



00577

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

## PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

"CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR POR MICROEXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA Y CROMATOGRAFÍA DE GASES/ESPECTROMETRÍA DE MASAS, DEL AGUA RESIDUAL Y TRATADA DE LOS AFLUENTES MUNICIPALES DEL VALLE DE MÉXICO. ANÁLISIS DE BENCENOS Y FENOLES CLORADOS."

### T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS**  
(QUÍMICA ANALÍTICA)

PRESENTA:

**Q.F.B. ANDREA PEGUEROS PÉREZ**

**TUTOR: M. en C. SANTIAGO CAPELLA VIZCAÍNO**

**AÑO: 2004**





Universidad Nacional  
Autónoma de México

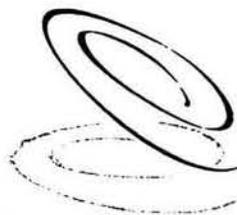


**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**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.



**BIÓL. FRANCISCO INCERA UGALDE**  
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado  
**P r e s e n t e**

Me es grato informarle que la alumna **ANDREA PEGUEROS PÉREZ**, con número de cuenta 85273643, presentará su examen para optar por el grado de Maestro en Ciencias Químicas (Química Analítica), quien defenderá el proyecto de investigación titulado: **"Caracterización preliminar por microextracción en fase sólida y cromatografía de gases/espectrometría de masas, del agua residual y tratada de los afluentes municipales del Valle de México. Análisis de bencenos y fenoles clorados"**, ante el siguiente jurado:

Presidente	Dra. Luz Elena Vera Ávila	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dr. Roberto Martínez	Instituto de Química, UNAM
Secretario	Dra. Araceli Peña Álvarez	Facultad de Química, UNAM
Primer suplente	Dra. María Aurora Armienta Hernández	Instituto de Geofísica
Segundo suplente	Dr. René Miranda Ruvalcaba	FES-Cuautitlán

**Nota: Se recuerda a los miembros del jurado que el plazo máximo para revisión de la tesis es de 30 días naturales a partir de la recepción de la misma.**

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Cd. Universitaria, D.F. a 19 de abril de 2004.  
A t e n t a m e n t e.

**DR. MIGUEL COSTAS BASÍN**  
Coordinador del Programa

c.c.p. Integrantes del Jurado  
Interesado  
Expediente  
Sección Escolar de la División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química.

---

## **DEDICATORIA**

**A mis padres Margarita y Enrique**

**“Gracias por su interés y apoyo”.**

**A mi hermano César**

---

## **AGRADECIMIENTOS**

**Mi más sincero agradecimiento al M. en C. Santiago Capella Vizcaíno por su paciencia e interés para la finalización de este trabajo.**

**A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) por la beca otorgada para la realización de estudios de posgrado.**

**A los integrantes del jurado por el tiempo dedicado para la revisión de esta tesis.**

---

**El presente trabajo fue realizado bajo la dirección del M. en C. Santiago Capella Vizcaíno, en el Laboratorio de Cromatografía de Gases de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química (UNAM), México, D.F.**

## TABLA DE CONTENIDO

<b>Figuras, gráficos y tablas</b> .....	i
<b>Glosario</b> .....	iii
<b>Resumen</b> .....	1
<b>Abstract</b> .....	2
<b>Introducción</b> .....	3
<b>1. Antecedentes</b>	
1.1. El problema del suministro de agua en el Valle de México .....	4
1.2. El uso del agua tratada en diferentes actividades	
1.2.1. Riego en agricultura .....	6
1.2.2. Recarga de los mantos freáticos .....	7
1.2.3. Uso potable .....	7
1.3. El tratamiento del agua residual .....	8
1.4. Metodología analítica empleada para el análisis de agua .....	11
1.4.1. Microextracción en fase sólida (MEFS) .....	11
1.5. Trampa de retención (retention gap) y enfoque por temperatura .....	18
<b>2. Planteamiento del problema</b> .....	20
<b>3. Objetivos</b> .....	21
<b>4. Desarrollo experimental</b>	
4.1. Material y reactivos .....	22
4.2. Metodología	
4.2.1. Recolección de las muestras para análisis .....	23
4.2.2. Condiciones de extracción y análisis cromatográfico .....	24
4.2.3. Caracterización de compuestos orgánicos presentes en las muestras de agua residual cruda y tratada en diferentes etapas del proceso.....	25
4.4.4. Análisis de clorobencenos y clorofenoles .....	27
<b>5. Resultados y discusión</b>	
5.1. Generalidades	
5.1.1. Extracción por MEFS mediante headspace .....	28
5.1.2. Extracción por MEFS mediante inmersión .....	30
5.2. Análisis cualitativo .....	32
5.2.1. Análisis cualitativo de la fracción volátil (microextracción por headspace) --	38
5.2.2. Análisis cualitativo de la fracción semivolátil (microextracción por inmersión)-	43
5.3. Estimación de clorobencenos y clorofenoles .....	47

<b>6. Conclusiones</b> .....	52
<b>Anexo 1</b> .....	53
<b>Anexo 2</b> .....	63
<b>7. Bibliografía</b> .....	73

## FIGURAS, GRÁFICOS Y TABLAS

### Figuras

Figura 1.	Diagrama de flujo para el tratamiento de agua residual -----	9
Figura 2.	Dispositivo para microextracción en fase sólida (MEFS) -----	13
Figura 3.	MEFS, muestreo por inmersión -----	14
Figura 4.	a) Sistema de muestreo MEFS/ headspace; b) modelo unidimensional del proceso de difusión en tres fases -----	15
Figura 5.	Sistema de cromatografía de gases empleando una trampa de retención -----	19
Figura 6.	Sistema empleado para realizar el proceso de extracción por MEFS ----	25
Figura 7.	Cromatogramas obtenidos por MEFS mediante headspace analizados en columna VOCOL -----	33
Figura 8.	Cromatogramas obtenidos por MEFS mediante inmersión y analizados en columna SAC-5 -----	34
Figura 9.	Zona expandida del cromatograma de una muestra de agua cruda obtenido por MEFS mediante inmersión en modo SCAN. Los compuestos identificados fueron confirmados con los estándares correspondientes. a) n-propilbenceno, b) 1,3,5-trimetilbenceno, c) 1,2,4-trimetilbenceno, d) 1,3-diclorobenceno, e) p-isopropiltolueno, f) 1,2-diclorobenceno, g) n-butilbenceno -----	36
Figura 10.	Zona expandida del cromatograma de una muestra de agua cruda obtenido por MEFS mediante inmersión en modo SCAN. Los compuestos identificados fueron confirmados con los estándares correspondientes. h) 1,2,4-triclorobenceno, i) naftaleno, j) 1,2,3- triclorobenceno -----	37
Figura 11.	Cromatograma por extracción de iones para los compuestos bencénicos C <sub>2</sub> y C <sub>3</sub> sustituidos en una muestra de agua sedimentada -----	39
Figura 12.	Identificación de dos compuestos obtenidos a partir de una muestra de agua sedimentada a diferentes tiempos de retención -----	40
Figura 13.	Identificación de dos compuestos obtenidos a partir de una muestra de agua filtrada a diferentes tiempos de retención -----	44
Figura 14.	Cromatogramas en modo SIM para agua residual cruda y tratada con diferentes floculantes -----	47

**Gráficos**

Gráfico 1.	Efecto de la matriz en la extracción de compuestos volátiles mediante MEFS por headspace. a) compuestos volátiles alquil halogenados de cadena corta ( $C_1 - C_3$ ); b) alquilbencenos y clorobencenos -----	29
Gráfico 2.	Efecto de la temperatura en la extracción mediante MEFS por Inmersión. a) compuestos alquilbencenos; b) fenoles -----	31
Gráfico 3.	a) Distribución por familia química de los compuestos detectados en la fracción volátil del agua residual cruda y preclorada empleando $Fe_2(SO_4)_3$ como agente floculante; b) en la muestras cloradas a diferentes tiempos -----	41
Gráfico 4.	a) Distribución por familia química de los compuestos detectados por MEFS/inmersión en el agua residual cruda y preclorada empleando $Al_2(SO_4)_3$ como agente floculante; b) en las muestras cloradas a diferentes tiempos -----	43
Gráfico 5.	Total de compuestos detectados por MEFS/inmersión en muestras de agua residual cruda y sometida a diferentes etapas de tratamiento----	46

