento se observa para el endrin.

En función de los valores de la constante K_L , vinculada a la energía de adsorción, podemos concluir que utilizando quitosano el endosulfán es el de mayor energía de adsorción y el endrin es el que presenta menor fuerza de interacción con el adsorbente.

Teniendo en cuenta lo observado en la bibliografía, algunos autores han utilizado el quitosano como adsorbente para la remoción de plaguicidas en soluciones acuosas (Yoshizuka *et al.*, 2000; Sarkar *et al.*, 2007; Lu *et al.*, 2011; Agostini de Moraes *et al.*, 2013; El Harmoudi *et al.*, 2014). Los porcentajes de remoción obtenidos son comparables con los publicados, sin embargo las condiciones del proceso son relativamente diferentes, principalmente en la cantidad de adsorbente utilizado y su metodología de aplicación.

Otros autores han estudiado el uso de polímeros para la adsorción de contaminantes orgánicos, por ejemplo: Lu *et al.* (2011), han estudiado la remoción de plaguicidas organoclorados con quitosano a partir de soluciones acuosas, pero no informan las isotermas de adsorción.

El Harmoudi *et al.* (2014), han evaluado la remoción de 2,4-D a partir de soluciones acuosas por adsorción con quitina y quitosano, obteniendo un mejor ajuste aplicando el modelo de Freundlich.

De lo expuesto podemos concluir que, ambos adsorbentes responden en el proceso de adsorción de estos plaguicidas a una cinética de pseudo-segundo orden, siendo los valores de los parámetros de ajuste similares pero las constantes de velocidad de adsorción (K_2) son mayores para carbón activado en polvo.

Respecto a la modelización de las isotermas de adsorción podemos concluir que ambos adsorbentes tienen capacidad adsorptiva e interacciones diferentes frente a los analitos evaluados, siendo para carbón y quitosano el modelo de mejor ajustes el de Freundlich y Langmuir respectivamente.

CAPÍTULO X

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La evaluación de los relevamientos efectuados sobre los cultivos desarrollados en ambas márgenes del río Uruguay y de los plaguicidas utilizados comúnmente por los agricultores y tiempos de aplicación, ha sido de importancia y de carácter orientativo en la toma de decisiones al establecer los objetivos a alcanzar en el monitoreo del cauce, establecer los sitios, y frecuencia del mismo (Assoumani *et al.*, 2013; Hellar-Kihampa *et al.*, 2013; MGAP, 2013; Davis *et al.*, 2007; SIIA, 2007; Palma *et al.*, 2004; Cerejeira *et al.*, 2003; SAGPyA, 2003; INDEC, 2002; BolsaCER, 2002).

Los datos disponibles respecto a los monitoreos efectuados en la región son escasos y no se encuentran actualizaciones posteriores a 1988 (CTM, 1988) y 1994 (CARU, 1994). En dichas publicaciones los autores han encontrado una gran diversidad de plaguicidas disueltos y adsorbidos en sólidos suspendidos, varios de los cuales son comunes, principalmente los compuestos organoclorados, por ejemplo el *endosulfán*, *aldrin*, *lindano*, *heptacloro epóxido* y *dieldrin*, entre otros; y los niveles detectados son próximos a los determinados en el presente trabajo, como así también se observan similares resultados en monitoreos de otros recursos hídricos que forman parte de la cuenca del Río de la Plata (Lenardon *et al.*, 1984; CTM, 1988; CARU, 1994, AGOSBA-OSN-SIHN, 1994; Rovedatti *et al.*, 2001; Gariboglio *et al.*, 2014). En estudios más actuales, tales como los efectuados en el 2014 en la zona del río Corrientes, Miriñay y Sistema Iberá se han detectado en agua y sedimentos los mismos plaguicidas organoclorados y en concentraciones relativamente semejantes (Gariboglio *et al.*, 2014).

Respecto a los plaguicidas organofosforados se ha observado que en la región se siguen detectando analitos comunes en los diferentes monitoreos efectuados, tal como el *malatión* (Lenardon *et al.*, 1984; CTM, 1988; CARU, 1994). Es de destacar que en el actual monitoreo los sitios presentan una contaminación causada por otros plaguicidas, tales como estrobirulinas y triazoles, posiblemente debido a que son de uso reciente en los cultivos. Los plaguicidas triazólicos como el *propiconazole* y *miclobutanil*, como así también el *trifloxistrobin* perteneciente al grupo de las estrobirulinas, presentan una relevante actividad fungicida y son de reciente aplicación en los cultivos de arándanos y citrus fundamentalmente, por lo que su presencia está relacionada a estas actividades agrícolas de la región (Montti *et al.*, 2010a; Montti *et al.*, 2010b; Montti *et al.*, 2010c).

La presencia de *imazalil* es factible dada su actividad fungicida y de amplia aplicación de post-cosecha, tales como los tratamientos efectuados en el “drencher” en

quintas, empaques y/o a la entrada de la industria de frutas cítricas. Cabe destacar que en nuestra región no sólo existen grandes extensiones de cultivos cítricos, sino que se encuentran radicados diversos empaques e industrias cítricas, lo que ocasionarían factiblemente las contaminaciones observadas, en los meses de marzo y abril, lo que es coincidente con la época de cosecha de algunas variedades cítricas de importancia para la exportación (Montti *et al.*, 2000; CASAFE, 2007).

Los residuos de estos plaguicidas en el ambiente tiene causales diversas y éstas pueden estar relacionadas a que, si bien se encuentra prohibida la comercialización, venta y utilización de muchos de estos compuestos, la persistencia en el medio u omisión de la orden de prohibición motivan a veces su presencia en las aguas y por ende en los sólidos y sedimentos. Además, debido a sus características fisicoquímicas, tienden a acumularse en el suelo, especialmente cuando los tratamientos se repiten año tras año, persisten largo tiempo y es factible su presencia después de algunos años de llevarlos a cabo (Li *et al.*, 2015; Hellar-Kihampa *et al.*, 2013; Kuranchie-Mensah *et al.*, 2012).

Respecto a los niveles residuales de los plaguicidas evaluados en las diferentes muestras de aguas superficiales y sólidos suspendidos podemos concluir que, el *bromopropilato*, *trifloxistrobin* e *imazalil* son los que alcanzan los valores máximos. Por otro lado, el *endosulfán* y el *transclordano* son los plaguicidas de mayor ocurrencia de detección en los diferentes sitios de muestreo, tanto en las muestras de aguas superficiales como en los sólidos suspendidos. La presencia notable de *endosulfán* es factible dado que éste es un insecticida de alta persistencia y de extenso uso agrícola, aplicado en una larga serie de cultivos: cítricos, frutales, olivo, viñedo, maíz, sorgo, caña de azúcar, soja, lino y girasol, entre otros, los cuales han sido relevados en esta región (CASAFE, 2007); ésto también cobra relevancia en otras regiones o causes de agua, según lo explicitan diversos autores (Lenardon *et al.*, 1984; CTM, 1988; CARU, 1994, AGOSBA-OSN-SIHN, 1994; Rovedatti *et al.*, 2001; Gariboglio *et al.*, 2014).

Similares causas hacen factible la presencia del *bromopropilato*, ya que éste posee una relevante actividad acaricida y es ampliamente utilizado en los cultivos de citrus, frutales de carozo, vid, entre otros; fundamentalmente para controlar a las especies que se han hecho resistentes a los acaricidas organofosforados y organoclorados (CASAFE, 2007). La distribución de *bromopropilato* y la de *endosulfán* en los diversos compartimentos ambientales está relacionada con sus propiedades fisicoquímicas, alto valor de K_{ow} y baja solubilidad en agua.

En determinados sitios de muestreo, en los meses de mayores valores de precipitación efectiva se ha observado un importante número de plaguicidas en agua y sólidos suspendidos, factiblemente debido a que las lluvias conllevan un incremento del transporte de contaminantes hacia los cuerpos de aguas superficiales, así mismo, el

proceso de escorrentía es también un factor incidente en el aumento de la turbidez y del contenido de sólidos en el cauce de agua; lo que nos permite arribar a la conclusión de que lluvia/escorrentía son factores incidentes respecto a esta mayor presencia de plaguicidas (Hellar-Kihampa *et al.*, 2013; Tang *et al.*, 2012; Costa *et al.*, 2010; Sasal *et al.*, 2010; Guo *et al.*, 2008; Davis *et al.*, 2007; Konstantinou *et al.*, 2006).

En las muestras de sedimentos, la mayoría de los plaguicidas evaluados han sido detectados en casi todas las muestras, existiendo una máxima carga total de residuos de plaguicidas organoclorados de aproximadamente 10 ng/mg de sedimento en base seca, siendo *endosulfán* el de mayor nivel residual. Respecto a los diferentes estudios realizados en las regiones de referencia, los resultados son relativamente coincidentes en relación a la naturaleza de los plaguicidas encontrados y al rango de valores determinados (ENGEVIX, 1995; Peluso *et al.*, 2013; Gariboglio *et al.*, 2014).

La contaminación en los diversos sitios fue caracterizada mediante el análisis estadístico de componentes principales, para lo cual fue necesario adoptar un criterio adecuado, seleccionándose los plaguicidas de mayor ocurrencia y niveles en agua superficial y sólidos suspendidos analizados en los diferentes sitios de muestreo, siendo los mismos: *lindano*, *transclordano*, *endrin*, *endosulfán* y *p, p'-DDT*; y *diazinón*, *malatión*, *clorpirifós*, *triadimefón*, *miclobutanil*, *ethión* y *propiconazole I*; y para sedimentos se han tenido en cuenta los plaguicidas: *lindano*, *aldrin*, *endrin*, *endosulfán* y *heptacloro epóxido A*, respectivamente.

Según la información disponible respecto a los criterios de “*calidad de agua superficial destinada a la producción de agua potable*” y “*preservación de la vida acuática*” establecidos por los siguientes organismos de aplicación: Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable (SAyDS) de la república Argentina, Comunidad Económica Europea (CEE), Agencia de protección Ambiental de Estados Unidos (EPA), podemos concluir que según la CEE, se *superan* en diversos sitios de muestreos durante la campaña de monitoreo los valores indicados como estándares, cuando se considera la *sumatoria de lindano, dieldrin y paratión de 2,5 ng/litro en “agua superficial destinada a la producción de agua potable”* (CEE, 1975). Los siguientes plaguicidas *superan* los niveles guía de “*calidad de agua para fuentes de agua de bebida humana con tratamiento convencional*”, según lo establecido por la SAyDS: *aldrin*, *clordano*, *dieldrin*, *endrin* y *heptacloro epóxido*. Los niveles guía de “*calidad de agua para protección de vida acuática*” son superados por los plaguicidas antes mencionados y además por: *lindano*, *DDT*, *endosulfán* y *malatión* (SAyDS, 1993). De acuerdo a la EPA, los plaguicidas que han superado los niveles guía de “*calidad de agua para protección de vida acuática*” son: *endosulfán*, *clorpirifós*, *diazinón*, *dieldrin* *endrin* y *heptacloro epóxido* (EPA, 2013).

Por todo lo expuesto, se considera de suma relevancia continuar con los estudios de monitoreo de la región y disponer de la mayor información posible, la cual es de importancia a los fines del control y fundamentalmente para la toma de decisiones preventivas. Es en este marco que cobra relevancia la remediación de la contaminación evaluando la remoción de estos plaguicidas mediante diferentes procesos tecnológicos.

En el proceso de potabilización del agua, la etapa de clarificación por la adición y dispersión rápida de coagulantes químicos tales como las sales de aluminio, permiten la disminución de la turbidez removiendo además diversos contaminantes. Existe escasa información respecto a la eficiencia de estos coagulantes en la remoción de plaguicidas, por lo que fue necesario evaluar la remoción a diferentes dosis de los mismos en muestras de agua cruda o natural de la zona, en condiciones de simulación de fases de mezcla, floculación y decantación del proceso en una planta potabilizadora. La coagulación-floculación con el policloruro de aluminio presentó mayor eficiencia en la remoción de la turbidez, sin embargo el sulfato de aluminio permitió mayor remoción de los plaguicidas evaluados. Los resultados del proceso de coagulación sobre la turbidez del agua con estos coagulantes presentan cierta similitud con otros autores y respecto a los porcentajes de remoción son en la mayoría de los casos para los plaguicidas del grupo (a) mayores a los observados en la bibliografía consultada (Sarkar *et al.*, 2007; Ormad *et al.*, 2008; Cogollo Flórez, 2011). Por ejemplo, para dosis semejantes de sulfato de aluminio algunos de estos autores lograron porcentajes remoción no mayores al 30% para *lindano*, siendo inferior al determinado para este plaguicida en el presente trabajo (45%). Similar situación se observa para el *heptacloro epóxido B y A*, *endosulfán*, *dieldrin*, *endrin*, entre otros, en los que el porcentaje determinado por estos autores es considerablemente menor, aproximadamente del 50 %; sin embargo los resultados para *aldrin* son coincidentes y con una remoción cercana a 100%.

Respecto a los plaguicidas del grupo (b), se observa que el policloruro de aluminio presenta bajas remociones y los mayores porcentajes se logran a la dosis baja. Por otro lado, este coagulante no logra la remoción de *metil-paratión*, *fenitrotión*, *penconazole*, *imazalil*, *trifloxistrobin* y *propiconazole I*. Con respecto al sulfato de aluminio, los mayores porcentajes de remoción se obtuvieron con la dosis óptima, aunque este coagulante no ha logrado remover el *propiconazole I y II*. Algunos autores lograron remociones del 20 y 40% para *metil-paratión* y *clorpirifós*, los cuales son inferiores frente a los valores determinados en el presente estudio de 50 y 70% respectivamente.

Teniendo en cuenta que en las plantas potabilizadoras las dosis de coagulantes a utilizar están restringidas al valor óptimo para la remoción de la turbidez del agua y en función de los resultados obtenidos, se considera recomendable la utilización de sulfato de aluminio como coagulante en las plantas de la región, aunque este proceso puede

presentar variaciones cuando las características del agua sean diferentes y por lo tanto cobra relevancia evaluar la eficiencia del proceso según la fuente de agua.

En la búsqueda permanente de tecnologías alternativas que puedan mitigar la problemática de la contaminación en las fuentes de agua y reduzcan los niveles de residuos, fundamentalmente a las destinadas para consumo humano, se ha evaluado la eficiencia del carbón activado en polvo, el cual es el más comúnmente utilizado por diversos autores para la remoción de plaguicidas y otro adsorbente de características diferentes como el quitosano en polvo. Si bien éste tiene numerosas aplicaciones, su utilización en la remoción de plaguicidas en agua es muy escasa, ya que su aplicación más reciente es en la remoción de metales, tal como se ha observado en la bibliografía (Yoshizuka *et al.*, 2000; Sarkar *et al.*, 2007; Lu *et al.*, 2011; Agostini de Moraes *et al.*, 2013; El Harmoudi *et al.*, 2014).

En los procesos de adsorción con quitosano y carbón activado en polvo en agua pura a diferentes tiempos de contacto, se ha observado que ambos adsorbentes logran altos porcentajes de remoción pero, es en general el carbón activado en polvo el que presenta mayor eficiencia en el proceso y ésta se incrementa en la mayoría de los casos con el tiempo de contacto para ambos adsorbentes. En general, los intervalos de porcentajes de remoción para diferentes concentraciones de plaguicidas, a 100 y 20 µg/l, fueron de 58-98 y 40-99 % respectivamente con ambos adsorbentes, a menor concentración se favorece la adsorción debido a la mayor relación adsorbente/adsorbato para la mayoría de los analitos, con excepción del *endosulfán*, una factible causa de su comportamiento en el proceso, tanto con quitosano como con carbón, podría deberse a una cinética de adsorción diferente, la cual estaría relacionada con sus propiedades fisicoquímicas y/o estructurales.

Teniendo en cuenta lo observado en la bibliografía, algunos autores han utilizado el quitosano como adsorbente para la remoción de plaguicidas en soluciones acuosas (Yoshizuka *et al.*, 2000; Sarkar *et al.*, 2007; Lu *et al.*, 2011; Agostini de Moraes *et al.*, 2013; El Harmoudi *et al.*, 2014). Los porcentajes de remoción obtenidos son comparables con los publicados, sin embargo las condiciones del proceso son relativamente diferentes, principalmente en la cantidad de adsorbente utilizado y su metodología de aplicación.

Si bien se observan similares porcentajes de remoción la cantidad adsorbida por unidad de adsorbente es notablemente superior para los analitos evaluados en el presente trabajo. Si por ejemplo, consideramos la remoción de *α-endosulfán* con quitosano, la cual es de aproximadamente un 60 %, uno de los valores más bajos observados, la cantidad adsorbida en las condiciones ensayadas es 0,24 µg/mg de adsorbente. Esta adsorción es mucho mayor si consideramos los restantes analitos que

superan altamente este porcentaje de remoción ya que, varios de ellos se encuentran en un rango próximo al 100 %.

Según los siguientes autores, que han utilizado columnas de lecho fijo verticales rellenas con 10 g de perlas de quitosano lograron para la remoción de 17 compuestos organoclorados, muchos de los cuales son comunes a este ensayo, a partir de solución acuosa de aproximadamente una concentración de plaguicidas de 1 mg/l porcentajes mayores al 99 % pero, cantidades de analito adsorbidas entre 6,7 y 10 µg/g de adsorbente (Lu *et al.*, 2011).

Otros autores (Sarkar *et al.*, 2007) en ensayos similares han utilizado ambos adsorbentes en cantidades comprendidas entre 20 y 1000 mg/l y concentración de otros plaguicidas mayores a las utilizadas en el presente trabajo, del orden de 1 mg/l y logrando remociones semejantes.

La metodología de remoción de plaguicidas con carbón activado en ha sido aplicada por varios autores (Hu *et al.*, 1998; Hernández Orta *et al.*, 2003; Sarkar *et al.*, 2007; Ignatowicz, 2009; Ormad *et al.*, 2009; Dhaouadi *et al.*, 2010; Foo & Hameed, 2010; Ioannidou *et al.*, 2010; Salman & Hameed, 2010; Gupta *et al.*, 2011; Delgado *et al.*, 2012), los cuales han estudiado plaguicidas de naturaleza diferente a los evaluados en el presente trabajo. Algunos de ellos han trabajado con carbón activado granular y/o con carbones modificados.

Podemos concluir que los resultados obtenidos se consideran relevantes puesto que, con cantidades mínimas de ambos adsorbentes los porcentajes de remoción son elevados. Esto cobra relevancia al momento de la optimización del proceso de remoción aplicado a escala real, dado que implica minimizar los costos operativos en una planta de tratamiento de agua.

