


Contaminación Atmosférica e Hídrica en Argentina

Tomo VI

 VIII PROIMCA
VI PRODECA | 2022

 **UTN**
FACULTAD REGIONAL
VILLA MARÍA

 Secretaría de
**Ciencia,
Tecnología y
Posgrado**

 Programa de Medio Ambiente,
Contingencias y
Desarrollo Sustentable

Compilación: **Marcelo O. Cejas - Javier N. Gonella**



CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA E HÍDRICA EN ARGENTINA

TOMO VI

2022

Contaminación Atmosférica e Hídrica en Argentina : tomo VI / Gabriela Alejandra Abril ... [et al.] ; compilación de Javier Nicolás Gonella ; Marcelo Oscar Cejas. - 1a ed. - Ciudad Autónoma de Buenos Aires : edUTecNe, 2022.

Libro digital, PDF
Archivo Digital: descarga y online
ISBN 978-987-4998-93-4

1. Atmósfera. 2. Contaminación. 3. Contaminación Atmosférica. I. Abril, Gabriela Alejandra. II. Gonella, Javier Nicolás, comp. III. Cejas, Marcelo Oscar, comp.

CDD 577.276



Universidad Tecnológica Nacional – República Argentina

Rector: Ing. Rubén Soro

Vicerrector: Ing. Haroldo Avetta

Secretaría Cultura y Extensión Universitaria: Ing. Federico Olivo Aneiros



Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Villa María

Decano: Ing. Norberto Gaspar Cena

Vicedecano: Ing. Franco Martín Salvático



edUTecNe – Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional

Coordinador General a cargo: Fernando Cejas

Dirección General: Mg. Claudio Véliz

Dirección de Cultura y Comunicación: Ing. Pablo Lassave

Queda hecho el depósito que marca la Ley Nº 11.723

© edUTecNe, 2022

Sarmiento 440, Piso 6 (C1041AAJ)

Buenos Aires, República Argentina

Publicado Argentina – Published in Argentina



ISBN 978-987-4998-93-4



Reservados todos los derechos. No se permite la reproducción total o parcial de esta obra, ni su incorporación a un sistema informático, ni su transmisión en cualquier forma o por cualquier medio (electrónico, mecánico, fotocopia, grabación u otros) sin autorización previa y por escrito de los titulares del copyright. La infracción de dichos derechos puede constituir un delito contra la propiedad intelectual.

