



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ADSORCIÓN DE ATRAZINA EN UN MUESTREADOR DE AEROSOL  
ATMOSFÉRICO DE TIPO PASIVO EN UN TÚNEL DE VIENTO**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICO**

**PRESENTA**

**ZULEMA AYALA LÓPEZ**



**CDMX 2023**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

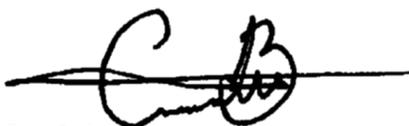
**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** DRA. IRMA CRUZ GAVILÁN GARCÍA  
**VOCAL:** DR. ERIK BERISTAIN MONTIEL  
**SECRETARIO:** M. EN C. XOCHIQÚETZAL GONZÁLEZ RODRÍGUEZ  
**SUPLENTE 1:** DR. LUIS ALEJANDRO DÍAZ FLORES  
**SUPLENTE 2:** M. EN C. MINERVA CARRASCO FUENTES

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO 205, EDIFICIO F. FACULTAD DE QUÍMICA. CIUDAD  
UNIVERSITARIA**

**Asesor del tema:**

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Erik Beristain Moniel', written over a horizontal line.

**Dr. Erik Beristain Moniel**

**SUSTENTANTE:**

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Zulema Ayala López', written in a cursive style.

**Zulema Ayala López**

# Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por la educación que se me brindó durante mis años de formación como profesional de la Química.

Gracias al laboratorio 205 ubicado en el edificio "F" de la Facultad de Química y a los colegas que en algún momento me ayudaron, por pertenecer a sus instalaciones y apoyarme para desarrollar el presente trabajo.

Se agradece al Programa de Apoyo a la Investigación y el Posgrado (PAIP) de la Facultad de Química por el financiamiento para el proyecto (5000-9192).

Al Instituto de Geología y al laboratorio de Geoquímica y Minerología por darme la oportunidad de brindarme acceso a su infraestructura.

A la Dra. Irma Cruz Gavilán García por el apoyo que se me brindó durante el desarrollo del presente trabajo, por sus comentarios y sugerencias.

A la M. en C. Xochiquétzal Gozález Rodríguez por su valiosa contribución a la mejora y corrección de este texto.

Le agradezco profundamente al Dr. Erik Beristain por su dedicación y paciencia, su apoyo y confianza en mi trabajo.

# Agradecimientos personales

A mi familia, no fue fácil el camino para llegar hasta donde estoy, pero gracias a su apoyo, a su amor incondicional y acompañamiento, lo difícil se hizo más fácil.

A mis padres, Lidia y Ramón, por todo. Desde el primer día en que dije que quería estudiar esta carrera, ustedes siempre estuvieron ahí para animarme y apoyarme. Me aconsejaron en los momentos más difíciles, me animaron a mantenerme enfocada en mis estudios brindándome un hogar cálido y seguro en el que poder prosperar. No hay nada que pueda hacer para agradecerles por todo lo que han hecho por mí, pero espero poder ser una fuente de orgullo y alegría para ustedes.

A mis queridos hermanos Viviana y Gabriel, por ser tan buenos y admirables. Gracias no sólo por ser parte fundamental de este gran logro, sino también por todos aquellos momentos bonitos que pasamos a lo largo de todo este proceso.

A Víctor, Ricardo y Uziel que para mí son como hermanos. Ahora que culmina esta etapa en nuestras vidas, siempre recordaré los días de estudio y diversión con gran aprecio, los quiero mucho.

A Irene, que me enseñó que se puede conectar con alguien en tan poco tiempo. Gracias por escucharme y apoyarme siempre.

A Kevin que sin ti no me encontraría en este punto.

Finalmente, a mi abuela Socorro que fue un pilar para lo que soy ahora. Me siento afortunada de haberte conocido, tu memoria brillará por siempre cerca de mí.

## Índice de contenido

|  |    |
|--|----|
| 1. Introducción .....  | 1  |
| 1.1 Atmósfera terrestre .....  | 1  |
| 1.1.1 Troposfera.....  | 1  |
| 1.1.2 Composición de la atmósfera terrestre.....                           | 3  |
| 1.2 Contaminación atmosférica .....  | 4  |
| 1.2.1 Calidad del aire y legislación ambiental vigente .....               | 5  |
| 1.3 Aerosoles atmosféricos.....  | 8  |
| 1.3.1 Material particulado .....   | 8  |
| 1.3.2 Composición de material particulado (PM).....                        | 9  |
| 1.4 Muestreo atmosférico .....   | 11 |
| 1.4.1 Mecanismo de adsorción en PAS .....                                  | 12 |
| 1.5 Contaminantes orgánicos emergentes .....                               | 15 |
| 1.5.1 Contaminantes orgánicos volátiles.....                               | 15 |
| 1.5.2 Plaguicidas.....   | 16 |
| 1.5.3 Herbicidas y su riesgo para la salud y el ambiente .....             | 17 |
| 1.5.4 Atrazina y sus metabolitos .....                                     | 19 |
| 1.6 Muestreo pasivo de herbicidas .....                                    | 21 |
| 2. Planteamiento del problema .....  | 24 |
| 3. Objetivos.....  | 25 |
| 3.1 Objetivo general.....  | 25 |
| 3.2 Objetivos particulares .....   | 25 |
| 4. Metodología .....   | 26 |
| 4.1 Reactivos y equipos.....   | 27 |
| 4.2 Construcción del muestreador de aire pasivo.....                       | 28 |
| 4.3 Selección del método de purificación de resina Amberlite XAD-4 .....   | 28 |
| 4.3.1 Purificación de resina Amberlite XAD-4 asistida por Soxhlet .....    | 28 |
| 4.3.2 Purificación de resina Amberlite XAD-4 asistida por ultrasonido..... | 29 |

|   |    |
|---|----|
| 4.4 Determinación de los parámetros fisicoquímicos de adsorción de atrazina y desetilatrazina en aerosol .....        | 30 |
| 4.4.1 Evaluación de la eficiencia de extracción de herbicidas y efecto matriz del adsorbente .....                    | 30 |
| 4.4.2 Experimentos de adsorción con túnel de viento .....   | 31 |
| 4.4.3 Experimentos de adsorción con tubos verticales .....  | 32 |
| 4.4.4 Extracción de plaguicidas asistida por ultrasonido .....  | 32 |
| 4.4.5 Análisis por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas .....                                    | 33 |
| 4.5 Aplicación del método a muestras reales .....   | 34 |
| 5. Resultados y discusión .....   | 35 |
| 5.1 Selección del método de purificación de resina Amberlite XAD-4 .....  | 35 |
| 5.2 Evaluación del método de extracción y el efecto matriz .....  | 39 |
| 5.3 Comportamiento de la adsorción en función del tiempo en un túnel de viento.....                                   | 42 |
| 5.4 Comportamiento de la adsorción en función del tiempo en tubos verticales  | 45 |
| 5.5 Determinación de los parámetros fisicoquímicos de adsorción de atrazina y desetilatrazina en la resina XAD-4..... | 47 |
| 5.6 Aplicación del método.....  | 48 |
| 6. Conclusiones .....   | 50 |
| 7. Recomendaciones .....  | 52 |
| 8. Referencias.....   | 53 |

## Índice de tablas

|   |    |
|---|----|
| Tabla 1. Composición de aire puro seco .....  | 3  |
| Tabla 2. Composición de gases variables en la atmósfera .....   | 4  |
| Tabla 3. Ejemplos de diferentes tipos de agentes contaminantes.....   | 4  |
| Tabla 4. Límites permisibles para contaminantes criterio en México .....  | 7  |
| Tabla 5. Composición de diferentes tamaños de PM .....  | 9  |
| Tabla 6. Diferentes tipos de plaguicidas y las plagas que combate. ....   | 16 |
| Tabla 7. Herbicidas prohibidos en otros países y el porcentaje de número de registros sanitarios en México en 2020 .....  | 18 |
| Tabla 8. Diferentes tipos de resina Amberlite, sus características y aplicaciones. 22   |    |
| Tabla 9. Sustancias utilizadas en el desarrollo de los experimentos.....  | 27 |
| Tabla 10. Equipos utilizados en el desarrollo de los experimentos .....   | 27 |
| Tabla 11. Diferentes metodologías para la purificación de resina Amberlite XAD-4 y otros materiales adsorbentes reportados en artículos científicos.....  | 35 |
| Tabla 12. Impurezas interpretadas por la biblioteca de espectros de masas (NIST 17) en mayor concentración en la resina Amberlite XAD-4 obtenidas por extracción con Soxhlet y ultrasonido junto con su tiempo de retención correspondiente. .... | 38 |
| Tabla 13. Masa de atrazina y desetilatrastina adicionada en la fortificación de la resina Amberlite XAD-4 y obtenida después del método de extracción en ng junto con el porcentaje de recuperación. ....   | 39 |
| Tabla 14. Tabla de curva de calibración con datos normalizados promedio mediante estándar interno Fenantreno-D <sub>10</sub> junto con su desviación estándar.....  | 40 |
| Tabla 15. Masa de plaguicida, volumen y tiempo de consumo en el aerosol contaminando considerando 0.031 µg mL <sup>-1</sup> .....   | 43 |
| Tabla 16. Masa de atrazina y desetilatrastina determinados en muestras de aerosol colectadas en un cultivo de papa y avena en San Miguel Topilejo, CDMX.....  | 49 |

## Índice de figuras

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. Variación de la temperatura respecto a la altitud en la atmósfera terrestre, donde 1 atm de presión equivale a 760 Torr. ....                                      | 2  |
| Figura 2. Mapa mundial del número de muertes causadas por aire exterior e interior contaminado en el año 2019 tomando en cuenta ambos sexos y todas las edades. ....         | 6  |
| Figura 3. Número de muertes por factor de riesgo en México en el año 2019 tomando en cuenta ambos sexos y todas las edades.....  | 6  |
| Figura 4. Distribución de modas según el tamaño de partícula en el aire ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) .....   | 10 |
| Figura 5. Curva de adsorción masa de contaminante (ms) en función del tiempo y sus diferentes regímenes .....  | 14 |
| Figura 6. Estructura química de la atrazina (6-cloro-N-etil-N'-(1-metiletil)-triazina-2,4-diamina) #CAS: 1912-24-9.....  | 19 |
| Figura 7. Vías de degradación química (izquierda) y biológica (derecha) de la atrazina y sus metabolitos.....  | 20 |
| Figura 8. Estructura química de la resina Amberlite XAD-4 (Polidivinilbenceno) #CAS 37380-42-0.....  | 23 |
| Figura 9. Resumen de la metodología del presente trabajo para la determinación de los parámetros fisicoquímicos de adsorción de atrazina y desetilatrizina en aerosol .....  | 26 |
| Figura 10. Diseño del muestreador de aire pasivo y sus medidas .....   | 28 |
| Figura 11. Diagrama consecutivo para la purificación de la resina Amberlite XAD-4 .....  | 29 |
| Figura 12. Diagrama consecutivo para la evaluación de la eficiencia de extracción para atrazina y desetilatrizina donde DM es disolución madre y DT disolución trabajo ..... | 31 |
| Figura 13. Túnel de viento hecho de vidrio Pyrex con medidas de 52x15x32 cm junto con muestreador suspendido en la parte superior. ....                                      | 31 |
| Figura 14. Ilustración de tubos de vidrio verticales con vacío con y sin muestreador y sus medidas .....   | 32 |
| Figura 15. Diagrama de la extracción asistida por ultrasonido de plaguicidas .....   | 33 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 16. Cromatogramas de las extracciones sucesivas con Soxhlet de la resina Amberlite XAD-4.....   | 36 |
| Figura 17. Cromatogramas de las extracciones sucesivas con ultrasonido de la resina Amberlite XAD-4.....   | 37 |
| Figura 18. Curva de calibración instrumental para la atrazina y desetilatrizina y sus barras de error; donde “y” es igual al área relativa y “x” es la concentración relativa .....  | 40 |
| Figura 19. Cromatograma obtenido de un triplicado de la curva instrumental a 1.4 $\mu\text{g g}^{-1}$ .....  | 41 |
| Figura 20. Diferentes direcciones de transporte del aerosol contaminado con plaguicidas en el túnel de viento arrastrado por aire cero .....   | 42 |
| Figura 21. Curva de adsorción de atrazina y desetilatrizina obtenida empleando un túnel de viento a 1 L $\text{min}^{-1}$ de flujo con aire cero para transportar el aerosol contaminado con DT a 0.031 $\mu\text{g mL}^{-1}$ en agua.....   | 44 |
| Figura 22. Curvas de adsorción de atrazina (izquierda) y desetilatrizina (derecha) a diferentes velocidades de flujo de aerosol .....  | 45 |
| Figura 23. Curva de adsorción de atrazina y desetilatrizina obtenida empleando un tubo vertical a 1.0 L $\text{min}^{-1}$ de flujo asistido por vacío para transportar el aerosol contaminado con DT a 31 ng $\text{mL}^{-1}$ donde según las ecuaciones de la recta, “y” corresponde a la masa adsorbida y “x” el tiempo en minutos ..... | 46 |
| Figura 24. Fenómeno de adsorción en un material adsorbente junto con el equilibrio de adsorción y desorción .....  | 47 |

## Abreviaturas

A: Área superficial del adsorbente

$C_g$ : Concentración del analito en la fase gaseosa

$C_s$ : Concentración del analito en el adsorbente

COV: Contaminantes orgánicos volátiles

COSV: Contaminantes orgánicos semivolátiles

COP: Contaminantes Orgánicos Persistentes

D: Constante de difusión del analito en fase gaseosa

DT: Disolución de trabajo

$\Delta Z$ : monocapa de gas o aerosol en interfase con el adsorbente

EPA: Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos

GC/MS: Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas por sus iniciales en inglés.

$k_u$ : Constante de rapidez de adsorción

$k_d$ : constante de rapidez de desorción

$K_{SO}$ : constante de equilibrio de adsorción y desorción

$m_s$ : masa en el adsorbente

OMS: Organización Mundial de la Salud

PAS: Muestreador pasivo de aire por sus iniciales en inglés.

Plagmix: Mezcla de plaguicidas que incluye atrazina y desetilatrazina

PM: material particulado

PM1: material particulado de diámetro menor a 1.0 micrómetros

PM2.5: material particulado de diámetro menor a 2.5 micrómetros

PM10: material particulado de diámetro menor a 10.0 micrómetros

SR: Velocidad de muestreo por sus iniciales en inglés

N.D: No detectado

# 1. Introducción

## **1.1 Atmósfera terrestre**

El sistema solar está formado por planetas, estrellas y otros cuerpos celestes, algunos de ellos poseen una capa de gases que los envuelve llamada atmósfera la cual es retenida debido a las fuerzas gravitatorias del cuerpo celeste en cuestión <sup>1</sup>. Sus características y dinámicas dependen de los recursos que existan (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, etc.) en el planeta y en cómo fueron formados, siendo así la atmósfera de la Tierra particularmente diferente a las demás debido a que permite la subsistencia de seres vivos <sup>2</sup>.

Como consecuencia a la compresibilidad que ejercen los gases y la atracción gravitatoria, la mayor parte de la masa de la atmósfera se encuentra cerca de la superficie del planeta, conteniendo el 80% total de su masa en los primeros 15 km <sup>3</sup>.

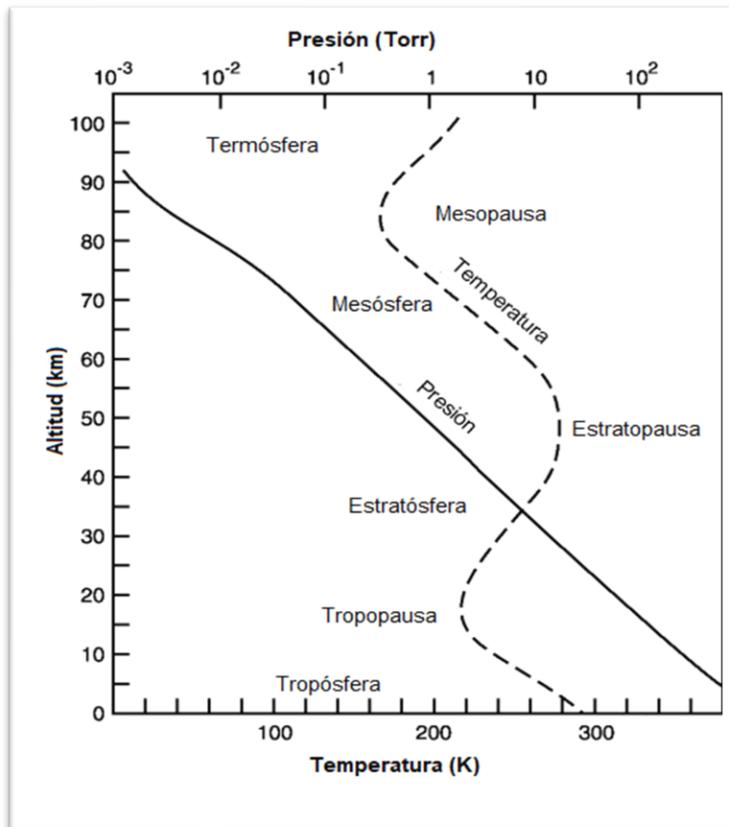
La atmósfera terrestre es un factor clave para el desarrollo de la vida en el planeta Tierra cumpliendo con funciones esenciales como filtrar la radiación ultravioleta del Sol y regular los fenómenos climáticos debido al movimiento de masa de aire sobre los cuerpos de agua, la superficie sólida y los ciclos geoquímicos <sup>4</sup>.

### **1.1.1 Troposfera**

La atmósfera terrestre está dividida por diferentes regiones como se describe en la Figura 1 siendo la troposfera la capa más cercana a la superficie con un límite superior variable de entre 7 hasta 17 km dependiendo de la altitud y latitud en el planeta Tierra <sup>5</sup>. Es en la troposfera donde se realizan más del 90% de todas las actividades humanas.

La troposfera viene del griego *tropos* que significa “girar” debido a que se caracteriza por los movimientos convectivos y de mezcla <sup>5</sup>, en ella se alberga el 80% de los gases atmosféricos debido a la compresibilidad que ejercen los gases de las capas superiores y la atracción gravitatoria <sup>3</sup>, quedando el 20% restante en la estratosfera <sup>6</sup>.

Los fenómenos meteorológicos al igual que las actividades humanas y los gases son transportados alrededor de la atmósfera por la circulación de aire global <sup>3</sup>. Además, existen movimientos verticales y horizontales de masas de aire que son delimitadas por la tropopausa, una capa de temperatura constante que genera una transición de un estado turbulento (troposfera) a uno estable de viento (estratosfera) <sup>7</sup>.