En función de las conclusiones a las que se han arribado se consideró relevante efectuar la optimización del proceso de adsorción en agua pura para su posterior aplicación a agua cruda ó natural muestreada en los sitios de referencia. En este proceso de remoción en agua pura, el análisis estadístico indicó que los niveles de las variables que maximizan el porcentaje de remoción para la mayoría de los analitos son similares y se encuentran próximos a los mayores valores de tiempo de contacto y cantidad de adsorbente, es decir a 30 min y 200 mg/l.

Los ensayos con agua cruda tuvieron como objetivo principal analizar la incidencia de los componentes existentes en muestras reales de la región; en este caso el carbón activado presenta mayores porcentajes de remoción respecto al quitosano, aunque esta diferencia no es tan notable en agua pura y a bajas concentraciones de los analitos. En general, se ha observado que la concentración de plaguicidas de 100 µg/l incide en el proceso, puesto que a mayor nivel de analitos a remover existe mayor competencia por

los sitios activos y ésta es mucho más notable con quitosano como adsorbente, fundamentalmente cuando la matriz es agua cruda; sin embargo a 20 µg/l ambos adsorbentes son eficientes. Esta eficiencia se ve disminuida en agua cruda por diversas y complejas causas, tales como: variación en la cinética de adsorción, la saturación de sitios activos, modificación de la estructura del adsorbentes y/o de sus sitios activos por la presencia de algún componente en la matriz, entre otras; haciendo que las interacciones resultantes sean diferentes que en agua pura (Dudamel et al., 2004; Wurster et al., 2000; Alkhamis et al., 2002; Dudamel, 2011). Estos autores demuestran la competencia de la materia orgánica y de otros solutos presentes por los sitios activos, ellos han evaluado la adsorción de plaguicidas en agua natural con carbón activado logrando remociones importantes; si bien éstas se refieren a otros tipos de plaguicidas.

El estudio de la cinética de adsorción permitió establecer el tiempo de equilibrio con ambos adsorbentes, el que fue alcanzado aproximadamente a los 60 minutos para la mayoría de los analitos, y la modelización de los datos respondieron a una cinética de pseudo-segundo orden. Esto sugiere que la etapa limitante de la velocidad es la quimi-adsorción que involucra fuerzas de valencia y/o interacciones entre los electrones en las orbitales moleculares π de los anillos aromáticos del adsorbato y los electrones π del carbón (Adam et al., 2005; Ayranci & Hoda, 2005; Dhaouadi et al., 2010; Foo & Hameed, 2010). Diversos autores han evaluado el proceso de adsorción de plaguicidas y otros contaminantes orgánicos con carbón activado respondiendo la cinética a una ecuación de pseudo-segundo orden, tales como rotenone, ametryn, aldicarb, dinoseb y diuron, entre otros y alcanzan en tiempos diferentes el equilibrio, tal como es de esperar en función de la naturaleza de los mismos (Adam et al., 2005; Daneshvar et al., 2007; Ai, et al., 2010; Dhaouadi et al., 2010; Ioannidou et al., 2010; Salman & Hameed, 2010).

Respecto a la cinética de adsorción para el caso del quitosano las interacciones entre adsorbato y adsorbente son posiblemente de similar naturaleza (Lu et al., 2011; El Harmoudi et al., 2014). La bibliografía existente es relativamente escasa, sin embargo podemos citar algunos autores, tales como, El Harmoudi et al. (2014), quienes han evaluado la remoción de 2,4-D desde soluciones acuosas usando quitina y quitosano como adsorbentes; si bien la naturaleza del contaminante es diferente obtuvieron tiempos de equilibrio similares a los informados en el presente trabajo.

Con respecto a los valores de las constantes de velocidad de adsorción de cada analito, éstos presentan diferencias significativas, lo cual puede deberse a la naturaleza estructural y/o propiedades fisicoquímicas de los compuestos adsorbidos. La hidrofobicidad y la presencia de anillos aromáticos en la estructura molecular puede intervenir incrementando la velocidad y la capacidad de adsorción (Ayranci & Hoda, 2005). Desde un enfoque general podemos concluir que las mayores constantes de

velocidad de adsorción expresadas en mg de adsorbente por μg^{-1} de analito x minuto^{-1} (K_2) corresponden a los ensayos con carbón activado; siendo los compuestos que presentan mayor velocidad de adsorción con ambos adsorbentes el *aldrin* y el *transclordano*; y el de menor velocidad es el *endosulfán*.

La modelización de la capacidad de adsorción ha permitido determinar la cantidad máxima susceptible de ser fijada sobre el adsorbente para una concentración en disolución dada, en este caso la concentración de los analitos fue de 20 $\mu\text{g/l}$.

Del análisis de los datos obtenidos a partir de los ensayos correspondientes a la determinación de las isothermas con carbón activado, podemos establecer que para la mayoría de los analitos el modelo de isoterma que mejor ajusta es el de Freundlich, sin embargo, los valores de R^2 de la ecuación de Langmuir son relativamente altos. Resultados similares han sido publicados por algunos autores que han evaluado los modelos de isothermas de adsorción de diversos plaguicidas sobre carbón activado, fundamentalmente existe concordancia en los tipos de modelización, pero no es factible la comparación de los parámetros de ajuste ya que se evalúan plaguicidas diferentes (Ayranci & Hoda, 2005; Ignatowicz, 2009; Ai *et al.*, 2010; Ignatowicz, 2011; Jusoh *et al.*, 2011). En general, el intervalo de la capacidad adsorptiva (K_F) de los analitos fue de 0,1 a 0,5 $\mu\text{g/mg}$ de carbón activado a las condiciones establecidas.

Con respecto a la modelización de las isothermas de adsorción con quitosano, los resultados obtenidos indican que para la mayoría de los analitos el mejor ajuste corresponde al modelo de Langmuir y el intervalo de la constante q_m vinculada a la cantidad de analitos por cantidad de quitosano fue de 0,9 a 10,2 $\mu\text{g/mg}$ de quitosano.

Teniendo en cuenta lo observado en la bibliografía, algunos autores han utilizado el quitosano como adsorbente para la remoción de plaguicidas en soluciones acuosas (Yoshizuka *et al.*, 2000; Sarkar *et al.*, 2007; Lu *et al.*, 2011; Agostini de Moraes *et al.*, 2013; El Harmoudi *et al.*, 2014).

Los porcentajes de remoción obtenidos son comparables con los publicados, sin embargo, las condiciones del proceso son relativamente diferentes, principalmente en la cantidad de adsorbente utilizado y su metodología de aplicación; por ejemplo, El Harmoudi *et al.* (2014), han evaluado la remoción de 2,4-D a partir de soluciones acuosas por adsorción con quitina y quitosano, obteniendo un mejor ajuste aplicando el modelo de Freundlich, a diferencia de los organoclorados evaluados, que como se ha explicitado responden al modelo de Langmuir.

Frente a esta compleja temática y en el marco de un planteamiento integrado para lograr mantener la disponibilidad de los recursos hídricos con adecuada calidad y de acuerdo a las nuevas exigencias y expectativas respecto a la disponibilidad del agua, control y vigilancia de cauces y puntos de abastecimiento; se considera que el presente

trabajo ha contribuido al diagnóstico adecuado y a la disponibilidad de la información actualizada respecto a los niveles de contaminación; por lo que podemos concluir que el monitoreo continuo en las fuentes de agua cobra relevancia, como así también la evaluación de la remoción de estos plaguicidas mediante diferentes procesos de potabilización, entre los que se destaca la remoción por coagulación-floculación con sulfato de aluminio, como así también la incorporación del quitosano como alternativa tecnológica en la adsorción, además de la utilización de adsorbentes tradicionales como el carbón activado.

Estos procesos son de factible aplicabilidad en las plantas potabilizadoras de la región, ya que existe un proyecto y convenio de coparticipación para efectuar dicha transferencia a la planta de la Comisión Técnica Mixta de Salto Grande.

Por lo anteriormente explicitado, se considera que el presente trabajo ha contribuido al conocimiento científico en diversos aspectos, tales como la actualización de la información respecto a los niveles de contaminación en la región del embalse de Salto Grande, la evaluación de la eficiencia de la remoción de plaguicidas en los procesos de potabilización por los métodos tradicionales de coagulación-floculación y adsorción con carbón activado; y la aplicación de tecnologías alternativas de remoción utilizando quitosano como adsorbente.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aber, S.; Salari, D.; Parsa, M.R. (2010). Employing the Taguchi method to obtain the optimum conditions of coagulation–flocculation process in tannery wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 162, 127–134.
- Acero, J.L.; Benitez F.J.; Real F.J. & Teva F. (2012). Coupling of adsorption, coagulation, and ultrafiltration processes for the removal of emerging contaminants in a secondary effluent. *Chemical Engineering Journal*, 210, 1–8.
- Adam, O.; Bitschené, M.; Torri, G.; De Giorgi, F.; Badot, P. & Crini, G. (2005). Studies on adsorption of propiconazole on modified carbons. *Separation and Purification Technology*, 46, 11-18.
- AGOSBA-OSN-SIHN. (1994). Administración General de Obras Sanitarias de la Provincia de Buenos Aires – Obras Sanitarias de la Nación – Servicio de Hidrografía Naval. Río de la Plata. Calidad de Aguas, Franja Costera Sur (San Isidro – Magdalena). Buenos Aires, 168p.
- Agostini de Moraes, M.; Sgarbi Cocenza, D.; da Cruz Vasconcellos, F.; Fernandes Fraceto, L. & Masumi Beppu, M. (2013). Chitosan and alginate biopolymer membranes for remediation of contaminated water with herbicides. *Journal of Environmental Management*, 131, 222-227.
- Ai, L.; Huang, H.; Chen, Z.; Wei, X. & Jiang, J. (2010). Activated carbon/CoFe₂O₄ composites: Facile synthesis, magnetic performance and their potential application for the removal of malachite green from water. *Chemical Engineering Journal*, 156, 243 – 249.
- Alegria, H.; Bidleman, T.F. & Figueroa, M.S. (2006). Organochlorine pesticides in the ambient air of Chiapas, Mexico. *Environmental Pollution*, 140, 483-491.
- Andrade, A. & Stigter, T. (2009). Multi-method assessment of nitrate and pesticide contamination in shallow alluvial groundwater as a function of hydrogeological setting and land use. *Agricultural Water Management* 96, 1751–1765.
- APHA. (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewaters, 20th Ed. American Public Health Association, the American Water Works Association (AWWA), and the Water Environment Federation (WEF).
- Assoumani, A.; Lissalde, S.; Margoum, C.; Mazzella N. & Coquery, M. (2013). In situ application of stir bar sorptive extraction as a passive sampling technique for the monitoring of agricultural pesticides in surface waters. *Science of the Total Environment* 463–464, 829–835.
- ASTM. (2008a). Standard Practice for Coagulation-Flocculation Jar Test of Water. D 2035 – 08.

- ASTM. (2008b). Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique. D3860-98 (Reapproved 2008).
- Ayranci, E. & Hoda, N. (2005). Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth. *Chemosphere*, 60, 1600-1607.
- Badii, M.H. & Landeros, J. (2007). Plaguicidas que afectan a la salud humana y la sustentabilidad. *CULCyT//Toxicología de Plaguicidas*, 19, 21-34.
- Barceló, D. (2008). Aguas continentales. Gestión de recursos hídricos, tratamiento y calidad del agua. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Informes CSIC.
- Bavcon Kralj, M.; Franko, M.; Trebse, P. (2007). Photodegradation of organophosphorus insecticides – Investigations of products and their toxicity using gas chromatography–mass spectrometry and AChE-thermal lens spectrometric bioassay. *Chemosphere* 67 (2007) 99–107.
- Bolto, B. & Gregory, J. (2007). Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Research*, 41, 2301 – 2324.
- Bolto, B. A. (1995). Soluble Polymers in Water Purification. *Prog. Polym. Sci.* 20, 987-1041.
- Bolto, B.A. (2006). Coagulation and flocculation with organic polyelectrolytes Chapter 5. *Interface Science in Drinking Water Treatment*.
- Bordet, F.H. (2003). Estudio del comportamiento estacional de Cianófitas, como agente biológico, para la detección de la calidad del agua en el Embalse de Salto Grande (Entre Ríos, Argentina). Universidad Nacional del Litoral Facultad de Humanidades y Ciencias.
- Brady, N. & Weil, R. (1996). Soils and chemical pollution. Chapter 18 of book *The Nature and Properties of Soils*. Prentiss Hall Intnal.
- Bruno, A. (2008). Coyuntura Agropecuaria. Estimación de los efectos ambientales y socioeconómicos del uso de plaguicidas. Ministerio de ganadería, agricultura y pesca. Republica Oriental del Uruguay.
- Cai, J.; Zhu, F.; Ruan, W.; Liu, L.; Lai, R.; Zeng, F. & Ouyang, G. (2013). Determination of organochlorine pesticides in textiles using solid-phase microextraction with gas chromatography–mass spectrometry. *Microchemical Journal*, 110, 280 - 284.
- Carrquiriborde P., Díaz J., Mugni H., Bonetto C. & Ronco A.E. (2007). Impact of cypermethrin on stream fish populations under field use in biotec-soybean production. *Chemosphere*, 68, 613-621.
- CARU. (1994). Siete años de estudio en calidad de aguas en el Río Uruguay. Publicaciones de la Comisión Administradora del Río Uruguay. Serie de divulgación N°2.
- CASAFE. (2007). Guía de Productos Fitosanitarios para la Republica Argentina. Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes. Decimotercera edición.

- CE, 1998. Directiva 98/83/CE relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. DOCE 330/L, de 05-12-98.
- CE, 2006. Directiva 2006/44/CE relativa a la calidad de las aguas continentales que requieren protección o mejora para ser aptas para la vida de los peces. DO n.º L 264/20 de 25.9.2006.
- CE, 2008. Directiva 2008/105/CE relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas. DO n.º L 348/84 de 24.12.2008.
- CEE, 1975. Directiva 75/440/CEE relativa a la calidad requerida para las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable en los Estado miembros. DO n.º L 194 de 25. 7. 1975, p. 26.
- CEE, 1976. Directiva 76/160/CEE relativa a la calidad de las aguas de baño. DO n.º L 31 de 5.2.1976, p. 1.
- Cerejeira, M.J. ; Viana, P.; Batista, S.; Pereira, T.; Silva, E.; Valério, M.J.; Silva, A.; Ferreira, M.; Silva-Fernandes, A.M. (2003). Pesticides in Portuguese surface and ground waters. *Water Research*, 37, 1055–1063.
- Chalar G., (2006). Dinámica de la eutrofización a diferentes escalas temporales: Embalse Salto Grande (Argentina – Uruguay). *Eutrofização na América do Sul: Causas, conseqüências e tecnologias de gerenciamento e controle*, 87-101.
- Chalar, G.; De León, L.; Brugnoli, E.; Clemente, J. & Paradiso, M. (2002). Antecedentes y nuevos aportes al conocimiento de la estructura y dinámica del Embalse Salto Grande El agua en Sudamérica: de la Limnología a la Gestión en Sudamérica. Fernández-Cirelli, A. & Chalar, G. (eds). *CYTED Aprovechamiento y Gestión de los Recursos Hídricos*. 123-142p, Bs. As.
- Cheng-Fang, L; Chung-Hsin, W. & Hsien-Tin, L. (2008). Dissolved organic matter and arsenic removal with coupled chitosan/UF operation. *Separation and Purification Technology*, 60, 292–298.
- COFES, 1996. Norma de Calidad para el Agua de Bebida de Suministro Público. Consejo Federal de Entidades de Servicios Sanitarios.
- Cogollo Flórez, J. M. (2011). Clarificación de Aguas Usando Coagulantes Polimerizados: Caso del Hidroxicloruro de Aluminio. ISSN 00127353.
- Colombo, J.C.; Cappelletti, N.; Williamson, M.; Migoya, M.C.; Speranza, E.; Sericano, J. & Muir, D.C.G. (2011). Risk ranking of multiple-POPs in detritivorous fish from the Río de la Plata. *Chemosphere* 83, 882–889.
- Comisión Nacional del Agua (2007). Manual de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. México, D.F.
- Conde, D.; Arocena, R. & Rodríguez-Gallego, L. (2002). Recursos acuáticos superficiales de Uruguay: ambientes, algunas problemáticas y desafíos para la gestión (I y II) *AMBIOS* III (10):5-9 y IV (11): 32-33.
- Cortés-Aguado, S.; Sánchez-Morito, N.; Arrebola, F.J.; Garrido Frenich, A.; Martínez Vidal, J.L. (2008). Fast screening of pesticide residues in fruit juice by solid-phase

microextraction and gas chromatography–mass spectrometry. *Food Chemistry*, 107, 1314 – 1325.

- Costa, J.L.; Aparicio, V.; Zelaya, M.; Gianelli, V. & Bedmar, F. (2010). Transporte de glifosato en el perfil de un suelo del sudeste bonaerense. En *Aspectos Ambientales del Uso de Glifosato*. Ed. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, 95-101.
- Costagliola, M.; Seigneur, G. & Jurquiza, V. (2003). Estudios químicos y bacteriológicos del Río Baradero (Argentina): Calidad sanitaria del agua y aptitud de los peces para consumo humano. INIDEP. Informe Técnico 50. ISSN 0327-9642.
- CTM. (1988). Informe final del proyecto; estudio sobre plaguicidas en el embalse de Salto Grande, período 1987. Buenos Aires; INCYTH/CTM.
- Daneshvar, N.; Aber, S.; Khani, A. & Khataee, A.R. (2007). Study of imidaclopride removal from aqueous solution by adsorption onto granular activated carbon using an on-line spectrophotometric analysis system. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 47 – 51.
- Davis, J.A.; Hetzel, F.; Oram, J.J.; McKee, L.J.; (2007). Polychlorinated biphenyls (PCBs) in San Francisco Bay. *Environ Res*, 105, 67 - 86.
- De León, L. & Chalar, G. (2003). Abundancia y diversidad del fitoplancton en el Embalse de Salto Grande (Argentina – Uruguay). Ciclo estacional y distribución espacial. *Limnetica* 22(1-2): 103-113. Asociación Española de Limnología, Madrid. Spain. ISSN: 0213-8409.
- Dejaegher, B. & Vander Heyden, Y. (2007). Ruggedness and robustness testing. *Journal of Chromatography A*, 1158, 138-157.
- Delgado, L. F.; Charles, P.; Glucina, K. & Morlay, C. (2012). The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon - A review. *Science of the Total Environment*, 435-436, 509–525.
- Delval, F.; Crini, G. & Vebrel, J. (2006). Removal of organic pollutants from aqueous solutions by adsorbents prepared from an agroalimentary by-product. *Bioresource Technology*, 97, 2173-2181.
- Dhaouadi, A.; Monser, L. & Adhoum, N. (2010). Removal of rotenone insecticide by adsorption onto chemically modified activated carbons. *Journal of Hazardous Materials*, 181, 692 – 699.
- Dudamel, W. (2011). Modelado no Isotérmico al Equilibrio de la Adsorción Competitiva de Plaguicidas en Agua Natural Sobre Carbón Activado. REDIP. UNEXPO. VRB. Venezuela. Vol. 1. No. 1. <http://redip.bqto.unexpo.edu.ve>
- Dudamel, W.; de Cazeudmec, Y.; Wolbert, D. & Laplanche, A. (2004). Reducción de los pesticidas del agua en presencia de materia orgánica. Modelado de la adsorción sobre carbón Activado. *Tratamiento de Aguas - Ingeniería Química*, www.alcion.es, 161 – 175.
- Duffau, B.; Rojas, F.; Guerrero, I.; Roa, L.; Rodríguez, L.; Soto, M.; Aguilera, M. & Sandoval, S. (2010). Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la

medición: "Aspectos generales sobre la validación de métodos". Instituto de Salud Pública. www.ispch.cl/sites/default/files/documento_tecnico/2010/12.