EVALUACIÓN PRELIMINAR DE LOS NIVELES DE EXPOSICIÓN A BTEX EN EL AIRE DE LA CIUDAD DE CÓRDOBA. Oliva Migotti, M.; Fonseca, J.; López, E.; Pepino Minetti, R.	163
Proyecto Integrador para la Determinación de la Calidad del Agua (PRODECA)	175
Monitoreo de calidad del agua. Métodos e instrumentación	176
APLICACIÓN DEL ÍNDICE DE CALIDAD DE AGUA CCME WQI EN LA CUENCA DEL EMBALSE LOS MOLINOS EN EL PERIODO 2001-2016 Shoijet, V.; Cossavella, A.; Cioccale, M.; Bazán, R.	177
ESTUDIO Y COMPARACIÓN DE MODELOS DE CALIDAD DE AGUA DEL RÍO CRUZ DEL EJE, PROVINCIA DE CÓRDOBA, ARGENTINA Lubrina, E.; Roque, M.; O'Mill, P.; Rodríguez, I.; Calvimonte, H.; Carnicelli, G.; Herrero, H.; Siner, C.; Montachini, G.	188
TECNICA 9308 (FILTRACIÓN POR MEMBRANA) DE Escherichia coli EN AGUA. ANÁLISIS DE LA ÚLTIMA ACTUALIZACIÓN (2016) Moyano, S.; Biolé, F.; Bellotti, C.	199
PROCESAMIENTO Y DIFUSION DE LA INFORMACION DE CALIDAD DE AGUAS DEL RÍO URUGUAY MEDIANTE GOOGLE DATA STUDIO Zabalett, A.; Cardini, J.; Magnin Tessadri, N.; Bidal, K.; Demus, B.	206
OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO SPME/GC-MS UTILIZANDO UNA METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA LA MONITORIZACIÓN DE PESTICIDAS EN MATRICES ACUOSAS Cáceres Ferroni, F.; Pepino Minetti, R.; Brito, P.; Ribeiro, A.; Queiroz, A.	216
DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE CALIDAD DE AGUAS SUBTERRÁNEAS DEL DEPARTAMENTO CASTELLANOS (PROVINCIA DE SANTA FE). Panigatti, M.; Griffa, C.; Boglione, R.; Schierano, M.; Asforno, M.	228
Comparación de normas y ensayos. Intercomparación de laboratorios	238
REGATAS DE MEDICIÓN DE CALIDAD Y CAUDAL DE AGUA DEL RÍO PRIMERO (SUQUÍA). Pepino Minetti, R.; Bazán, R.; Trucchi, A.; Roque, M.; García Ferreira, C.; Luna, A.; Heredia Ligorria, A.; Herrero, H.; García, C.; Rovetto, L.	239
Problemáticas naturales o antrópicas del agua superficial	251
DEMANDA BIOLÓGICA DE OXÍGENO (DBO 20 5) Y DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO) EN DESCARGAS ANTRÓPICAS VERTIDAS A UN ESTUARIO (PERÍODO 2013-2017) González, M.; Cifuentes, O.; Castro, L.; Fernández, R.; Kapluk, G.	252
ESTIMACIÓN DE LA DINÁMICA DE EROSIÓN-SEDIMENTACIÓN EN ESTUARIOS MEDIANTE UN MODELO SIMPLIFICADO Stoklas, C.; Cortínez, V.; Dominguez, P.	264
Calidad del agua y actividades contaminantes (Minería, petróleo, complejos industriales y portuarios, agropecuarios, etc.)	275
MONITOREO DE CRUDO EN AGUA DE MAR PARA SU USO EN IDENTIFICACIÓN DE DERRAMES Tomas, G.; Acuña, A.	276
ANÁLISIS COMPARATIVO DE LIXIVIADOS DE DIFERENTES EDADES DEL RELLENO SANITARIO DE LA CIUDAD DE RAFAELA (SANTA FE) Gutierrez, G.; Panigatti, M.; Schierano, M.; Griffa, C.; Monay, S.	286
CALIDAD Y USOS DEL AGUA SUBTERRÁNEA EN TAMBOS DE LA CUENCA LECHERA DE VILLA MARÍA, ARGENTINA Urseler, N.; Bachetti, R.; Biolé, F.; Morgante, V.; Agostini, E.; Morgante, C.	295
Remediación de aguas. Humedales	306
ESTUDIO EXPERIMENTAL DE ELIMINACIÓN DE FLUORUROS EN AGUA UTILIZANDO TiO2 RUTILO Morgade, C.; Vidal, E.; Lehr, I.; Loperena, A.; Meier, L.; Schvval, A.; Neyertz, C.; Lorenzetti, A.; Domini, C.	307

OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO SPME/GC-MS UTILIZANDO UNA METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA LA MONITORIZACIÓN DE PESTICIDAS EN MATRICES ACUOSAS

Cáceres Ferroni, Florencia B.^{1,2}; Pepino Minetti, Roberto¹; Brito, Paulo²; Ribeiro, António²; Queiroz, Ana²

1: Departamento de Ingeniería Química
Facultad Regional Córdoba -Universidad Tecnológica Nacional
Maestro M. López esquina Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, 5016 Córdoba, Argentina.
e-mail: rpm@ciqa.com.ar

2: Centro de Investigação de Montanha (CIMO)
, Instituto Politécnico de Bragança
Campus de Santa Apolónia, 5300-253 Bragança, Portugal.

Resumen. *Los pesticidas son compuestos utilizados durante el proceso de producción agrícola para el control de enfermedades, plagas y malas hierbas. Dependiendo de las propiedades fisicoquímicas de los compuestos, de los productos de degradación y de las características de los suelos, estas sustancias se degradan a niveles trazas y nuevos metabolitos. En algunos casos estas trazas afectan a todo el ecosistema contaminando el suelo, el aire y los recursos hídricos, como así también pueden ser transferidas a los seres humanos al entrar en la cadena alimentaria, siendo potencialmente dañinas para la salud. Este trabajo presenta los avances obtenidos en el marco de un proyecto final de Maestría en Ingeniería Química relacionado con la optimización de la micro extracción en fase sólida (SPME), utilizando una metodología de superficie de respuesta (RSM) basada en una planificación experimental definida mediante la herramienta Box-Behnken Design (BBD) para el monitoreo de seis pesticidas (acetocloro, alacloro, dimetoato, heptacloro, metolacoloro y terbutilazina). Para la optimización, se seleccionaron cuatro parámetros influyentes en el proceso (temperatura de extracción, tiempo de extracción, pH de la muestra y fuerza iónica), y tras aplicar la metodología mencionada anteriormente, se determinaron los valores óptimos. Luego de la optimización del método analítico (SPME/GC-MS), se realizó el seguimiento en agua superficiales de seis de los pesticidas más utilizados en el noreste de Portugal.*

Palabras clave: Pesticidas, SPME/GC-MS, Contaminación del agua.