**Figura 1.** Variación de la temperatura respecto a la altitud en la atmósfera terrestre, donde 1 atm de presión equivale a 760 Torr. Adaptada de <sup>76</sup>.

La estratosfera contiene 1000 veces menos cantidad de agua que la troposfera <sup>5</sup> y se caracteriza por la inversión térmica que presenta, demostrando un aumento de la temperatura de la zona con respecto a la altitud debido al ozono estratosférico originado de reacciones fotoquímicas del oxígeno molecular absorbiendo la radiación solar ultravioleta y transformando la energía generada en forma de calor <sup>8</sup>.

### 1.1.2 Composición de la atmósfera terrestre

La composición de la atmósfera es relativamente uniforme, pero la abundancia de las moléculas varía con respecto a la altitud y con ello la temperatura y la presión <sup>3</sup>. En la superficie, la atmósfera está compuesta en su mayoría por nitrógeno y oxígeno molecular en un 78.08% y 20.95% por volumen en el aire, respectivamente (composición de aire puro y seco) <sup>9</sup>, el 0.97% restante está formado por otros gases llamados gases constantes que mantienen una proporción casi permanente en la atmósfera junto con constituyentes no gaseosos conformados por aerosoles tales como partículas volcánicas, polvos, humos sales, etc.

En la Tabla 1 se muestra la composición de la atmósfera y el porcentaje por volumen de aire seco para cada uno de ellos. Por otra parte, también existen otro tipo de gases cuya concentración es más variable a nivel estacional y llegan a sufrir ciertos cambios en su proporción, los cuales se describen en la Tabla 2 <sup>10</sup>.

**Tabla 1.** Composición de aire puro seco. Tomado de <sup>11</sup>.

| <b>Gas</b>                  | <b>% por volumen en el aire</b> |
|-----------------------------|---------------------------------|
| Nitrógeno (N <sub>2</sub> ) | 78.09                           |
| Oxígeno (O <sub>2</sub> )   | 20.95                           |
| Argón (Ar)                  | 0.93                            |
| Neón (Ne)                   | 0.0018                          |
| Helio (He)                  | 0.00052                         |
| Kriptón (Kr)                | 0.0001                          |
| Hidrógeno (H <sub>2</sub> ) | 0.00005                         |
| Xenón (Xe)                  | 0.000008                        |
| Ozono (O <sub>3</sub> )     | 0.000001                        |
| Radón (Rn)                  | 0.000000000000000006            |

**Tabla 2.** Composición de gases variables en la atmósfera. Tomado de <sup>10</sup>.

| <b>Gas</b>   | <b>% por volumen en el aire</b> |
|--|---------------------------------|
| Vapor de agua (H <sub>2</sub> O)                         | 0 a 4                           |
| Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )                    | 0.036                           |
| Metano   | 0.00017                         |
| Óxidos de nitrógeno (NO <sub>x</sub> , N <sub>2</sub> O) | 0.00003                         |

Sin embargo, a pesar de que la cantidad de los gases traza (Ne, He, O<sub>3</sub>, etc.) y aerosoles es despreciable, constituyen una parte importante en la atmósfera como filtros de radiación solar ya que impiden que los rayos de alta frecuencia del espacio exterior arriben a la superficie terrestre.

## **1.2 Contaminación atmosférica**

La Organización Mundial de la Salud (OMS) define a la contaminación del aire como la modificación de las características naturales de la atmósfera por cualquier agente químico, físico o biológico, tanto en ambientes interiores como exteriores <sup>12</sup>. Algunos ejemplos de agentes contaminantes se describen la Tabla 3, incluyendo tres tipos de ellos con sus respectivos ejemplos.

**Tabla 3.** Ejemplos de diferentes tipos de agentes contaminantes. Tomado de <sup>13</sup>.

| <b>Contaminante</b> | <b>Ejemplos</b>   |
|---------------------|---|
| Químicos            | Plaguicidas, compuestos orgánicos semi volátiles, NO <sub>x</sub> |
| Físicos             | Ruido, luz y vibraciones  |
| Biológicos          | Esporas u hongos  |

Las fuentes de emisión de contaminantes son diversas, pero suelen dividirse entre dos tipos: naturales y antropogénicas. Las fuentes naturales son todas aquellas en las cuales su origen es marino, mineral, volcánico, biogénico o cósmico <sup>14</sup> y las

fuentes antropogénicas son todo lo que es causado por la mano del hombre como la contaminación de aire por plaguicidas debido a su aplicación en el trabajo de campo <sup>15</sup>.

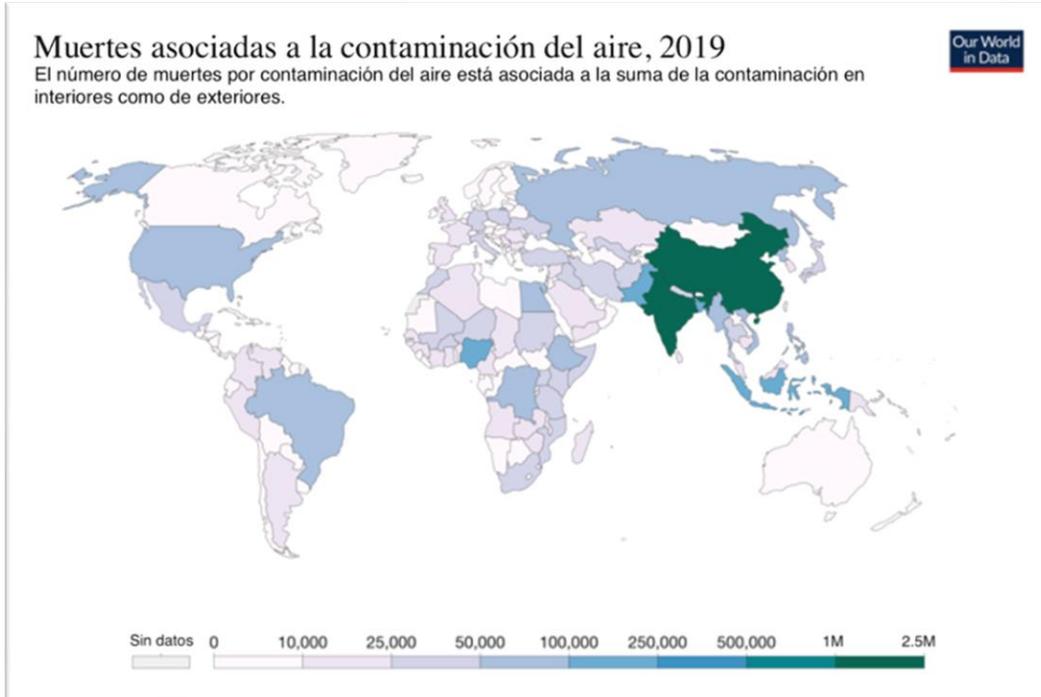
También se pueden clasificar de acuerdo con su origen como primarias o secundarias; las primarias corresponden a aquellas que permanecen en la atmósfera en la forma en la que se emitieron ya sea de una fuente natural o antropogénica y las secundarias corresponden a las sustancias que se forma debido a la reacción de otros compuestos que estaban presentes en la atmósfera <sup>16</sup>.

Los contaminantes primarios reaccionan con otros componentes presentes en la atmósfera o entre sí en presencia de los rayos UV de alta frecuencia para formar los contaminantes secundarios como; ozono, dióxido de nitrógeno, ácido sulfúrico, etc <sup>16</sup>. Hay contaminantes que pueden ser primarios y secundarios a la vez, pues una misma sustancia química puede emitirse directamente o formarse mediante reacciones en el aire, muchos contaminantes son formados principalmente de reacciones químicas y las reacciones suelen producir productos que son menos reactivos que sus reactantes por lo que podría ser conveniente asumir que los contaminantes secundarios son más inertes que los primarios <sup>17</sup>.

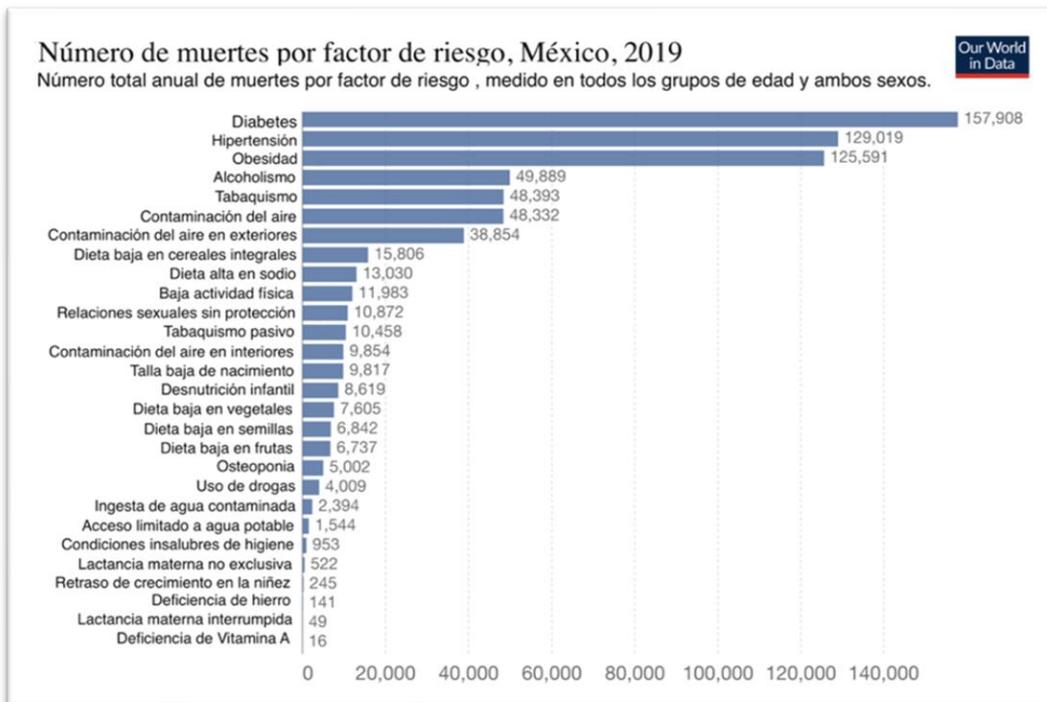
### ***1.2.1 Calidad del aire y legislación ambiental vigente***

La calidad de aire es el estado de la concentración de los diferentes contaminantes atmosféricos en un tiempo y lugar determinados, cuyos niveles máximos de concentración se establecen en las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) y que son catalogados por un índice estadístico atendiendo sus efectos en la salud humana <sup>18</sup>. En México, la calidad del aire es supervisada a partir de las auditorías realizadas por el SMCA (Sistemas de Monitoreo de Calidad del Aire), que cuenta con 249 estaciones con equipos instalados para el monitoreo de la calidad de aire <sup>19</sup>.

La contaminación del aire representa un riesgo para la salud de la población. Tan solo en 2022, se estimaron 7 millones de muertes en todo el mundo que contribuyeron al 11.65% del total, esta distribución se muestra en la Figura 2 <sup>20</sup>.



**Figura 2.** Mapa mundial del número de muertes causadas por aire exterior e interior contaminado en el año 2019 tomando en cuenta ambos sexos y todas las edades. Adaptado de <sup>20</sup>.



**Figura 3.** Número de muertes por factor de riesgo en México en el año 2019 tomando en cuenta ambos sexos y todas las edades. Adaptado de <sup>21</sup>.

Por otro lado, en la Figura 3 se observa que la contaminación del aire ocupó el lugar número 6 en el total anual de muertes por factor de riesgos en México con 48,332 decesos prematuros en todos los grupos de edad y ambos sexos en el año 2019, por encima del alcoholismo y las dietas altas en sodio <sup>21</sup>. En México, los contaminantes del aire que se emiten en mayor cantidad y que representan un riesgo a la salud pública son llamados contaminantes criterio <sup>22</sup>. Se monitorean constantemente ya que provocan efectos agudos o crónicos en la salud según sea el tiempo de exposición y concentración <sup>22</sup>. En la tabla 4 se muestran los contaminantes criterio que se han normado y establecido sus límites máximos permisibles de concentración en el aire por las NOM de salud ambiental <sup>16</sup> con el fin de proteger la salud de la población general y asegurar el bienestar de las personas <sup>22</sup>.

**Tabla 4.** Límites permisibles para contaminantes criterio en México.

| <b>Contaminante criterio</b>      | <b>Norma aplicable</b> | <b>Tiempo de monitoreo (horas)</b> | <b>Concentración límite permisible (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b> |
|-----------------------------------|------------------------|------------------------------------|--|
| Ozono <sup>22</sup>               | NOM-020-SSA1-2021      | 1                                  | 176  |
|                                   |                        | 8                                  | 127  |
| Monóxido de carbono <sup>23</sup> | NOM-021-SSA1-2021      | 1                                  | 30000  |
|                                   |                        | 8                                  | 10000  |
| Dióxido de azufre <sup>24</sup>   | NOM-022-SSA1-2019      | 1                                  | 196.5  |
|                                   |                        | 24                                 | 104.8  |
| Dióxido de nitrógeno              | NOM-023-SSA1-2021      | 1                                  | 200  |
|                                   |                        | 8760 (anual)                       | 40   |
| PM <sub>10</sub> <sup>25</sup>    | NOM-025-SSA1-2021      | 24                                 | 70   |
|                                   |                        | 8760 (anual)                       | 36   |
| PM <sub>2.5</sub> <sup>25</sup>   | NOM-025-SSA1-2021      | 24                                 | 41   |
|                                   |                        | 8760 (anual)                       | 10   |
| Plomo <sup>26</sup>               | NOM-026-SSA1-2021      | 8760 (anual)                       | 0.50   |

### **1.3 Aerosoles atmosféricos**

En la atmósfera también existen componentes como los aerosoles que se definen como una mezcla de material particulado ya sea en forma de líquidos, sólidos o una mezcla de los anteriores suspendidos en el aire incluyendo vapor de gas con baja presión de vapor <sup>27</sup>. La capa que está en contacto con la superficie del planeta es un ejemplo de aerosol, en él se encuentran una amplia variedad de partículas, gases, vapores y líquidos emitidos por fuentes antropogénicas o naturales como polen, esporas, microorganismos o polvo <sup>17</sup>.

La emisión de estos aerosoles tiene un alto impacto en fenómenos atmosféricos y si es que la suspensión de estas partículas se vuelve inestable causa la precipitación, dando lugar a la coagulación o floculación (mecanismos de separación de ambas fases) <sup>28</sup>, variando su concentración de acuerdo con la altitud, la época del año y el lugar donde se desee estudiar. Las concentraciones de aerosoles se encuentran de 1 a 50  $\mu\text{g m}^{-3}$  o mayores 100  $\mu\text{g m}^{-3}$  para zonas urbanas contaminadas que interactúan con la radiación electromagnética, reflejándola, absorbiéndola o dispersándola <sup>29</sup>.

#### **1.3.1 Material particulado**

El material particulado (PM) ambiental forma parte del aerosol atmosférico y es una mezcla compleja de partículas sólidas y líquidas que tienen diferentes orígenes, procesos de formación, características fisicoquímicas y efectos sobre la salud. Se clasifican por el tamaño, composición y su emisión para determinar su comportamiento, permanencia y efectos en el ambiente o en la salud humana <sup>30</sup>.

El PM puede influir de forma indirecta sobre el clima de la Tierra a través de la modificación del estado de las nubes al modificar la formación, estructura, vida media y capacidad de precipitación la cual depende de la presencia y la composición de los núcleos de condensación; además de afectar los ecosistemas por la deposición seca o húmeda; por ejemplo, la acumulación de partículas gruesas como polvo mineral sobre las hojas de las plantas que llegan a reducir el proceso de la fotosíntesis <sup>31</sup>.

### 1.3.2 Composición de material particulado (PM)

La composición del material particulado varía dependiendo de la región en la que se emite y contiene porciones inorgánicas y orgánicas. Su composición puede variar ampliamente tal como se describe en la Tabla 5. La clasificación de las PM se define de acuerdo con el tamaño de partícula en micrómetros ( $\mu\text{m}$ ). Por ejemplo, las  $\text{PM}_{10}$  (menores a  $10 \mu\text{m}$ ) provienen de procesos mecánicos abrasivos en la industria, la agricultura y de bioaerosoles conteniendo gran parte inorgánica en su estructura. Por otro lado, las  $\text{PM}_{2.5}$  (menores a  $2.5 \mu\text{m}$ ) y  $\text{PM}_1$  (menores a  $1.0 \mu\text{m}$ ) contienen una mayor proporción de especies orgánicas que provienen de las emisiones de formación secundaria <sup>32</sup>. Sin embargo, es de notar que sólo se conoce el 20% de la masa total de la fracción orgánica debido a las dificultades que se presentan en el estudio analítico de estas partículas <sup>33</sup>. Aunque las PM se encuentran reguladas, su composición no lo está. Esto puede representar un riesgo para la salud puesto que la concentración de PM puede ser baja y aún así tener una composición dañina a la salud.

**Tabla 5.** Composición de diferentes tamaños de PM. Tomado de <sup>33</sup>.

| PM ( $\mu\text{m}$ ) | Composición  |
|----------------------|--|
| 2.5 a 10             | Inorgánica: $\text{NO}_3^-$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{K}^+$ y $\text{PO}_4^{3-}$              |
| 2.5 a 1.0            | Orgánica: hidrocarburos alifáticos y aromáticos, aldehídos, cetonas, alcoholes, ácidos, ácidos |
| <1.0                 | dicarboxílicos, nitratos, ésteres, fenoles, dioxinas y ftalatos                                |

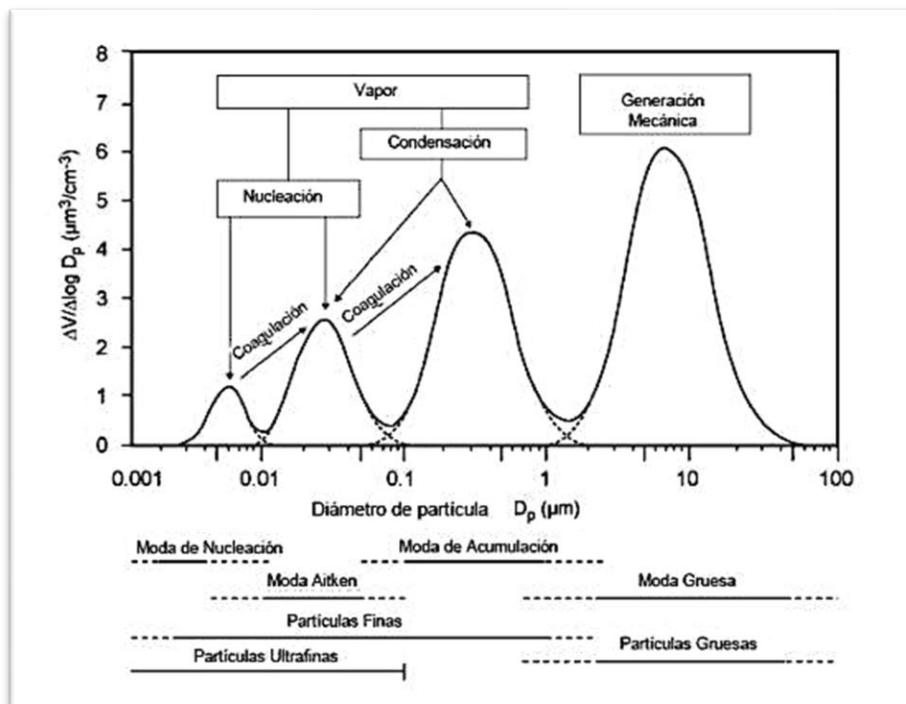
### 1.3.3 Tamaño del material particulado

El material particulado se clasifica en tres categorías de acuerdo con su diámetro aerodinámico ya que el diámetro geométrico de estas partículas es complicado de determinar debido a la irregularidad de su forma y la gran variedad de tamaños que

existen en una sola muestra <sup>34</sup>. De esta manera, los diámetros aerodinámicos de las partículas consideran la misma velocidad de sedimentación del PM con la de una esfera de densidad unitaria en un sistema no turbulento <sup>34</sup>, este tendría los mismos efectos gravitatorios y velocidad en la atmósfera que la partícula en cuestión <sup>35</sup>.