- Dutta, P.K.; Dutta, J. & Tripathi, V.S. (2004). Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 63, 20-31.
- El Harmoudi, H.; El Gaini, L.; Daoudi, E.; Rhazi, M.; Boughaleb, Y.; El Mhammedi, M.A.; Migalska-Zalas, A. & Bakasse, M. (2014) Removal of 2,4-D from aqueous solutions by adsorption processes using two biopolymers: chitin and chitosan and their optical properties. *Optical Materials*, 36, 1471-1477.
- ENGEVIX, COWI CONSULT & INCONAS (UTE) 1995. Plan de Gestión Ambiental de la Cuenca Hídrica Matanza-Riachuelo. Secretaria de Recursos Naturales y Ambiente Humano de la Nación.
- ENOHSa. (2000). Guías para la Presentación de Proyectos de Agua Potable. República Argentina. Ente Nacional de Obras Hídricas de Saneamiento
- EPA. (1996). U.S. Environmental Protection Agency. Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction. METHOD 3510C.
- EPA. (2007). U.S. Environmental Protection Agency. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods. Chapter Four. Organic Analytes. 4.1. Sampling Considerations. Revision 4, February de 2007.
- EPA. (2013). National Recommended Water Quality Criteria. United States - Environmental Protection Agency.
"http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/criteria/current/index.cfm#cmc"
Consultado: 2014.
- Feinberg, M. (2007). Validation of analytical methods based on accuracy profiles. *Journal of Chromatography A*, 1158, 174-183.
- Flores, J.A.; Navarro, A.E.; Ramos, K.P.; Chang, L.; Ale, N.; Ly, M. & Maldonado, H.J. (2005). Adsorción de Cu (II) por Quitosano en Polvo y Perlas de Gel. *Rev. Soc. Quím. Perú*, 71, N° 1, 17-25.
- Foo, K.Y. & Hameed, B.H. (2010). Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 1 – 11.
- Gamage, A. & Shahidi, F. (2007). Use of chitosan for the removal of metal ion contaminants and proteins from water. *Food Chemistry*, 104, 989–996.
- Garcia, F.P.; Cortés Ascencio, S.Y.; Gaytan Oyarzun, J.C.; Ceruelo Hernandez, A. & Vazquez Alavarado, P. (2012). Pesticides: classification, uses and toxicity. Measures of exposure and genotoxic risks. *Journal of Research in Environmental Science and Toxicology*, 1(11), 279-293.
- García-Rivas, L.; García-Gaitán, B.; Antonio-Cruz, R.C.; Zavala-Arce, R.E.; Granados-García, M.; Dadó-Lujano, I.I.; Reyes-Gómez, J. & Luna-Bárceñas, J.G. (2010). Síntesis y Caracterización de Esferas de Quitosano-Egde-Pva para Adsorción de Cu (II). *Rev. Iberoam. Polím.*, 11(7), 541-549.

- Gariboglio, C. I.; Rujana, M. R.; Andisco C. B.; Vazquez, F. A. (2014). Evaluación de calidad de aguas vinculada con la actividad arroceras en cuencas hídricas de la Provincia de Corrientes. www.icaa.gov.ar.
- Gil, M. I.; Aschkar, G. A.; Pozzo Ardizzi, M. C.; Pellejero, G. & Abrameto, M. (2005). Evaluación de Residuos de Plaguicidas en Aguas del Río Negro en Sitios Estratégicos para la Captación de Agua Potable. *Revista Pilquen. Sección Agronomía. Año VII. N° 7.*
- Gómez F., M.J. & Cáceres G., J.L. (2010). Toxicidad por insecticidas organofosforados en fumigadores de Campaña contra el Dengue, estado Aragua, Venezuela, año 2008. *Boletín de Malariología y Salud Ambiental. Vol. L, 1.*
- González Martín, P.; Díaz de Pascual, A.; Torres Lezama, E. & Garnica Olmos, E. (1994). Una Aplicación del Análisis de Componentes Principales en el Área Educativa. Facultad de Ciencias Económicas y Sociales. Instituto de Investigaciones Económicas y Sociales. *Revista Economía, 9, 55-72.*
- Guo, L.; Qiu, Y.; Zhang, G.; Zheng, G.J.; Lam, P.K.S. & Li, X. (2008). Levels and bioaccumulation of organochlorine pesticides (OCPs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fishes from the Pearl River estuary and Daya Bay, South China. *Environ Pollut, 152, 604 - 11.*
- Gupta, V.K.; Gupta, B.; Rastogi, A.; Agarwal, S. & Nayak, A. (2011). Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire. *Water Research, 45, 4047 – 4055.*
- Gutiérrez, J.A.; Pinzón, M.I.; Londoño, A.; Blach, D. & Rojas, A.M. (2010). Residuos de Plaguicidas Organoclorados, Organofosforados y análisis fisicoquímico en piña. *Agro Sur, 38, 3, 199-211.*
- Hameed, B.H.; Salman, J.M. & Ahmad, A.L. (2009). Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. *Journal of Hazardous Materials, 163, 121-126.*
- Heijman, S.G.J. & Hopman, R. (1999). Activated carbon filtration in drinking water production: model prediction and new Concepts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 151, 303 – 310.*
- Hellar-Kihampa, H.; De Wael, K.; Lugwisha, E.; Malarvannan, G.; Covaci, A.; Van Grieken, R. (2013). Spatial monitoring of organohalogen compounds in surface water and sediments of a rural–urban river basin in Tanzania. *Science of the Total Environment, 447, 186 – 197.*
- Hernández Orta, M.; Mendoza Barrón, J.; Guerrero Coronado, R. & Leyva Ramos, R. (2003). Adsorción de pentaclorofenol en solución acuosa sobre carbones comerciales. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental, vol.19 N° 003, 137-144.*
- Hill, M & Clérici, C. (2008) FPTA 171 Residualidad de agroquímicos en arroz. *Revista ARROZ. Asociación de Cultivadores de Arroz. 43, 22-28.*
- Hu, J.-Y.; Aizawa, T.; Ookubo, Y.; Morita, T. & Magara, Y. (1998). Adsorptive Characteristics of Ionogenic Aromatic Pesticides in Water on Powdered Activated Carbon. *Water Research. Vol. 32, No. 9, 2593-2600.*

- Humbert, H.; Gallard, H.; Suty, H. & Croue', J. (2008). Natural organic matter (NOM) and pesticides removal using a combination of ion exchange resin and powdered activated carbon (PAC). 42, 1635 – 1643.
- Ibarra Cecena, M.G. & Corrales Vega, D. (2011). Agricultural chemicals and its impact on the quality of water resources: the case of the Valley of Carrizo, Sinaloa, Mexico. AQUA mundi, Am04037, 157 – 162.
- Ignatowicz, K. (2009). Selection of sorbent for removing pesticides during water treatment. Journal of Hazardous Materials, 169, 953-957.
- Ignatowicz, K. (2011). A mass transfer model for the adsorption of pesticide on coconut shell based activated carbon. International Journal of Heat and Mass Transfer, 54, 4931-4938.
- INIA. (2014). GRAS - Agroclima y Sistemas de Información. Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria - Uruguay. <http://www.inia.org.uy/online>. Consultado: 2014.
- Ioannidou, O.A.; Zabaniotou, A.A.; Stavropoulos, G.G.; Islam, Md. A. & Albanis, T.A. (2010). Preparation of activated carbons from agricultural residues for pesticide adsorption. Chemosphere, 80, 1328 – 1336.
- IPEC (2012). Instituto Provincial de Estadística y Censos. Gran Atlas de Misiones. Capítulo 5.
- Jarvis, P.; Jefferson, B.; Parsons, S.A. (2006). Floc structural characteristics using conventional coagulation for a high doc, low alkalinity surface water source. Water Research, 40, 2727 – 2737.
- Jusoh, A.; Hartini, W.J.H.; Ali, N. & Endut, A. (2011). Study on the removal of pesticide in agricultural run off by granular activated carbon. Bioresource Technology, 102, 5312 - 5318.
- Konieczny, K.; Szałol, D.; Płonka, J.; Rajca, M.; Bodzeka, M. (2009). Coagulation-ultrafiltration system for river water treatment. Desalination, 240, 151-159.
- Konstantinou, I.K. ; Hela, D.G. & Albanis, T.A. (2006). The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels. Environmental Pollution, 141, 555 – 570.
- Kuranchie-Mensah, H.; Manukure Atiemo, S.; Maud Naa-Dedei Palm, L.; Blankson-Arthur, S.; Osei Tutu, A. & Fosu, P. (2012). Determination of organochlorine pesticide residue in sediment and water from the Densu river basin, Ghana. Chemosphere, 86, 286 – 292.
- Lárez Velásquez, C. (2003). Algunos usos del quitosano en sistemas acuosos. Revista Iberoamericana de Polímeros. Volumen 4(2), 91-109.
- Lárez Velásquez, C. (2006). Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro. Avances en Química, 1(2), 15-21.

- Lebrón Orellana, R. (2007). Adsorción de Paraquat con Polímeros Naturales. Escola Politècnica Superior d'Enginyeria de Vilanova i la Geltrú. Universitat Politècnica de Catalunya.
- Lenardon, A. M.; De Hevia, M. I. M.; Fuse, J. A.; De Nochetto, C. B.; Depetris, P. J. (1984). Organochlorine And Organophosphorous Pesticides In The Parana River (Argentina). *The Science of the Total Environment*, 34, 289, 297, 289.
- Li, C.; Huo, S.; Xi, B.; Yu, Z.; Zeng, X.; Zhang, J.; Wu, F.; Liu, H. (2015). Historical deposition behaviors of organochlorine pesticides (OCPs) in the sediments of a shallow eutrophic lake in Eastern China: Roles of the sources and sedimentological conditions. *Ecological Indicators* 53, 1 – 10.
- Lu, L.C.; Wang, C.I. & Sye, W.F. (2011). Applications of chitosan beads and porous crab shell powder for the removal of 17 organochlorine pesticides (OCPs) in water solution. *Carbohydrate Polymers*, 83, 1984-1989.
- MAGyP (2009). Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca. Programa de Servicios Agrícolas Provinciales. PROSAP. Provincia de Entre Ríos. Estrategia Provincial para el Sector Agroalimentario. EPSA.
- Mármol, Z.; Paéz, G.; Rincón, M.; Araujo, K.; Aiello, C.; Chandler, C. & Gutiérrez, E. (2011). Quitina y Quitosano polímeros amigables. Una revisión de sus aplicaciones. *Revista Tecnocientífica URU (Universidad Rafael Urdaneta)*, N° 1, 53-58.
- Martín-Gullón, I. & Font, R. (2001). Dynamic Pesticide Removal With Activated Carbon Fibers. *Water Research*. Vol. 35, No. 2, 516 – 520.
- Masson, P. (2007). Quality control techniques for routine analysis with liquid chromatography in laboratories. *Journal of Chromatography A*, 1158, 168-173.
- Matilainen, A.; Vepsäläinen, M. & Sillanpää, M. (2010). Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 159, 189–197.
- Matsui, Y.; Fukuda, Y.; Inoue, T. & Matsushita, T. (2003). Effect of natural organic matter on powdered activated carbon adsorption of trace contaminants: characteristics and mechanism of competitive adsorption. *Water Research*, 37, 4413–4424.
- Matus, I.; Paniagua, L. & Benavente, M. (2011). Estudio de la cinética de adsorción de Cu y Hg a partir de soluciones binarias usando quitosano. *Nexo. Revista Científica*. Vol. 24, No. 1, 20-32.
- Menezes Filho, A.; Neves dos Santos, F. & Pereira, P. (2010). Development, validation and application of a method based on DI-SPME and GC-MS for determination of pesticides of different chemical groups in surface and groundwater samples. *Microchemical Journal* 96, 139-145.
- Metcalf & Eddy, Inc. (1998). *Ingeniería de Aguas Residuales. Tratamiento, Vertido y Reutilización*. Ed. Mc Graw Hill. ISBN: 84-481-1607-0.
- MGAP (2013). *Anuario Estadístico Agropecuario*. Ministerio de ganadería agricultura y pesca. Republica oriental del Uruguay. Área de encuestas y métodos estadísticos.

- Míguez, D. (2007). Breve reseña sobre el Río Uruguay. Publicación Anual del Laboratorio Tecnológico del Uruguay. N° 2 – INN-TEC.
- Montti, M.; Chaulet, M. & Visciglio, S. (2010c). Evolución comparativa de residuos de propiconazole y tebuconazole aplicados en floración y cuaje de bayas de arándanos. Arándanos - Avances Científicos - Tecnológicos en la Región de Salto Grande, 87 - 93. ISBN 978-950-698-243-0.
- Montti, M.; Chaulet, M.; Gerard, J. & Visciglio, S. (2010b). Determinación de triazoles en arándanos por microextracción en fase sólida y cromatografía gaseosa. Arándanos - Avances Científicos - Tecnológicos en la Región de Salto Grande, 77 - 86. ISBN 978-950-698-243-0.
- Montti, M.; Chaulet, M.; Visciglio, S.; Subovich, G.; Raviol, F.; Munitz, M.; Lisieux, L.; Williman, C. & Gerard, J. (2010a). Determinación de triazoles en jugos naturales y procesados de arándanos por microextracción en fase sólida y cromatografía gaseosa. Arándanos - Avances Científicos - Tecnológicos en la Región de Salto Grande, 95 - 101. ISBN 978-950-698-243-0.
- Montti, M.T.; Chaulet, M.; Garavello, F. & Gerard, J. (2000). Determinación de Imazalil en Soluciones Acuosas por Microextracción en Fase Sólida. Series de Ciencia e Ingeniería de Alimentos. Investigación El Posgrado del IAD-DTA. Editorial de la Universidad Politécnica de Valencia. Valencia, España. Vol. II – I.S.B.N. N°84-9705-013-4, 441 - 460.
- MSyAS, 2008. Ministerio de Salud y Acción Social. Código Alimentario Argentino. Capítulo XII - Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificada. Art 982 - (Res MSyAS n° 494 del 7.07.94) Art. 942.
- Natale, G. & Ronco, A. (2003). Impacto del uso de pesticidas asociado a la siembra directa sobre especies no-blanco: Anuros autóctonos. Memorias Conferencia Internacional Usos del Agua, Agua 2003, Cartagena de Indias, 36-39.
- OMS, 2004. Organización Mundial de la Salud. Guías para la calidad del agua potable. Vol. 1: tercera edición.
- Orlando, A.M. (1993). Estudio de Contaminación por Pesticidas y Metales Pesados en el Río Uruguay en II Seminario de Calidad de aguas y control de la contaminación del Río Uruguay. Publicaciones de la Comisión Administradora del Río Uruguay.
- Ormad Melero, M.P.; García Castillo, F. J. & Munarriz Cid, B. (2009). Eliminación de plaguicidas en aguas de abastecimiento mediante cloración, ozonización y adsorción con GAC. Tecnología del Agua, 314, 24 – 29.
- Ormad, M.P.; Miguel, N.; Claver, A.; Matesanz, J.M.; Ovelleiro, J.L. (2008). Pesticides removal in the process of drinking water production. Chemosphere 71 97–106.
- Palma, G.; Sánchez, A.; Olave, Y.; Encina, F.; Palma, R.; Barra, R. (2004). Pesticide levels in surface waters in an agricultural-forestry basin in Southern Chile. Chemosphere, 57, 763 - 770.
- Peluso, L.; Abelando, M. Apartín, C.D.; Almada, P. & Ronco, A.E. (2013). Integrated ecotoxicological assessment of bottom sediments from the Paraná basin, Argentina. Ecotoxicology and Environmental Safety, 98, 179–186.

- Pineda, J. (2007). Plaguicidas: Monitoreo Efectivo de la Exposición a Carbamatos y Órgano-Fosforados. *Ciencia & Trabajo*, 26, 178-181.
- Prospero, C; Rodriguez, C; Pierotto, M; Mancini, M; Daga, C; Gonella, M & Rincón, A. (2003). Evaluación de la Contaminación y Eutrofización de Aguas Superficiales de la Provincia de Córdoba.
- Qi, S.; Schideman, L.; Mariñas, B. J.; Snoeyink, V. L. & Campos, C. (2007). Simplification of the IAST for activated carbon adsorption of trace organic compounds from natural water. *Water Research*, 41, 440 – 448.
- RAP-AL Uruguay. (2010). Red de Acción en Plaguicidas y sus alternativas para America Latina. Contaminación y eutrofización del agua. Impactos del modelo de agricultura industrial. ISBN: 978-9974-8029-7-1.
- Reungoat, J.; Macova, M.; Escher, B.I.; Carswell, S.; Mueller, J.F. & Keller, J. (2010). Removal of micropollutants and reduction of biological activity in a full scale reclamation plant using ozonation and activated carbon filtration. *Water Research*, 44, 625 – 637.
- Ríos, M.; Zaldúa, N. & Cupeiro, S. (2010). “Evaluación participativa de plaguicidas en el sitio RAMSAR, Parque Nacional Esteros de Farrapos e Islas del Río Uruguay”. *Vida Silvestre Uruguay*. ISBN: 978-9974-7589-5-7.
- Ronco, A.E. (2010). Impacto de plaguicidas en ambientes acuáticos pampeanos: Integración de estudios químico ecotoxicológicos en experimentos de campo y laboratorio, con especial énfasis al caso del glifosato. En *Aspectos Ambientales del Uso de Glifosato*. Ed. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, 85-94.
- Rovedatti, M.G.; Castane, P.M.; Topalian, M.L. & Salibian, A. (2001). Monitoring of Organochlorine and Organophosphorus Pesticides in the Water of the Reconquista River (Buenos Aires, Argentina). *Water Research*, 35, 14, 3457–3461.
- Ruthven, D. (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Ed. John Wiley & Sons. ISBN 978-0-471-86606-0.
- SAGPyA. (2003). Estado Río Grande del Sur y Centro de Socioeconomía y Planeamiento Agrícola. Secretaria de agricultura, ganadería, pesca y agronegocios.
- Salas, H.J. & P. Martino. (2001). Metodologías simplificadas para la evaluación de la eutrofización en lagos cálidos tropicales. Programa Regional CEPIS/HPE/OPS.
- Salman, J.M. & Hameed, B.H. (2010). Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon. *Desalination*, 256, 129 – 135.
- Salto Grande, (2013). Río Uruguay. “http://www.saltogrande.org/rio_uruguay.php.” Consultado: 2014.
- Sarkar, B.; Venkateswralu, N.; Nageswara Rao, R.; Bhattacharjee, C. & Kale, V. (2007). Treatment of pesticide contaminated surface water for production of potable water by a coagulation–adsorption–nanofiltration approach. *Desalination*, 212, 129-140.