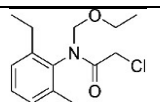
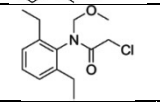
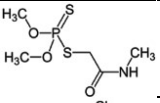
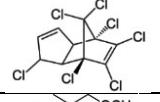
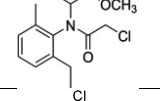
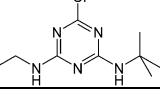
1. INTRODUCCIÓN

Para el año 2050 se espera que la población mundial crezca hasta casi 10.000 millones de personas, lo que impulsará la demanda agrícola, exigirá cambios proporcionales en la producción y añadirá presión a los recursos naturales como el agua, un recurso limitado y crucial (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura [FAO], 2017).

Para lograr este aumento en la producción de alimentos derivados de la agricultura, se requiere la síntesis de diversas sustancias químicas. Junto con el incremento de estos productos, también ha aumentado el número de compuestos considerados potencialmente peligrosos para el medio ambiente y la salud (Patiño et al., 2014). Muchos de estos compuestos acaban en diferentes recursos hídricos como lagos, ríos y aguas subterráneas. Por lo tanto, el desarrollo y la validación de métodos adecuados para detectar, cuantificar y eliminar los contaminantes del agua es crucial para el bienestar de la población y los ecosistemas (Schwarzenbach et al., 2006). El objetivo principal de este trabajo es la optimización de un método SPME/GC-MS para el análisis rápido de pesticidas en fuentes de agua.

La metodología analítica incluye la optimización de la microextracción en fase sólida (SPME), utilizando una metodología de superficie de respuesta (RSM) basada en una planificación experimental mediante un diseño Box-Behnken (BBD). Tras la optimización de la metodología analítica completa (SPME/GC-MS) se aplica el método desarrollado al seguimiento de seis de los plaguicidas (acetocloro, alacloro, dimetoato, heptacloro, metolacloro y terbutilazina) más utilizados en Portugal cuyas propiedades se presentan en la siguiente tabla (Lewis et al, 2016).

Tabla 1. Estructura química y propiedades fisicoquímicas

Compuesto químico	Estructura Molecular	Fórmula	CAS N°	Peso Molecular (g/mol)	Solubilidad en agua a 20°C (mg/L)
<i>Acetocloro</i>		C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	34256-82-1	269.8	282
<i>Alacloro</i>		C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	15972-60-8	269.8	240
<i>Dimetoato</i>		C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	60-51-5	229.3	25900
<i>Heptacloro</i>		C ₁₀ H ₅ Cl ₇	76-44-8	373.3	0.06
<i>Metolacloro</i>		C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	51218-45-2	283.8	530
<i>Terbutilazina</i>		C ₉ H ₁₆ ClN ₅	5915-41-3	229.7	6.6

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Reactivos y materiales

Los plaguicidas utilizados en este trabajo fueron estándares analíticos de alta pureza (98%) suministrados por Sigma-Aldrich (Merck, Darmstadt, Alemania).

Para preparar las soluciones estándar individuales se utilizó metanol de grado HPLC como disolvente, suministrado por Carlo Erba (Val de Reuil, Francia). Se prepararon seis soluciones madre individuales con las concentraciones presentadas en la Tabla 2, debido a la disponibilidad de los estándares analíticos y se almacenaron en el congelador a -18 °C.

Se utilizó una microespátula para la manipulación de los compuestos sólidos y una micropipeta para los compuestos líquidos.

Tabla 2. Concentración de las soluciones stock individuales

Pesticida	Concentración (mg/L)
Acetocloro	45
Alacloro	50
Dimetoato	50
Heptacloro	22
Metolacloro	50
Terbutilazina	50

2.3. Equipamiento

La micro extracción en fase sólida (SPME), es una forma de extracción simple, rápida con buena sensibilidad, de fácil automatización y tiene la ventaja con respecto a otros métodos de extracción tradicionales que no necesita solvente, ni grandes volúmenes de muestra. La fibra a utilizar está compuesta por el adsorbente Poliacrilato (PA), 85 µm, marca Supelco.

Se realiza la extracción por inmersión directa, donde la fibra se introduce directamente en la muestra. Luego los analitos son desorbidos en el inyector del cromatógrafo.