Esta clasificación de partículas por su tamaño permite, además, relacionarlas con sus procesos de formación en la atmósfera. La Figura 4 muestra que las partículas con diámetros iguales o menores que 1  $\mu\text{m}$  se denominan partículas ultrafinas (UFP o  $\text{PM}_{10}$ ) que, mediante procesos de nucleación y acumulación, dan origen a las  $\text{PM}_{2.5}$  con diámetros menores o iguales que 2.5  $\mu\text{m}$  y finalmente las partículas de la fracción gruesa cuyo diámetro corresponde de 2.5  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$  <sup>36</sup>.

Las partículas sufren diferentes cambios de tamaño debido a distintos procesos fisicoquímicos y se clasifican según el modo que refleja los diferentes procesos de formación, tal como se muestra en la Figura 4 <sup>37</sup>.



**Figura 4.** Distribución de modas según el tamaño de partícula en el aire ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ). Tomado de <sup>77</sup>.

La nucleación homogénea agrupa las moléculas debido a fuerzas intermoleculares o electrostáticas <sup>38</sup> hasta convertirse en partículas menores a 0.02  $\mu\text{m}$  de diámetro, los cuales entran en el modo Aitken, característico de núcleos de 0.02 a 0.1  $\mu\text{m}$ , los cuales pueden ser de origen primario, ya sea por emisiones naturales o antropogénicas; o secundario resultado del crecimiento de partículas nucleadas por condensación o por reacciones en fase líquida <sup>37</sup>. Las partículas del modo acumulado (0.1-1  $\mu\text{m}$ ) contienen la mayor parte de partículas de origen secundario consecuencia del crecimiento de las partículas Aitken por reacciones en fase líquida, su tiempo de permanencia en la atmósfera es largo y se puede acumular en diferentes submodos debido a diferentes mecanismos <sup>37</sup>. Finalmente, las partículas gruesas se refieren a todas aquellas con diámetro mayor de 2.5  $\mu\text{m}$  y provienen principalmente de procesos mecánicos como la erosión de suelos <sup>37</sup>. El tiempo que permanecen estas partículas en suspensión en la atmósfera está relacionada con su tamaño, entre más pequeño sea su diámetro aerodinámico el tiempo de residencia aumenta <sup>39</sup>.

#### **1.4 Muestreo atmosférico**

El muestreo atmosférico se refiere a la medición de un contaminante del aire por medio de la toma de muestras de forma discontinua <sup>16</sup>. Se lleva a cabo a través de diversos métodos clasificados de acuerdo con los principios de medición enlistados a continuación:

- Muestreo con bioindicadores
- Muestreo activo
- Métodos de percepción remota
- Muestreo pasivo

El muestreo con bioindicadores utiliza organismos que contienen parte de la información ambiental que los rodea, son sensibles a su medio, abundantes y conspicuos <sup>16</sup>; como ejemplo están los líquenes que se usan principalmente para detectar dióxido de azufre e hidrocarburos clorados mientras que las abejas melíferas por su naturaleza recolectora son capaces de acumular plomo, cromo y

cadmio <sup>40</sup>. Una de las desventajas que tiene este muestreo es que es difícil la estandarización de los métodos o procedimientos <sup>16</sup>.

En el muestreo activo se colecta el aerosol mediante una bomba a través de un medio de colección físico o químico en un tiempo corto, por lo que, usualmente no presenta problemas de sensibilidad para los métodos de análisis; sin embargo, entre sus desventajas se encuentra la necesidad de energía eléctrica para que funcionen y el elevado costo de operación y de mantenimiento <sup>16</sup>.

Los métodos ópticos de percepción remota se basan en técnicas espectroscópicas que transmiten un haz de luz a una determinada longitud de onda a la atmósfera y miden la energía absorbida, proporcionan mediciones de un contaminante en un lugar específico del espacio con una alta resolución, aunque son de alto costo <sup>16</sup>.

El muestreo pasivo de aire (PAS por sus siglas en inglés) involucra una adsorción difusiva en un material en función del tiempo y, después de su exposición, los analitos se desorben para su análisis <sup>41</sup>. A diferencia del muestreo activo, el muestreo pasivo no depende de una bomba para pasar un volumen de aire a través del adsorbente siendo dispositivos simples de manejar y de bajo costo <sup>42</sup>.

#### **1.4.1 Mecanismo de adsorción en PAS**

Un PAS funciona mediante la adsorción física de la fase de vapor en el medio de muestreo, mediante la transferencia de masa del contaminante entre la atmósfera y un material adsorbente. El proceso se puede describir mediante el equilibrio de la Ecuación 1 <sup>42</sup>.



Donde para cada dirección en la reacción de equilibrio se asocia su constante de rapidez de reacción, en este caso de  $k_u$  como constante de rapidez de adsorción y  $k_l$  la constante de rapidez de desorción del contaminante hacia la atmósfera. La ecuación de velocidad del cambio de la masa ( $m_s$ ) de contaminante con respecto al tiempo ( $t$ ) se muestra en la Ecuación 2 <sup>42</sup>.

$$\frac{dm_s}{dt} = V_s(k_u C_g - k_l C_s) \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde  $V_s$  es el volumen del adsorbente,  $C_g$  es la concentración del analito en la fase gas y  $C_s$  es la concentración del analito en el adsorbente.

El fenómeno de adsorción está sujeto a la difusión molecular del contaminante a través de una monocapa de moléculas de grosor  $\Delta_z$  de acuerdo con la ley de Fick, por lo que las constantes cinéticas de adsorción (Ecuación 3) y su contraparte para la desorción (Ecuación 4) son las siguientes:

$$K_u = \frac{DA}{\Delta_z V_s} \quad \text{Ecuación 3}$$

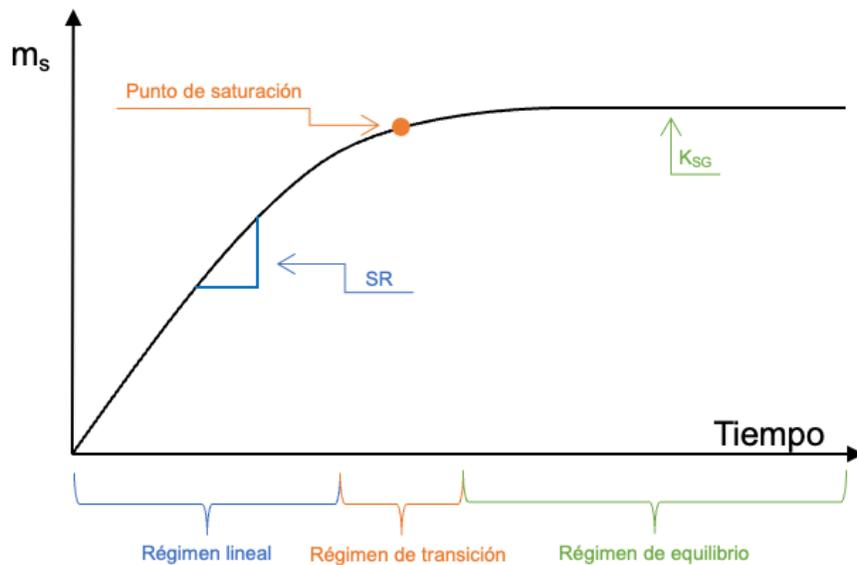
$$K_l = \frac{DA}{\Delta_z V_s} K_{SG} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde  $D$  es el coeficiente de difusión molecular del contaminante en la fase gas y  $A$  es el área superficial del adsorbente en el muestreador. Para la ecuación 4 se agrega el término  $K_{SG}$  correspondiente a la constante de equilibrio porque se asume que la desorción ocurre una vez que se ha alcanzado el equilibrio entre el adsorbente y la fase gaseosa <sup>42</sup>.

Integrando la Ecuación 2 y después de sustituir las Ecuaciones 3 y 4 se obtiene la Ecuación 5 en donde las constantes  $D$ ,  $A$  y  $\Delta_z$  se agrupan en una constante compuesta conocida como la velocidad de muestreo  $SR$  (constante cinética), mientras que  $K_{SG}$ , determina a la constante de equilibrio de adsorción (constante termodinámica). Nótese que el término  $C_s/K_{SG}$  describe la concentración de la fase gaseosa en equilibrio con el adsorbente y  $C_g - (C_s/K_{SG})$  es la diferencia de concentración que provee el transporte por difusión de los contaminantes en la atmósfera hacia el adsorbente <sup>42</sup>.

$$\frac{\Delta m_s}{\Delta t} = \left(\frac{DA}{\Delta_z}\right) C_g - \left(\frac{C_s}{K_{SG}}\right) = SR \left( C_g - \left(\frac{C_s}{K_{SG}}\right) \right) \quad \text{Ecuación 5}$$

Para determinar la constante cinética del sistema ( $SR$ ) se asume que el equilibrio de adsorción no se alcanza tan rápido. Bajo esta condición es posible determinar la velocidad de muestreo indicando qué tan rápido se adsorben los contaminantes en el material adsorbente, el tiempo de exposición adecuado y el momento en que el adsorbente llega al equilibrio mediante el punto de saturación mediante una curva de adsorción dependiente del tiempo la cual se divide en tres regímenes <sup>42</sup> que se muestran en la Figura 5.



**Figura 5.** Curva de adsorción masa de contaminante ( $m_s$ ) en función del tiempo y sus diferentes regímenes. Obtenido de <sup>42</sup>.

- Régimen lineal: El material empieza a adsorber el analito en función del tiempo presentando un comportamiento lineal donde la pendiente de esta recta corresponde a la constante cinética  $SR$ .
- Régimen de transición: El material está por llegar al equilibrio, en él se encuentra el punto de inflexión que indicará el tiempo junto con la cantidad de masa de contaminante ( $m_s$ ) en el que el adsorbente se sature.
- Régimen de equilibrio: El material adsorbente llega al equilibrio descrito en la ecuación 1, su comportamiento es constante respecto al tiempo donde el valor de  $m_s$  en el intervalo corresponderá al valor de la constante de equilibrio  $K_{SG}$ .

Conociendo los factores termodinámicos  $K_{SG}$  y cinéticos  $SR$  es posible cambiar de unidades de masa de contaminante por masa de adsorbente a unidades de concentración volumétrica comparables a otros métodos de muestreo <sup>42</sup>. La importancia en la determinación de estos parámetros permite establecer el tiempo adecuado del muestreo pasivo de aerosol para cada analito cuya curva de adsorción sea determinada.

### **1.5 Contaminantes orgánicos emergentes**

Los compuestos orgánicos que son indeseables o perjudiciales al medio ambiente, a la salud u que representan un nuevo riesgo potencial para los humanos y el medio ambiente debido a la falta de criterios de regulación, datos publicados acerca de la sustancia, información toxicológica limitada o inadecuada y la necesidad de obtener nueva información sobre sus límites de emisión, destino y/o detección <sup>43</sup>. Estos se agrupan y denominan contaminantes orgánicos emergentes (COE) <sup>43</sup>.

Los COE pueden introducirse a la atmósfera mediante fuentes de emisión naturales o antropogénicas al igual que los contaminantes criterio ( $PM_{2.5}$ ,  $PM_{10}$ ,  $NO_x$ , etc.) y comprenden una amplia gama de compuestos químicos, productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, agentes tensoactivos, aditivos y selladores para muebles, plaguicidas, entre otros, que no están incluidos en programas de monitoreo de entidades ambientales reguladoras <sup>43-45</sup>.

#### **1.5.1 Contaminantes orgánicos volátiles**

Los contaminantes orgánicos volátiles (COV) son un conjunto de sustancias químicas orgánicas que participan en reacciones fotoquímicas atmosféricas y poseen como características una alta presión de vapor y baja solubilidad en agua <sup>46</sup>. La emisión de los COV se debe a muchas fuentes incluyendo una amplia gama de productos químicos como: pinturas y lacas, productos de limpieza, materiales de construcción, recubrimientos de muebles y artículos de oficina e incluso plaguicidas <sup>47</sup>.

Los COV pueden representar un problema de salud pública y para el medio ambiente desde el corto hasta el largo plazo debido a que, aunque la presencia y

uso de estas sustancias no sea nueva, hay poca información sobre las posibles consecuencias de estos <sup>48</sup> clasificándose como posibles contaminantes orgánicos emergentes (COE) <sup>43</sup>.

Se ha reportado que los efectos de los COV en la salud dependen del tiempo de exposición de una persona y pueden causar desde irritación de ojos y dolores de cabeza en corto plazo hasta dañar el sistema nervioso central o causar enfermedades respiratorias agudas a largo plazo <sup>49</sup>. Por otra parte, en el medio ambiente cuando los COV emitidos por las actividades antropogénicas se exponen a la luz solar, reaccionan con los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y el monóxido de carbono presentes en el aire para generar ozono troposférico (O<sub>3</sub>), contaminante secundario que contribuye al desarrollo de lesiones foliares visibles en el proceso de la fotosíntesis resultando en la muerte celular programada en las plantas silvestres y de cultivo <sup>50</sup>.

### **1.5.2 Plaguicidas**

Los plaguicidas son sustancias o una mezcla que previenen, destruyen o controlan una plaga. Una plaga se define como cualquier ser vivo que compite con el ser humano y sus intereses en la búsqueda de recursos en espacios en los que se desarrollan actividades humanas <sup>51</sup>. Debido a que existen muchos tipos de plagas hay diferentes plaguicidas específicos para combatir cada una de ellas tal como se muestra en la Tabla 6 <sup>52</sup>.

**Tabla 6.** Diferentes tipos de plaguicidas y las plagas que combate. Obtenido de <sup>52</sup>.

| <b>Tipo de plaguicida</b> | <b>Plaga que combate</b> |
|---------------------------|--------------------------|
| Alguicidas                | Algas                    |
| Antimicrobianos           | Bacterias y virus        |
| Desinfectantes            | Microorganismos          |
| Fungicidas                | Hongos                   |
| Rodenticidas              | Roedores                 |
| Insecticidas              | Insectos                 |
| Preservantes de madera    | Insectos, hongos, etc    |
| Herbicidas                | Malezas                  |

### **1.5.3 Herbicidas y su riesgo para la salud y el ambiente**

En México, 2,839 especies se denominan malezas, organismos que poseen la capacidad de crecer en condiciones adversas, madurar rápidamente y reproducirse esparciendo una gran cantidad de semillas debido a sus mecanismos eficientes de dispersión en agua, suelo y viento, lo que hace que sea un fuerte competidor por los nutrientes en el espacio de cultivo. Aunque esto no necesariamente quiere decir que las malezas siempre sean especies invasoras que interfieren en la producción de alimentos, pues muchas de ellas han sido utilizadas desde épocas prehispánicas como alimento o medicinas <sup>53</sup>.

En México existen 19 herbicidas no autorizados o prohibidos en otros países <sup>53</sup>, pero que tienen Registro Sanitario en nuestro país mediante el cual se autoriza a una persona física o moral la importación, exportación y comercialización de estos <sup>54,55</sup>. En la Tabla 7 se describe el nombre de los herbicidas junto con el número de países donde su uso está prohibido y el porcentaje del número de registros sanitarios en nuestro país. La Tabla 7 muestra que existen 9 ingredientes activos que están prohibidos en más de 28 países, pero en México representan el 52.5% del total de registros sanitarios de herbicidas; es decir, son los que más se comercializan, por lo que su uso constante conlleva a un riesgo emergente a la salud pública debido a su toxicidad y las condiciones con las que se manejan <sup>53</sup>.

El mecanismo de acción con el cual actúan los herbicidas se encuentra en la interrupción de la secuencia de procesos biológicos propios de la maleza controlando el crecimiento y desarrollo de las plantas produciendo la muerte programada de estas <sup>53</sup>.

Desde la introducción de los herbicidas a México en 1945 hasta nuestros tiempos, el consumo de plaguicidas ha aumentado progresivamente lo que representa una amenaza al medio ambiente y a la salud humana. Los daños ecológicos están relacionados con la forma en la que se aplican a los cultivos, como la aspersión aérea y la mala gestión de desecho o almacenamiento. Dentro de los medios en los que los herbicidas se pueden introducir al medio ambiente se encuentran <sup>53</sup> la adsorción, biodegradación, fotólisis, volatilización y migración horizontal y vertical.

Su uso ha sido regulado por el Código Internacional de Conducta para la Gestión de Plaguicidas, promoviendo la reducción de su aplicación y un manejo responsable para prevenir los efectos adversos para los seres humanos, los animales y el ambiente. Los plaguicidas entran en la clasificación de contaminantes orgánicos semivolátiles (COSV) y persistentes (COP) cuya característica principal es que resisten la degradación una vez emitidos al ambiente.