**Tablas**

Tabla 1.	Aplicación de las unidades de operación química dentro del proceso de tratamiento del agua residual -----	10
Tabla 2.	Muestras colectadas para análisis -----	24
Tabla 3.	Condiciones cromatográficas para la detección y caracterización de compuestos orgánicos en muestras de agua cruda y en las diferentes etapas de tratamiento -----	26
Tabla 4.	Concentraciones en $\mu g/L$ de clorobencenos y clorofenoles presentes en las muestras analizadas -----	41

**GLOSARIO**

°C	Grados centígrados
µg/L	Microgramos por litro
µg/mL	Microgramos por mililitro
µm	Micra
®	Marca registrada
AA	Alquil aromático
AMVM	Área Metropolitana del Valle de México
BTEX	Benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos
CFR	Código Federal de Regulación (Code of Federal Regulation -por sus siglas en inglés-)
CG-EM	Cromatografía de gases - espectrometría de masas
cm	Centímetro
CNA	Comisión Nacional del Agua
EPA	Agencia de Protección del Ambiente (Environmental Protection Agency -por sus siglas en inglés-)
F	Compuestos fenólicos
FQ	Familia química
Headspace	Vapor sobrenadante
HC-A	Hidrocarburo alifático
HC-C	Hidrocarburo cíclico
HC-X	Hidrocarburo halogenado
Hr	Hora
MEFS	Microextracción en fase sólida
mg/L	Miligramos por litro
m	Metro
mm	Milímetro
min	Minuto
mL	Mililitro
m/z	Relación masa/carga
PC	Compuesto policíclico
PDMS	Polidimetilsiloxano
SCAN	En espectrometría de masas, obtener el espectro de un compuesto por barrido completo

SIM	En espectrometría de masas, monitoreo simple de iones (single ion monitoring -por sus siglas en inglés-)
amu	Unidad de masa atómica (atomic mass unit -por sus siglas en inglés-)
VOC's	Compuestos orgánicos volátiles
v/v	volumen/volumen

## RESUMEN

El Área Metropolitana del Valle de México (AMVM) produce un volumen aproximado de 1,700 millones de m<sup>3</sup>/año de agua residual, al respecto se encuentra bajo estudio un proyecto para la construcción de plantas de tratamiento para recuperar cerca del 90% de este volumen. El tratamiento de agua residual involucra diferentes procesos entre ellos la cloración como una de las opciones para la desinfección. Bajo estas condiciones, es posible que se generen diversos compuestos orgánicos clorados a partir de los componentes iniciales del agua residual. En el presente estudio se evaluó la técnica de microextracción en fase sólida (MEFS) aunada a cromatografía de gases/ espectrometría de masas (CG-EM) para: a) caracterizar el agua residual proveniente de los afluentes del AMVM, así como el agua obtenida en las diferentes etapas del proceso de tratamiento y b) detectar y cuantificar los compuestos orgánicos clorados presentes en el agua tratada.

Las muestras fueron obtenidas en campo de las instalaciones de una planta piloto ubicada en una zona estratégica de mayor captación de afluentes. Las muestras fueron extraídas por headspace (para el análisis de compuestos volátiles) e inmersión (para compuestos semivolátiles) empleando una fibra de extracción con fase polidimetilsiloxano (PDMS) de 100 µm y analizadas en modo SCAN por CG-EM empleando una trampa de retención y enfoque por temperatura para mejorar las propiedades cromatográficas de los compuestos más volátiles. La caracterización se realizó apoyada en el uso de la biblioteca de espectros de masas NIST y con estándares de referencia para la confirmación de varios compuestos. La estimación de concentraciones para los compuestos orgánicos clorados se llevo a cabo empleando el mismo proceso de extracción y análisis instrumental en modo SIM.

En las muestras se detectaron compuestos considerados como contaminantes prioritarios entre los que se encuentran los alquil bencenos principalmente los C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub> sustituidos, naftaleno y metilnaftaleno, ftalatos de cadena corta, di y tri-clorobencenos, di y tri-clorofenoles. La concentración aproximada de clorobencenos fue 5 - 50 µg/L para agua residual y agua tratada pre cloración y < 5 µg/L para el agua clorada; para los clorofenoles de 200 – 2000 µg/L en el agua residual y tratada empleando Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> como agente floculante y 20 – 130 µg/L para el agua clorada tratada con FeCl<sub>3</sub>.

De lo anterior se concluyó que el tratamiento de desinfección por cloración no genera otros compuestos que no hayan sido detectados inicialmente en el agua residual cruda, entre ellos los bencenos y fenoles clorados. Por otra parte, la microextracción en fase sólida resultó ser una técnica útil, por su manejo simple, para los propósitos de caracterización de muestras acuosas heterogéneas. A partir de esta investigación, se dispone de un perfil con carácter preliminar de la composición del agua residual proveniente del AMVM y del producto resultante del proceso de tratamiento; este perfil está sujeto a confirmarse y presentar modificaciones en investigaciones posteriores.

## ABSTRACT

Mexico City's Metropolitan Area (MCMA) is one of the largest urban areas in the world and it produces nearly of 1,700 million m<sup>3</sup>/year of municipal raw wastewater. In this sense, a project for the construction of wastewater treatment plants to recover 90% of this volume is being studied. Wastewater treatment involves different steps and chlorination is one of the options for its disinfection. Under these conditions it is possible to produce different chlorinated organic compounds from the initial compounds present in raw wastewater. In the present work, solid phase microextraction (SPME) combined with capillary gas chromatography/mass spectrometry was evaluated to: a) to characterize raw wastewater that comes from the municipal effluents from MCMA, and the one that comes from the various steps from the treatment process; b) to detect and to quantify the chlorinated organic compounds present in treated water.

Samples were collected in a field at the facilities of a pilot treatment plant located in one of the main municipal effluent zones. These samples were extracted using a 100 µm non polar fiber of polydimethylsiloxane (PDMS) from the headspace (for the analysis of volatile compounds) and by immersion (for semivolatile compounds). The instrumental analysis was conducted by capillary gas chromatography/mass spectrometry in SCAN mode with retention gap and cold focus to improve the chromatographic properties for most volatile compounds. The characterization was developed and supported by the use of the mass spectra library (NIST) and with standards of reference for the confirmation of several compounds. The quantitative analysis of chlorinated organic compounds was carried out following the same extraction process and instrumental analysis in SIM mode.

Important toxic environmental contaminants were detected systematically in all samples like alkyl benzenes (aromatic C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> substitutes), naphthalene and methylnaphthalene, short chain phtales, di and tri chlorobenzenes and di and tri chlorophenols among other organic compounds. The concentration level for chlorobenzenes was 5 – 50 µg/L in raw wastewater and pre chlorinated treated water; < 5 µg/L for chlorinated treated water. For chlorophenols, concentration level was 200 – 2000 µg/L in raw wastewater and treated water using Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> as flocculant agent and 20 – 130 µg/L for chlorinated treated water with FeCl<sub>3</sub>.

It was concluded that disinfection process with chlorine does not generate more compounds than the ones originally present in raw wastewater, included the chlorinated benzenes and phenols compounds. On the other hand, SPME technique showed to be a simple and useful analytic tool for screening purposes in the analysis of "dirty" samples.

With the results obtained in the present work, a preliminary profile of the constituents from the municipal effluents of Mexico City's Metropolitan Area and its resultant products from the treatment process are already available. This profile is liable to be confirmed or modified in future investigations.