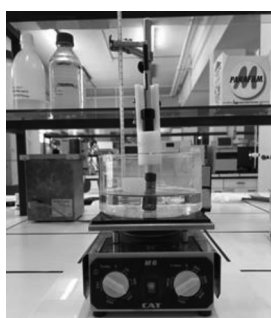


Figura 1. Extracción SPME utilizando un soporte manual, una placa de agitación y calentamiento con un termómetro para controlar la temperatura y viales ámbar de 4 mL

Para llevar a cabo el análisis de detección y cuantificación, se utilizó un cromatógrafo gaseoso con detector de masas (GC-MS) marca Shimadzu, modelo QP2020, equipado con un

automuestreador AOC-20i y una columna capilar Rxi-5ms Low Bleed (30 m de longitud x 0,25 mm de diámetro interior y 0,25 μm de grosor de película) suministrada por Restek (Bellefonte, EE.UU.); véase la Fig. 2.

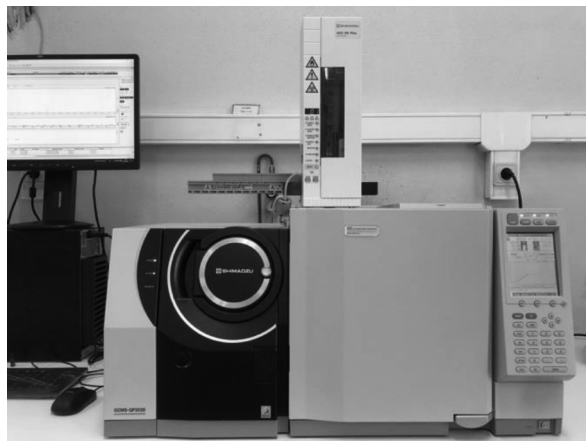


Figura 2. Sistema GC-MS equipado con automuestreador

2.4. Método desarrollado

La metodología experimental se basa en la optimización de la técnica de SPME, que permite la extracción y concentración de los seis plaguicidas a partir de matrices acuosas. Tras la extracción, la detección y cuantificación de los plaguicidas se realiza mediante GC-MS.

La etapa de extracción se optimiza mediante el uso de una metodología de superficie de respuesta (RSM) basada en una planificación experimental definida mediante un diseño Box-Behnken (BBD), herramienta que requiere 3 niveles para cada factor seleccionado (-1, 0 y 1). El RSM tiene la ventaja de que el número de ejecuciones es mínimo, lo que hace que la optimización simultánea de varios parámetros consuma menos tiempo y sea más rentable en comparación con las metodologías de una variable a la vez, que controlan la influencia de un solo parámetro a la vez mientras los demás permanecen constantes.

Se estudiaron los factores independientes, temperatura y tiempo de extracción en un intervalo de 50 $^{\circ}\text{C}$ a 70 $^{\circ}\text{C}$ y 40 min a 80 min respectivamente, valor del pH en un rango entre 2 y 6 y adición de sal entre 0 % y 20 %, utilizando una mezcla standard de 250 $\mu\text{g/L}$ y considerando el valor del área total máxima (suma de las áreas obtenidas para cada pesticida) como respuesta, requiriéndose un total de 27 mediciones. El tratamiento de los datos se llevó a cabo utilizando un modelo cuadrático representado por la siguiente ecuación.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{j < i} \beta_{ji} X_j X_i \quad (1)$$

Donde Y es la respuesta, en este caso el área total, β_0 es el coeficiente de intercepción, β_i son los términos lineales, β_{ii} los términos cuadráticos, β_{ji} los términos de interacción y X_i y X_j son los factores independientes. Los valores de cada coeficiente pueden obtenerse por regresión lineal múltiple y maximizando la ecuación es posible obtener las condiciones óptimas para cada una de las respuestas por separado.

2.5. Determinación de las condiciones de operación del GS-MS

Tras una revisión bibliográfica y teniendo en cuenta los resultados previos obtenidos por Raed Ben Hmida (2019), que estudió diferentes programas de temperatura del horno, se decidió operar el horno del GC utilizando la rampa de temperatura presentada en la Tabla 3:

Tabla 3. Perfil de temperatura del horno GC

Velocidad (°C/min)	Temperatura final (°C)	Tiempo de mantenimiento (min)
-	120	2
15	190	4
10	227	2.33

Teniendo en cuenta que en los experimentos de SPME el disolvente utilizado fue agua para HPLC, para mejorar la seguridad durante el análisis GS-MS, la temperatura inicial del horno se fijó en 120°C, para evitar la posibilidad de condensación de agua residual dentro de la columna, que podría dañar la fase estacionaria.