- Sasal, C.; Andriulo, A.E.; Wilson, M.G. & Portela, S.I. (2010). Pérdidas de Glifosato por Drenaje y Ecurrimiento y Riesgo de Contaminación de Aguas. En Aspectos Ambientales del Uso de Glifosato. Ed. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, 101-114.
- SAyDS. (1993). Secretaria de Ambiente y Desarrollo Sustentable. Niveles Guía de Calidad del Agua para fuentes de agua de bebida humana con tratamiento convencional y Niveles Guía de calidad de agua para protección de vida acuática. Agua dulce superficial - Anexo II del Decreto Reglamentario 831/93 de la Ley de Residuos Peligrosos N° 24.051.
- SAyDS. (2007). Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable: Asociación Argentina de Médicos por el Medio Ambiente: Organización Panamericana de la Salud La problemática de los agroquímicos y sus envases, su incidencia en la salud de los trabajadores, la población expuesta por el ambiente. 1a ed. Buenos Aires. ISBN 978-987-96256-7-5.
- Schriks, M.; Heringa, M.B.; van der Kooi, M.M.E.; de Voogt, P. & van Wezel, A.P. (2010). Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. *Water Research*, 44, 461 - 476.
- Seigneur, G. (1993). Residuos de Biocidas en Tejidos de Peces del Río Uruguay en II Seminario de Calidad de aguas y control de la contaminación del Río Uruguay. Publicaciones de la Comisión Administradora del Río Uruguay.
- Senogles, P.; Shaw, G.; Smith, M.; Norris, R.; Chiswell, R.; Mueller, J.; Sadler, R.; (2000). Eaglesham, G. Degradation of the cyanobacterial toxin cylindrospermopsin, from *Cylindrospermopsis raciborskii*, by chlorination. *Toxicon*, 38, 1203-1213.
- SIIA. (2007). Sistema Integrado de Información Agropecuaria. Ministerio de Producción, Trabajo y Turismo de la provincia de Corrientes. Estadísticas Agrícolas.
- Singer, H.; Jaus, S.; Hanke, I.; Lück, A.; Hollender, J. & Alder A. (2010). Determination of biocides and pesticides by on-line solid phase extraction coupled with mass spectrometry and their behaviour in wastewater and surface water. *Environmental Pollution* 158, 3054-3064.
- Tang, X.; Zhu, B. & Katou, H. (2012). A review of rapid transport of pesticides from sloping farmland to surface waters: Processes and mitigation strategies. *Journal of Environmental Sciences*, 24, 351 – 361.
- Tapia, H.N.; Cabrejos, G.J.; Rojas, P.N.; Chasquibol, N.S.; Yarango, A.R.; Torres D.F. & Becerra, V. E. (2012). Perlas de Quitosano con Partículas Magnéticas y su Aplicación en la Adsorción de Iones de Cu (II). *Rev. Per. Quím. Ing. Quím.*, 15, N.º 1, 54-58.
- Torres, P.; Cruz, C.; González, M.; Gutiérrez, H.M.; Barba, L.E.; Escobar, J.C. & Delgado, L.G. (2008). Reducción de pentaclorofenol en el agua cruda del río Cauca mediante adsorción con carbón activado en procesos de potabilización. *Ingeniería e Investigación*, Vol. 28, N°3, 92-95. Universidad Nacional de Colombia, Colombia.
- UNESCO - WWAP. (2007). United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization- World Water Assessment Programme. La Plata Basin Case Study. Final Report. UN-Water/WWAP/2007/1. UNESCO Publishing: <http://upo.unesco.org/>.

- USEPA (2001). The Incorporation of Water Treatment Effects on Pesticide. Removal and Transformations in Food Quality Protection. Act (FQPA) Drinking Water Assessments. Office of Pesticide Programs (OPP). United States Environmental Protection Agency. Washington, D.C. 20460.
- USEPA. (2009). National Primary Drinking Water Regulations. United States-Environmental Protection Agency. EPA 816-F-09-004.
- USEPA. (2013). National Recommended Water Quality Criteria. United States-Environmental Protection Agency. "http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/criteria/current/index.cfm#cmc" Consultado: 2014.
- UTN. (1998). Potabilización de agua. Universidad Tecnológica Nacional. Regional C. del Uruguay. Unidad Académica Concordia. Cátedra: Ingeniería Sanitaria. Unidad Temática N° 5.
- Vryzas, Z.; Vassiliou, G.; Alexoudis, C. & Papadopoulou-Mourkidou, E. (2009). Spatial and temporal distribution of pesticide residues in surface waters in northeastern Greece. *Water Research*, 43, 1 – 10.
- Warren, L. & Mc Cabe, J. (2007). Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. McGraw-Hill-Interamericana de México. ISBN 9789701061749.
- WHO. (1987). GEMS/WATER Operational Guide. GEMS: Global Environmental Monitoring System. World Health organization, Geneva.
- WHO. (2010). (World Health Organization) The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification 2009. WHO Library Cataloguing.
- Yoshizuka, K.; Lou, Z. & Inoue, K. (2000). Silver-complexed chitosan microparticles for pesticide removal. *Reactive & Functional Polymers*, 44, 47-54.
- Younes, M. & Galal-Gorchev, H. (2000). Pesticides in Drinking Water - A Case Study. *Food and Chemical Toxicology*, 38, S87 - S90.
- Yu, Z.; Huang, W.; Song, J.; Qian, Y. & Peng, P. (2006). Sorption of organic pollutants by marine sediments: implication for the role of particulate organic matter. *Chemosphere*, 65, 2493 - 501.
- Zhang, P.; Wu, Z.; Zhang, G.; Zeng, G., Zhang, H.; Li, J., Song, X. & Dong, J. (2008). Coagulation characteristics of polyaluminum chlorides PAC-Al30 on humic acid removal from water. *Separation and Purification Technology*, 63, 642–647.
- Zhang, S.; Shao, T. & Karanfil, T. (2011). The effects of dissolved natural organic matter on the adsorption of synthetic organic chemicals by activated carbons and carbon nanotubes. *Water Research*, 45, 1378 -1386.
- Zhou, R.; Zhu, L.; Yang, K. & Chen, Y. (2006). Distribution of organochlorine pesticides in surface water and sediments from Qiantang River, East China. *Journal of Hazardous Materials A*, 137, 68 - 75.

ANEXO I

***MONITOREO DE PLAGUICIDAS EN LA
REGIÓN DE SALTO GRANDE***

ANEXO I**PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS Y NIVELES RESIDUALES DE PLAGUICIDAS. MONITOREO 2012/2014****Fecha de Muestreo 09/2012****Tabla 5.18-** Parámetros físico-químicos determinados *in situ* para todas las muestras tomadas en 09/2012.

Muestra /Parámetro	Temp (°C)	OD (mg/l)	Cond (uS/cm)	Turbidez (NTU)	SS-550° (mg/l)
E9: Itapeby Centro	17,4	8,9	83,0	SD*	SD
E71: Gualaguaycito Chico	18,3	8,8	66,0	SD	SD
E1C: Represa Centro	18,3	9,0	70,1	SD	SD
E95: La Toma – Margen Izquierdo	19,2	9,0	71,3	SD	SD

(*) SD: sin datos

Tabla 5.19- Niveles residuales de plaguicidas en agua superficial filtrada (ng/l) correspondientes al muestreo de 09/2012.

Plaguicidas \ Puntos de Muestreo	E1C	E9	E71	E95
Diazinón	< LD ^a	< LD	97	< LD
Metil-paratión	< LD	< LD	< LD	< LD
Fenitrotión	< LD	18	< LD	178
Malatión	86	< LD	< LD	< LD
Clorpirifós	< LD	< LD	< LD	< LD
Triadimefón	< LD	< LD	< LD	< LD
Penconazole	< LD	< LD	< LD	< LD
Imazalil	< LD	< LD	< LD	< LD
Miclobutanil	36	228	< LD	2987
Ethión	< LD	< LD	< LD	< LD
Trifloxistrobin	< LD	< LD	< LD	< LD
Propiconazole I	< LD	< LD	< LD	< LD
Propiconazole II	< LD	< LD	< LD	< LD
Bromopropilato	< LD	< LD	962	1044
Lindano	65	< LD	< LD	< LD
Aldrin	< LD	70	33	27
Heptacloro epóxido B	< LD	84	< LC ^b	< LD
Heptacloro epóxido A	< LD	< LD	< LD	< LD
Transclordano	258	273	718	19
Dieldrin	< LD	< LC	10	14

(a) <LD: Menor al Límite de Detección, (b) <LC: Menor al Límite de Cuantificación.

Tabla 5.19- Niveles residuales de plaguicidas en agua superficial filtrada (ng/l) correspondientes al muestreo de 09/2012. (Continuación)

Plaguicidas \ Puntos de Muestreo	E1C	E9	E71	E95
Endrin	< LD	< LD	< LD	< LD
Endosulfán	344	207	190	184
p, p'- DDD	< LD	< LD	< LD	< LD
p, p'- DDT	< LD	< LD	< LD	< LD

(a) <LD: Menor al Límite de Detección, (b) <LC: Menor al Límite de Cuantificación.

Tabla 5.20- Niveles residuales de plaguicidas en sólidos suspendidos (ng/mg) correspondientes al muestreo de 09/2012.

Plaguicidas \ Puntos de Muestreo	E1C	E9	E71	E95
Diazinón	< LD ^a	10	25,4	3,9
Metil-paratión	< LD	< LD	< LD	< LD
Fenitrotión	< LD	14	< LD	7
Malatión	< LD	< LD	< LD	< LD
Clorpirifós	< LD	< LD	< LD	< LD
Triadimefón	< LD	< LD	< LD	< LD
Penconazole	< LD	< LD	< LD	< LD
Imazalil	< LD	< LD	< LD	< LD
Miclobutanil	< LD	< LD	< LD	54
Ethión	4	11	12,1	7,1
Trifloxistrobin	< LD	30	< LD	11,2
Propiconazole I	< LD	< LD	< LD	< LD
Propiconazole II	< LD	< LD	< LD	96
Bromopropilato	< LD	1264	3700	892
Lindano	< LD	1,9	4,4	1,6
Aldrin	1	2,1	1,3	0,9
Heptacloro epóxido B	< LD	320	< LC ^b	0,6
Heptacloro epóxido A	< LD	< LD	< LC	0,6
Transclordano	109	8,1	2,2	0,3
Dieldrin	< LD	4,9	12,5	1,9
Endrin	< LD	2,9	< LD	< LD
Endosulfán	29	428	74,6	188
p, p'- DDD	< LD	< LD	16,5	< LD
p, p'- DDT	< LD	< LD	< LD	< LD

(a) <LD: Menor al Límite de Detección, (b) <LC: Menor al Límite de Cuantificación.

Fecha de Muestreo 02/2013

Tabla 5.21- Parámetros físico-químicos determinados *in situ* para todas las muestras tomadas en 02/2013.

Muestra /Parámetro	Temp (°C)	OD (mg/l)	Cond (uS/cm)	Turbidez (NTU)	SS-550° (mg/l)
E9: Itapeby Centro	28,3	9,6	52,0	17,9	SD*
E71: Gualaguaycito Chico	29,1	11,6	54,9	28,3	1,6
E1C: Represa Centro	30,1	13,7	59,2	28,8	2,4
E95: La Toma – Margen Izquierdo	29,7	13,7	58,2	18,6	5,6

(*) SD: sin datos

Tabla 5.22- Niveles residuales de plaguicidas en agua superficial filtrada (ng/l) correspondientes al muestreo de 02/2013.

Plaguicidas \ Puntos de Muestreo	E1C	E9	E71	E95
Diazinón	< LD ^a	< LD	< LD	< LD
Metil-paratión	< LD	< LD	< LD	< LD
Fenitrotión	< LD	79	< LD	< LD
Malatión	86	< LD	72	< LC ^b
Clorpirifós	< LD	258	27	< LD
Triadimefón	< LD	128	< LD	< LD
Penconazole	< LD	< LD	< LD	< LD
Imazalil	< LD	< LD	1121	< LD
Miclobutanil	< LD	< LD	< LD	< LD
Ethión	< LD	< LD	< LD	< LD
Trifloxistrobin	1133	1091	999	972
Propiconazole I	< LD	< LD	< LD	< LD
Propiconazole II	< LD	< LD	< LD	< LD
Bromopropilato	13716	5013	< LD	15023
Lindano	41	< LD	< LD	< LD
Aldrin	< LD	< LD	< LC	< LD
Heptacloro epóxido B	< LD	< LD	< LD	< LD
Heptacloro epóxido A	< LD	< LD	< LD	< LD
Transclordano	90	79	101	94
Dieldrin	158	133	153	82
Endrin	< LD	< LD	< LD	< LD
Endosulfán	151	125	316	104
p, p'- DDD	< LD	< LD	< LD	< LD
p, p'- DDT	< LD	< LD	< LD	< LD

(a) <LD: Menor al Límite de Detección, (b) <LC: Menor al Límite de Cuantificación.

Tabla 5.23- Niveles residuales de plaguicidas en sólidos suspendidos (ng/mg) correspondientes al muestreo de 02/2013.

Plaguicidas \ Puntos de Muestreo	E1C	E9	E71	E95
Diazinón	< LD ^a	< LD	< LD	< LD
Metil-paratión	< LD	< LD	< LD	< LD
Fenitrotión	< LD	123	< LD	< LD
Malatión	< LD	< LD	< LD	78
Clorpirifós	< LD	33	< LD	< LD
Triadimefón	< LD	< LD	< LD	< LD
Penconazole	< LD	< LD	< LD	< LD
Imazalil	< LD	< LD	< LD	< LD
Miclobutanil	< LD	< LD	< LD	< LD
Ethión	5	48	14	23
Trifloxistrobin	57	241	66	97
Propiconazole I	< LD	954	< LD	< LD
Propiconazole II	< LD	435	< LD	< LD
Bromopropilato	1063	74585	< LD	2362
Lindano	< LD	187	< LD	< LD
Aldrin	0,4	9	1,1	0,5
Heptacloro epóxido B	< LC ^b	11	0,8	< LD
Heptacloro epóxido A	< LC	3	0,5	< LD
Transclordano	0,4	9	2,1	1,2
Dieldrin	0,5	10	2,5	2
Endrin	< LD	< LD	< LD	< LD
Endosulfán	9,1	43	12,5	6,1
p, p'- DDD	< LD	< LD	< LD	5,5
p, p'- DDT	< LD	< LD	< LD	< LD

(a) <LD: Menor al Límite de Detección, (b) <LC: Menor al Límite de Cuantificación.

Fecha de Muestreo 04/2013

Tabla 5.24- Parámetros físico-químicos determinados *in situ* para todas las muestras tomadas en 04/2013.

Muestra /Parámetro	Temp (°C)	OD (mg/l)	Cond (uS/cm)	Turbidez (NTU)	SS-550° (mg/l)
E9: Itapeby Centro	22,3	8,7	51,5	22,5	SD*
E71: Gualeguaycito Chico	22,7	9,5	50,4	31,8	3,6
E1C: Represa Centro	23,8	8,8	49,3	28,8	5,2
E11: Aguas abajo de la Represa	22,1	8,5	48,0	24,9	11,2
E95: La Toma – Margen Izquierdo	23,1	9,0	50,8	20,9	4,4

(*) SD: sin datos

Tabla 5.25- Niveles residuales de plaguicidas en agua superficial filtrada (ng/l) correspondientes al muestreo de 04/2013.

Plaguicidas \ Puntos de Muestreo	E11	E95	E71	E9	E1C
Diazinón	186	71	70	< LD	< LD
Metil-paratión	96	< LD ^a	< LD	< LD	< LD
Fenitrotión	72	< LD	112	157	147
Malatión	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Clorpirifós	< LD	< LD	< LD	275	< LD
Triadimefón	< LD	< LD	47	< LD	< LD
Penconazole	< LD	1036	< LD	< LD	< LD
Imazalil	< LD	< LD	2065	1929	1358
Miclobutanil	547	< LD	207	< LD	27
Ethión	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Trifloxistrobin	1329	< LD	32	1734	24
Propiconazole I	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Propiconazole II	< LD	< LD	711	< LD	< LD
Bromopropilato	5472	7391	4533	< LD	17993
Lindano	< LD	< LD	< LC ^b	< LD	< LD
Aldrin	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Heptacloro epóxido B	< LD	< LC	< LD	250	< LD
Heptacloro epóxido A	< LD	< LC	92	< LD	< LD
Transclordano	473	12	< LD	255	< LD
Dieldrin	< LD	< LD	< LD	31	< LD
Endrin	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Endosulfán	< LD	< LC	< LD	239	94
p, p'- DDD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
p, p'- DDT	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

(a) <LD: Menor al Límite de Detección, (b) <LC: Menor al Límite de Cuantificación.

Tabla 5.26- Niveles residuales de plaguicidas en sólidos suspendidos (ng/mg) correspondientes al muestreo de 04/2013.

Plaguicidas \ Puntos de Muestreo	E11	E95	E71	E9	E1C
Diazinón	20	12	70	< LD ^a	< LD
Metil-paratión	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Fenitrotión	< LD	26,5	112	< LD	< LD
Malatión	< LD	< LD	< LD	< LD	75
Clorpirifós	< LD	6,6	< LD	25	< LD
Triadimefón	< LD	< LD	47	< LD	< LD
Penconazole	< LD	30,3	< LD	374	< LD
Imazalil	< LD	< LD	2065	< LD	< LD
Miclobutanil	< LD	< LD	207	< LD	< LD
Ethión	24	1,4	< LD	86	< LD

(a) <LD: Menor al Límite de Detección, (b) <LC: Menor al Límite de Cuantificación.

Tabla 5.26- Niveles residuales de plaguicidas en sólidos suspendidos (ng/mg) correspondientes al muestreo de 04/2013. (Continuación)

Plaguicidas \ Puntos de Muestreo	E11	E95	E71	E9	E1C
Trifloxistrobin	226	< LD	32	576	< LD
Propiconazole I	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Propiconazole II	< LD	212	711	< LD	< LD
Bromopropilato	3134	1118	4533	< LD	936
Lindano	< LD	2,9	< LC ^b	32	< LD
Aldrin	< LD	0,5	< LD	< LD	< LD
Heptacloro epóxido B	1	0,4	< LD	17	< LD
Heptacloro epóxido A	3	0,4	92	< LD	< LD
Transclordano	2	1,1	< LD	18	< LD
Dieldrin	3	0,5	< LD	9	< LD
Endrin	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Endosulfán	26	118	< LD	208	< LD
p, p'- DDD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
p, p'- DDT	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

(a) <LD: Menor al Límite de Detección, (b) <LC: Menor al Límite de Cuantificación.