## INTRODUCCIÓN

En México, el Área Metropolitana del Valle de México (AMVM) comprende a la ciudad de México y su extensión a los estados de Hidalgo y de México a través de sus grandes colonias. Es una de las áreas urbanas más grandes del mundo, en la cual existe un déficit creciente en el suministro de agua comparado con la producción aproximada de 1,700 millones de m<sup>3</sup>/año de agua residual. A través del proyecto "Saneamiento del Valle de México" propuesto por la Comisión Nacional del Agua, se pretende recuperar el agua residual para hacerla reutilizable y con ello cubrir una parte de la demanda en el suministro de agua. Para alcanzar este objetivo el proyecto contempla la construcción de cuatro plantas de tratamiento localizadas en puntos estratégicos de la zona para tratar cerca del 90 % del volumen de agua residual producida.

El tratamiento de agua residual está sujeto a unidades de operación física y química. De ellas, las que proveen un mayor impacto en el proceso de tratamiento son las unidades de operación química ya que se pueden eliminar compuestos y materiales indeseables pero al mismo tiempo generar nuevos productos que se consideran tóxicos.

Dentro de las unidades de operación química se encuentra la floculación-sedimentación con cloruro férrico (FeCl<sub>3</sub>) o sulfato de aluminio (Al<sub>2</sub>[SO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>) y la cloración como una de las opciones de desinfección. Se ha reportado que la desinfección con cloro, da como resultado la generación de compuestos orgánicos clorados (que son considerados tóxicos) a partir de otros compuestos orgánicos originalmente presentes en el agua residual <sup>(12-14)</sup>. La remoción de los compuestos orgánicos clorados de las aguas tratadas resultantes es importante para que su disposición en las diferentes actividades sea lo más segura posible.

Por el impacto para la salud y el medio ambiente que tienen estos compuestos, es necesario efectuar un monitoreo continuo. Para tal efecto, se ha empleado metodología analítica propuesta por la EPA la cual tiene aceptación internacional, abarcando el análisis mediante purga y trampa o headspace para los compuestos orgánicos volátiles y la extracción líquido-líquido o extracción en fase sólida para los compuestos orgánicos menos volátiles.

En el presente estudio, se desarrolló metodología analítica basada en microextracción en fase sólida (MEFS) para caracterizar el agua tratada generada por una planta piloto en proceso de evaluación y determinar la posible generación de compuestos orgánicos clorados como resultado del proceso de desinfección con cloro. Los resultados obtenidos al aplicar esta técnica en este tipo de muestras complejas, muestran que es útil para propósitos de monitoreo (screening).

## 1. ANTECEDENTES

### 1.1. EL PROBLEMA DEL SUMINISTRO DE AGUA EN EL VALLE DE MÉXICO.

En los últimos años, los procesos de urbanización e industrialización en muchos países han provocado la demanda creciente del suministro de agua para uso municipal, industrial y de riego.

La "recuperación del agua residual" (tratamiento o procesamiento de agua residual para hacerla reutilizable), así como el uso de ésta (agua tratada) en distintas áreas es un hecho que se practica y está creciendo en varios países como Australia, Sudáfrica, Estados Unidos y algunos países de Sudamérica, el Norte de África, Sur de Europa y el Medio Oriente.

El desarrollo de proyectos y programas de colaboración internacional para el tratamiento y reuso del agua residual se considera crítico en los países con deficiencia en el suministro de agua en las ciudades localizadas en zonas áridas, semiáridas y con un mayor número de habitantes.

En México, el problema de escasez de agua se ha agravado en los últimos años en la mayor parte del país y principalmente en las grandes zonas urbanas. En 1990 se determinó que el AMVM, el cual comprende la ciudad de México y su extensión a los estados de Hidalgo y de México a través de sus grandes colonias, requería  $60 \text{ m}^3/\text{s}$  en promedio en el suministro de agua. De esta forma, la Ciudad de México distribuía  $40 \text{ m}^3/\text{s}$  los cuales eran utilizados para las actividades de uso doméstico, industrial, servicios y comercio, con un excedente de  $8 \text{ m}^3/\text{s}$  originado por fugas y uso municipal <sup>(1)</sup>. En 1994 se estimó un déficit crónico en el suministro de agua de aproximadamente  $6 \text{ m}^3/\text{s}$  y éste se verá incrementado en un 3.5% anual de no tomar las medidas necesarias para subsanarlo.

Por otra parte, el agua residual (agua del drenaje) que se produce en el AMVM no es sometida en su totalidad a un proceso de tratamiento para que pueda ser reutilizable y de esta forma cubrir una parte de la demanda en el suministro de agua.

Según informe de la CNA, el agua residual del Valle de México se emplea para riego en las zonas de Chiconautla, Zumpango y Tula, otra porción es canalizada a las plantas de tratamiento de agua residual y el producto es empleado en el riego de parques recreativos y en el sistema de enfriamiento de la planta termoeléctrica del Valle de México. El agua residual excedente no utilizada escurre a la presa de Endhó que se comunica con el río Pánuco.

La utilización del agua residual en riego conlleva problemas sanitarios y ambientales. Estudios realizados por la CNA y el grupo de Hidrología de la British Geological Survey <sup>(2)</sup> han reportado que varias muestras del agua subterránea localizadas en las zonas de riego, muestran valores de diversos componentes por arriba de los admitidos para fuentes de agua potable, en particular nitratos, coliformes fecales, cloruros, carbono total, magnesio, sulfatos y hierro (no se

reportaron componentes orgánicos). Por otra parte, el problema más grave que se presenta resulta del alto grado de contacto humano con agua del drenaje sin tratar que efectúan los trabajadores agrícolas y en general de toda la población que habita en la zona de riego y los problemas de salud que esto produce.

La población que habita en las zonas de riego sufre infecciones parasitarias con índices de 12 a 14 veces más altos que en otras zonas y es de suponer que el alto grado de enfermedades en la zona es un factor de diseminación de la enfermedad hacia fuera de ella, fundamentalmente hacia el AMVM, debido al flujo de personas y de productos agrícolas. El problema sanitario puede ser resuelto con el tratamiento del agua residual antes de ser utilizada en el riego.

En 1989, la Comisión del Agua del Departamento del Distrito Federal propuso un plan a largo plazo para cubrir el déficit en el suministro de agua. Los objetivos principales de este plan eran:

- reducir la cantidad de extracción de agua subterránea del Valle de México, de tal forma que se viera impedido el hundimiento del subsuelo; este hundimiento se estimó en 20 cm/año y ha causado el rompimiento del sistema de drenaje en algunas áreas
- prorratear el agua de otras comunidades aledañas al AMVM
- expandir la implementación del uso del agua tratada

Desde 1995, la CNA y los gobiernos del Distrito Federal, Hidalgo y Estado de México, desarrollan un proyecto conjunto denominado "*Saneamiento del Valle de México*"<sup>(3)</sup>, el cual tiene como objetivo principal el tratamiento de aproximadamente 1634 millones de m<sup>3</sup> de agua residual/año mediante cuatro grandes plantas tratadoras que se localizarán en diferentes puntos para recibir los escurrimientos de la red de drenaje del AMVM.

El tratamiento del agua residual tiene un triple propósito: a) reducir el riesgo de inundaciones en la ciudad de México, b) proteger la salud de la población en las zonas de riego y reducir al máximo los componentes considerados como tóxicos para evitar el impacto ambiental negativo en la zona y c) practicar otros usos del agua tratada, principalmente la reinyección de los mantos freáticos.

Se ha planteado que la inversión en la construcción y operación de las plantas de tratamiento se efectúe mediante financiamiento internacional, principalmente del Banco Interamericano de Desarrollo, y se realice por licitación internacional. Es por esto que las compañías internacionales interesadas desarrollaron proyectos preliminares para el tratamiento de las aguas residuales en plantas piloto ubicadas a la salida del Emisor Central (uno de los principales colectores de escurrimiento de agua de la red de drenaje) en Tepejí del Río, Hidalgo, con el fin de proyectar las condiciones bajo las cuales trabajarían las plantas en el momento de establecer su ubicación, construcción y operación.