Los parámetros fijados se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones de operación del GC-MS

Cromatógrafo Gaseoso (GC)	
Temperatura inicial del horno	120 °C
Temperatura del inyector	250 °C
Volumen de inyección	2 µL
Modo Split	1:10
Espectrómetro de Masas (MS)	
Modo	Full Scan
m/z	35-450
Temperatura de la trampa de iones	200 °C
Temperatura de la línea de transferencia	270 °C

2.6. Identificación de los tiempos de elución de los seis pesticidas

Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 3, donde los números representan el orden de elución de los diferentes plaguicidas siendo el número 1 con el menor tiempo de retención y correspondiente al dimetoato, el 2 para la terbutilazina, el 3 para el acetocloro, el 4 para el alacloro, el 5 para el heptacloro y el de mayor tiempo de retención el 6 es para el metolacoloro.

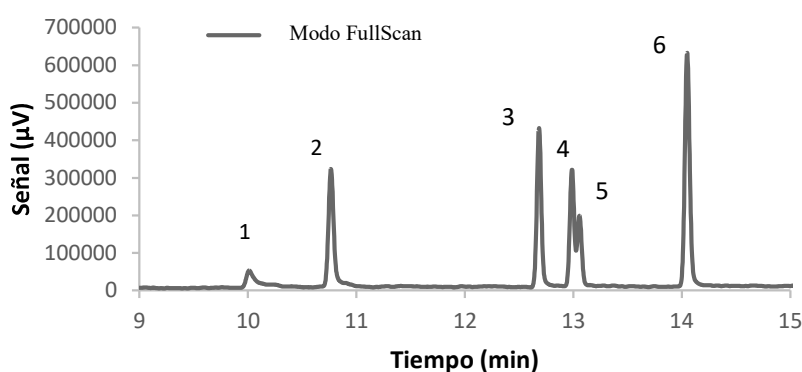


Figura 3. Análisis por GC-MS de la mezcla de los seis plaguicidas seleccionados

La identificación de cada plaguicida se realizó comparando el espectro de masas experimental con disponible en la base de datos de espectros de masas presente en el software del equipo (NIST). En la Tabla 5 se presenta para cada compuesto el tiempo de retención experimental y el área total del cromatograma obtenido mediante el modo “total ion chromatography (TIC)” reportado automáticamente por el software de tratamiento de datos del equipo.

Tabla 5. Identificación del orden de elución y de la intensidad de la señal (TIC) para cada plaguicida

Orden de elución	Pesticida	Tiempo de retención	Área Full Scan
1	Dimetoato	10.012	164615
2	Terbutilazina	10.766	1017238
3	Acetocloro	12.684	1222580
4	Alacloro	12.988	1416955
5	Heptacloro	13.056	
6	Metolacloro	14.050	1972617

Es posible observar una superposición parcial entre los perfiles de elución del alacloro y del heptacloro. La superposición de estos dos picos cromatográficos provoca problemas de integración para la cuantificación individual. En este estudio, el objetivo es optimizar los parámetros de funcionamiento de la GC-MS que mejoren la detección de todos los plaguicidas, es decir, encontrar los valores que permitan obtener el área total mayor (área total sumada para los 6 plaguicidas). Así, se consideró una única área como la suma de las áreas de estos dos plaguicidas (alacloro y heptacloro).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Optimización mediante la metodología de superficie de respuesta (RSM)

El modelo se construyó estudiando cuatro parámetros utilizando tres niveles, requiriendo un total de 27 corridas. En la Tabla 6 se describen los tres niveles seleccionados para cada parámetro estudiado.

Tabla 6. Resumen de los factores estudiados y de los niveles seleccionados en la BBD

Factor	Código	Nivel		
		-1	0	1
Temperatura de extracción (°C)	A	50	60	70
Tiempo de extracción (min)	B	40	60	80
pH	C	2	4	6
Adición de NaCl (%)	D	0	10	20

En la Tabla 7 se describen los parámetros seleccionados y las condiciones aplicadas para cada análisis y la respuesta obtenida (área total), obtenida a partir de la herramienta de diseño Box-Behnken.

Tabla 7. Resumen de los factores estudiados y de los niveles seleccionados en la BBD

Análisis	Diseño experimental				Respuesta experimental
	Temperatura de extracción (°C)	Tiempo de extracción (min)	pH	Adición de NaCl (%)	Área total
	A	B	C	D	
1	60	80	2	10	16447081
2	60	60	2	20	18842103
3	60	40	4	20	13432733
4	60	60	4	10	12745574
5	50	60	4	0	4281965
6	50	60	6	10	4901716
7	60	40	6	10	7829340
8	60	60	4	10	13393704
9	50	40	4	10	7054733
10	60	60	6	20	6629241
11	60	80	4	0	12402834
12	60	60	4	10	8593632
13	60	60	6	0	5598822
14	60	40	2	10	6868399
15	50	60	2	10	4229305
16	70	60	4	0	9489513
17	70	60	4	20	35292617
18	60	80	4	20	29041252
19	50	60	4	20	12270951
20	60	80	6	10	13981297
21	60	60	2	0	5467626
22	70	60	6	10	15923133