Fecha de Muestreo 07/2013

Tabla 5.27- Parámetros físico-químicos determinados *in situ* para todas las muestras tomadas en 07/2013.

Muestra /Parámetro	Temp (°C)	OD (mg/l)	Cond (uS/cm)	Turbidez (NTU)	SS-550° (mg/l)
E71: Gualeguaycito Chico	14,9	10,1	52,6	20,8	5,2
E1C: Represa Centro	15,4	9,2	58,4	19,9	6,6
E11: Aguas abajo de la Represa	14,8	10,1	52,1	20,0	3,8
E95: La Toma – Margen Izquierdo	15,3	8,9	58,8	19,4	5,4
SA: Canal Santa Ana/Federación	15,5	10,8	57,0	20,5	6,8
MO: Mocoretá	12,9	11,3	109,8	29,0	8,8
MC: Monte Caseros	16,8	9,8	55,7	51,6	37,6

Tabla 5.28- Niveles residuales de plaguicidas en agua superficial filtrada (ng/litro) correspondientes al muestreo de 07/2013.

Plaguicidas \ Puntos de Muestreo	SA	MC	MO	E1C	E95	E71	E11
Diazinón	28	43	65	140	55	64	90
Malatión	31	26	25	< LD ^a	< LD	953	73
Fenitrotión	< LD	< LC ^b	18	< LD	< LD	< LD	< LD
Clorpirifós	14	< LD.	17	< LD	98	< LD	< LD
Triadimefón	< LD	< LC	< LD	13	< LC	45	8
Penconazole	17	< LD	< LD	< LC	14	44	15

(a) <LD: Menor al Límite de Detección, (b) <LC: Menor al Límite de Cuantificación.

Tabla 5.28- Niveles residuales de plaguicidas en agua superficial filtrada (ng/litro) correspondientes al muestreo de 07/2013. (Continuación)

Plaguicidas \ Puntos de Muestreo	SA	MC	MO	E1C	E95	E71	E11
Transclordano	37	45	76	< LD	476	40	23
Endosulfán	< LD	< LD	25	54	43	46	71
Miclobutanil	30	89	< LD	135	793	< LD	< LD
Endrin	29	208	< LD	< LD	96	107	51
Ethión	17	< LD	< LD	< LD	18	< LD	< LD
Propiconazole I	142	112	59	< LD	93	75	50
Propiconazole II	17	86	23	17	36	94	37

(a) <LD: Menor al Límite de Detección, (b) <LC: Menor al Límite de Cuantificación.

Tabla 5.29- Niveles residuales de plaguicidas en sólidos suspendidos (ng/mg) correspondientes al muestreo de 07/2013.

Plaguicidas \ Puntos de Muestreo	SA	MC	MO	E1C	E95	E71	E11
Diazinón	11	5,8	1,5	41,2	90,6	8,0	5,1
Malatión	3,3	3,5	1,0	< LD ^a	< LD	14,2	5,3
Fenitrotión	< LD	0,6	2,1	< LD	< LD	< LD	< LD
Clorpirifós	0,5	3,8	< LC ^b	< LC	2,6	< LC	< LC
Triadimefón	< LD	4,3	0,6	126	7,2	1,9	4,2
Penconazole	< LD	< LD	< LC	36,5	9,6	12,5	0,5
Transclordano	< LC	< LC	1,3	< LD	21	2,7	< LC
Endosulfán	< LC	< LC	1,8	26,8	7,5	18,4	27
Miclobutanil	< LC	< LD	< LD	125	29,7	< LD	6,7
Endrin	9,2	10	2,0	< LD	< LC	1,3	< LC
Ethión	0,9	0,9	0,7	< LD	4,4	< LC	< LC
Propiconazole I	13,2	7,6	7,5	< LD	61,6	18,3	8,2
Propiconazole II	< LD	3,5	0,3	121	18,4	30,2	2,9

(a) <LD: Menor al Límite de Detección, (b) <LC: Menor al Límite de Cuantificación.

Fecha de Muestreo 03/2014**Tabla 5.30-** Parámetros físico-químicos determinados *in situ* para todas las muestras tomadas en 03/2014.

Muestra /Parámetro	Temp (°C)	OD (mg/l)	Cond (uS/cm)	Turbidez (NTU)	SS-550° (mg/l)
E9: Itapeby Centro	25,0	8,7	59,3	22,5	8,0
E71: Gualaguaycito Chico	25,8	10,3	57,9	22,8	6,6
E1C: Represa Centro	26,0	8,7	58,9	22,3	7,4
E95: La Toma – Margen Izquierdo	26,9	9,8	61,0	23,3	7,2

Tabla 5.31- Niveles residuales de plaguicidas en agua superficial filtrada (ng/litro) correspondientes al muestreo de 03/2014.

Plaguicidas \ Puntos de Muestreo	E95	E71	E9	E1C
Diazinón	< LC ^b	9	12	13
M-paratión	< LD ^a	< LD	< LD	< LD
Fenitrotión	< LD	< LC	< LD	13
Malatión	< LD	< LC	< LD	< LD
Clorpirifós	< LC	< LD	< LD	< LD
Triadimefón	< LD	29	< LD	36
Penconazole	< LD	42	< LD	53
Imazalil	261	241	300	348
Miclobutanil	126	217	109	114
Ethión	< LD	< LD	< LD	< LD
Trifloxistrobin	< LD	135	83	197
Propiconazole I	< LD	< LD	< LD	80
Propiconazole II	< LD	< LD	< LD	73
Bromopropilato	1456	2332	803	1993
Lindano	< LD	< LD	< LD	< LD
Aldrin	< LD	< LD	< LD	< LD
Heptacloro epóxido B	13	< LC	< LD	< LC
Heptacloro epóxido A	80	229	< LD	93
Transclordano	34	33	26	40
Dieldrin	43	49	< LD	31
Endrin	< LD	< LD	< LD	< LD
Endosulfán	222	120	159	< LD
p, p'- DDD	< LD	< LD	< LD	< LD
p, p'- DDT	< LD	< LD	< LD	< LD

(a) <LD: Menor al Límite de Detección, (b) <LC: Menor al Límite de Cuantificación.

Tabla 5.32- Niveles residuales de plaguicidas en sólidos suspendidos (ng/mg) correspondientes al muestreo de 03/2014.

Plaguicidas \ Puntos de Muestreo	E95	E71	E9	E1C
Diazinón	4,2	6,1	2,9	2,8
Metil-paratión	< LD ^a	< LD	< LD	< LD
Fenitrotión	< LD	2,0	0,8	< LD
Malatión	< LD	5,0	< LD	< LD
Clorpirifós	0,7	2,3	0,4	< LD
Triadimefón	< LD	< LD	< LD	< LD
Penconazole	< LD	< LD	< LD	< LD
Imazalil	625	366	116	97,7
Miclobutanil	68	99,6	30,4	63,3
Ethión	0,5	< LC ^b	0,4	< LC

(a) <LD: Menor al Límite de Detección, (b) <LC: Menor al Límite de Cuantificación.

Tabla 5.32- Niveles residuales de plaguicidas en sólidos suspendidos (ng/mg) correspondientes al muestreo de 03/2014. (Continuación)

Plaguicidas \ Puntos de Muestreo	E95	E71	E9	E1C
Trifloxistrobin	6,9	9	4,5	< LD
Propiconazole I	< LD	< LD	< LD	< LD
Propiconazole II	< LD	< LD	< LD	< LD
Bromopropilato	86,4	325	178	320
Lindano	< LD	< LD	< LD	< LD
Aldrin	< LD	< LD	< LC	< LD
Heptacloro epóxido B	< LC	< LC	< LD	< LC
Heptacloro epóxido A	< LC	< LC	< LC	< LC
Transclordano	< LC	< LC	< LC	< LC
Dieldrin	< LC	< LD	< LC	< LC
Endrin	< LD	< LD	< LD	< LD
Endosulfán	3,1	6,1	1,6	10
p, p'- DDD	< LC	< LD	< LD	< LD
p, p'- DDT	< LD	< LD	< LD	< LD

(a) <LD: Menor al Límite de Detección, (b) <LC: Menor al Límite de Cuantificación.

Fecha de Muestreo 05/2014**Tabla 5.33-** Parámetros físico-químicos determinados *in situ* para todas las muestras tomadas en 05/2014.

Muestra /Parámetro	Temp (°C)	OD (mg/l)	Cond (uS/cm)	Turbidez (NTU)	SS-550° (mg/l)
E9: Itapeby Centro	19,0	7,7	61,5	33,9	12,2
E71: Gualaguaycito Chico	19,3	7,9	55,5	23,9	5,0
E1C: Represa Centro	19,3	7,2	53,9	33,1	11,4
E11: Aguas abajo de la Represa	19,6	SD*	53,7	34,9	9,2
E2C: Arriba desembocadura Itapeby	19,7	7,3	63,5	30,3	6,8

(*) SD: sin datos

Tabla 5.34- Niveles residuales de plaguicidas en agua superficial filtrada (ng/litro) correspondientes al muestreo de 05/2014.

Plaguicidas \ Puntos de Muestreo	E71	E9	E1C	E2C	E11
Lindano	< LD ^a	< LD	< LD	28	< LD
Aldrin	< LC ^b	63	14	< LC	138
Heptacloro epóxido B	< LC	89	46	1053	144
Heptacloro epóxido A	< LC	92	50	< LD	315
Transclordano	43	148	80	2474	595
Dieldrin	16	5049	91	382	89
Endrin	< LC	96	21	158	51

(a) <LD: Menor al Límite de Detección, (b) <LC: Menor al Límite de Cuantificación.

Tabla 5.34- Niveles residuales de plaguicidas en agua superficial filtrada (ng/litro) correspondientes al muestreo de 05/2014. (Continuación)

Plaguicidas \ Puntos de Muestreo	E71	E9	E1C	E2C	E11
Endosulfán	14	152	48	239	106
p, p'- DDD	< LD				
p, p'- DDT	< LD	< LD	< LD	399	670

(a) <LD: Menor al Límite de Detección, (b) <LC: Menor al Límite de Cuantificación.

Tabla 5.35- Niveles residuales de plaguicidas en sólidos suspendidos (ng/mg) correspondientes al muestreo de 05/2014.

Plaguicidas \ Puntos de Muestreo	E71	E9	E1C	E2C	E11
Lindano	80,4	9,7	< LD ^a	606	< LD
Aldrin	1,2	< LC ^b	< LC	6,1	< LC
Heptacloro epóxido B	13,7	0,8	1,3	32	0,5
Heptacloro epóxido A	20,5	0,5	1,1	13	0,2
Transclordano	< LD	0,3	0,2	< LD	0,3
Dieldrin	1,9	0,8	0,7	36	0,4
Endrin	4,1	0,9	30,5	72	0,7
Endosulfán	109	8	4,7	90	3,9
p, p'- DDD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
p, p'- DDT	< LD	9,7	< LD	143	< LD

(a) <LD: Menor al Límite de Detección, (b) <LC: Menor al Límite de Cuantificación.

Fecha de Muestreo 07/2014

Tabla 5.36- Parámetros físico-químicos determinados *in situ* para todas las muestras tomadas en 07/2014.

Muestra /Parámetro	Temp (°C)	OD (mg/l)	Cond (uS/cm)	Turbidez (NTU)	SS-550° (mg/l)
E9: Itapeby Centro	15,5	7,7	56,0	92,0	32,0
E71: Gualaguaycito Chico	15,9	7,5	48,7	134,0	47,2
E1C: Represa Centro	16,2	7,6	48,4	77,1	15,2
E95: La Toma – Margen Izquierdo	16,3	7,6	51,0	68,9	12,8
E2C: Arriba desembocadura Itapeby	16,3	9,0	47,8	73,1	31,2

Tabla 5.37- Niveles residuales de plaguicidas en agua superficial filtrada (ng/litro) correspondientes al muestreo de 07/2014.

Plaguicidas \ Puntos de Muestreo	E71	E9	E1C	E2C
Lindano	< LD ^a	< LD	< LD	< LD
Aldrin	19	199	50	20
Heptacloro epóxido B	18	20	33	25
Heptacloro epóxido A	17	33	38	28
Transclordano	65	47	89	65
Dieldrin	36	20	82	64
Endrin	16	33	17	65
Endosulfán	24	83	55	57
p, p'- DDD	< LD	< LD	< LD	< LD
p, p'- DDT	< LD	< LD	< LD	< LD

(a) <LD: Menor al Límite de Detección.

Tabla 5.38- Niveles residuales de plaguicidas en sólidos suspendidos (ng/mg) correspondientes al muestreo de 07/2014.

Plaguicidas \ Puntos de Muestreo	E71	E9	E1C	E2C
Lindano	< LD ^a	2,9	120	< LD
Aldrin	23,5	< LC ^b	64,6	< LC
Heptacloro epóxido B	29,6	< LC	70,2	< LC
Heptacloro epóxido A	27,8	< LC	68,8	< LC
Transclordano	45,8	< LC	105	0,2
Dieldrin	23,4	< LC	51,7	0,2
Endrin	21,7	0,3	44,0	0,9
Endosulfán	44,6	5,6	80,6	1,5
p, p'- DDD	76,8	< LD	350	0,7
p, p'- DDT	57,5	233,1	< LD	1,1

(a) <LD: Menor al Límite de Detección, (b) <LC: Menor al Límite de Cuantificación.

Fecha de Muestreo 09/2014**Tabla 5.39-** Parámetros físico-químicos determinados *in situ* para todas las muestras tomadas en 09/2014.

Muestra /Parámetro	Temp (°C)	OD (mg/l)	Cond (uS/cm)	Turbidez (NTU)	SS-550° (mg/l)
E9: Itapeby Centro	19,3	9,5	59,3	34,0	2,0
E71: Gualaguaycito Chico	20,1	10,6	51,5	25,0	1,6
E1C: Represa Centro	20,0	10,3	53,9	38,0	8,4
E11: Aguas abajo de la Represa	19,3	8,6	55,7	38,0	7,2
E95: La Toma – Margen Izquierdo	20,6	9,6	56,9	36,0	7,2
E2C: Arriba desembocadura Itapeby	19,9	9,2	53,3	37,0	5,6

Tabla 5.40- Niveles residuales de plaguicidas en agua superficial filtrada (ng/litro) correspondientes al muestreo de 09/2014.

Plaguicidas \ Puntos de Muestreo	E71	E9	E1C	E2C	E11
Lindano	< LC ^b	18	14	< LC	< LC
Aldrin	15	110	12	29	71
Heptacloro epóxido B	< LC	19	32	< LD ^a	< LC
Heptacloro epóxido A	14	22	30	< LD	18
Transclordano	63	104	234	22	67
Dieldrin	13	37	78	< LD	16
Endrin	45	32	76	< LC	30
Endosulfán	64	112	131	64	90
p, p'- DDD	< LC	23	< LD	< LC	12
p, p'- DDT	42	50	54	< LD	10

(a) <LD: Menor al Límite de Detección, (b) <LC: Menor al Límite de Cuantificación.

Tabla 5.41- Niveles residuales de plaguicidas en sólidos suspendidos (ng/mg) correspondientes al muestreo de 09/2014.

Plaguicidas \ Puntos de Muestreo	E71	E9	E1C	E2C	E11
Lindano	51	4,1	10	12,4	9,6
Aldrin	< LC	0,6	< LC ^b	< LC	< LC
Heptacloro epóxido B	< LC	0,6	< LC	< LC	< LC
Heptacloro epóxido A	10,9	0,5	< LC	< LC	< LC
Transclordano	< LC	< LC	< LD ^a	< LC	< LC
Dieldrin	< LD	0,8	< LC	< LC	< LC
Endrin	1641	0,3	0,8	< LD	0,7
Endosulfán	29	11,9	18,8	19,8	13
p, p'- DDD	< LD	0,6	1,2	1	0,9
p, p'- DDT	< LD	< LD	7,4	5,1	3,6

(a) <LD: Menor al Límite de Detección, (b) <LC: Menor al Límite de Cuantificación.

VARIACIÓN DE LOS PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS EN LOS DIFERENTES SITIOS DE MUESTREO Y DURANTE EL PERÍODO DE MONITOREO.

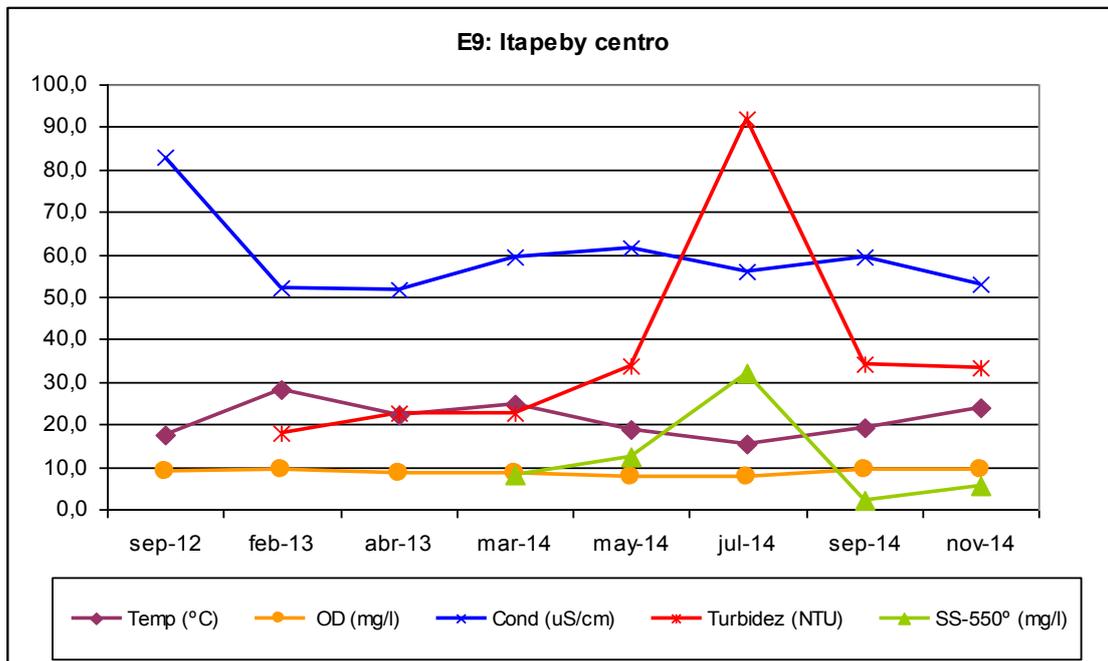


Figura 5.10- Parámetros físico-químicos determinados *in situ*. Muestra E9: Itapeby Centro.