## 1.2. USO DEL AGUA TRATADA EN DIFERENTES ACTIVIDADES

### 1.2.1. Riego en agricultura

Debido a que el agua tratada contiene niveles significativos de nutrientes, su uso se promueve en muchos países. Este hecho tiene sus pros y contras; la irrigación con agua tratada puede reducir el uso de fertilizantes y el gasto que implica, pero es importante considerar el peligro que existe de contaminar las aguas subterráneas. Por esto, es necesario desarrollar tecnología para controlar los niveles de nutrientes mediante el tratamiento apropiado o dilución del agua tratada con agua pobre en contenido de éstos. El uso de agua tratada en zonas hidrológicas debe ser restringido.

En países desarrollados el uso del agua tratada en agricultura es planeado, el control de calidad y sus estándares de tratamiento son vigilados, y se hacen restricciones del tipo de siembras que pueden ser irrigadas con este tipo de agua. El problema en los países en vías de desarrollo radica en el hecho de que los estándares adoptados en países desarrollados son muy estrictos e inalcanzables dadas las condiciones económicas existentes en cada país.

Dentro de los aspectos de salud pública, el uso del agua tratada puede exponer a la población a una gran variedad de patógenos tales como bacterias, virus, protozoarios o helmintos. La transmisión de enfermedades puede ocurrir por contacto físico de los agricultores con el agua, por el consumo de productos irrigados con ésta y mediante la contaminación de las aguas subterráneas o de la superficie <sup>(4)</sup>.

En Estados Unidos, EPA ha establecido ciertos criterios de calidad del agua tratada, la cual se destinará para uso de riego, con la finalidad de proteger la salud de las propiedades tóxicas de los contaminantes que se ingieren a través de los productos agrícolas obtenidos. En México, en 1989 la entonces Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología estableció el "CE-CCA-001/89 Acuerdo por el que se establecen los criterios ecológicos de calidad del agua", en donde se encuentran incluidos los establecidos para uso agrícola. Esta norma es similar a la de E. U. y contiene 26 parámetros inorgánicos, 77 orgánicos (entre compuestos volátiles, semivolátiles y pesticidas), 1 bacteriológico y 13 fisicoquímicos. En la Tabla D del Anexo 2, se enlistan los criterios para los compuestos orgánicos propuestos en dicho acuerdo.

### **1.2.2. Recarga de los mantos freáticos**

La recarga de los mantos freáticos con agua tratada de origen municipal mediante los diversos procesos disponibles (diseminación en represas, percolación o inyección directa a los acuíferos), es otra forma del uso del agua tratada. Sin embargo es esencial que el agua extraída de estos mantos subterráneos sea de calidad aceptable tanto física, química, microbiológica y radiológica para los usos posteriores en diversos campos.

Las principales restricciones que rigen la aceptabilidad de los proyectos de recarga es que podrían surgir efectos adversos a la salud por la introducción de patógenos o trazas de sustancias químicas tóxicas en los mantos freáticos que son fuente de consumo para el público <sup>(6)</sup>.

Aún cuando no se ha dado un amplio uso del agua tratada en este tipo de proyectos, ya se han propuesto criterios regulatorios para la recarga de los acuíferos subterráneos que reflejan una actitud cautelosa respecto a los efectos en la salud. Estos criterios están basados en una combinación de procesos de control para mantener una operación de recarga segura tanto química como microbiológica. Los criterios regulatorios incluyen a la fuente de abastecimiento de agua residual, los procesos de tratamiento para la obtención de agua reutilizable, los métodos de recarga, el área de recarga, la extracción de agua natural de pozos próximos a los pozos recargados y el monitoreo de los mismos. Todos estos criterios están especificados en el Programa de Aguas (parte 146) del Título 40 del CFR <sup>(7)</sup>.

La reinyección de pozos subterráneos como sistema de tratamiento complementario "suelo-acuífero" de agua pretratada, se considera un método efectivo en la reducción de un número de compuestos orgánicos sintéticos, bajo la premisa de que una porción del ambiente subterráneo sirve como filtro natural, pero el agua "nueva" obtenida mediante este proceso aún contienen un amplio espectro de compuestos orgánicos. Aún cuando esta "nueva" agua es útil para la irrigación no restringida, el reciclamiento para ser usada como agua potable requiere tratamiento adicional tal como filtración a través de carbón para remover los compuestos orgánicos remanentes, un proceso de desinfección y una ósmosis reversa. De esta forma, el tratamiento del agua residual mediante pretratamiento y confinamiento subterráneo para uso potable sería efectivo <sup>(8)</sup>.

### **1.2.3. Uso potable**

Debido al gran consumo de agua natural a nivel mundial y la escasez de ésta en zonas áridas y semiáridas, el tratamiento del agua residual para uso potable se ubica como uno de los proyectos a futuro más útiles y económicos en el suministro de agua.

En 1985, Estados Unidos llevó a cabo un proyecto para evaluar la factibilidad de convertir el agua residual a agua de calidad potable. Durante los 3 primeros años se evaluaron varias

unidades de proceso de una planta piloto de tratamiento y los datos obtenidos durante el monitoreo del producto, fueron empleados para seleccionar la secuencia óptima de saneamiento. Al final, en el agua tratada obtenida con el proceso optimizado, no se detectaron compuestos orgánicos tóxicos (volátiles, semivolátiles o pesticidas) y todos los demás parámetros físicos, químicos y microbiológicos estuvieron dentro de los intervalos de aceptación establecidos por la normatividad vigente. Por otra parte, al ser sometida a los estudios de impacto en la salud, se concluyó que los riesgos asociados con el uso del agua tratada producida en la planta piloto eran menores o iguales a los del uso de agua potable obtenida a partir de una fuente natural y sometida a un proceso de potabilización <sup>(9,10)</sup>.

Los resultados obtenidos de este estudio piloto han dado como resultado la promoción de proyectos a gran escala para la obtención de agua potable a partir de agua residual como una alternativa en el suministro de agua en las ciudades con más demanda en ese país.

### 1.3. EL TRATAMIENTO DEL AGUA RESIDUAL

Los procesos empleados para el tratamiento de agua residual en los que existen cambios mediante reacciones químicas, son conocidos como *unidades químicas de proceso*. Estas unidades químicas se usan en conjunto con unidades de operación física y unidades de proceso biológico para cumplir con el objetivo de remover y eliminar la mayor cantidad de agentes patógenos y contaminantes posibles de las matrices acuosas obtenidas de los drenajes municipales.

En la Figura 1 se presenta un diagrama de flujo en el que se representa un proceso de tratamiento de agua residual de una planta de tratamiento. La unidad química es la que presenta un mayor impacto en el proceso de tratamiento ya que se pueden eliminar compuestos y materiales indeseables y al mismo tiempo generar nuevos productos que se consideran tóxicos <sup>(11)</sup>. En la Tabla 1 se presentan las aplicaciones de las diferentes unidades químicas.

El proceso de desinfección ocupa un punto importante de monitoreo y vigilancia debido a que comúnmente se emplea cloro en dosis hasta de 10 mg/L y esto promueve la generación de compuestos organoclorados a partir de los compuestos orgánicos inicialmente presentes en el agua. Los compuestos formados por las reacciones efectuadas con el cloro adicionado son considerados productos altamente tóxicos a concentraciones de partes por billón.

En la década de los 70's, se identificaron los compuestos que se forman durante el proceso de desinfección de las aguas tratadas, siendo el cloroformo, bromodiclorometano, dibromoclorometano y bromoformo las especies más prevalentes dentro de los trihalometanos.

Además, se describió la formación de otros compuestos como los clorofenoles, clorobencenos, los ácidos clorofenilacéticos, purinas cloradas y pirimidinas <sup>(12-14)</sup>.

En base a las concentraciones detectadas de estos compuestos en el agua producida por las plantas de tratamiento y de las características de su destino y transporte, parecería poco probable que éstos persistieran en los suelos receptores o que fueran bioacumulables. Sin embargo, en varios estudios orientados a la detección de los compuestos organoclorados realizados en productos agrícolas y pecuarios y a través de análisis hidrológico, se ha encontrado una presencia significativa de ellos presuponiendo que son debidos al uso de las aguas tratadas.