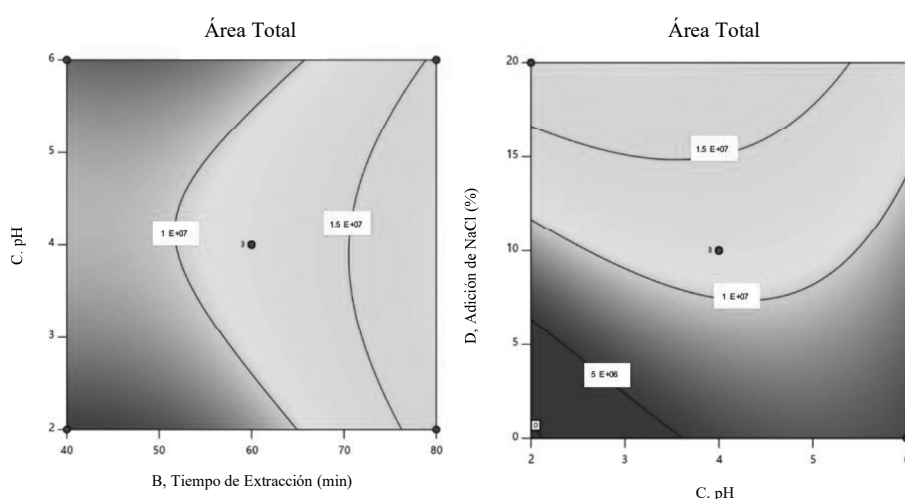
23	70	40	4	10	13418285
24	60	40	4	0	5088336
25	70	80	4	10	28275370
26	50	80	4	10	13622702
27	70	60	2	10	13729381

Los datos obtenidos fueron tratados aplicando un modelo cuadrático y mediante el análisis de la varianza (ANOVA), la cual permite determinar si un factor es estadísticamente significativo y la importancia de cada uno de ellos. También es factible determinar si la regresión sugerida es adecuada teniendo en cuenta los defectos experimentales relacionados con el proceso (Bezerra et al., 2008).

Luego del análisis de las gráficas obtenidas y de los valores de los coeficientes aplicando ANOVA, se observó que tres puntos superaban los límites de la influencia de los valores ajustados. Tras la identificación, se decidió eliminar las experiencias número 10, 17 y 21, obteniéndose así un modelo significativo y los coeficientes de la ecuación cuadrática la cual, al maximizarla, permite determinar la mejor combinación de valores de los parámetros seleccionados que entregan la mayor área (ver ecuación a continuación).

$$\begin{aligned}
 Y = & 1.158E07 + 5.165E06A + 5.007E06B + 1.005E06C + 6.443E06D \\
 & + 1.210E06A^2 + 2.805E06B^2 - 3.096E06C^2 + 6.043E05D^2 + 2.072E06A \\
 & + 3.803E05AC + 2.507E06AD - 8.567E05BC + 2.074E06BD - 3.135E06CD
 \end{aligned} \quad (2)$$

Después de maximizar la ecuación, la combinación que permite obtener el área máxima fue: 80 min para el tiempo de extracción, 70 °C para la temperatura de extracción, pH 2 y adición de NaCl 20 %. En la Figura 4 se presentan diferentes gráficos, donde las dos variables restantes se fijaron en el nivel 0 para cada una.