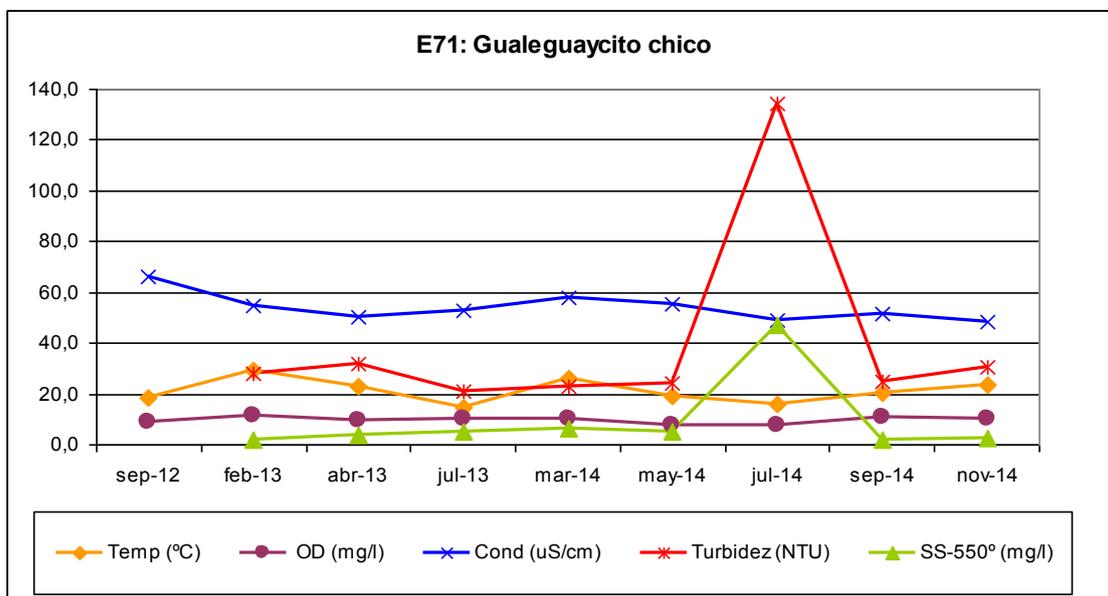


Figura 5.10- Parámetros físico-químicos determinados *in situ*. Muestra E71: Gualeguaycito Chico.

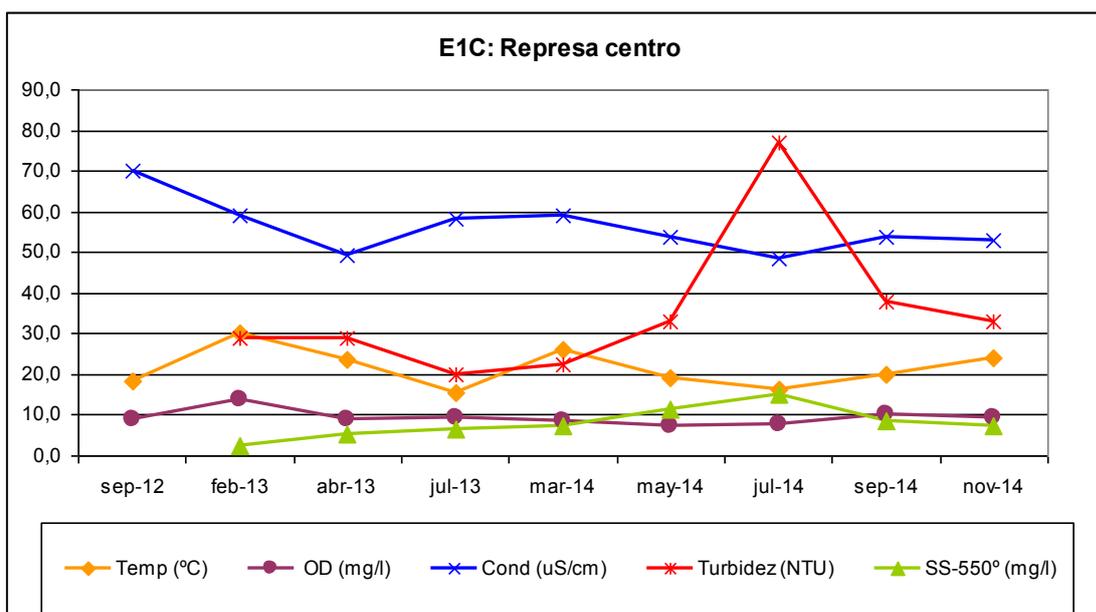


Figura 5.12- Parámetros físico-químicos determinados *in situ*. Muestra E1C: Represa Centro.

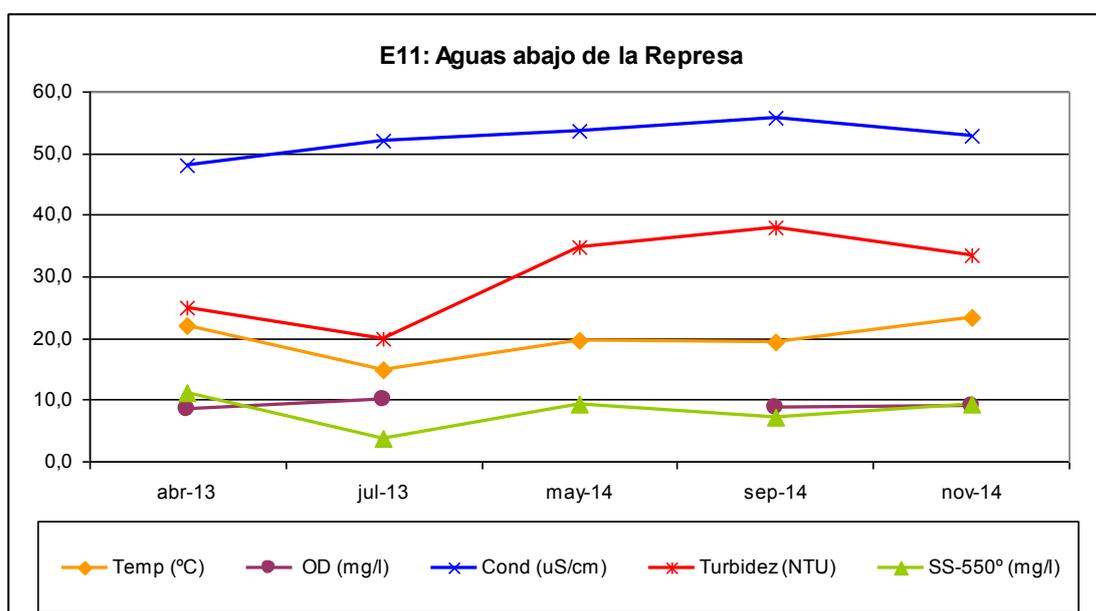


Figura 5.13- Parámetros físico-químicos determinados *in situ*. Muestra E11: Aguas debajo de la Represa.

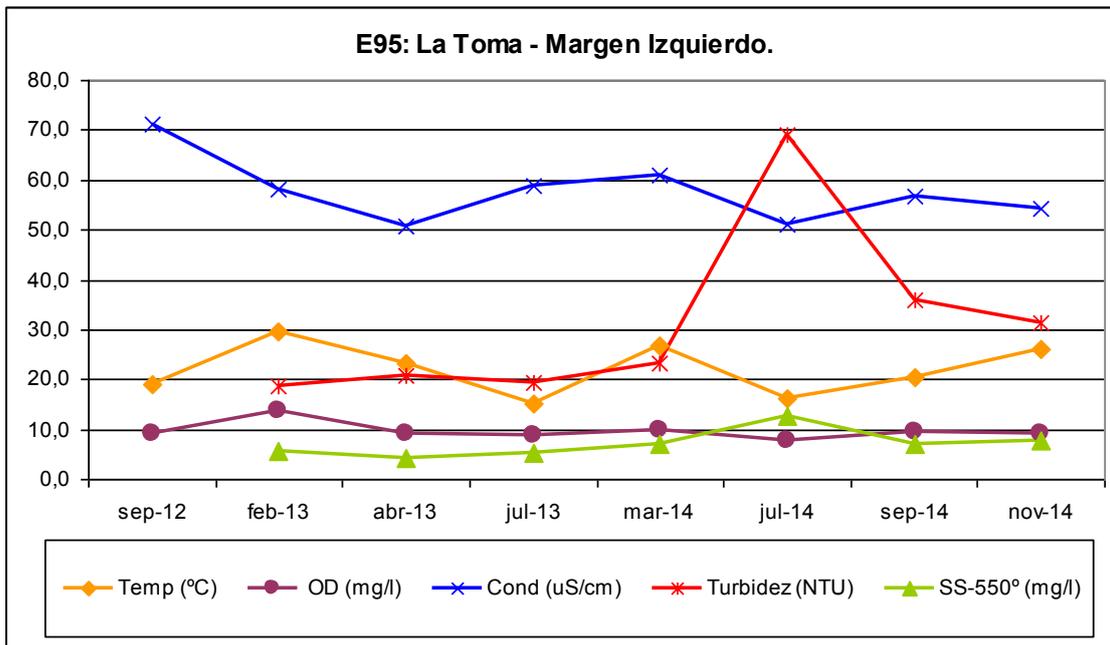


Figura 5.14- Parámetros físico-químicos determinados *in situ*. Muestra E95: La Toma - Margen Izquierdo.

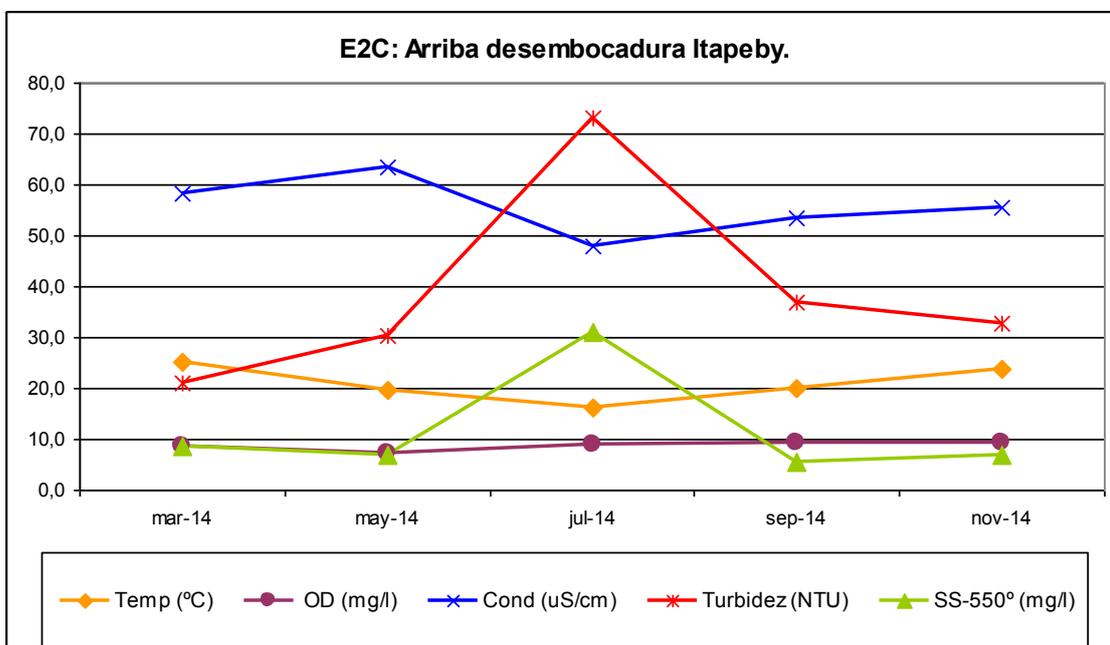


Figura 5.15- Parámetros físico-químicos determinados *in situ*. Muestra E2C: Arriba desembocadura Itapeby.

VARIACIÓN DE LOS RESIDUOS DE PLAGUICIDAS EN AGUA SUPERFICIAL Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS EN LOS DIFERENTES SITIOS DE MUESTREO Y DURANTE LA CAMPAÑA DE MONITOREO.

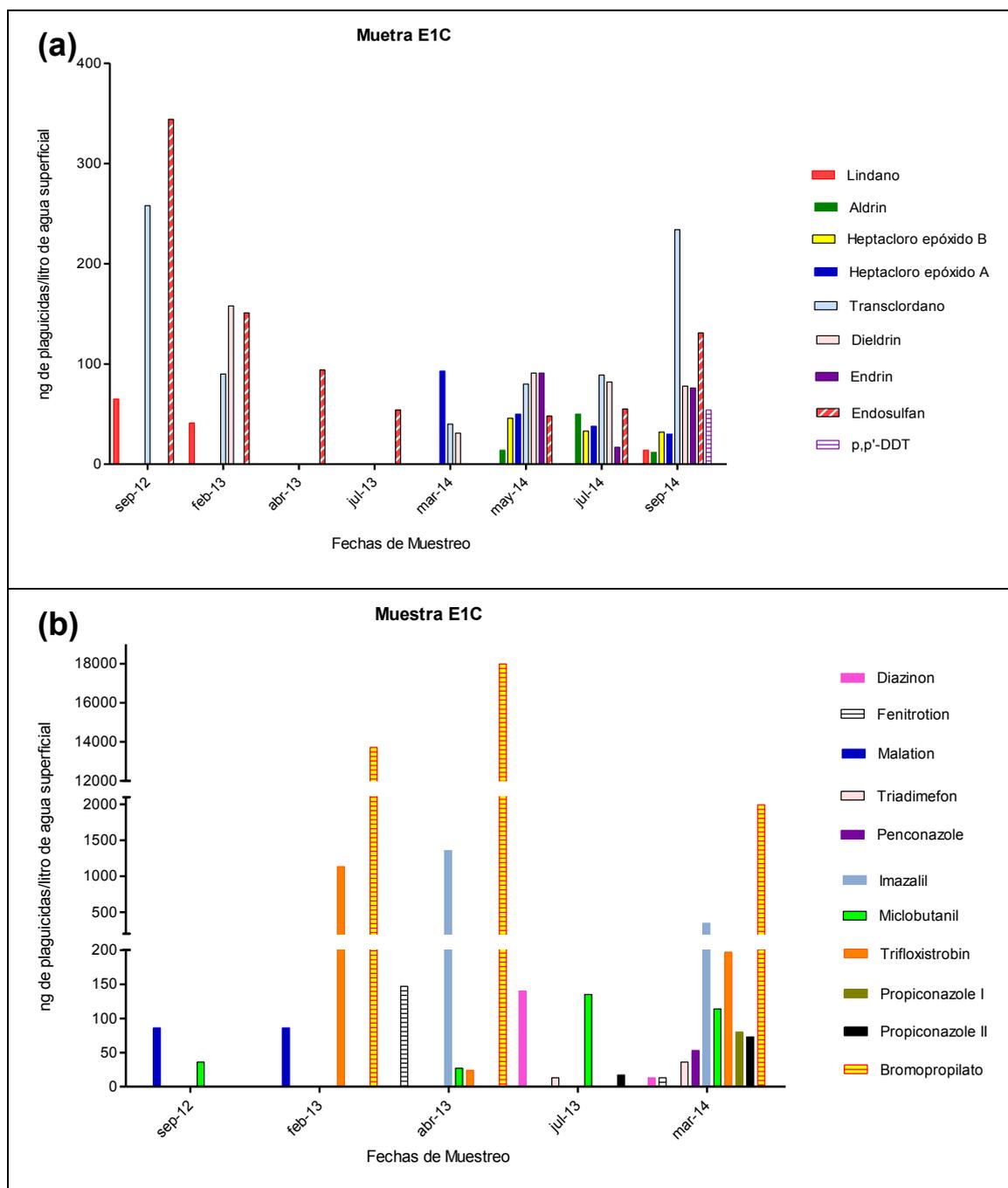


Figura 5.16- Variación de los niveles de plaguicidas grupo (a) y (b) en agua superficial. *Muestra E1C: Represa Centro.*

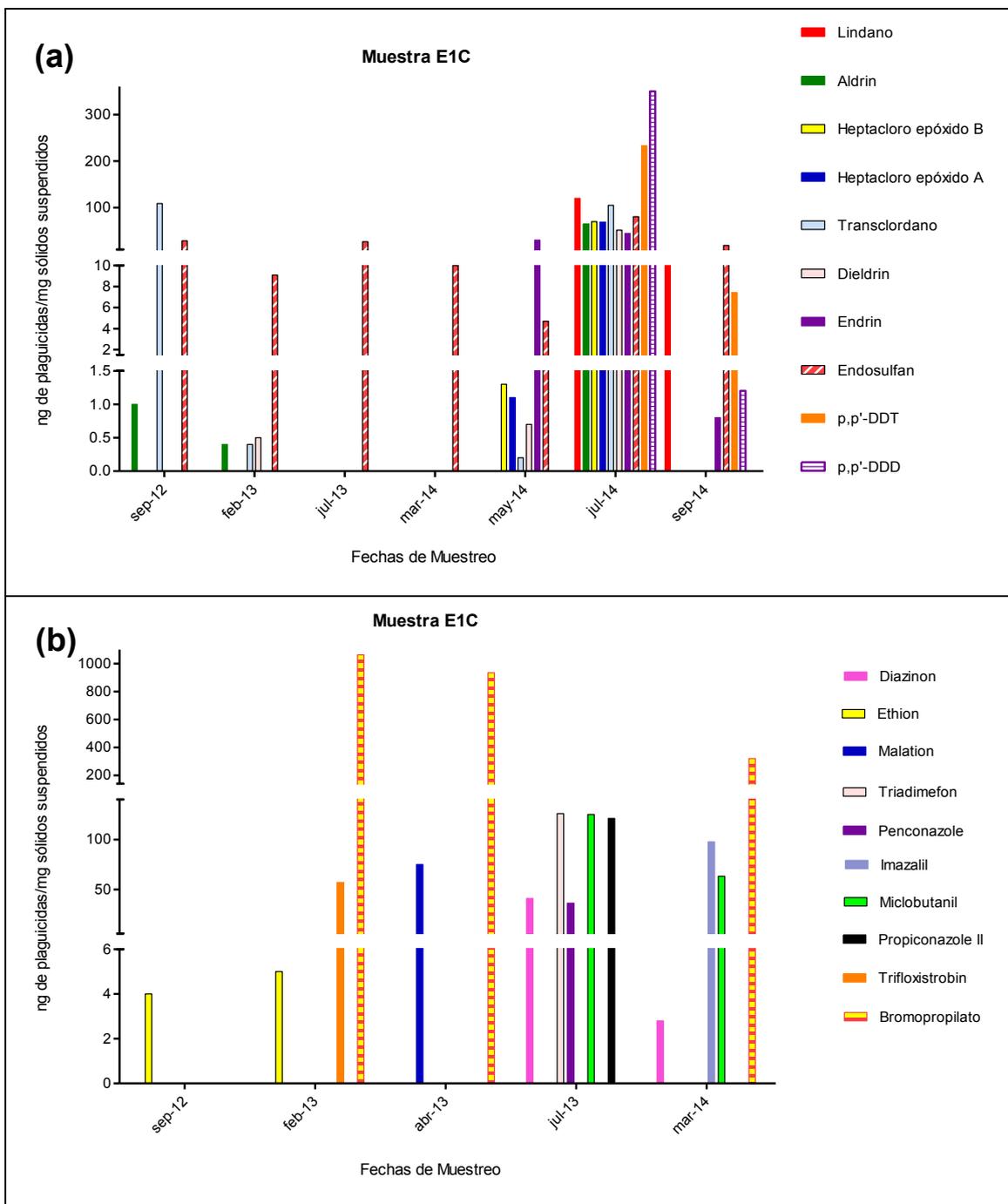


Figura 5.17- Variación de los niveles de plaguicidas grupo (a) y (b) en sólidos suspendidos. Muestra E1C: Represa Centro.