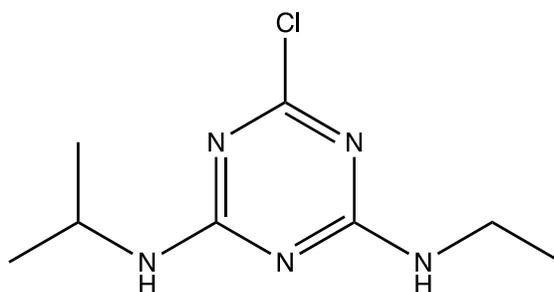
**Tabla 7.** Herbicidas prohibidos en otros países y el porcentaje de número de registros sanitarios en México en 2020. Obtenido de <sup>53</sup>.

| Ingrediente activo | Número de países con restricción en su uso | % de registros sanitarios |
|--------------------|--|---------------------------|
| 2,4-D              | 1  | 0.2                       |
| Atrazina           | 37   | 22.4                      |
| Fluazifop p butil  | 1  | 0.2                       |
| Glifosato          | 1  | 25.7                      |
| Imazapyr           | 29   | 0.9                       |
| Imazetapir         | 28   | 0.6                       |
| Isoxaflutole       | 1  | 1.2                       |
| Linuron            | 2  | 2.3                       |
| MCPA               | 2  | 0.2                       |
| Metsulfuron metil  | 1  | 2.6                       |
| Oxadiargyl         | 29   | 0.2                       |
| Oxifluorfen        | 1  | 1.9                       |
| Pendimetalin       | 1  | 3.9                       |
| Picloram           | 4  | 9.3                       |
| Propanil           | 29   | 4.5                       |
| Simazina           | 31   | 1.9                       |
| Terbutrina         | 28   | 3.4                       |
| Trifluralina       | 28   | 4.5                       |
| Paraquat           | 38   | 14.0                      |

Entre los efectos a largo plazo de los herbicidas sobre salud humana vía ingestión o respiratoria se encuentran los trastornos del sistema nervioso y probables mutaciones al ADN <sup>56</sup>. Además, puede afectar al sistema endócrino, reproductivo, renal y cardiovascular en personas que están en constante manejo de estas sustancias <sup>53</sup>.

#### 1.5.4 Atrazina y sus metabolitos

Entre los plaguicidas de mayor uso a nivel mundial se encuentra la atrazina <sup>57</sup>, una sustancia perteneciente a la familia de las triazinas organocloradas, derivados de heterociclos del nitrógeno que como característica suelen ser persistentes con vida media de entre 14 a 109 días en la atmósfera <sup>53,58,59</sup>. Físicamente es un polvo blanco sin olor, soluble en agua y semivolátil. Se utiliza en los cultivos antes y después de su crecimiento en forma de polvo, suspensión acuosa o gránulos dispersables <sup>60,61</sup>. Se puede encontrar comercialmente como Atraplex90, Aetrex, Aatram, Atratol y Gesaprim <sup>60,61</sup>. Su estructura química es se describe en la Figura 6.



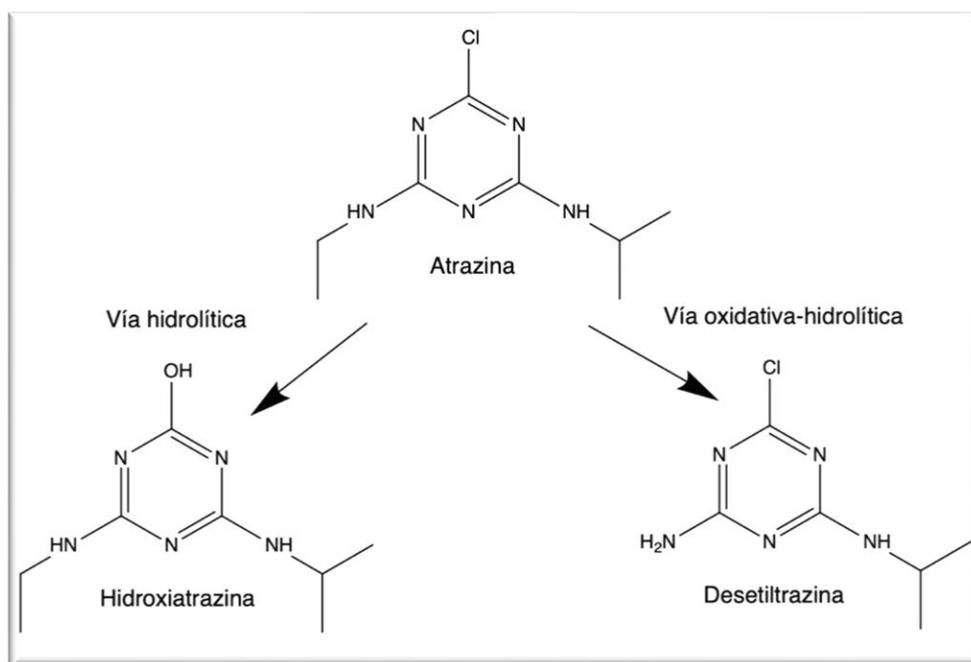
**Figura 6.** Estructura química de la atrazina (6-cloro-N-etil-N'-(1-metiletil)-triazina-2,4-diamina) #CAS: 1912-24-9

La atrazina es un herbicida selectivo a malezas anuales de hoja ancha y algunos zacates predominantes en cultivos de maíz, sorgo y caña de azúcar <sup>61</sup>. La atrazina ataca principalmente a las siguientes plagas:

- Quelite cenizo (*Amaranthus hybridus*)
- Verdolaga (*Portulaca oleracea*)
- Correhuela (*Ipomoea sp.*)
- Pata de gallo (*Eleusine sp.*)
- Cadillo (*Cenchrus echinatus*)
- Muela de caballo (*Brachiaria sp.*)

Después de aplicarse sobre terrenos, la atrazina puede degradarse o trasladarse al aire, al suelo o agua por fenómenos naturales como la lluvia o corrientes de aire por adhesión a partículas de polvo, además se logra volatilizar entre un 2.4 a 14% viajando por la atmosfera y distribuyéndose fuera del área de aplicación <sup>62</sup>.

Los mecanismos de atenuación natural son procesos de adsorción y degradación que controlan la migración en agua y suelo <sup>60</sup>. La degradación de atrazina se lleva a cabo vía biológica y química (Figura 8), entre los metabolitos de estas reacciones se encuentran la hidroxiatrazina correspondiente a la degradación química vía hidrólisis considerado no fitotóxico, y la desetilatrastina producto de la degradación con microorganismos presentes en el suelo que, mediante oxidaciones hidrolíticas (como primera etapa) liberan cadenas laterales alquílicas sin llegar a deshalogenar o romper el heterociclo de la molécula base <sup>57</sup>. Es decir, los productos de degradación de la atrazina vía hidrólisis no contienen halógenos desde su primer paso (hidroxiatrazina) en contraste con la degradación biológica que en su primer metabolito aún posee el átomo de cloro en su estructura (desetilatrastina) que representa, al igual que la atrazina, una sustancia con efectos tóxicos<sup>57</sup>.



**Figura 7.** Vías de degradación química (izquierda) y biológica (derecha) de la atrazina y sus metabolitos. Adaptado de <sup>53</sup>.

La atrazina y la desetilatrazina tienen efectos crónicos en el ambiente; entre sus consecuencias se encuentra la pérdida de afinidad del herbicida por el sitio de acción lo que genera en la maleza resistencia al herbicida y a la misma familia química, la persistencia en el medio ambiente y la degradación de los suelos <sup>53</sup>. Para los humanos, estos herbicidas se clasifican como disruptores endócrinos ya que alteran la regulación de la hormona luteinizante (HL) que en el varón regula la secreción de testosterona y en la mujer controla la maduración de las células del ovario y la secreción de progesterona lo que conlleva a una amplia gama de efectos adversos en el sistema nervioso central y la neurotransmisión <sup>63</sup>.

El uso indiscriminado de estos herbicidas cuya toxicidad afecta al ambiente y a la salud humana, impone el reto de medir su concentración de manera continua para diagnosticar, prevenir o, en su defecto y mitigar los posibles daños. Actualmente no se conoce lo suficiente sobre la presencia de atrazina y desetilatrazina en el aire ni sobre los mecanismos que pueden emplearse para determinar su concentración empleando métodos de muestreo pasivos.

### ***1.6 Muestreo pasivo de herbicidas***

Los materiales adsorbentes poliméricos han tomado una gran popularidad en la actualidad debido a sus propiedades de adsorción en su aplicación en el muestreo pasivo, se les reconoce por ser uno de los mejores adsorbentes disponibles comercialmente debido a su alta capacidad de adsorción y selectividad hacia muchos tipos de contaminantes <sup>64</sup>.

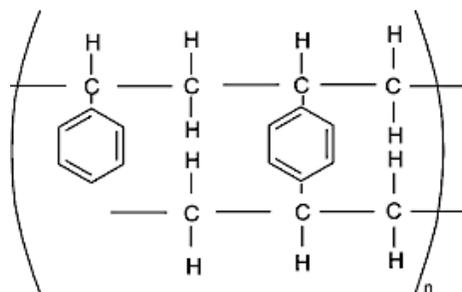
Las resinas Amberlite XAD son un ejemplo de materiales poliméricos de poliestireno - divinilbenceno cuyo mecanismo de adsorción consiste en tres parámetros que afectan su capacidad de unión a un material: el momento dipolar, el tamaño de poro y la superficie. Entre sus características se encuentran que la mayoría de ellas son no polares, se utilizan para la adsorción de sustancias orgánicas de solventes polares y acuosos en todo el intervalo de pH y temperaturas de hasta 250 °C; además, son hidrofóbicas y son estables por años si se almacenan a condiciones

normales. En la Tabla 8 se muestran algunos de los diferentes tipos de resina Amberlite que se consiguen actualmente, sus características y aplicaciones.

**Tabla 8.** Diferentes tipos de resina Amberlite, sus características y aplicaciones.

| Tipo                     | Estructura | Diámetro de poro (Å) | Momento dipolar | Aplicación  |
|--------------------------|------------|----------------------|-----------------|---|
| XAD-2 <sup>65</sup>      | Aromática  | 90                   | 0.3             | Remoción de detergentes en soluciones proteicas                         |
| XAD-4 <sup>65</sup>      | Aromática  | 50                   | 0.3             | Remoción de proteínas, compuestos orgánicos clorados, plaguicidas, etc. |
| XAD-16 <sup>65</sup>     | Aromática  | 100                  | 0.3             | Remoción de detergentes en soluciones proteicas                         |
| XAD-1180 <sup>65</sup>   | Aromática  | 300                  | >0.3            | Purificación de enzimas, antibióticos, etc.                             |
| XAD-7HP <sup>65</sup>    | Acrílica   | 90                   | 1.8             | Remoción de compuestos no aromáticos en agua                            |
| XAD-761 <sup>65,66</sup> | Fenólica   | 60                   | 1.8             | Extracción y purificación de aminoácidos                                |
| FPX66 <sup>65,66</sup>   | Aromática  | 800                  | 1.8             | Decoloración y procesamiento de alimentos                               |

Las resinas Amberlite tienen diferentes aplicaciones; sin embargo, para el muestreo de plaguicidas se destaca a la resina Amberlite XAD-4 que posee una naturaleza hidrofóbica poliaromática afín a compuestos pequeños de bajo peso molecular, aromáticos y compuestos orgánicos clorados (Figura 9) <sup>65,67</sup>.



**Figura 8.** Estructura química de la resina Amberlite XAD-4 (Polidivinilbenceno) #CAS 37380-42-0. Tomado de <sup>66</sup>.

La resina Amberlite XAD-4 ha sido empleada en la remoción de contaminantes orgánicos con estructura aromática de lechos de agua <sup>68</sup> y recientemente se le ha empleado como medio de muestreo pasivo de contaminantes orgánicos como los siloxanos <sup>69</sup>. Sin embargo, cada medio de adsorción tiene un comportamiento fisicoquímico diferente de acuerdo con las propiedades fisicoquímicas de los analitos de estudio. El seguimiento del fenómeno de adsorción de las resinas (descrito en la sección 1.4.1) permite determinar los parámetros cinético (velocidad de muestreo, SR) y termodinámico (masa de saturación de la resina,  $K_{SG}$ ) que aportan información importante para el adecuado muestreo pasivo de contaminantes emergente presentes en el aerosol atmosférico; contribuyendo así a los diagnósticos de contaminación del aire y a las estrategias de prevención y mitigación.

## 2. Planteamiento del problema

En México, la atrazina es uno de los herbicidas no restringidos de mayor uso <sup>70</sup>, representa un riesgo a la salud pública debido a su toxicidad y las condiciones con las que se maneja, ya que en la mayoría de los casos se aplica manualmente y con poca o nula protección para las vías respiratorias <sup>71</sup>.

Por otra parte, el muestreo pasivo de aerosol atmosférico es una herramienta útil y de bajo costo que permite el estudio de diversos componentes del aire que representan un riesgo para la salud humana y el ambiente. Sin embargo, el empleo de muestreo pasivo requiere de estudios previos sobre la adsorción de contaminantes que permitan caracterizar la fisicoquímica del equilibrio de adsorción – desorción de contaminantes.

Actualmente, no se conoce lo suficiente sobre la presencia de atrazina en el aire ni sobre los mecanismos que pueden emplearse para determinar su concentración empleando muestreo pasivo, por ello, el estudio de la adsorción de la atrazina y la desetilatrastina empleando un PAS con resina de copolímero de poliestireno y divinilbenceno (Amberlite XAD-4) contribuye con la determinación de los parámetros fisicoquímicos que permitan establecer estrategias adecuadas de muestreo de aerosol y la medición de contaminantes orgánicos emergentes en aire como métodos de diagnóstico y evaluación del riesgo por exposición.

# 3. Objetivos

## ***3.1 Objetivo general***

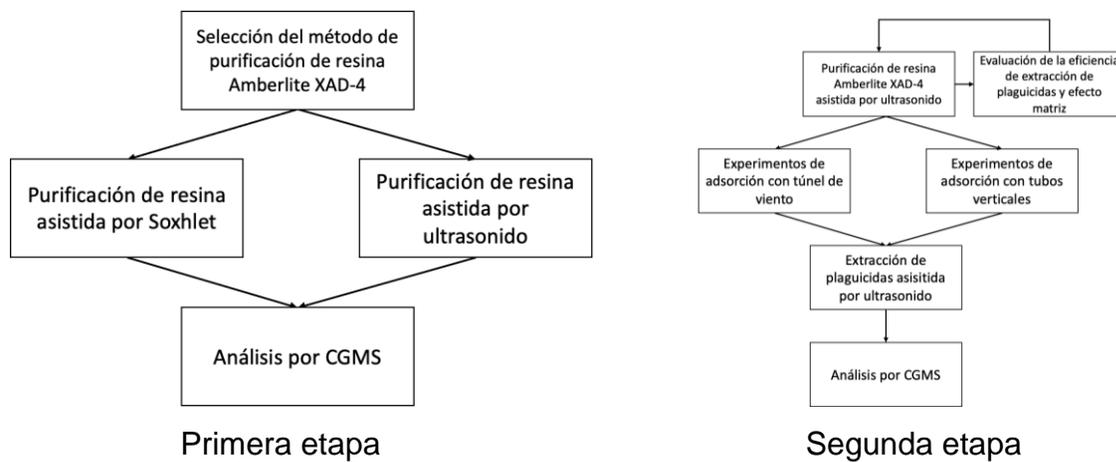
Monitorear la adsorción de atrazina y desetilatrazina en un túnel de viento para determinar las condiciones necesarias para el muestreo pasivo de aerosol atmosférico y la medición de estos contaminantes orgánicos emergentes en el aire.

## ***3.2 Objetivos particulares***

- Diseñar un experimento para monitorear la adsorción de atrazina y desetilatrazina en forma de aerosol en la resina Amberlite XAD-4.
- Estudiar el comportamiento de la adsorción en la resina Amberlite XAD-4 de los plaguicidas atrazina y desetilatrazina en función del tiempo.
- Determinar la velocidad de muestreo y la masa de saturación de Atrazina y desetilatrazina en la resina Amberlite XAD-4.

# 4. Metodología

La metodología consiste en dos etapas: la primera respecto a la purificación de la resina Amberlite XAD-4 como medio de adhesión de contaminantes orgánicos y la segunda con respecto a los experimentos de adsorción de atrazina y desetilatraxina en aerosol empleando túneles de viento, una metodología de extracción asistida por ultrasonido <sup>72</sup> y el análisis por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas. Un resumen de la metodología se muestra en la Figura 9.



**Figura 9.** Resumen de la metodología del presente trabajo para la determinación de los parámetros fisicoquímicos de adsorción de atrazina y desetilatraxina en aerosol

#### 4.1 Reactivos y equipos

Las sustancias empleadas en el desarrollo de este trabajo se describen en la Tabla 9, mientras que para los equipos se hace en la Tabla 10.

**Tabla 9.** Sustancias utilizadas en el desarrollo de los experimentos.

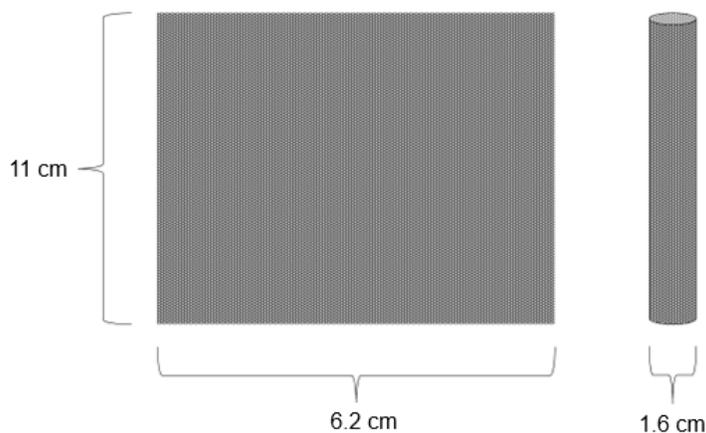
| Sustancia                  | Estado  | Marca         | CAS-No.    |
|----------------------------|---------|---------------|------------|
| Resina Amberlite XAD-4     | Sólido  | Sigma Aldrich | 37380-42-0 |
| Sulfato de sodio anhidro   | Sólido  | J.T.Baker     | 7757-82-6  |
| Isopropanol                | Líquido | J.T.Baker     | 67-63-0    |
| Diclorometano              | Líquido | Sigma Aldrich | 75-09-2    |
| Metanol                    | Líquido | J.T.Baker     | 67-56-1    |
| Nitrógeno molecular        | Gas     | Grupo INFRA   | 7727-37-9  |
| Aire cero                  | Gas     | Grupo INFRA   | NA         |
| Fenantreno-D <sub>10</sub> | Líquido | Sigma-Aldrich | 1517-22-2  |
| Atrazina                   | Sólido  | Sigma-Aldrich | 1912-24-9  |

**Tabla 10.** Equipos utilizados en el desarrollo de los experimentos

| Nombre del equipo           | Marca                | Modelo  |
|-----------------------------|----------------------|---------|
| Horno con vacío             | Lab-Line/ Barnstead  | 3511    |
| Baño ultrasónico digital    | JEERIMFN             | T-060S  |
| Centrífuga                  | HERMLE               | Z200A   |
| Balanza analítica           | LAB FISH             | JAB2204 |
| Flujómetro                  | STARGO MEMS          | MF5700  |
| Cromatógrafo de Gases       | Agilent Technologies | 7890B   |
| Detector Selectivo de Masas | Agilent Technologies | 5977A   |

## 4.2 Construcción del muestreador de aire pasivo

Se construyeron muestreadores pasivos de aerosol cilíndricos hechos de una malla de acero inoxidable con una longitud de 11.0 cm y un diámetro de 1.6 cm (Figura 10). Estos dispositivos son los responsables de contener a la resina Amberlite XAD-4 en un muestreo pasivo de aerosol atmosférico durante una colecta. Su diseño está basado en el trabajo de Wania *et al* (2020) <sup>73</sup>.