Por lo anterior, desde hace más de 3 décadas se han desarrollado diferentes métodos analíticos para detectar y controlar los procesos de desinfección y remoción de los compuestos organoclorados (además de otros compuestos orgánicos e inorgánicos) en el agua tratada, con el fin de disminuir o eliminar el riesgo de toxicidad por estos compuestos, al emplear este tipo de agua en las diferentes áreas de reuso.

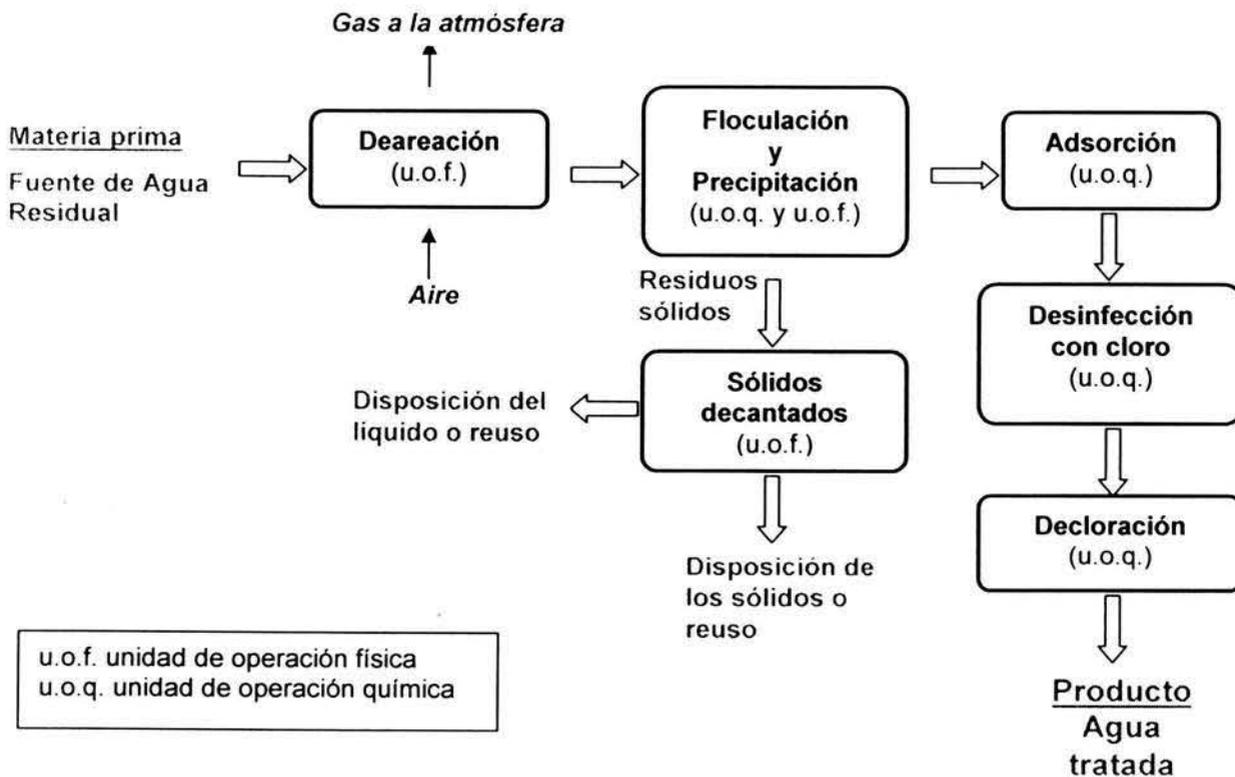


Figura 1. Diagrama de flujo para el tratamiento de agua residual.

**Tabla 1. Aplicación de las unidades de operación química dentro del proceso de tratamiento de agua residual**

Proceso	Aplicación	Agentes químicos comúnmente empleados	Comentario
Coagulación y precipitación química	Adición de agentes químicos para alterar el estado físico de los sólidos disueltos y suspendidos para facilitar su remoción por sedimentación	Sulfato de aluminio hidratado Cloruro férrico Sulfato férrico Hidróxido de calcio	Se puede obtener agua clara, libre de materia en suspensión o en estado coloidal mediante precipitación química
Adsorción	Remoción de compuestos orgánicos no removidos por tratamientos químicos o biológicos convencionales.	Carbón activado	
Desinfección	Dstrucción de organismos causantes de enfermedades.	Cloro y sus derivados Bromo Yodo Ozono Fenol y compuestos fenólicos Compuestos de amonio cuaternario	El compuesto más comúnmente empleado es el cloro y sus derivados (hipoclorito de calcio, hipoclorito de sodio y dióxido de cloro). Algunos compuestos orgánicos interfieren en el proceso reaccionando con el cloro para formar compuestos tóxicos que pueden tener efectos diversos cuando se da uso al agua tratada.
Decloración	Remoción total del cloro residual o combinado que existe después de la desinfección, para reducir los efectos tóxicos de las aguas tratadas que serán descargadas en aguas naturales o para ser reutilizadas en otras áreas.	Carbón activado Dióxido de azufre Sulfito de sodio Metabisulfito de sodio	

## 1.4. METODOLOGÍA ANALÍTICA EMPLEADA PARA EL ANÁLISIS DE AGUA

Actualmente la metodología analítica para el análisis ambiental establecida por la EPA tiene aceptación internacional y el análisis de agua en sus diferentes clasificaciones ocupa un lugar importante en el desarrollo, validación e implementación de métodos para la detección y cuantificación de los diferentes constituyentes presentes en este tipo de matriz.

Dentro de los principales componentes de las matrices acuosas, el análisis de los compuestos orgánicos volátiles, semivolátiles y pesticidas abarcan un gran número de métodos comprendidos en el Programa de Aguas (parte 136) del Título 40 del CFR <sup>(15)</sup>. En él se encuentran descritos los métodos 500 (para análisis de agua potable) y 600 (para análisis de agua residual).

Las técnicas de instrumentación analítica más empleadas en estos métodos para la detección de estos compuestos incluyen: *cromatografía de gases* (con detectores de captura de electrones, nitrógeno-fósforo, ionización de flama o acoplado a espectrometría de masas) y *cromatografía de líquidos* (con detectores de fluorescencia, arreglo de diodos o electroquímico).

Las técnicas de preparación de muestras para el análisis instrumental pueden ser:

- Extracción líquido-líquido: el uso de esta técnica para análisis de agua se encuentra descrito en los métodos EPA para análisis de compuestos orgánicos semivolátiles, fenoles, ftalatos, bencidinas, nitrosaminas, nitroaromáticos, hidrocarburos poliaromáticos, hidrocarburos clorados y aromáticos clorados, pesticidas, bifenilos policlorados y herbicidas
- Headspace y purga y trampa: el uso de estas técnicas está detallado en los métodos EPA para análisis de trihalomentanos, volátiles orgánicos, volátiles aromáticos e hidrocarburos insaturados.
- Extracción en fase sólida: esta técnica está sugerida para el análisis de compuestos orgánicos semivolátiles, pesticidas, herbicidas, compuestos poliaromáticos y policlorobifenilos.