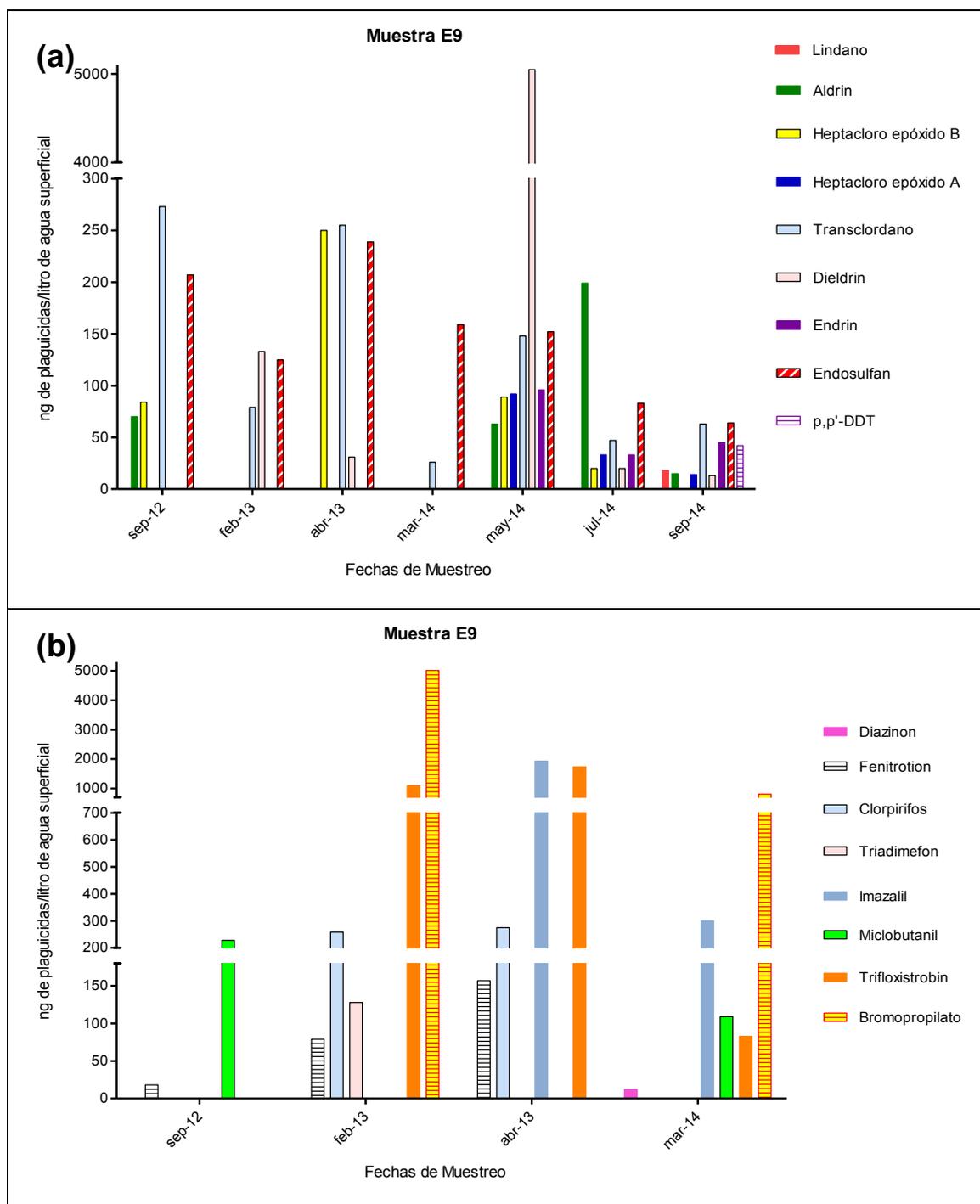


Figura 5.18- Variación de los niveles de plaguicidas grupo (a) y (b) en agua superficial. Muestra E9: Itapeby Centro.

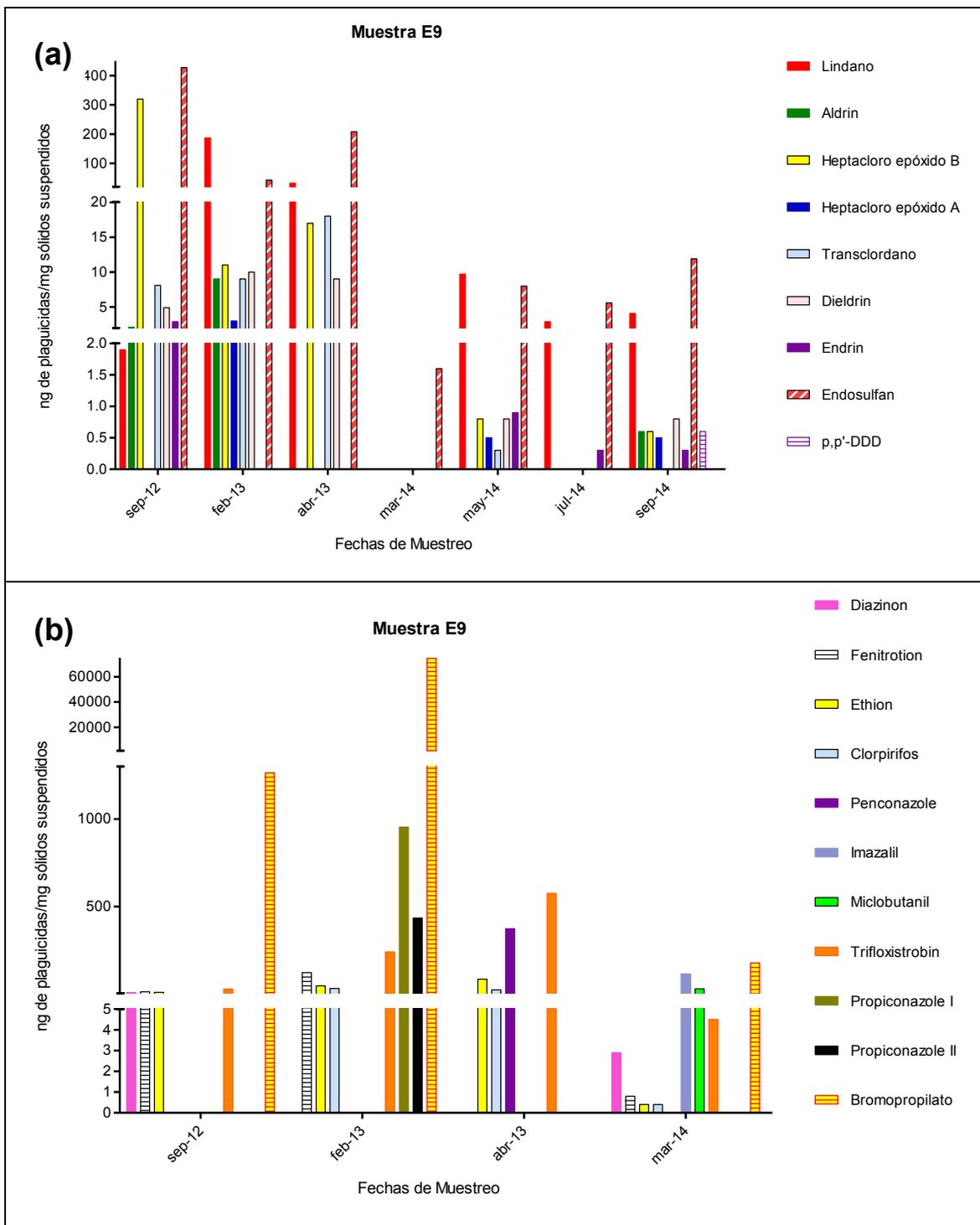


Figura 5.19- Variación de los niveles de plaguicidas grupo (a) y (b) en sólidos suspendidos. Muestra E9: Itapeby Centro.

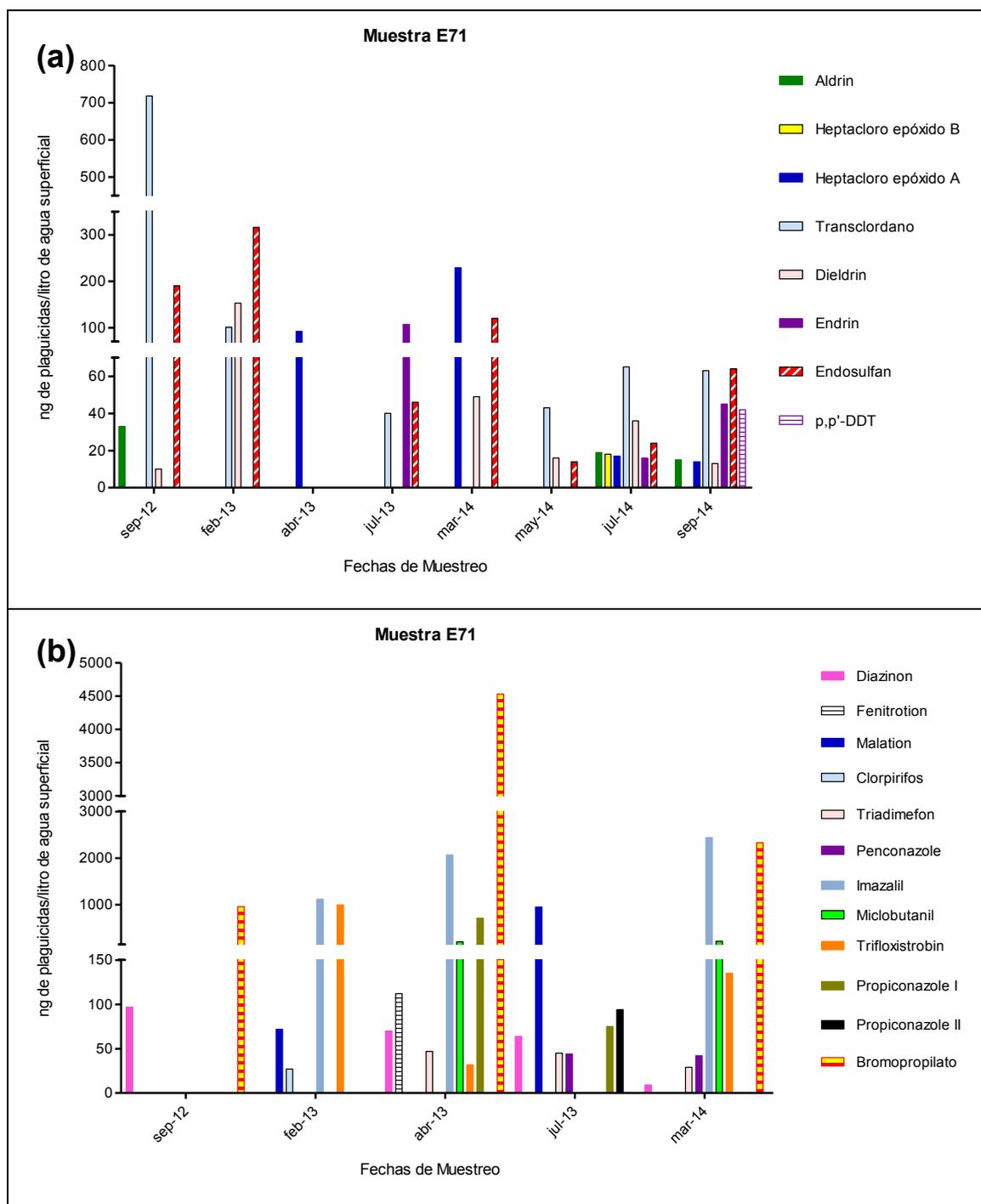


Figura 5.20- Variación de los niveles de plaguicidas grupo (a) y (b) en agua superficial. *Muestra E71: Gualaguaycito Chico.*

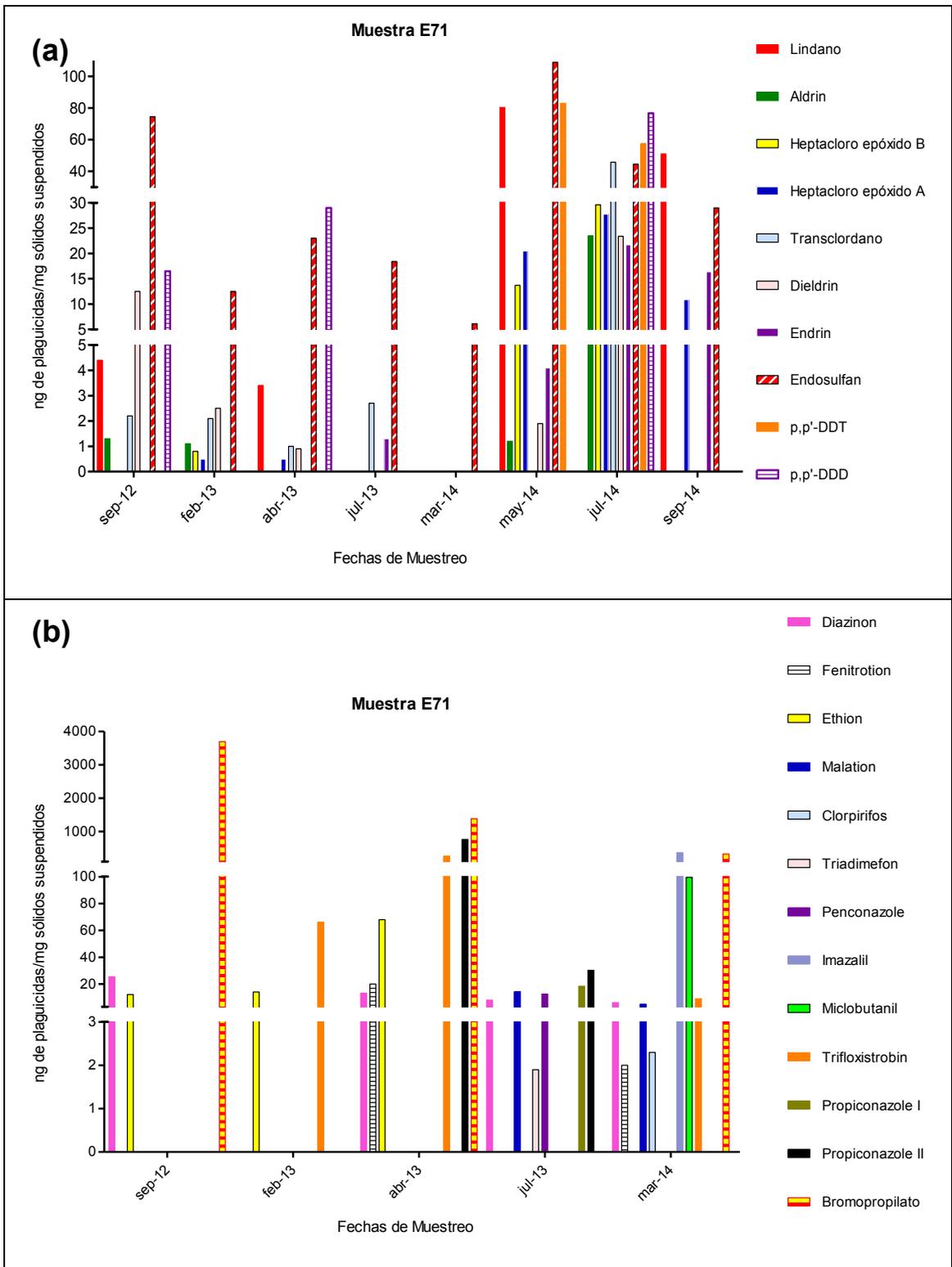


Figura 5.21- Variación de los niveles de plaguicidas grupo (a) y (b) en sólidos suspendidos. Muestra E71: *Guaiguaycito Chico*.