**Figura 10.** Diseño del muestreador de aire pasivo y sus medidas

## 4.3 Selección del método de purificación de resina Amberlite XAD-4

Se compararon los métodos de extracción Soxhlet (4.3.1) y asistida con ultrasonido (4.3.2) con distintos disolventes entre cada etapa de lavado para determinar cuál de ellos sería el mejor candidato como estrategia de remoción de impurezas de la resina Amberlite XAD-4 para experimentos posteriores (Etapa 2).

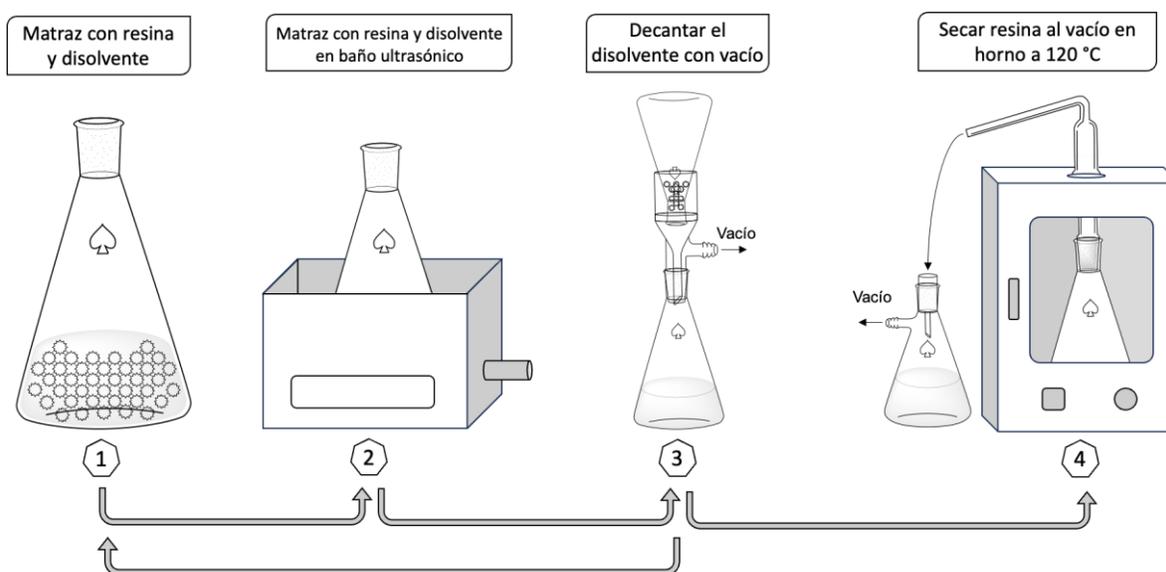
### 4.3.1 Purificación de resina Amberlite XAD-4 asistida por Soxhlet

El método de referencia para la extracción de plaguicidas organoclorados es la extracción con Soxhlet <sup>74</sup>. Para esta extracción, 5.0 g de resina Amberlite XAD-4 se colocaron en un cartucho de papel filtro dentro del Soxhlet y posteriormente se cargó con 35 mL del disolvente de extracción y se colocó a reflujo por 12 h a una velocidad de dos ciclos de sifón por hora. Transcurrido el tiempo, se concentró el extracto empleando un rotavapor (Büchi) hasta menos de 1.0 g y se ajustó la masa final a 1.0 g para su análisis por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas.

### 4.3.2 Purificación de resina Amberlite XAD-4 asistida por ultrasonido

Se purificaron 100 g de resina Amberlite XAD-4 mediante lavados consecutivos con 150 mL de agua destilada y 150 mL de isopropanol en un baño ultrasónico (40 kHz) por 5 minutos. Cada lavado fue para remover impurezas en la superficie de la resina con el fin de obtener un área de adsorción disponible para los experimentos posteriores a la purificación. Después de la extracción, el disolvente se decantó y sustituyó con disolvente puro. Cada lavado se realizó por duplicado.

Adicionalmente se agregó un último lavado con metanol para facilitar la evaporación de los disolventes utilizados anteriormente donde se decantó y evaporó al vacío en un horno a 120 °C. Finalmente, la resina seca y a temperatura ambiente se almacenó en la oscuridad y libre de la exposición al aire. En la Figura 11 se resume el procedimiento de purificación de la resina.



**Figura 11.** Diagrama consecutivo para la purificación de la resina Amberlite XAD-4

La resina purificada y seca se empleó inmediatamente para diversos experimentos como los de adsorción, determinación de la eficiencia, y del efecto matriz en la recuperación de atrazina y desetilatrizina. Otro objetivo del procedimiento de purificación de la resina era la reutilización de esta última en operaciones como el muestreo de aerosol, estudios de adsorción o de evaluación analítica.

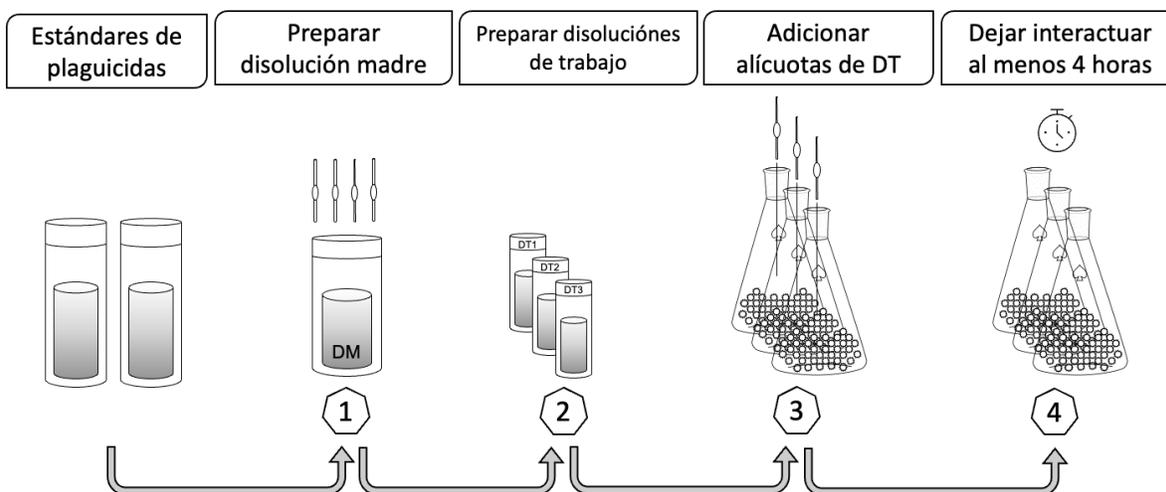
#### **4.4 Determinación de los parámetros fisicoquímicos de adsorción de atrazina y desetilatrazina en aerosol**

Se determinaron los parámetros cinéticos (velocidad de muestreo) y termodinámicos (masa de saturación de la resina) mediante experimentos de adsorción los cuales tuvieron el propósito de simular la aspersion de plaguicidas en la troposfera donde se transporta el aerosol al muestreador a través de un cilindro siguiendo un flujo laminar. El objetivo de estos experimentos fue determinar el comportamiento de la curva de adsorción de herbicidas en aerosol como se describe en la sección 1.4.1. Asimismo, se destaca que para cada experimento que se realizó en esta etapa de experimentos (Etapa 2) se utilizó resina previamente purificada como se indica en la sección 4.3.2.

##### **4.4.1 Evaluación de la eficiencia de extracción de herbicidas y efecto matriz del adsorbente**

Para evaluar la eficiencia de la extracción para atrazina y desetilatrazina y determinar el efecto de la matriz de la resina Amberlite XAD-4 se fortificaron 5.0 g del anterior con masas de 25, 75, 120, 180, 250, 500, 750 y 1000 ng. Para ello se adicionaron las alícuotas necesarias dispersando la alícuota en toda la masa de resina y se dejó interactuar por al menos 4 horas antes de realizar el procedimiento de extracción de plaguicidas (sección 4.4.4). El efecto matriz de la resina, así como la eficiencia de la extracción se determinó de la relación de áreas relativas entre las curvas instrumental y la recuperación de los analitos en los fortificados. Un diagrama del proceso de fortificación de la matriz se muestra en la Figura 12 mientras que la ecuación 6 muestra el cálculo de la determinación del efecto matriz.

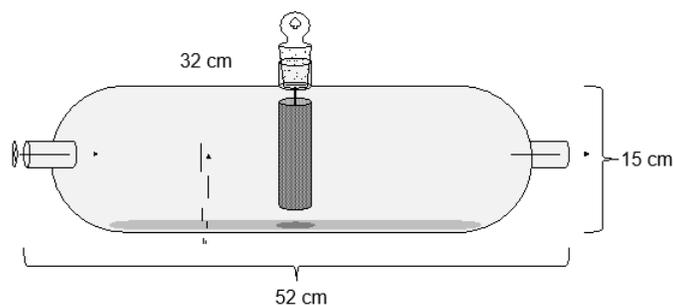
$$\% \text{ efecto matriz} = \left( \frac{m_{\text{recuperada}} \times 100\%}{m_{\text{teórica}}} \right) - 100\% \quad \text{Ecuación 6}$$



**Figura 12.** Diagrama consecutivo para la evaluación de la eficiencia de extracción para atrazina y desetilatraxina donde DM es disolución madre y DT disolución trabajo

#### 4.4.2 Experimentos de adsorción con túnel de viento

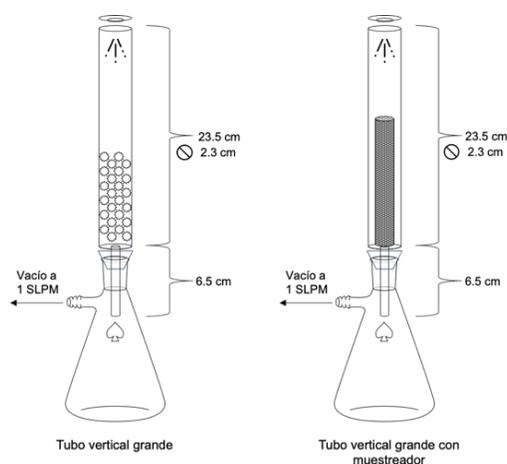
El dispositivo de prueba consistió en un cilindro de vidrio con tres entradas (Figura 13). En la entrada horizontal izquierda del túnel se colocó un generador de aerosol ultrasónico junto con una corriente de nitrógeno molecular o aire cero la cual se regula con un flujómetro ( $1.0 \text{ L min}^{-1}$ ) y una válvula de aguja. En la salida superior, al centro del túnel de viento, el muestreador con 5.0 g de resina Amberlite XAD-4 se suspendió para ser impregnado con el aerosol fortificado con herbicidas. El flujo de aerosol fue de  $0.83 \text{ mL min}^{-1}$  de una disolución de atrazina y desetilatraxina a  $30 \text{ ng mL}^{-1}$ . Finalmente, la salida horizontal derecha se condujo a los desechos. Este proceso se repitió con diferentes tiempos de exposición de 1, 3, 5, 7, 9, 10, 20, 30 y 40 min. Posteriormente se realizó el procedimiento de extracción de plaguicidas (4.4.4).



**Figura 13.** Túnel de viento hecho de vidrio Pyrex con medidas de 52x15x32 cm junto con muestreador suspendido en la parte superior.

#### 4.4.3 Experimentos de adsorción con tubos verticales

Para los experimentos de adsorción con tubos de vidrio verticales, al igual que en los experimentos de adsorción con túnel de viento, se emplearon 5.0 g de resina Amberlite XAD-4; sin embargo, en estos experimentos el aerosol fortificado con los herbicidas se expuso directamente a la resina evitando el uso del muestreador de acero inoxidable. Para ello, se empacó una columna de vidrio con 5.0 g de resina purificada y un flujo de aerosol se dispersó desde la parte superior de la columna (Figura 14). El flujo de aerosol generado con ultrasonido fue de  $0.83 \text{ mL min}^{-1}$ ; adicionalmente, un flujo de aire por succión ( $1.0 \text{ L min}^{-1}$ ) transportó el aerosol fortificado con herbicidas hacia la resina. Transcurrido el tiempo de exposición (3, 5, 10, 20, 30, 40 y 50 min.) se realizó el procedimiento de extracción de los plaguicidas con el método de la sección 4.4.4.



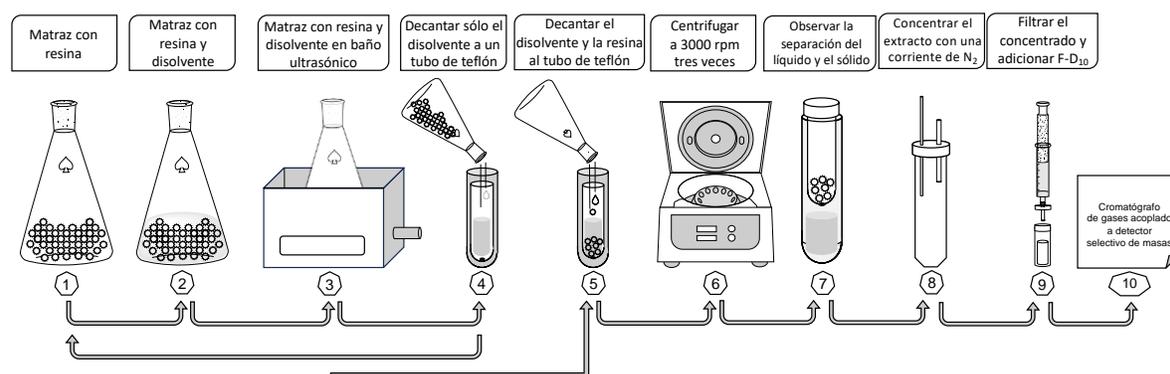
**Figura 14.** Ilustración de tubos de vidrio verticales con vacío con y sin muestreador y sus medidas

#### 4.4.4 Extracción de plaguicidas asistida por ultrasonido

La extracción de los herbicidas, atrazina y desetilatrazina se basó en un método optimizado previamente mediante un diseño de experimentos factorial <sup>72</sup>. El esquema de la metodología de extracción de los analitos se muestra en la Figura 12. Brevemente, en un matraz Erlenmeyer se mezclaron 5.0 g de resina con 5 mL de isopropanol más un pequeño volumen del mismo disolvente necesario para que la resina quede cubierta totalmente con el disolvente y se colocó en agitación con un tapón esmerilado durante 12 h.

Posteriormente, 3 g de sulfato de sodio anhidro se colocaron en el fondo de un tubo doble de centrífuga (un tubo dentro de otro) para eliminar cualquier remanente de agua. Posteriormente, se agregó la resina Amberlite XAD-4 con el disolvente de extracción al tubo de extracción. Los tubos con la mezcla se expusieron a radiación de ultrasonido (40 kHz) por 16 min a una temperatura de 42°C. Después la mezcla se colocó en una centrífuga a 3500 rpm para separar el extracto líquido del sólido. Este procedimiento se repitió dos veces más y los extractos se mezclaron en un tubo de fondo cónico.

El extracto combinado se concentró hasta menos de 0.5 g mediante una corriente suave de nitrógeno (99.998% pureza, Infra, México). La disolución final se adicionó con una masa de 250 ng de fenantreno-D10 como estándar interno y su masa se ajustó a 0.5 g con isopropanol previo al análisis por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC/MS).



**Figura 15.** Diagrama de la extracción asistida por ultrasonido de plaguicidas

#### 4.4.5 Análisis por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas

Para todos los extractos finales (Etapa 2) con masa ajustada a 0.5 g y con la adición de estándar interno Fenantreno-D<sub>10</sub> de la metodología o un extracto de la purificación de resina Amberlite XAD-4 (Etapa 1), se inyectó automáticamente 1 µL del extracto final a un cromatógrafo de gases acoplado espectrometría de masas (GC/MS, Agilent 7090B/5977A). La temperatura del inyector multimodo fue de 250°C en modo splitless (1 min). Se utilizó gas helio de ultra alta pureza (99.999% pureza, Praxair, México) como fase móvil y para la fase estacionaria se empleó una

columna capilar DB-35MS de 30 m de longitud, 0.250 mm de diámetro interior y 0.25 µm de grosor de la película cuya composición fue de 35% fenilmetilpolisiloxano.

El programa de temperatura del horno fue: 65°C, 20°C min<sup>-1</sup> – 250°C, 25°C min<sup>-1</sup> – 320°C – 5 min con un tiempo total de análisis de 20 min. La línea de transferencia se mantuvo a 320°C. El espectrómetro de masas operó en modo de ionización electrónica a 70 eV, con una temperatura de la fuente de ionización de 230°C y una temperatura del cuadrupolo de 150°C. Se utilizó el software MassHunter para analizar los datos una vez finalizaron las inyecciones.

#### ***4.5 Aplicación del método a muestras reales***

Para observar la aplicación del método se realizó la extracción de 2 duplicados de muestras reales de un sitio de muestreo con los PAS elaborados con la metodología de la sección 4.2 suspendidos en árboles cerca de las zonas de cultivo expuestos durante tres meses en San Miguel Topilejo, CDMX (19.12693N, -99.1656O), durante los meses de junio a agosto y de septiembre a noviembre del 2022 como se propone en artículos con analitos similares <sup>75</sup>, con aproximadamente 10 gramos de resina Amberlite XAD-4 cada uno. En este sitio se cultivaron papas y avena donde se utilizaron atrazina y metribuzin como herbicidas por aspersión. Cada duplicado se dividió en dos partes de 5 gramos para facilitar su extracción mediante el método descrito en la sección 4.4.