### 1.4.1. Microextracción en fase sólida (MEFS).

#### a) Descripción de la técnica

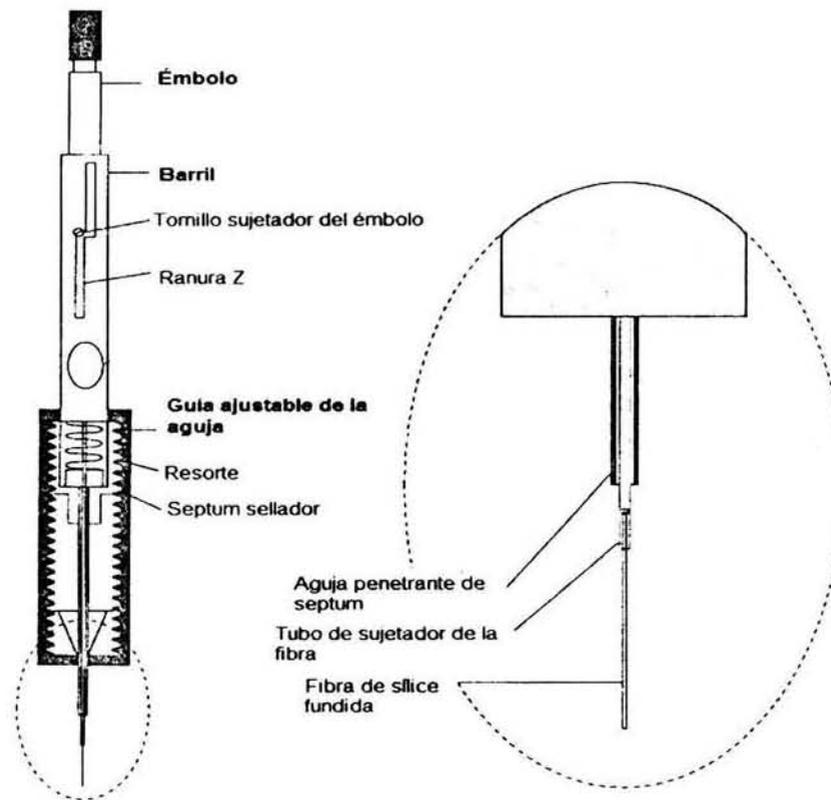
Aún cuando las técnicas descritas anteriormente son muy empleadas en diversos tipos de análisis, la preparación de muestras sin el uso de disolventes ha comenzado a cobrar importancia debido a la reglamentación referente a su disposición como residuos tóxicos.

A principios de los 90's, se desarrolló una nueva técnica de extracción llamada microextracción en fase sólida (MEFS) introducida por Pawliszyn y colaboradores<sup>(16)</sup>. El dispositivo empleado para la MEFS es básicamente una jeringa modificada como la representada en la Figura 2.

Una fibra de sílice fundida de aproximadamente 1 cm de longitud es recubierta con una película de polímero de polidimetilsiloxano o cualquier otra fase estacionaria de las empleadas comúnmente en cromatografía de gases tales como polidimetilsiloxano/divinilbenceno, carbowax/divinilbenceno, poliacrilato, carboxen/polidimetilsiloxano, carbowax/resina templada. La fibra se adhiere a un tubo pequeño de acero inoxidable que corre a través de la aguja de una jeringa la cual sirve como protección mientras se perfora el septum del contenedor de la muestra. Una vez perforado el septum, la fibra se expone a la muestra en solución por un periodo de tiempo en el cual los analitos son adsorbidos. Después de este tiempo, la fibra se retira del contenedor y es trasladada y expuesta a la cámara de inyección del cromatógrafo de gases con la finalidad de que los analitos sean desorbidos y enfocados hacia la columna capilar para su separación y análisis. La MEFS presenta ventajas como:

- no se requiere que el analito alcance el equilibrio entre la fibra y la muestra para efectuar el análisis
- los analitos son desorbidos térmicamente de forma rápida y completa dentro de un cromatógrafo de gases, permitiendo picos de forma simétrica
- se han podido obtener límites de detección en los niveles de partes por trillón (ppt) con detectores de captura de electrones y de trampa de iones<sup>(20)</sup>
- la MEFS puede ser utilizada con cualquier cromatógrafo de gases o un sistema acoplado a espectrometría de masas con inyección de la muestra en inyectores split o splitless, así como en inyectores de programación de temperatura de vaporización.

Quizá una desventaja de la MEFS cuando se emplea para fines cuantitativos, es que solo una fracción de los analitos presentes en la muestra es extraída por la fibra, lo que significa que un cambio en la matriz puede afectar los resultados cuantitativos. En contraste, la técnica de extracción en fase sólida es una técnica de extracción total, es decir, todos los analitos son transferidos a la fase sólida de extracción.



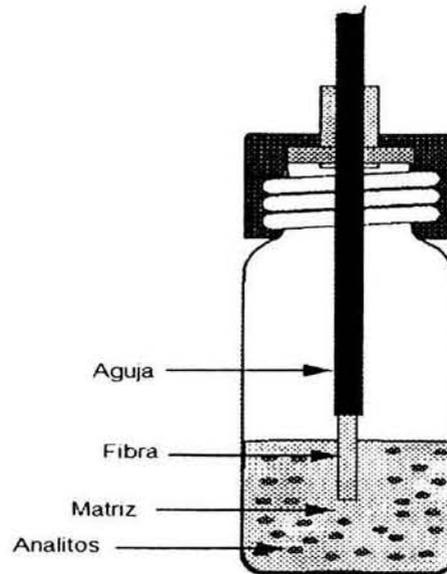
**Figura 2. Dispositivo para microextracción en fase sólida (MEFS)**

*b) Fundamentos teóricos de la MEFS <sup>(17,18)</sup>.*

El principio de la MEFS se basa en el proceso de partición del analito entre la película de la fibra y la solución acuosa al equilibrio (Figura 3). La cantidad adsorbida del analito por la película de la fibra puede ser calculada a partir de la ecuación:

$$n = \frac{C_0 V_1 V_2 K}{(K V_1 + V_2)} \quad (1)$$

en donde  $n$  es la masa adsorbida por la película;  $V_1$  y  $V_2$  son los volúmenes de la película y la disolución respectivamente;  $K$  es el coeficiente de partición del analito entre la película y la solución y  $C_0$  es la concentración inicial del analito en la solución. El tiempo necesario para lograr la extracción de analitos al equilibrio podría ser relativamente largo debido a una capa delgada y estática de agua que rodea el recubrimiento de la fibra. Esta capa de agua es difícil de eliminar, por lo que las moléculas del analito tienen que pasar a través de ella para alcanzar la película de la fibra.



**Figura 3. MEFS, muestreo por inmersión**

Los tiempos de extracción se ven reducidos cuando se muestrean los analitos de forma indirecta a partir de la parte superior de la muestra (headspace), en lugar de muestrearlos de forma directa por inmersión en la solución, ya que la difusión de los analitos en la fase de vapor es cuatro ordenes de magnitud mayor que en la fase acuosa. Muestreando del headspace, la aplicación de la MEFS se puede extender a muestras más complejas que contengan sólidos o material de alto peso molecular como suelos o lodos.

Tomando en cuenta lo anterior para un sistema de MEFS por headspace, la teoría del equilibrio y su cinética pueden estudiarse como un sistema de tres fases en donde existe una película adsorbente, el headspace y una solución acuosa (Figura 4). La cantidad de analito adsorbido por la película está relacionada al equilibrio total del analito en las tres fases del sistema y puede ser calculada a partir de la siguiente ecuación.

$$n = \frac{C_0 V_1 V_2 K_1 K_2}{K_1 K_2 V_1 + K_2 V_3 + V_2} \quad (2)$$

en donde  $n$  es la masa adsorbida por la película;  $V_1$ ,  $V_2$  y  $V_3$  son los volúmenes de la película, la solución acuosa y el headspace respectivamente;  $K_1$  es el coeficiente de partición película/headspace,  $K_2$  el coeficiente de partición headspace/solución y  $C_0$  es la concentración inicial del analito en la solución.

El producto de  $K_1$  y  $K_2$  corresponde al coeficiente de partición del analito película/solución y se expresa como  $K$ , por lo que la ecuación 2 se reescribe como:

$$n = \frac{C_0 V_1 V_2 K}{K V_1 + K_2 V_3 + V_2} \quad (3)$$

Comparando con la ecuación (1), se observa que a excepción del término  $K_2V_3$  relacionado al headspace, las dos ecuaciones son exactamente las mismas y ambas describen la masa adsorbida por la película polimérica después de haber alcanzado el equilibrio.

La velocidad de extracción está determinada por el transporte de masa de los analitos desde la matriz hacia la película de la fibra e involucra al transporte por convección y la difusión de los analitos en la película.