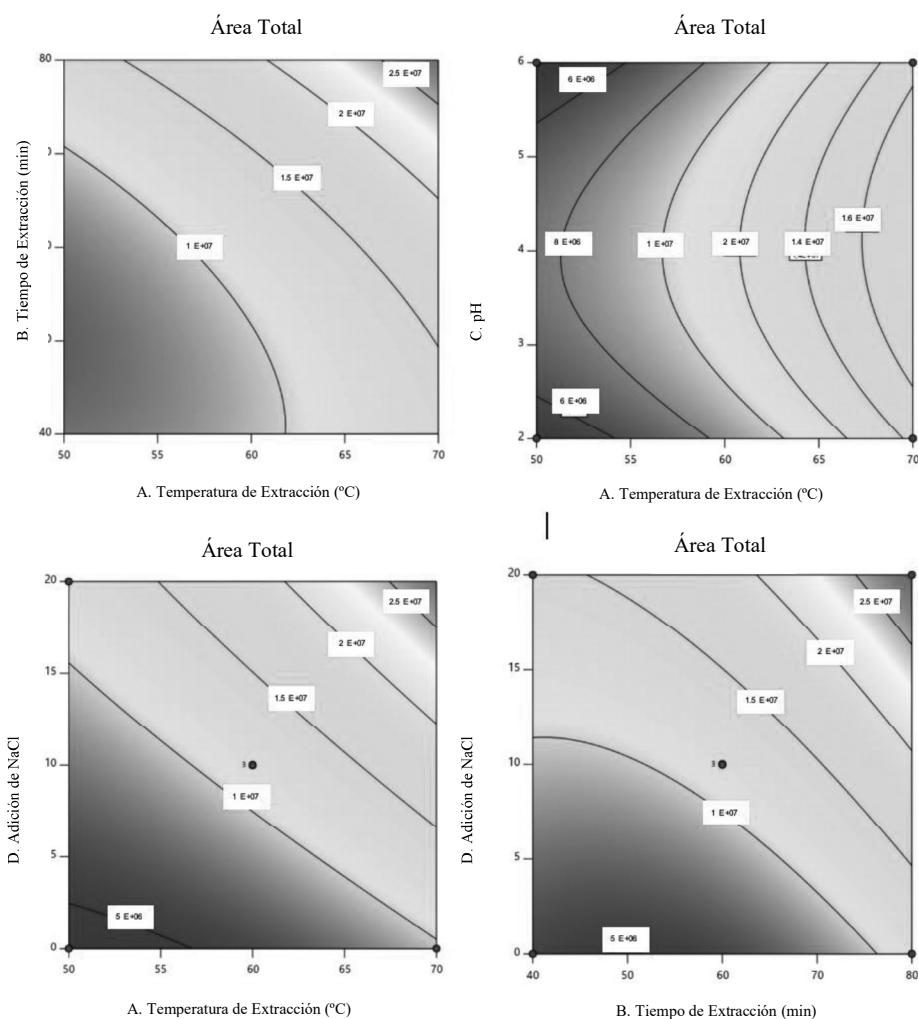


Figura 4. Seis mapas de contorno para el área total fijando 2 variables en el nivel 0.

Se puede observar en la Figura 4 que a medida que aumentan los valores de las variables, el valor de la respuesta aumenta, alcanzando su valor máximo cuando los parámetros relevantes están en el nivel más alto. También se puede observar que el valor del pH no tiene mayor influencia en la respuesta.

3.2. Análisis de muestras de agua de río

Aunque después de estimar las condiciones óptimas se debería avanzar con el cálculo del límite de detección (LOD), el límite de cuantificación (LOQ) y el porcentaje de recuperación del método analizando los blancos y soluciones enriquecidas cerca de la concentración mínima de calibración antes de analizar las muestras reales, este paso no pudo realizarse debido al contexto pandémico durante el que fue desarrollado este trabajo de investigación. Debido a la falta de tiempo se decidió seleccionar para el análisis de muestras reales, un tiempo de adsorción de 60 min, un valor de pH de 2 y un contenido de NaCl del 20% para analizar tres muestras procedentes de tres ríos diferentes del noreste de Portugal: río Sabor, Onor y Fervença. Los cromatogramas obtenidos se presentan en la Figura 5.