## 5. Resultados y discusión

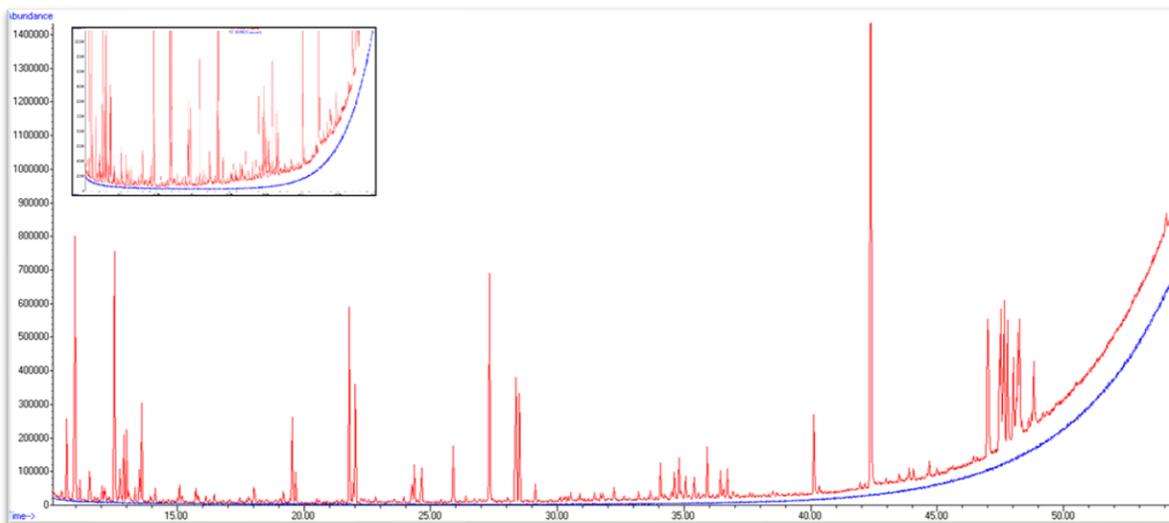
### 5.1 Selección del método de purificación de resina Amberlite XAD-4

Se investigaron los procedimientos con los cuales se purifica la resina Amberlite XAD-4 en otros trabajos científicos y se encontraron las metodologías mostradas en la Tabla 11.

**Tabla 11.** Diferentes metodologías para la purificación de resina Amberlite XAD-4 y otros materiales adsorbentes reportados en artículos científicos.

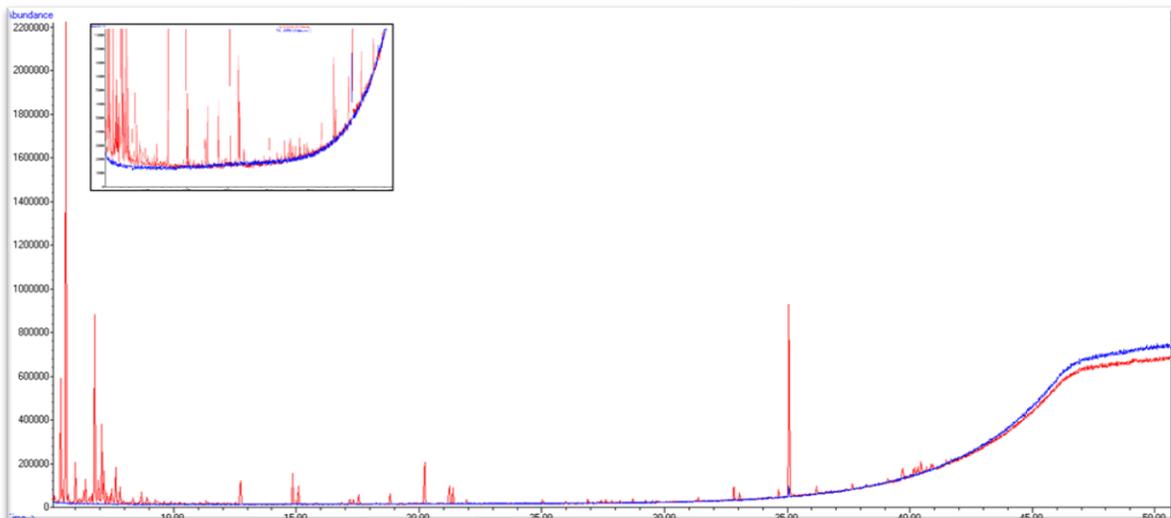
| Material adsorbente | Disolvente para extracción | Tratamientos adicionales  | Fuente de referencia |
|---------------------|----------------------------|---|----------------------|
| Amberlite XAD-4     | Agua y acetona             | Filtrar y secar a 40 °C durante 48 h y se mantuvieron en un desecador para su uso posterior         | 76                   |
| Amberlite XAD-4     | Agua y metanol             | N.A.  | 77                   |
| Amberlite XAD-2     | Metanol y acetonitrilo     | Extracciones con Soxhlet secuenciales de 24 horas, se almacenaron en metanol y se refrigera         | 78                   |
| Amberlite XAD-4     | Acetona y metanol          | Extracciones con Soxhlet de 24 h, se almacenó en metanol y se enjuagó con agua DI y se secó al aire | 79                   |
| Amberlite XAD-4     | Diclorometano y metanol    | Extracciones con ultrasonido de 5 minutos   | 80                   |
| Amberlite XAD-4     | Diclorometano              | N.A.  | 81                   |

Como se observa en la Tabla 11, la mayoría de las extracciones son asistidas por Soxhlet (Sección 4.3.1), sin embargo, es un método que requiere un tiempo prolongado (24 a 72 h) y no se puede utilizar con grandes cantidades de sólido (<5 g) por lo que se comparó con la extracción asistida por ultrasonido (Sección 4.3.2). Para cada método se realizaron dos extracciones sucesivas y cada procedimiento de extracción se realizó por triplicado.



**Figura 16.** Cromatogramas de las extracciones sucesivas con Soxhlet de la resina Amberlite XAD-4. El color rojo corresponde a la primera extracción, mientras que el color azul representa a la segunda.

Se realizó para ambas metodologías la adición de agua destilada, diclorometano e isopropanol. El primer disolvente de extracción fue agua para remover las sales de cloruro de sodio y carbonato de sodio (adicionas por el proveedor para evitar la formación de bacterias<sup>65</sup>); este extracto no se analizó al no ser compatible con la técnica cromatográfica (GC/MS) debido a que no se debe inyectar agua al cromatógrafo de gases. Posteriormente, se empleó diclorometano; sin embargo, se observó que se formó un gel con el agua residual de la extracción anterior que impedía la recuperación total de los extractos.



**Figura 17.** Cromatogramas de las extracciones sucesivas con ultrasonido de la resina Amberlite XAD-4. El color rojo corresponde a la primera extracción, mientras que el color azul representa a la segunda

Finalmente, la tercera adición de disolvente se realizó con isopropanol, de la cual, algunos ejemplos de los cromatogramas obtenidos con cada una de las técnicas de extracción se muestran en las Figuras 16 y 17 y sirvieron como parámetro para la selección del método de purificación. Para ambas metodologías según los cromatogramas reportados, de la primera extracción (color rojo) a la segunda (color azul) con isopropanol se observa una disminución de las señales de los componentes que se recuperaron en ambos extractos lo que significa que ambas metodologías cumplen su función.

Sin embargo, para los cromatogramas del método de purificación por Soxhlet demuestran la presencia de mayor cantidad de compuestos que no están presentes en la asistida por ultrasonido, lo anterior podría ser ocasionado por la existencia de impurezas en el mismo papel filtro que se ocupó para contener la resina Amberlite XAD-4.

Adicionalmente, en la evaluación de la limpieza de resina por extracción con Soxhlet y ultrasonido con el análisis de GC/MS se encontraron diferentes tipos de hidrocarburos y compuestos aromáticos (Tabla 12) identificados por la librería del National Institute for Standards and Technology versión 2017 (NIST 17) las cuales

se encuentran en mayor proporción. Esto podría indicar que la resina al estar expuesta a muchas horas bajo reflujo de disolvente o incluso a radiación ultrasónica, se estaría degradando poco a poco a sus cadenas más simples como el ftalato de diisooctilo o incluso a undecano.

**Tabla 12.** Impurezas interpretadas por la biblioteca de espectros de masas (NIST 17) en mayor concentración en la resina Amberlite XAD-4 obtenidas por extracción con Soxhlet y ultrasonido junto con su tiempo de retención correspondiente.

| Tiempo de retención | Compuesto                                |
|---------------------|--|
| 10.5                | 1-etenil-3-etilbenceno                   |
| 11.1                | Undecano                                 |
| 11                  | Benzoato de metilo                       |
| 12                  | 3-fenil-1,2-butadieno                    |
| 21                  | 4-metilbifenilo                          |
| 27                  | Éster 2-metilfenílico del ácido benzoico |
| 28                  | Éster 4-metilfenílico del ácido benzoico |
| 40                  | Adoptó de bis-(2-etilhexilo)             |
| 42                  | Ftalato de diisooctilo                   |

Aunque ambos métodos de purificación después del segundo lavado de la extracción con isopropanol redujeron las señales de interferentes en un 100%, se eligió al método de purificación asistida por ultrasonido por su rapidez, menor consumo de energía y su simplicidad, ya que tuvo menos contacto con posibles fuentes de contaminación, como el cartucho de papel filtro (Soxhlet); además, la remoción de impurezas de la resina Amberlite XAD-4 es más sencilla y óptima. También se decidió descartar el diclorometano debido a su toxicidad y al especial cuidado que se debe de tener para evitar la formación de gel en combinación con el agua destilada.

## 5.2 Evaluación del método de extracción y el efecto matriz

La evaluación del método de extracción se realizó mediante la fortificación de la resina con atrazina y desetilatrazina como se describe en la sección 4.8, se extrajo y analizó mediante la metodología que se describe en la sección 4.4 obteniéndose los resultados mostrados en la Tabla 13.

**Tabla 13.** Masa de atrazina y desetilatrazina adicionada en la fortificación de la resina Amberlite XAD-4 y obtenida después del método de extracción en ng junto con el porcentaje de recuperación.

|   | $m_{\text{plaguicida}}$ (ng)<br>adicionada en la matriz |                 | $m_{\text{plaguicida}}$ (ng)<br>recuperada en matriz<br>fortificada |                 | % recuperación |                 |
|---|---|-----------------|---|-----------------|----------------|-----------------|
|   | Atrazina  | Desetilatrazina | Atrazina  | Desetilatrazina | Atrazina       | Desetilatrazina |
| 1 | 38.0  | 38.6            | N.D*  | N.D*            | N.D*           | N.D*            |
| 2 | 100.0   | 101.4           | 157.5   | 150.6           | 157.6          | 148.6           |
| 3 | 132.2   | 134.1           | 203.1   | 191.6           | 153.6          | 142.9           |
| 4 | 204.6   | 207.4           | 217.1   | 227.1           | 106.1          | 109.5           |
| 5 | 287.9   | 291.9           | 271.1   | 288.1           | 94.1           | 98.7            |
| 6 | 597.9   | 606.1           | 482.4   | 484.8           | 80.7           | 80.0            |
| 7 | 747.8   | 758.2           | 567.5   | 597.3           | 75.9           | 78.8            |
| 8 | 1112.4  | 1127.8          | 1284.1  | 1287.2          | 115.4          | 114.1           |

\*N.D: No detectado

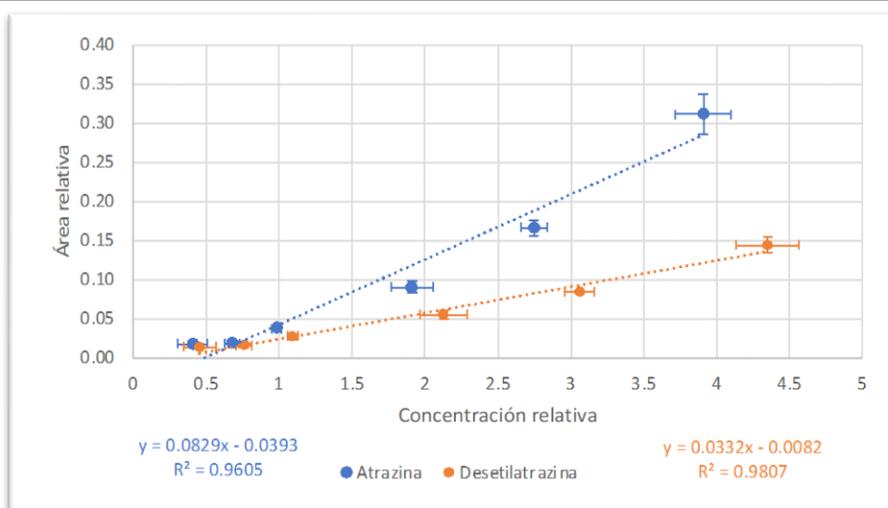
Los resultados de la Tabla 13 muestran la masa de plaguicida adicionada (primeras dos columnas) en la fortificación de la resina Amberlite XAD-4 y la masa obtenida de la extracción de atrazina y desetilatrazina después del tiempo de adsorción. Cada nivel de concentración es correspondiente en magnitud con los niveles de concentración empleados en los experimentos de adsorción.

Los porcentajes de recuperación obtenidos estuvieron por encima del 70% y en algunas fortificaciones incluso fue mayor al 100%, esto puede deberse al posible efecto matriz en la resina aumentando la respuesta instrumental del analito. A este respecto, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA por sus

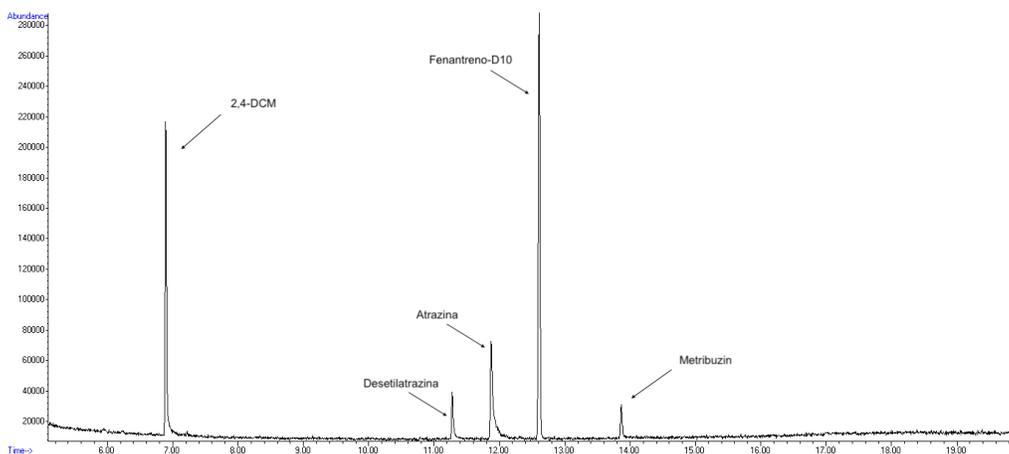
iniciales en inglés) posee un método comparable (Método EPA #538) de determinación de contaminantes orgánicos en agua potable, ya que aún no hay estudios para el aire, no obstante, el método 538 estipula que el intervalo de recuperación de contaminantes orgánicos debe de estar entre un 50 a 150% para métodos con concentraciones de analito entre 0.011 y 1.5  $\mu\text{g L}^{-1}$  <sup>82</sup>, por lo que se considera que los resultados obtenidos en estos experimentos son confiables, ya que cumplen las características antes mencionadas. La curva de calibración instrumental, la tabla con los datos con los que se graficó dicha curva y su correspondiente cromatograma se muestra en la Figura 18, la Tabla 14 y la Figura 19, respectivamente.

**Tabla 14.** Tabla de curva de calibración con datos normalizados promedio mediante estándar interno Fenantreno-D<sub>10</sub> junto con su desviación estándar.

| n=3 | Concentración relativa promedio |                 | Área relativa promedio |                 |
|-----|---------------------------------|-----------------|------------------------|-----------------|
| #   | Atrazina                        | Desetilatrazina | Atrazina               | Desetilatrazina |
| 1   | 0.408±0.102                     | 0.454±0.113     | 0.019±0.003            | 0.014±0.002     |
| 2   | 0.681±0.052                     | 0.758±0.058     | 0.019±0.003            | 0.016±0.002     |
| 3   | 0.981±0.032                     | 1.092±0.035     | 0.038±0.004            | 0.028±0.004     |
| 4   | 1.910±0.144                     | 2.126±0.161     | 0.091±0.007            | 0.056±0.006     |
| 5   | 2.748±0.090                     | 3.060±0.101     | 0.167±0.009            | 0.085±0.002     |
| 6   | 3.908±0.192                     | 4.351±0.214     | 0.312±0.026            | 0.145±0.011     |



**Figura 18.** Curva de calibración instrumental para la atrazina y desetilatrazina y sus barras de error; donde “y” es igual al área relativa y “x” es la concentración relativa



**Figura 19.** Cromatograma obtenido de un triplicado de la curva instrumental a  $1.4 \mu\text{g g}^{-1}$

Se determinó el efecto matriz de la resina Amberlite XAD-4 (matriz) como se menciona en la sección 4.4.1 y mediante la diferencia entre el porcentaje de recuperación mostrado en la Tabla 14 y un porcentaje de recuperación de 100%. En otras palabras, el efecto matriz es igual a 0% si la matriz no contribuyó al área de la señal del analito. El efecto matriz es mayor a 0% si la matriz contribuye a aumentar el área de la señal del analito y será menor que 0% si la matriz disminuye el área de la señal del analito. De esta manera, fue claro que el efecto de la resina Amberlite XAD-4 sobre la atrazina y desetilatrazina fue positivo para la mayoría de los niveles de fortificación; es decir, la matriz aumentó la señal de los analitos y tuvo un impacto mayor al 50% en los niveles más bajos de concentración. Aún cuando el efecto matriz cumple con la guía del método EPA #538 de análisis de contaminantes orgánicos, se requieren estudios adicionales para disminuir el efecto matriz en niveles bajos de concentración ( $<175 \text{ ng g}^{-1}$ ). Posiblemente la adición de un procedimiento de purificación de los extractos a la metodología de extracción contribuya a resolver este problema; sin embargo, está fuera del alcance del presente estudio. En este trabajo, se empleó el efecto matriz calculado para corregir la masa determinada en las muestras reales.

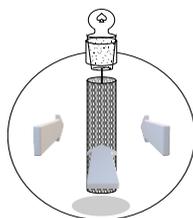
### **5.3 Comportamiento de la adsorción en función del tiempo en un túnel de viento**

Para este apartado se realizaron los experimentos de adsorción de la sección 4.4.2. La disolución de trabajo (DT) se preparó a  $31 \text{ ng mL}^{-1}$  de la mezcla de herbicidas en agua destilada con la cual se formó el aerosol para su adsorción en el muestreador con 5.0 g de resina Amberlite XAD-4. Con las Ecuaciones 7 y 8 se calculó la masa teórica de plaguicida en el aerosol para diferentes tiempos (t) de exposición en minutos.

$$m_{\text{plag. en aerosol}} = [ ]_{DT} \times \text{Flujo de aerosol} \times t(\text{min}) \quad \text{Ecuación 7}$$

$$m_{\text{plag. en aerosol}} = 0.031 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}} \times 0.83 \frac{\text{mL}}{\text{min}} \times t(\text{min}) \quad \text{Ecuación 8}$$

Debido al diseño del túnel se consideró que no todo el aerosol estaría completamente en contacto con la resina, se estimó una pérdida de la mitad del aerosol debido a que en el diseño del túnel la mitad del aerosol generado no interactuaba con la resina en el muestreador (Figura 20).