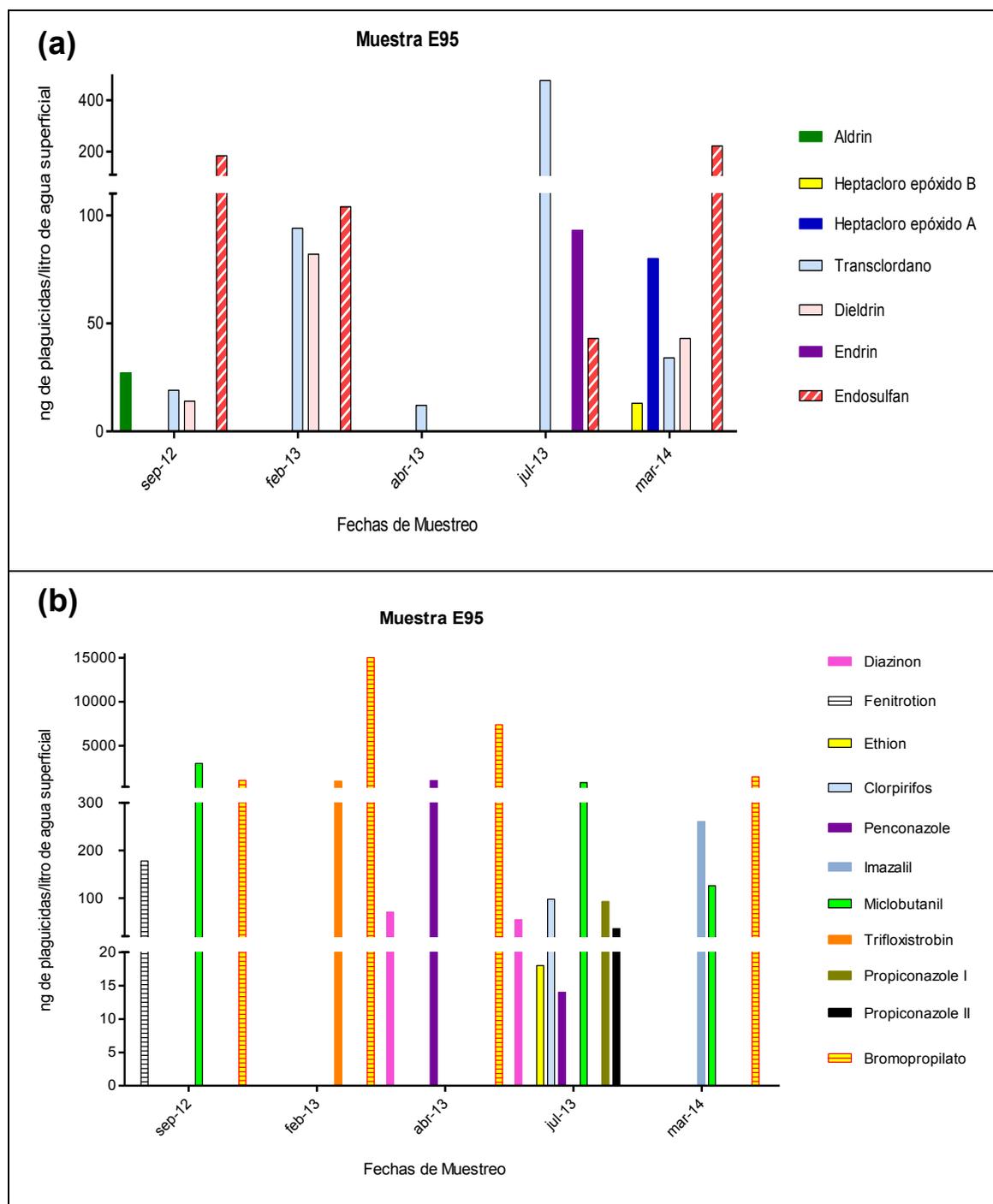


Figura 5.22- Variación de los niveles de plaguicidas grupo (a) y (b) en agua superficial. *Muestra E95: La Toma – Margen Izquierdo.*

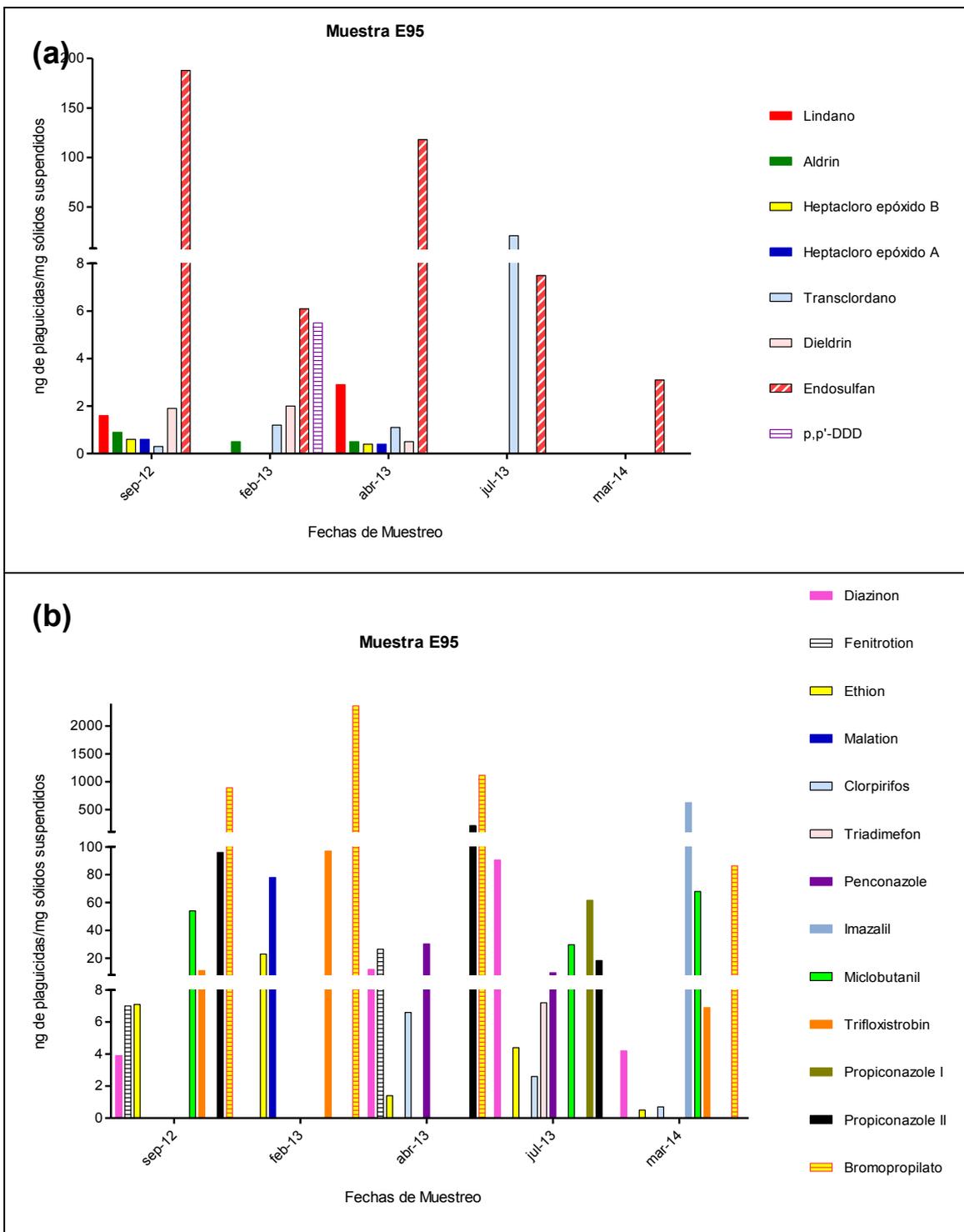


Figura 5.23- Variación de los niveles de plaguicidas grupo (a) y (b) en sólidos suspendidos. Muestra E95: La Toma – Margen Izquierdo.

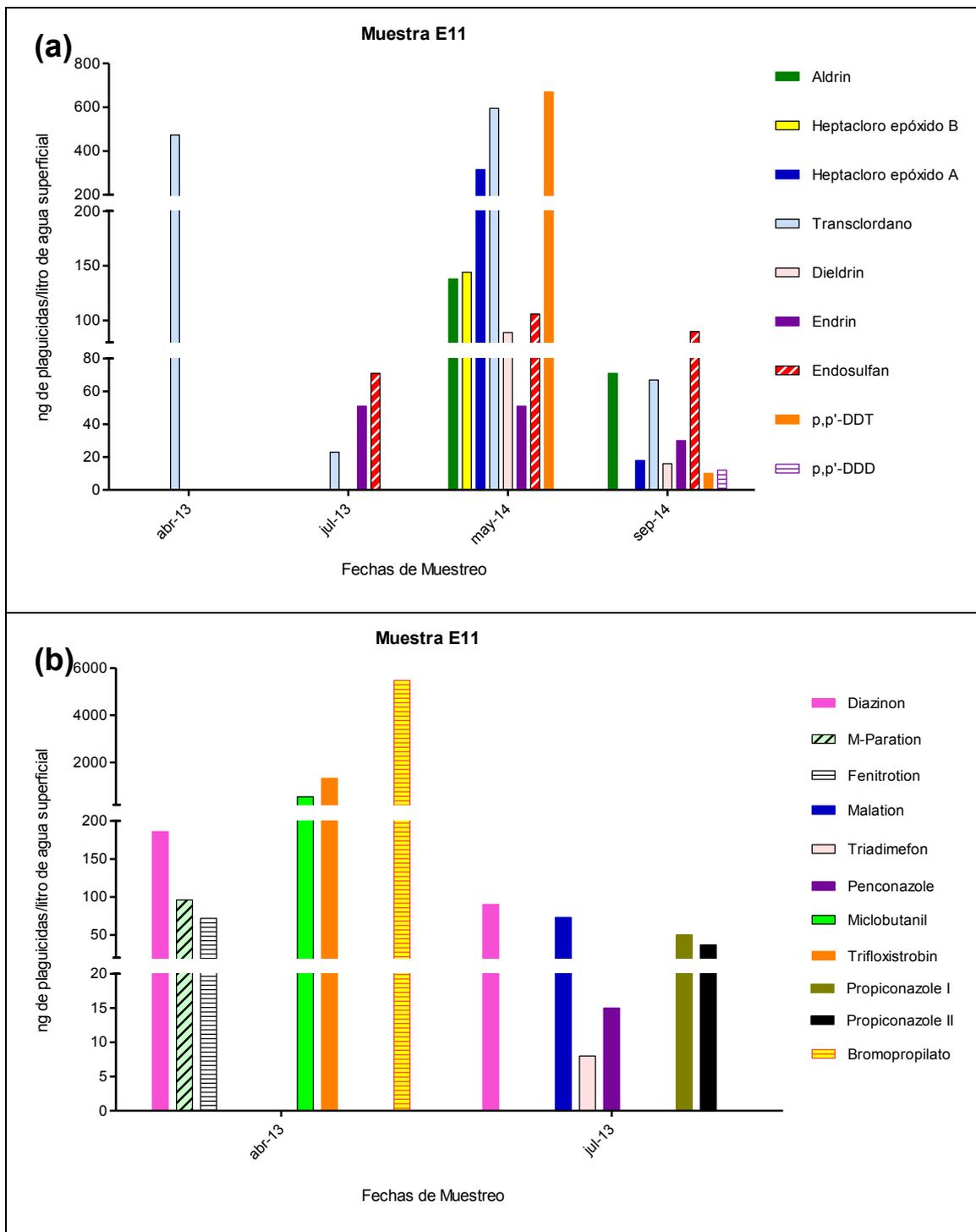


Figura 5.24- Variación de los niveles de plaguicidas grupo (a) y (b) en agua superficial. Muestra E11: Aguas abajo de la Represa.

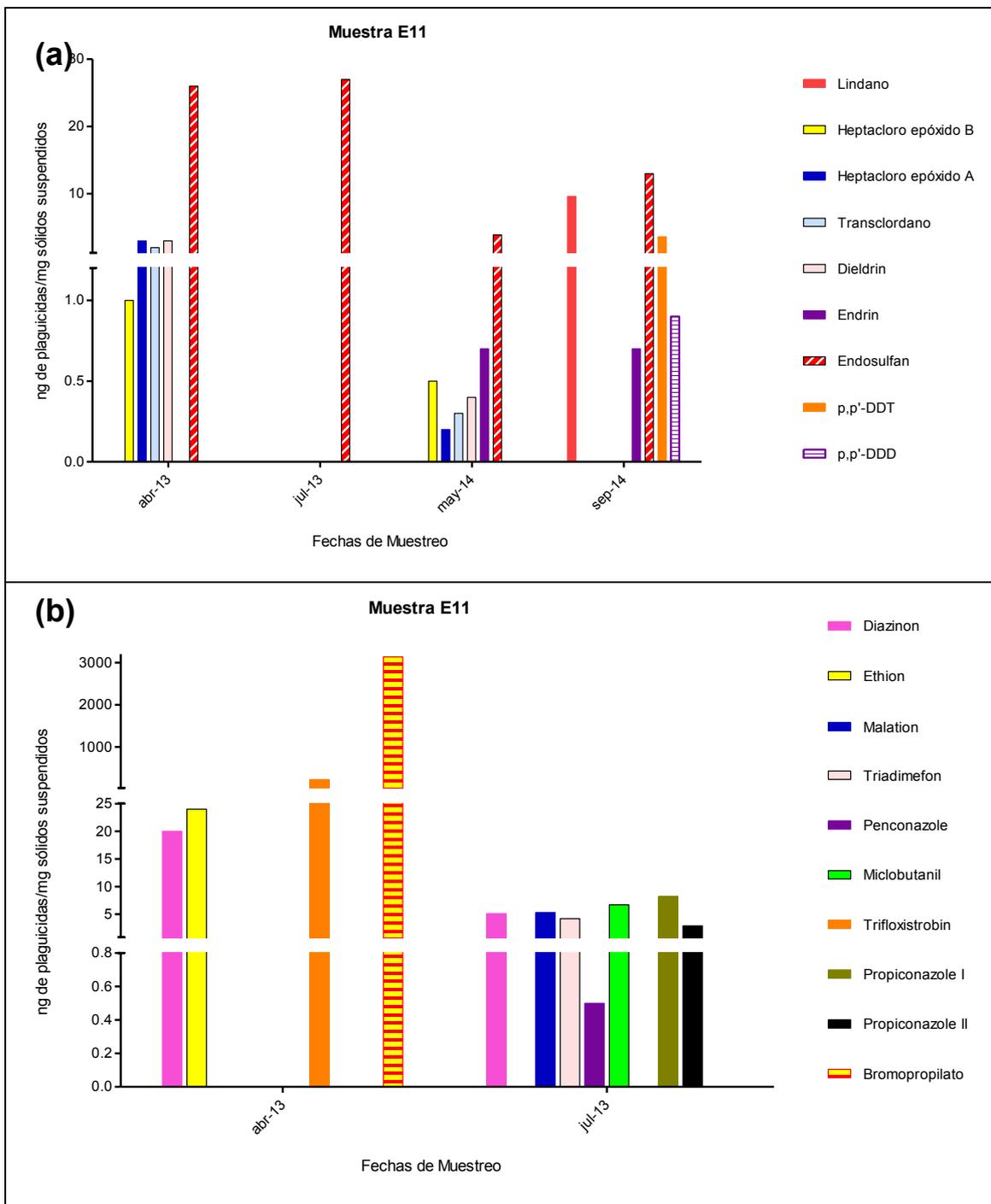


Figura 5.25- Variación de los niveles de plaguicidas grupo (a) y (b) en sólidos suspendidos. Muestra E11: Aguas abajo de la Represa.

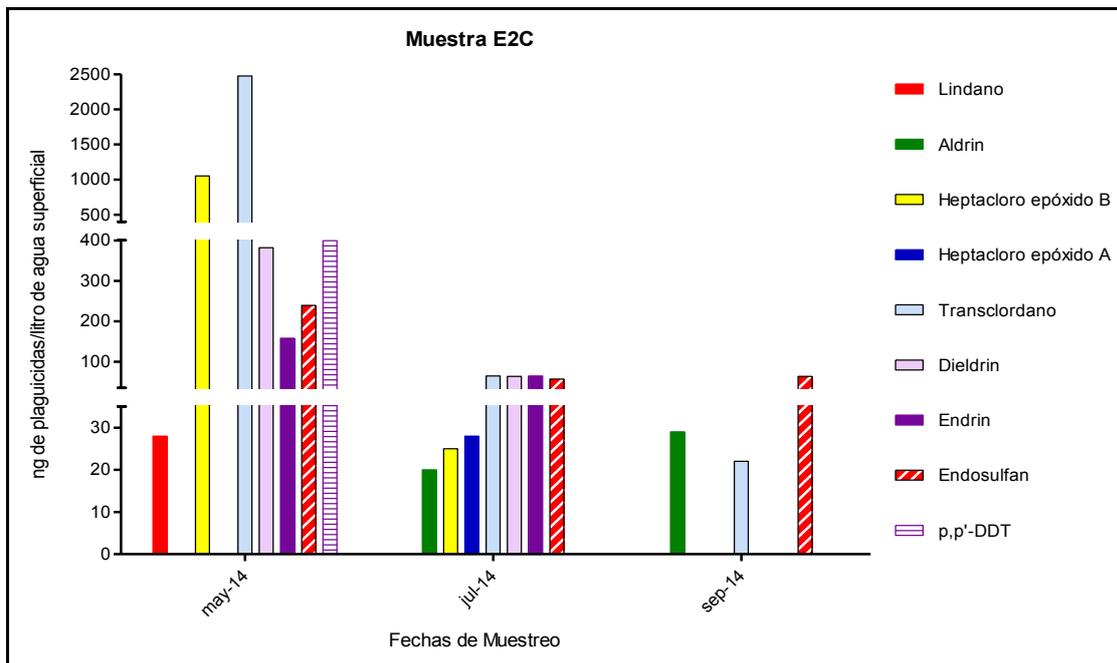


Figura 5.26- Variación de los niveles de plaguicidas grupo (a) en agua superficial. Muestra E2C: Arriba desembocadura Itapeby.

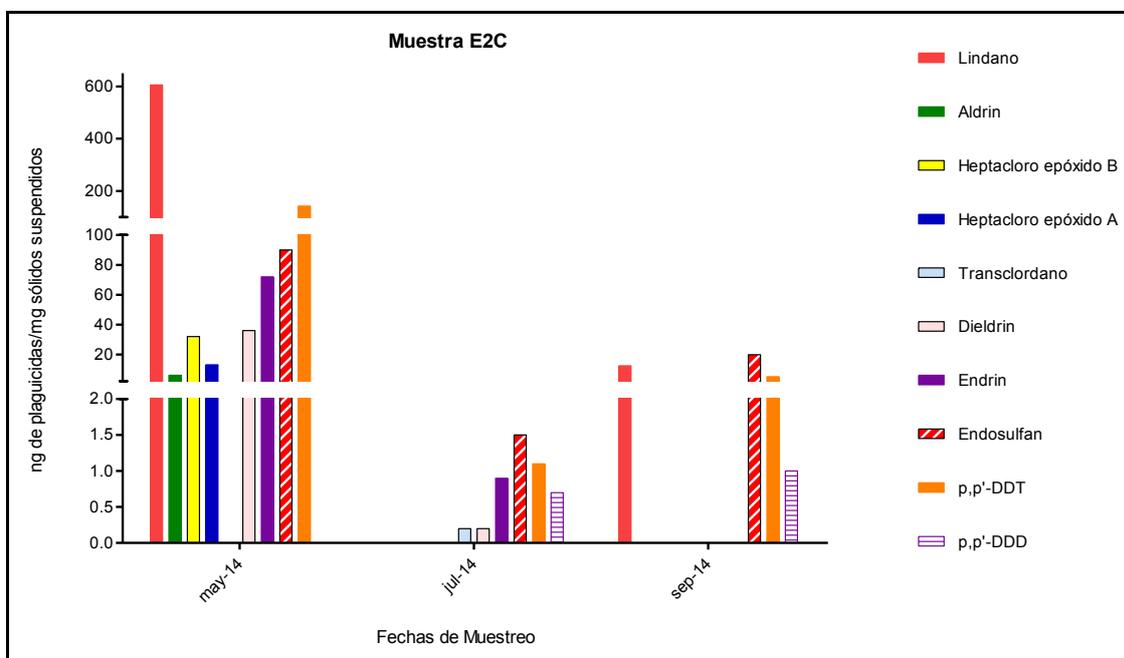


Figura 5.27- Variación de los niveles de plaguicidas grupo (a) en sólidos suspendidos. Muestra E2C: Arriba desembocadura Itapeby.