En la práctica, el equilibrio puede ser alcanzado en un tiempo relativamente corto por muestras gaseosas debido a sus grandes coeficientes de difusión, mientras que para las muestras acuosas, esto sólo sucede cuando se emplean métodos de agitación vigorosa.

En el método de extracción por inmersión con agitación, el tiempo de equilibrio también está determinado por la difusión a través de la película acuosa estática adyacente a la fibra (capa de solvatación).

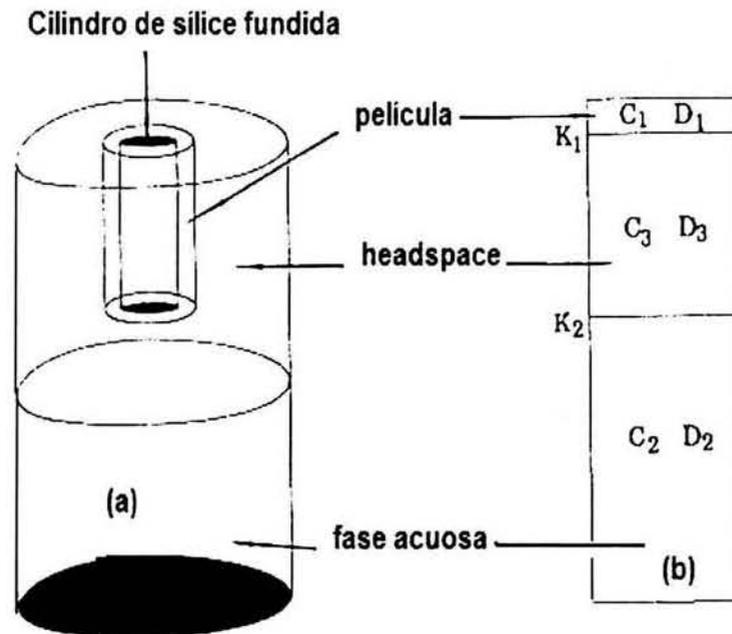


Figura 4. a) Sistema de muestreo MEFS/ headspace; b) modelo unidimensional del proceso de difusión en tres fases;  $K_1$  y  $K_2$  son los coeficientes de partición película/headspace y headspace/solución;  $D_1$ ,  $D_3$  y  $D_2$  son los coeficientes de difusión del analito en la película, headspace y solución respectivamente;  $C_1$ ,  $C_3$  y  $C_2$  son las concentraciones del analito en la película, el headspace y la solución respectivamente.

c) *Variables experimentales* <sup>(19)</sup>.

Varios parámetros experimentales han sido estudiados con el propósito de mejorar la velocidad, sensibilidad y selectividad de la MEFS. Cualquiera de las siguientes variables puede contribuir para que se obtengan resultados satisfactorios con la técnica.

- *Agitación.* La agitación magnética es probablemente el método más conveniente para realizar el proceso de extracción de muestras líquidas en volumen pequeño durante la MEFS por inmersión. El grado de extracción está determinado por la velocidad de agitación, el coeficiente de partición del analito y su coeficiente de difusión. El tiempo de equilibrio oscila entre 2 a 60 min. dependiendo de la velocidad de agitación.
- *Materiales de recubrimiento de la fibra.* La selectividad de adsorción de los analitos por el recubrimiento de una fibra puede ser mejorada mediante la selección de una película de polímero de polaridad similar a la de los analitos; existen diversos materiales de recubrimiento con el fin de realizar extracciones más selectivas en las muestras. Por otra parte, si se incrementa el grosor del material de recubrimiento se incrementará el volumen ( $V_1$ ) y se extraerá una mayor proporción del analito. Como se indicó en la ecuación 1, la cantidad de analito extraído por la fibra es directamente proporcional al volumen de su película y la sensibilidad aumenta a medida que se incrementa el espesor de la película.
- *Efecto salino.* La naturaleza de una matriz acuosa puede ser modificada para influenciar el coeficiente de partición película/matriz mediante adición de sales (cloruro de sodio o sulfato de sodio) que aumentan la fuerza iónica del medio y de esta forma se incrementa la partición de los compuestos orgánicos en la fibra.
- *Efecto del pH.* Como en cualquier método de extracción, el pH de la muestra puede ser ajustado para proveer una mejor selectividad. La película adsorbente solo extraerá los compuestos que estén en forma molecular; los iones no son extraídos.
- *Calentamiento de la muestra.* El calentamiento de las muestras da como resultado una mayor difusión de los analitos hacia la superficie de la película adsorbente. Este procedimiento promueve una reducción significativa en los tiempos necesarios para alcanzar el equilibrio. En el caso del proceso de extracción por headspace, calentar la muestra incrementa la presión de vapor de los analitos proveyéndoles la energía necesaria

para disociarse de la matriz y al mismo tiempo acelera el transporte de masa. Sin embargo, como los coeficientes de partición son dependientes de la temperatura, hay una temperatura óptima para el muestreo por headspace.

- *Desorción térmica.* Ésta se efectúa en el puerto de inyección del cromatógrafo de gases. La desorción térmica de los analitos de la fibra es muy efectiva en la mayoría de los casos. A medida que la temperatura aumenta, el coeficiente de partición disminuye y la capacidad de la fibra para retener a los analitos disminuye rápidamente. El flujo constante de un gas de acarreo en el inyector, facilita la remoción de los analitos. Para compuestos volátiles y algunos semivolátiles, la temperatura óptima de desorción se encuentra entre 60-250 °C en varios segundos, seguida de un enfoque al frente de la columna cromatográfica. Para compuestos orgánicos con pesos moleculares mayores (como el perileno), la desorción puede ser un problema ya que las fibras no pueden ser expuestas a temperaturas superiores a los 300 °C.
- *Método de muestreo.* La selección de cualquiera de los dos métodos empleados en MEFS (inmersión o headspace), dependerá de la complejidad de la matriz de estudio. Emplear el modo headspace puede evitar la oclusión de la película de la fibra debida a los sólidos presentes en las muestras demasiado sucias; es útil para la determinación de compuestos orgánicos volátiles que son liberados de las muestras sólidas u acuosas aunque los compuestos semivolátiles y no volátiles no estarán presentes en cantidades detectables en el headspace. El método de inmersión es bastante sensible para los compuestos menos volátiles siempre y cuando la matriz no contenga demasiados compuestos de alto peso molecular que sean fuertemente adsorbidos y que disminuyan la concentración de los analitos de interés en la película de la fibra. El calentamiento de la muestra favorecerá la extracción total de los analitos en ambos métodos.

#### d) Aplicaciones de la MEFS.

Las aplicaciones que ha tendido la MEFS en los últimos años abarcan las áreas de análisis ambiental, alimentos y farmacología.

Dentro del control ambiental, la MEFS se ha empleado para la determinación de trihalometanos y otros VOC's en agua potable por el método de inmersión directa con límites de detección equivalentes a los establecidos por EPA <sup>(20-22)</sup>. Se ha utilizado también para el análisis de pesticidas <sup>(23-25)</sup>, fenoles, clorofenoles <sup>(26-31)</sup> y haloéteres <sup>(32)</sup> en diferentes tipos de agua y para

los clorobencenos en agua y suelos <sup>(33-36)</sup>, así como otros compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles de impacto ambiental y en diferentes matrices <sup>(37-43)</sup>.

En el área de farmacología ha sido adaptada para la determinación de fármacos y sustancias ilegales en orina y sangre <sup>(44-50)</sup>, mientras que en la industria de alimentos ha sido útil para el análisis del aroma de bebidas alcohólicas y café <sup>(51-52)</sup>, así como en la determinación de varios compuestos en los alimentos procesados <sup>(53-54)</sup>.

El desarrollo de nuevos adsorbentes con aplicación potencial para esta técnica, podría ampliar su campo de aplicación haciéndola una herramienta analítica útil en la evaluación de matrices complejas para la determinación de diversos analitos de interés.