**Figura 20.** Diferentes direcciones de transporte del aerosol contaminado con plaguicidas en el túnel de viento arrastrado por aire cero

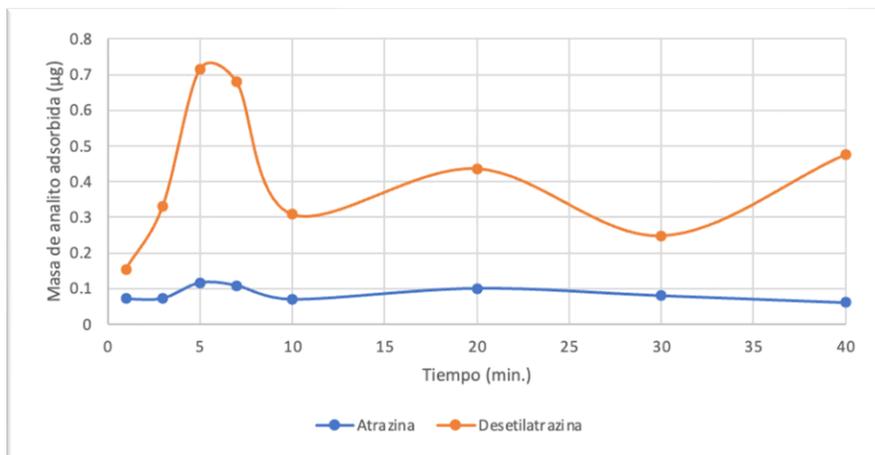
Los experimentos se realizaron a  $1.0 \text{ L min}^{-1}$  de flujo de aire cero a través del túnel de viento y se extrajeron los plaguicidas de acuerdo con la metodología de la sección 4.4.4 . Se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 14, en donde se muestra la masa adsorbida de atrazina y desetilatrizona en los 8 experimentos de adsorción.

**Tabla 15.** Masa de plaguicida, volumen y tiempo de consumo en el aerosol contaminando considerando  $0.031 \mu\text{g mL}^{-1}$

| Tiempo de exposición (min.) | V gastado de DT (mL) | $m_{\text{plaguicida}}$ en el aerosol (ng) | $m_{\text{estimada}}$ al 50% de pérdida de aerosol (ng) | $m_{\text{plag.}}$ adsorbida (ng) |                 |
|-----------------------------|----------------------|--|---|-----------------------------------|-----------------|
|                             |                      |  |   | Atrazina                          | Desetilatrazina |
| 1                           | 0.8                  | 25.7                                       | 12.9  | 71.2                              | 154.0           |
| 3                           | 2.5                  | 77.2                                       | 38.6  | 73.2                              | 331.4           |
| 5                           | 4.2                  | 128.6                                      | 64.3  | 115.6                             | 715.6           |
| 7                           | 5.8                  | 180.1                                      | 90.1  | 108.5                             | 679.8           |
| 10                          | 8.3                  | 257.3                                      | 128.6   | 70.4                              | 308.2           |
| 20                          | 16.6                 | 514.6                                      | 257.3   | 100.4                             | 436.6           |
| 30                          | 25                   | 771.9                                      | 385.9   | 80.3                              | 247.8           |
| 40                          | 33                   | 1029.2                                     | 514.6   | 61.3                              | 476.2           |

Se observó que en el comportamiento de adsorción no hubo una variación considerable para la atrazina con respecto al tiempo, manteniéndose constante para después disminuir la masa adsorbida a los 30 y 40 minutos (Figura 21). Esto quiere decir que la resina adsorbe una cantidad de contaminante en los primeros minutos de exposición hasta llegar a un punto de equilibrio entre la cantidad de plaguicida adsorbida y la que se encuentra en el aerosol.

Los aumentos y disminuciones de la masa adsorbida de atrazina a través del tiempo se pueden asociar con la turbulencia que se genera dentro del túnel debido a que la corriente de aerosol colisiona con el muestreador y parte de este regresó al punto de inicio de transporte de aerosol, concentrando la cantidad de plaguicida alrededor del muestreador hasta el punto de desplazar el equilibrio hacia la desorción de los analitos del material adsorbente, de acuerdo con el análisis de la Ecuación 1.

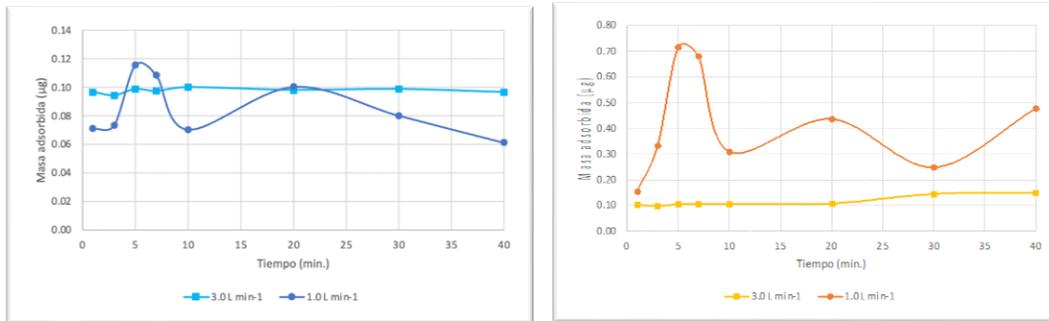


**Figura 21.** Curva de adsorción de atrazina y desetilatrasi na obtenida empleando un túnel de viento a  $1 \text{ L min}^{-1}$  de flujo con aire cero para transportar el aerosol contaminado con DT a  $0.031 \mu\text{g mL}^{-1}$  en agua

La desetilatrasi na tuvo un comportamiento similar, pero en este caso la masa adsorbida fue mucho mayor, esto puede deberse a la diferencia en su estructura química siendo más afín a la estructura del material adsorbente.

Otras dificultades halladas durante la experimentación fue que para generar el aerosol es mejor usar flujos de aire menores o iguales a  $1.0 \text{ L min}^{-1}$ , ya que el filtro que contiene la disolución generadora de aerosol se seca cuando está en contacto con la corriente de gas, lo que interfiere en la generación homogénea de aerosol dentro del túnel y por consecuencia también afecta al fenómeno de adsorción en la resina.

Se identificó una dependencia con la velocidad de flujo de aerosol para la desetilatrasi na, cuya masa de adsorción se incrementó a velocidades de flujo de  $1.0 \text{ L min}^{-1}$  en comparación con  $3.0 \text{ L min}^{-1}$ , aunque no cambió el hecho de que se alcanzó la masa de saturación de la resina desde los primeros experimentos. Finalmente, aun cuando se replicaron los experimentos a diferentes velocidades de flujo de aerosol, los resultados fueron similares, no hubo variación perceptible en la adsorción de los contaminantes en la resina en función del tiempo tal como se muestra en la Figura 22.



**Figura 22.** Curvas de adsorción de atrazina (izquierda) y desetilatraxina (derecha) a diferentes velocidades de flujo de aerosol

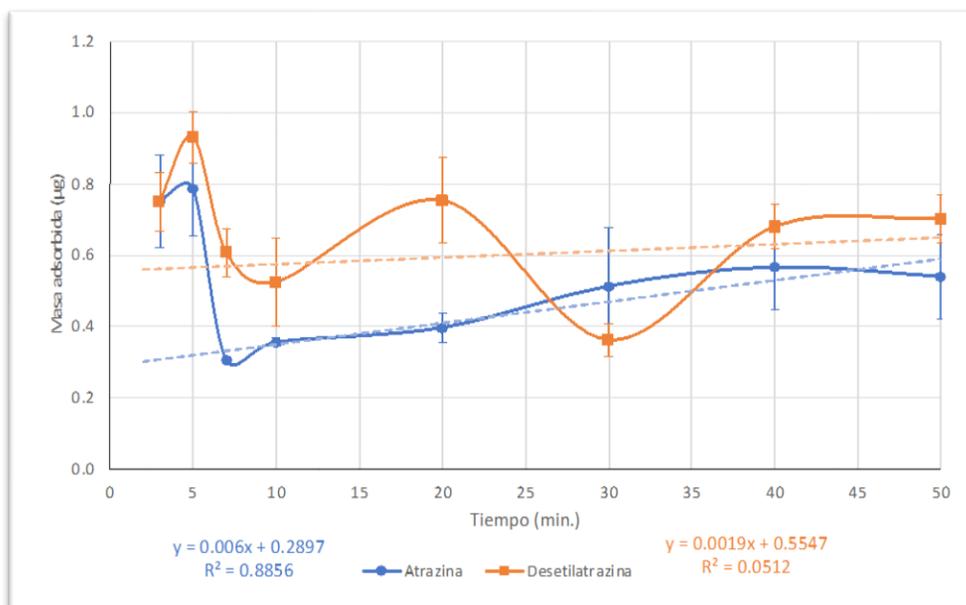
La hipótesis sobre el comportamiento observado fue que la turbulencia de aerosol en las inmediaciones del muestreador favoreció la saturación de la resina. Cabe destacar que aún no hay descripciones en la literatura que indiquen resultados similares, pues los estudios de adsorción reportados se elaboraron en su mayoría en campo <sup>69,83–87</sup> o bien se estudió el fenómeno de desorción asumiendo que su velocidad es la misma que en el proceso de adsorción <sup>88–90</sup>. En ambas aproximaciones descritas en la literatura el tiempo de experimentación es largo, de hasta un año de exposición de la resina al aerosol contaminado.

Aunque se ajustaron los flujos de aire a valores menores y mayores a  $1.0 \text{ L min}^{-1}$ , no fue posible eliminar turbulencia en el túnel de viento y, como consecuencia, se optó por modificar el diseño del muestreador por uno en el que el que se obligara a todo el aerosol a interactuar directamente con la resina de adsorción debido a que el aerosol generado en el túnel de viento no interactuó totalmente con la resina.

#### **5.4 Comportamiento de la adsorción en función del tiempo en tubos verticales**

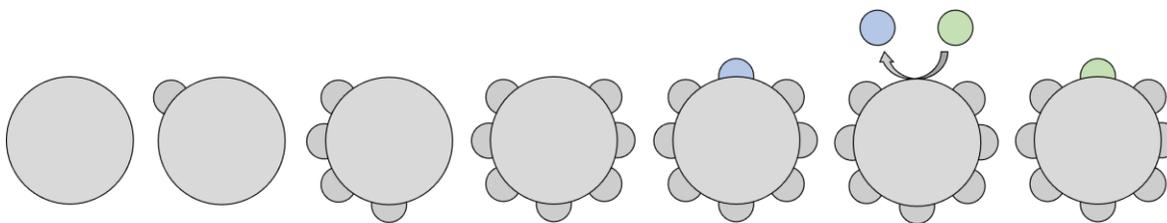
Para estos experimentos se aplicó la metodología de la sección 4.4.3 y el método de extracción de la sección 4.4.1. En este caso se modificó la metodología de un túnel de viento por tubos de vidrio horizontales con diámetros menores para reducir la turbulencia que se producía en el túnel de viento y maximizar la interacción de la resina con los analitos (Sección 4.4.2, Figura 14). Adicionalmente, se realizó el experimento de adsorción directamente sobre la resina contenida en los tubos verticales, ya que se encontró que el acero del muestreador podía impedir el proceso de adsorción.

El comportamiento observado en el fenómeno de adsorción de estos experimentos se muestra en la Figura 23 y fue muy similar a los obtenidos con el túnel de viento, con la diferencia de que la masa adsorbida de analitos se incrementó en un factor de dos para ambos analitos; lo cual se debe a que se obligó a todo el aerosol generado a interactuar con la resina.



**Figura 23.** Curva de adsorción de atrazina y desetilatrizina obtenida empleando un tubo vertical a  $1.0 \text{ L min}^{-1}$  de flujo asistido por vacío para transportar el aerosol contaminado con DT a  $31 \text{ ng mL}^{-1}$  donde según las ecuaciones de la recta, “y” corresponde a la masa adsorbida y “x” el tiempo en minutos

Por otro lado, se comprobó que como ocurría en los experimentos de túnel de viento, la resina previamente purificada tiene toda su superficie disponible para retener los contaminantes; sin embargo, la adsorción sucede en un intervalo de tiempo muy corto, alcanzando el equilibrio de adsorción - desorción descrito en la Ecuación 1. En resumen, el comportamiento de adsorción y desorción predominantes ocurren en los primeros 7 minutos para posteriormente observarse un comportamiento de adsorción - desorción constante. Este fenómeno se describe gráficamente en la Figura 24.



**Figura 24.** Fenómeno de adsorción en un material adsorbente junto con el equilibrio de adsorción y desorción

Se observó, además, que el efecto de la turbulencia no tuvo un resultado relevante en el fenómeno de adsorción, pues en ambos experimentos (túnel de viento y tubo de vidrio vertical) la saturación de la resina ocurrió en el mismo intervalo de tiempo, mostrando que el modelo de la monocapa límite ( $\Delta Z$ ) es independiente del tipo de flujo al que la resina es expuesta.

### **5.5 Determinación de los parámetros fisicoquímicos de adsorción de atrazina y desetilatrastina en la resina XAD-4**

Del análisis de regresión lineal sobre el régimen constante de las curvas de adsorción obtenidas (Figura 23) se determinó la masa de saturación de la resina Amberlite XAD-4 debida al equilibrio de adsorción – desorción de los analitos en aerosol. De esta manera, la masa obtenida de saturación de atrazina por masa de resina fue de  $58 \pm 6 \text{ ng g}^{-1}$  y para desetilatrastina fue de  $111 \pm 20 \text{ ng g}^{-1}$ .

Los anteriores resultados se obtuvieron mediante las ecuaciones de regresión lineal mostradas en la Figura 23 al igual que su incertidumbre donde “b” es la ordenada al origen y “m” es la pendiente en la curva de adsorción (Ecuaciones 9 y 10).

$$m = 0, \quad b = 0.5547 \mu\text{g} \text{ o } 554.7 \text{ ng} \quad \text{Ecuación 9}$$

$$\frac{554.7 \text{ ng de atrazina}}{5 \text{ g de resina}} = 110.94 \text{ ng g}^{-1} \sim 111 \text{ ng g}^{-1} \quad \text{Ecuación 10}$$

Los resultados obtenidos de la masa de saturación mostraron que la desetilatrastina tuvo una mayor masa adsorbida que la atrazina, lo cual puede deberse a una mayor afinidad de la desetilatrastina con los anillos aromáticos de la resina de

divinilbenceno – poliestireno. Esta mayor afinidad puede explicarse en términos del menor efecto estérico de la desetilatrazina en comparación con la atrazina al momento de competir por los sitios de adsorción en la resina.

Adicionalmente, no fue posible determinar la velocidad de muestreo (SR) porque nunca se observó el régimen lineal dependiente del tiempo descritos con la Ecuación 5 y la Figura 5. Como se discutió anteriormente, esto ocurrió porque el equilibrio de adsorción – desorción de los analitos se alcanzó muy rápido (en los primeros 7 minutos de experimentación) bajo las condiciones de experimentación probadas.

Una posible solución para determinar la velocidad de muestreo (SR) es disminuir la concentración de la disolución de trabajo para la generación de aerosol y extender el tiempo de exposición del aerosol con la resina. Otra posible aproximación es realizar los experimentos de adsorción en campo donde los tiempos de exposición pueden ser muy prolongados.

### **5.6 Aplicación del método**

La aplicación del método hasta el momento tuvo la función de identificar si la resina había alcanzado o no el punto de saturación en los resultados de la masa determinada en los muestreadores expuestos por tres meses en una zona de cultivo de papa y avena al sur de la Ciudad de México. Los resultados de este análisis se muestran en la Tabla 15. Las masas determinadas de atrazina y desetilatrazina en las muestras reales estuvieron por debajo de las masas de saturación determinadas en el presente trabajo; sin embargo, para el caso de la atrazina, las masas determinadas en las muestras de adsorción expuestas por tres meses ( $50$  y  $54 \text{ ng g}^{-1}$ ), se encontraron muy cercanas al punto de saturación ( $58 \pm 6 \text{ ng g}^{-1}$ ) como se describe en la sección 4.4.3, por lo que se recomienda disminuir el tiempo de muestreo.

**Tabla 16.** Masa de atrazina y desetilatrizina determinados en muestras de aerosol colectadas en un cultivo de papa y avena en San Miguel Topilejo, CDMX

| Periodo de muestreo  | Masa promedio por masa de resina (ng g <sup>-1</sup> ) |                 |
|----------------------|--|-----------------|
|                      | n=2  |                 |
| Analito:             | Atrazina   | Desetilatrizina |
| Junio-Agosto         | 50   | 59              |
| Septiembre-Noviembre | 54   | 54              |

Por otro lado, la concentración de desetilatrizina se encontró en el mismo nivel de concentración que la atrazina, lo cual sugiere que la atrazina tiene un tiempo de vida suficientemente corto para degradarse en el suelo y tener presencia en el aire debido a la presencia de su metabolito. A partir de estos resultados, podría estimarse la velocidad de muestreo en un valor aproximado de 0.6 ng día<sup>-1</sup>; sin embargo, se requieren los experimentos de adsorción en el régimen lineal para determinar con mayor precisión este valor.

## 6. Conclusiones

- Se logró monitorear la adsorción de atrazina y desetilatrizina en un túnel de viento, sin embargo, no se determinó una de las condiciones necesarias (velocidad de muestreo) para el muestreo de aerosol.
- Se estudió el comportamiento de la adsorción en función del tiempo de aerosol fortificado con atrazina y desetilatrizina en una resina de poliestireno–divinilbenceno (Amberlite XAD-4) mediante dos diseños experimentales: un túnel de viento donde aproximadamente la mitad del aerosol no interactuaba con la resina y un tubo vertical de vidrio en donde todo el aerosol hacía contacto con la resina de adsorción. En ambos, la turbulencia de aerosol no afectó al proceso de adsorción de los analitos en la resina.
- Se determinó la masa de saturación de la resina Amberlite XAD-4 como  $58 \pm 6 \text{ ng g}^{-1}$  para atrazina y de  $111 \pm 20 \text{ ng g}^{-1}$  para desetilatrizina.
- Los resultados obtenidos no permitieron determinar la velocidad de muestreo debido a que no se identificó el régimen lineal de la masa adsorbida de analito en función del tiempo. Esto se debió a que en las condiciones de trabajo el punto de saturación (condición de equilibrio de adsorción – desorción) se alcanzó rápidamente ( $< 7 \text{ min}$ ).
- El trabajo de campo realizado permitió determinar que la concentración de atrazina y desetilatrizina en muestras de aerosol de una zona de cultivo al sur de la CDMX, estuvieron entre  $50 \text{ ng g}^{-1}$  y  $59 \text{ ng g}^{-1}$ .