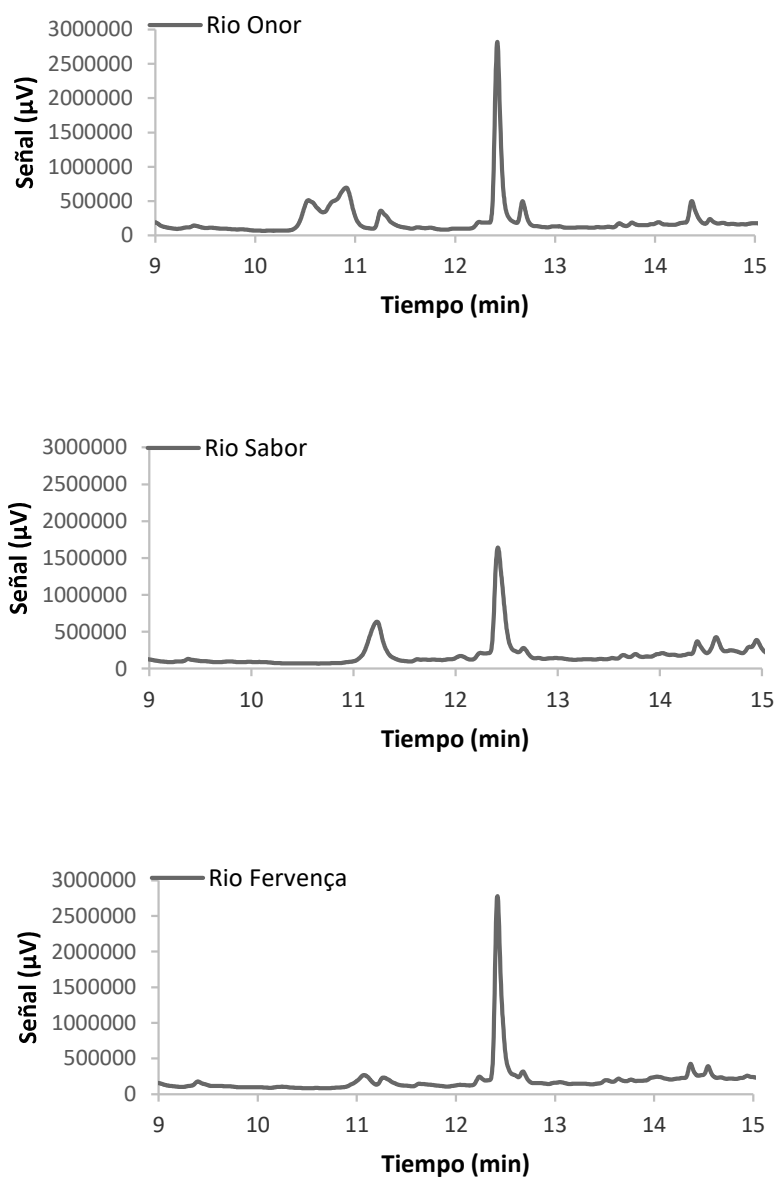


Figura 5. Cromatogramas de los análisis de tres muestras de río por SPME/GC-MS

No se detectó ninguno de los plaguicidas objeto de estudio en las muestras tomadas en los tres ríos, aunque los mismos podrían estar presentes en concentraciones por debajo del LOD. Sin embargo, el pico más alto es común entre los tres análisis e indica que la morfolina (fungicida) está presente en las tres muestras.

4. CONCLUSIONES

Este trabajo proporciona los parámetros optimizados de SPME para la determinación de seis pesticidas alacloro, acetocloro, dimetoato, heptacloro, metolacoloro y terbutilazina en muestras acuosas:

- Utilizando la RSM basada en el BBD, los valores óptimos de los cuatro parámetros estudiados se definieron como 70 °C para la temperatura de extracción, 80 min para el tiempo de extracción, pH 2 y adición de NaCl 20%;
- El valor del pH no afecta significativamente al área cromatográfica total;
- Se analizaron tres muestras reales en las que no se detectaron los plaguicidas objeto de estudio;
- En todas las muestras analizadas se encontró un fungicida llamado morfolina, utilizado en el control de plagas.
- Para evaluar completamente la idoneidad de la optimización de la metodología SPME mediante RSM, es necesario realizar más investigaciones. A continuación se presentan algunas sugerencias para el trabajo futuro:
- Analizar las áreas resultantes de cada compuesto por separado, con el fin de identificar las condiciones óptimas para cada familia de compuestos.
- Estudiar el análisis por espectrometría de masas utilizando el modo de monitorización de iones simples (SIM).
- Estudiar la influencia de otros parámetros que intervienen en el proceso de extracción como la velocidad de agitación de la muestra y la extracción por espacio de cabeza.
- Estudiar la eficacia en la extracción de pesticidas de otros tipos de fibras diferentes como el CAR-PDMS o el PDMS/DVB.
- Hacer un estudio preliminar para corroborar los resultados predichos obtenidos a partir del diseño Box-Behnken para SPME con muestras estándar antes de aplicar el procedimiento a muestras reales.
- Hacer un estudio de repetitividad.
- Ampliar la lista de pesticidas para un mejor control de la calidad del agua.

5. BIBLIOGRAFÍA

Bezerra, M., Santelli, R., Oliveira, E., Villar, L., Escalera, L. (2008). Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76(5), 965-977.

FAO: FAOSTAT Online Database (2017). <http://faostat.fao.org/.2019> (access on December 8th, 2020).

Hmida, R. (2019). Monitoring of pesticides in water media of northeast Portugal (Master Dissertation). Instituto Politécnico de Bragança.

Lewis, K. A., Tzilivakis, J., Warner, D. and Green, A. (2016). An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 22(4), 1050-1064.

Patiño, Y., Díaz, E., Ordóñez, S. (2014). Micro contaminantes emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento. *Avances en ciencias e ingeniería*, 5(2), 1-20.

Schwarzenbach, R., Escher, B., Fenner, K., Hofstetter, T., Johnson, C., Von Gunten, U., Wehri, B. (2006). The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science*, 313(5790), 1072-1077.