## 7. Recomendaciones

Para futuros estudios en el tema y para la mejora o extensión del presente trabajo se hacen las siguientes recomendaciones:

- Para mejorar el presente trabajo, es posible emplear fuentes distintas de generación de aerosol que soporten tiempos prolongados de experimentación para poder determinar el régimen lineal de adsorción de la resina y junto con ello la velocidad de adsorción de la resina Amberlite XAD-4.
- Se sugiere realizar estudios de adsorción en campo para la determinación de la velocidad de muestreo y tener una completa descripción del fenómeno de adsorción de atrazina y desetilatrazina en resina Amberlite XAD-4 bajo condiciones reales.
- Se recomienda disminuir el tiempo de muestreo para la determinación de atrazina en aerosol en sitios de cultivo donde se aplique el plaguicida, debido a la pronta saturación del muestreador.
- Se propone a trabajos futuros en el tema explorar la influencia de la complejidad en la composición del aerosol sobre la adsorción de componentes específicos; además, es posible explorar diferentes tamaños y composiciones de partículas de aerosol con el fin de expandir la aplicabilidad de los parámetros fisicoquímicos de adsorción sobre diferentes tipos de ambientes (agrícola, urbano, rural, industrial, etc.)

## 8. Referencias

1. National Aeronautics and Space Administration. The Composition of Planetary Atmospheres. [https://www.nasa.gov/sites/default/files/files/YOSS\\_Act\\_4.pdf](https://www.nasa.gov/sites/default/files/files/YOSS_Act_4.pdf).
2. Condie, K. C. The atmosphere and hydrosphere. in *Earth as an Evolving Planetary System* 229–268 (Elsevier, 2022). doi:10.1016/B978-0-12-819914-5.00006-8.
3. Schlesinger, W. H. & Bernhardt, E. S. The Atmosphere. in *Biogeochemistry* 51–97 (Elsevier, 2020). doi:10.1016/B978-0-12-814608-8.00003-7.
4. Sistema Nacional de Información Ambiental y de Recursos Naturales. Informe del Medio Ambiente. <https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe18/tema/cap5.html>.
5. Ortega Martínez, I. Espectroscopia FTIR de absorción solar y lunar para la determinación en columna de CO en la capa de mezcla de la Ciudad de México. (Universidad Nacional Autónoma de México, 2009).
6. Solís, J. Las atmósferas de los planetas del sistema solar. *Anuario del Observatorio Astronómico de Madrid* <https://astronomia.ign.es/rknowsys-theme/images/webAstro/paginas/documentos/Anuario/lasatmosferasplanetasSistemaSolar.pdf> (2015).
7. Saha, K. The Earth's atmosphere: Its physics and dynamics. *The Earth's Atmosphere: Its Physics and Dynamics* 1–367 (2008) doi:10.1007/978-3-540-78427-2.
8. Finlayson-Pitts, B. J. & Pitts, J. N. Jr. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. (Elsevier, 2000). doi:10.1016/B978-0-12-257060-5.X5000-X.
9. Saha, K. *The Earth's Atmosphere*. (Springer Berlin Heidelberg, 2008). doi:10.1007/978-3-540-78427-2.
10. Instituto de Hidrología, M. y E. A. ATMÓSFERA - IDEAM. <http://www.ideam.gov.co/web/tiempo-y-clima/atmosfera>.
11. Saha, K. The Earth's atmosphere: Its physics and dynamics. *The Earth's Atmosphere: Its Physics and Dynamics* 1–367 (2008) doi:10.1007/978-3-540-78427-2.

12. World Health Organization. Air pollution. [https://www.who.int/health-topics/air-pollution#tab=tab\\_1](https://www.who.int/health-topics/air-pollution#tab=tab_1).
13. International Dynamic Advisors. Mediciones de contaminación física, química y biológica, Estudios específicos. <https://www.intedya.com/internacional/34/consultoria-estudios-de-contaminacion-fisica-quimica-y-biologica.html>.
14. Oberdörster, G., Oberdörster, E. & Oberdörster, J. Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles. *Environ Health Perspect* **113**, 823–839 (2005).
15. Castillo, B., Ruiz, J. O., Manrique, M. A. L. & Pozo, C. Contaminación por plaguicidas agrícolas en los campos de cultivos en Cañete (Perú). *Revista Espacios* **41**, 11–23 (2020).
16. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. Manual 1 Principios de Medición de la calidad del aire.
17. Phalen, R. F. & Phalen, R. N. *Introduction to Air Pollution Science A Public Health Perspective*. (Jones & Bartlett Learning, 2013).
18. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. *NOM-156-SEMARNAT-2012, Establecimiento y operación de sistemas de monitoreo de la calidad del aire. Diario Oficial de la Nación* (2012).
19. Sistema Nacional de Información Ambiental y de Recursos Naturales. Informe del Medio Ambiente. <https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe18/tema/cap5.html#tema1>.
20. Ritchie, H. & Roser, M. Air Pollution. *Our World in Data* <https://ourworldindata.org/air-pollution> (2017).
21. Ritchie, H. & Roser, M. Outdoor Air Pollution. <https://ourworldindata.org/outdoor-air-pollution> (2019).
22. Secretaria de Salud. *Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al ozono (O<sub>3</sub>). Valores normados para la concentración de ozono (O<sub>3</sub>) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población. Diario Oficial de la Nación* (2021).
23. Secretaria de Salud. *Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al monóxido de carbono (CO). Valores*

*normados para la concentración de monóxido de carbono (CO) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población.* [https://www.dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5634084&fecha=29/10/2021#gsc.tab=0](https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5634084&fecha=29/10/2021#gsc.tab=0) (2021).

24. Secretaria de Salud. *Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>). Valores normados para la concentración de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población. Diario Oficial de la Nación* (2019).
25. Secretaria de Salud. *Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto a las partículas suspendidas PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>. Valores normados para la concentración de partículas suspendidas PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población. Diario Oficial de la Nación* (2021).
26. Secretaria de Salud. *Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al plomo (Pb). Valor normado para la concentración de plomo (Pb) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población. Diario Oficial de la Nación* (2021).
27. Center for Environmental Assessment-RTP Office, N., of Research, O. & Environmental Protection Agency, U. *Air Quality Criteria for Particulate Matter (October 2004) Volume II EPA/600/P-99/002bF.* (2004).
28. Victoria León, R. Aerosoles atmosféricos. *UNIVERSITARIA* 3, (2020).
29. Salcedo González, D. Aerosoles atmosféricos entre nosotros. [https://www.revistahypatia.org/~revistah/index.php?option=com\\_content&view=article&id=401&Itemid=534](https://www.revistahypatia.org/~revistah/index.php?option=com_content&view=article&id=401&Itemid=534).
30. Rojas Bracho, L. & Garibay Bravo, V. Las partículas suspendidas, aeropartículas o aerosoles: ¿hacen daño a la salud?; ¿podemos hacer algo?
31. Viana Rodríguez, M. del Mar. *et al.* Niveles, composición y origen del material particulado atmosférico en los sectores Norte y Este de la Península Ibérica y Canarias. (2003).

32. Fan, Z. & Lin, L. Exposure Science: Contaminant Mixtures. *Encyclopedia of Environmental Health* 645–656 (2011) doi:10.1016/B978-0-444-52272-6.00122-7.
33. Pindado, O., Pérez, R. M. & García, S. *Estudio Anual de la Composición Orgánica del PM<sub>2.5</sub> en Chapinería*. [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/44/060/44060241.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/44/060/44060241.pdf) (2013).
34. U.S. Environmental Protection Agency. *Particle Size Definitions for Particulate Data Analysis*. (1977).
35. Hand, J. L. & Kreidenweis, S. M. A New Method for Retrieving Particle Refractive Index and Effective Density from Aerosol Size Distribution Data. *Aerosol Science and Technology* **36**, 1012–1026 (2002).
36. Rabha, S. & Saikia, B. K. Advanced micro- and nanoscale characterization techniques for carbonaceous aerosols. in *Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry* 449–472 (Elsevier, 2020). doi:10.1016/B978-0-12-816699-4.00018-9.
37. McMurry, P. H. AEROSOLS | Observations and Measurements. in *Encyclopedia of Atmospheric Sciences* 20–34 (Elsevier, 2003). doi:10.1016/B0-12-227090-8/00048-8.
38. Nevers, N. *Ingeniería de control de la contaminación del aire*. (McGraw-Hill, 1997).
39. Mészáros, E. *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*. (1999).
40. Lara Jiménez, M. Bioindicadores de la contaminación atmosférica.
41. Sigma Aldrich. Passive (Diffusive) Sampling Overview. <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/technical-documents/technical-article/environmental-testing-and-industrial-hygiene/air-testing/passive-sampling>.
42. Wania, F. & Shunthirasingham, C. Passive air sampling for semi-volatile organic chemicals. *Environ Sci Process Impacts* **22**, 1925–2002 (2020).
43. Enyoh, C. E. *et al.* An overview of emerging pollutants in air: Method of analysis and potential public health concern from human environmental exposure. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* **28**, e00107 (2020).

44. Mukhopadhyay, A., Duttagupta, S. & Mukherjee, A. Emerging organic contaminants in global community drinking water sources and supply: A review of occurrence, processes and remediation. *J Environ Chem Eng* **10**, 107560 (2022).
45. Gil Garzón, M. J., Soto, A. M., Usma Gutierrez, J. I. & Gutiérrez Florez, O. D. Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia* **7**, 52–73 (2012).
46. Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos. ¿Qué son los compuestos orgánicos volátiles (COV)? <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/what-are-volatile-organic-compounds-vocs>.
47. Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos. El impacto de los compuestos orgánicos volátiles en la calidad del aire interior | US EPA. <https://espanol.epa.gov/cai/el-impacto-de-los-compuestos-organicos-volaticos-en-la-calidad-del-aire-interior>.
48. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. El desafío de los contaminantes emergentes . <https://www.gob.mx/imta/articulos/el-desafio-de-los-contaminantes-emergentes>.
49. Asociación Americana del Pulmón. Compuestos Orgánicos Volátiles. <https://www.lung.org/clean-air/at-home/indoor-air-pollutants/volatile-organic-compounds>.
50. Pinto, D. M., Blande, J. D., Souza, S. R., Nerg, A. M. & Holopainen, J. K. Plant volatile organic compounds (VOCs) in ozone (O<sub>3</sub>) polluted atmospheres: the ecological effects. *J Chem Ecol* **36**, 22–34 (2010).
51. Hydro Environment. Guía: Tipos de plagas en cultivos. [https://www.hydroenv.com.mx/catalogo/index.php?main\\_page=page&id=382](https://www.hydroenv.com.mx/catalogo/index.php?main_page=page&id=382).
52. Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos. Información básica sobre pesticidas . <https://espanol.epa.gov/espanol/informacion-basica-sobre-pesticidas#pesticida>.
53. Centro de Estudios para el Desarrollo rural Sustentable y la Soberanía Alimentaria. Uso y regulación de herbicidas en México. <http://www.cedrssa.gob.mx/files/b/13/76Herbicidas.pdf> (2020).

54. Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios. Registros Sanitarios. <https://www.gob.mx/cofepris/acciones-y-programas/registros-sanitarios>.
55. Lofton Servicios Integrales. ¿Sabes si requieres algún Permiso, Licencia o Aviso de Funcionamiento por parte de la COFEPRIS? . <https://loftonsc.com/marketing-digital/tramites-cofepris/>.
56. Hassaan, M. A. & El Nemr, A. Pesticides pollution: Classifications, human health impact, extraction and treatment techniques. *The Egyptian Journal of Aquatic Research* **46**, 207–220 (2020).
57. Hansen, A. M. *et al.* ATRAZINA: UN HERBICIDA POLÉMICO.
58. Acqua Tecnología. Triazinas. <http://acquatecnologiaperu.com/triazinas.html>.
59. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. *Atrazine ToxGuide*. [www.atsdr.cdc.gov](http://www.atsdr.cdc.gov) (2003).
60. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. Resumen de Salud Pública: Atrazina (Atrazine) . [https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs153.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs153.html).
61. ADAMA Mexico. Atraplex 90. <https://www.adama.com/mexico/es/portafolio-de-soluciones/control-de-malezas/atraplex90>.
62. Huerta Jiménez, A. Monitoreo de Atrazina, Hidroxiatrazina y desetilatrazina, en una parcela agrícola regada con agua residual, durante un ciclo de maíz. (Universidad Nacional Autónoma de México, 2016).
63. Stradtman, S. C. & Freeman, J. L. Mechanisms of Neurotoxicity Associated with Exposure to the Herbicide Atrazine. *Toxics* **9**, (2021).
64. Bilgin Simsek, E., Tuna, Ö. & Balta, Z. Exploring nicotine adsorption performance of commercial XAD-4 resin: Experimental design, isotherm, kinetic modelling and regeneration. *J Environ Chem Eng* **9**, 106853 (2021).
65. Sigma Aldrich. *Product Information Amberlite XAD Polymeric Resins*. <https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/product/documents/287/103/xad4pis.pdf>.

66. Buran, T. J. *et al.* Adsorption/desorption characteristics and separation of anthocyanins and polyphenols from blueberries using macroporous adsorbent resins. *J Food Eng* **128**, 167–173 (2014).
67. Lacayo Romero, M. L. & Media-Tryck). Microbial degradation of toxaphene. (2005).
68. Donaldson, F. P., Ashenafi, E. L. & Nyman, M. C. Time and pH-dependent uptake of benzidine by XAD-4 hydrophobic resin. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* **579**, 123669 (2019).
69. Krogseth, I. S., Zhang, X., Lei, Y. D., Wania, F. & Breivik, K. Calibration and application of a passive air sampler (XAD-PAS) for volatile methyl siloxanes. *Environ Sci Technol* **47**, 4463–4470 (2013).
70. Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías. Manejo Ecológico Integral de Arvenses en México. 22 6–8 (2023).
71. Procuraduría Federal del Consumidor. Atrazina, un herbicida tóxico. <https://www.gob.mx/profeco/es/articulos/atrazina-un-herbicida-toxico?idiom=es>.
72. Beristain-Montiel, E., Prado-Pano, B., Gavilán-García, I., Ayala-López, Z. & Valtierra-Moreno, K. An in-line clean-up and extraction method for 2,4-dichlorophenol, atrazine, and metribuzin in high-adsorbent matrices: Soil and polymeric resin samples. *Microchemical Journal* 109300 (2023) doi:10.1016/J.MICROC.2023.109300.
73. Wania, F. & Shunthirasingham, C. Passive air sampling for semi-volatile organic chemicals. *Environ Sci Process Impacts* **22**, 1925–2002 (2020).
74. US Environmental Protection Agency. *Method 8081B. Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography*. US EPA (2007).
75. Wania, F. *et al.* Seasonal and latitudinal variability in the atmospheric concentrations of cyclic volatile methyl siloxanes in the Northern Hemisphere. *Environ Sci Process Impacts* **25**, 496–506 (2023).
76. Someda, H. H. Influence of the support base on the sorption of Co(II) with mixed solvents. *J Hazard Mater* **149**, 189–198 (2007).
77. Ghafari, M., Cui, Y., Alali, A. & Atkinson, J. D. Phenol adsorption and desorption with physically and chemically tailored porous polymers:

- Mechanistic variability associated with hyper-cross-linking and amination. *J Hazard Mater* **361**, 162–168 (2019).
78. Ghafari, M., Cui, Y., Alali, A. & Atkinson, J. D. Phenol adsorption and desorption with physically and chemically tailored porous polymers: Mechanistic variability associated with hyper-cross-linking and amination. *J Hazard Mater* **361**, 162–168 (2019).
79. Donaldson, F. P., Ashenafi, E. L. & Nyman, M. C. Time and pH-dependent uptake of benzidine by XAD-4 hydrophobic resin. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* **579**, 123669 (2019).
80. Adedigba, B. M., Ogbonnaya, U. O., Vázquez-Cuevas, G. M. & Semple, K. T. Optimisation of XAD extraction methodology for the assessment of biodegradation potential of 14C-phenanthrene in soil. *Environ Technol Innov* **9**, 140–150 (2018).
81. Vartiainen, T., Liimatainen, A., Jääskeläinen, S. & Kauranen, P. Comparison of solvent extractions and resin adsorption for isolation of mutagenic compounds from chlorinated drinking water with high humus content. *Water Res* **21**, 773–779 (1987).
82. Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos. EPA Method 538: Determination of Selected Organic Contaminants in Drinking Water by Direct Aqueous Injection-Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (DAI-LC/MS/MS) | US EPA. <https://www.epa.gov/esam/epa-method-538-determination-selected-organic-contaminants-drinking-water-direct-aqueous>.
83. Wania, F., Shen, L., Teixeira, C. & Muir, D. C. G. Development and Calibration of a resin-based passive sampling system for Monitoring Persistent Organic Pollutants in the Atmosphere. *Environ Sci Technol* **37**, 1352–1359 (2003).
84. Wania, F. & Shunthirasingham, C. Passive air sampling for semi-volatile organic chemicals. *Environ Sci Process Impacts* **22**, 1925–2002 (2020).
85. Kraševc, I., Menart, E., Strlič, M. & Kralj Cigić, I. Validation of passive samplers for monitoring of acetic and formic acid in museum environments. *Heritage Science* **2021 9:1 9**, 1–10 (2021).

86. Sedlačková, L., Melymuk, L. & Vrana, B. Calibration of silicone for passive sampling of semivolatile organic contaminants in indoor air. *Chemosphere* **279**, 130536 (2021).
87. Gong, P., Wang, X., Liu, X. & Wania, F. Field Calibration of XAD-Based Passive Air Sampler on the Tibetan Plateau: Wind Influence and Configuration Improvement. *Environ Sci Technol* **51**, 5642–5649 (2017).
88. Wagner, J. & Leith, D. Passive aerosol sampler. Part II: Wind tunnel experiments. *Aerosol Science and Technology* **34**, 193–201 (2001).
89. and, H. S. S. & Bergqvist, P.-A. Passive Air Sampling Using Semipermeable Membrane Devices at Different Wind-Speeds in Situ Calibrated by Performance Reference Compounds. *Environ Sci Technol* **38**, 4828–4834 (2004).
90. Okeme, J. O. *et al.* Calibration of polydimethylsiloxane and XAD-Pocket passive air samplers (PAS) for measuring gas- and particle-phase SVOCs. *Atmos Environ* **143**, 202–208 (2016).