### 1.5. TRAMPA DE RETENCIÓN (RETENTION GAP) Y ENFOQUE POR TEMPERATURA.

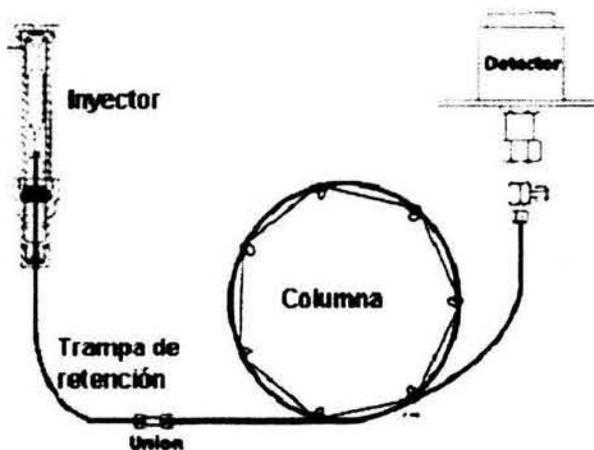
Una trampa de retención es un tubo capilar de sílice fundida desactivada, de longitud corta (0.5 a 1 m) y sin fase estacionaria alguna. Es instalada entre el inyector y la columna en un sistema de cromatografía de gases (Figura 5).

Este dispositivo se emplea principalmente para prevenir el deterioro de las columnas cromatográficas causado por los compuestos no volátiles y sus derivados, los cuales son depositados o formados al inicio de la columna cuando se inyectan "muestras sucias". Estas sustancias no volátiles incrementan la retención de los solutos al inicio de la columna provocando ensanchamiento o distorsión de los picos cromatográficos y en algunos casos pueden degradar a los solutos lábiles. El uso de una trampa de retención en el análisis de este tipo de muestras, disminuye los efectos de retención y mejora la forma de los picos.

Otra aplicación que presentan las trampas de retención es la reconcentración de los solutos que durante el proceso de volatilización y separación dan como resultado bandas ensanchadas y distorsionadas en lugar de picos cromatográficos finos. Este tipo de problema es común cuando se realizan inyecciones en sistemas on-column y splitless. Al emplear una trampa de retención, la muestra líquida es diseminada al interior del capilar no enlazado y las bandas que tienden a ensancharse se reconcentran debido al paso de un sistema de retención pobre (trampa de retención) hacia uno de mayor retención (en la columna analítica) para posteriormente continuar con el proceso de separación.

Las trampas de retención también pueden utilizarse como trampas frías para mejorar la forma de los picos. Aunado al fenómeno de reconcentración, los analitos son condensados en la trampa de retención la cual se encuentra a una temperatura menor comparada con la temperatura de elución en la columna cromatográfica. Esta "zona fría" da como resultado un enfoque por temperatura y se ha determinado que en la medida que la diferencia entre la temperatura de

condensación y de elución se incrementa, se logra reducir significativamente la amplitud de los picos cromatográficos <sup>(55)</sup>.



**Figura 5. Sistema de cromatografía de gases empleando una trampa de retención**

## 2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Es un hecho que existe una necesidad real en todo el mundo por encontrar fuentes alternas que cubran la demanda en el suministro de agua en cada región. El reuso del agua tratada es una alternativa viable para cubrir esta demanda, lo que implica que los procesos involucrados en el tratamiento del agua residual deberán proveer un producto que cumpla con los estándares internacionales de calidad para que su disposición en diferentes actividades sea lo más segura posible.

En los países donde ya se han establecido políticas para el reuso del agua tratada, está contemplado el monitoreo de la evolución de la calidad del agua, de la contaminación de suelos y cultivos y de los índices de morbilidad. Bajo este esquema, los compuestos organoclorados forman parte de los principales contaminantes que son monitoreados debido a su impacto tanto en la salud como para el medio ambiente.

En México, de acuerdo a los informes emitidos por la CNA, el monitoreo de los componentes en el agua del drenaje del valle de México solo incluye parámetros inorgánicos, metales y propiedades físicas y químicas <sup>(3)</sup>. No existe una caracterización completa de su composición, por lo que se desconoce que tipo de contaminantes orgánicos (incluidos los organoclorados) están presentes y si éstos pueden ser una fuente importante de generación de otros contaminantes orgánicos tóxicos durante el proceso de tratamiento en la recuperación del agua residual. El proyecto "Saneamiento del Valle de México" contempla una caracterización inicial del agua residual así como la detección de contaminantes orgánicos tóxicos generados en el agua tratada obtenida de las plantas piloto de tratamiento de agua que están siendo evaluadas. El objetivo es generar la información preliminar que permita proponer y establecer proyectos de monitoreo a largo plazo.

Para la detección de contaminantes organoclorados en agua se han desarrollado diversos métodos analíticos, pero en la medida que los estándares de calidad son más exigentes crece la necesidad de contar con metodología que sea más sensible y específica. Por otra parte, el desarrollo de métodos libres del uso de disolventes orgánicos ha comenzado a tener una gran expectación debido a la presión que existe en regular el uso de éstos.

Bajo este esquema, la MEFS se puede considerar una excelente alternativa a las técnicas tradicionales. Lo práctico de la técnica, sus propiedades de selectividad y sensibilidad aunadas a la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, hacen del binomio una metodología analítica adecuada para la determinación inicial de los contaminantes de interés dentro de este estudio. De obtener información relevante, su aplicación subsiguiente en estudios sistemáticos sería altamente recomendable.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. GENERAL**

Desarrollar metodología analítica útil para el análisis de agua residual tratada proveniente de los afluentes municipales del Valle de México y evaluar la posible generación de compuestos orgánicos clorados resultantes de la desinfección con cloro.

#### **3.2. PARTICULARES**

- 3.2.1. Evaluar e implementar metodología analítica basada en microextracción en fase sólida para la determinación de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles en agua, en particular los clorados.
- 3.2.2. Caracterizar cualitativamente la composición general relevante de compuestos orgánicos en el agua residual cruda y en las obtenidas en diversas etapas del proceso de tratamiento.
- 3.2.3. Identificar y cuantificar los compuestos orgánicos clorados en el agua residual cruda y en las obtenidas en las diversas etapas del proceso de tratamiento.

## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 4.1. MATERIALES Y REACTIVOS

Los reactivos ácido ascórbico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, metanol y cloruro de sodio fueron obtenidos de J.T. Baker de México. Agua desionizada y hielo.

Dispositivo para microextracción en fase sólida: jeringa y fibra de PDMS de 100  $\mu\text{m}$ , fueron obtenidos de Supelco, E.U.

El análisis instrumental se realizó en un cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas Hewlett Packard 5890/5971, empleando dos columnas capilares para cromatografía de gases: una tipo VOCOL® de 60 m x 0.25 mm x 1.5  $\mu\text{m}$  y la otra SAC-5 (poli 5% difenil / 95% dimetilsiloxano) de 30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu\text{m}$ . Ambas columnas fueron obtenidas de Supelco, E.U.

La caracterización inicial de las muestras se realizó con apoyo de la Biblioteca de Espectros de Masas NIST98 (Versión 2.0) para ChemStation de HP.

Los estándares de compuestos orgánicos volátiles (VOC's), y clorofenoles empleados como referencia se obtuvieron de Supelco, E.U. Los estándares se adquirieron como mezclas a concentración de 2000  $\mu\text{g}/\text{mL}$  de cada compuesto.

<b>Mezcla de Fenoles A (en iso-propanol)</b>	
1. Fenol	5. 4-Cloro-3-metilfenol
2. 3-Metilfenol	6. 2,4,6-Triclorofenol
3. 2-Nitrofenol	7. 4-Nitrofenol
4. 2,4-Diclorofenol	8. 2-Metil-4,6-dinitrofenol
	9. Pentaclorofenol
<b>Mezcla de Fenoles B (en iso-propanol)</b>	
1. 2-Clorofenol	5. 2,5-Diclorofenol
2. 2-Metilfenol	6. 2,4,5-Triclorofenol
3. 4-Metilfenol	7. 2,4-Dinitrofenol
4. 2,4-Dimetilfenol	8. 2,3,4,6-Tetraclorofenol
	9. 2-sec-butil-4,6-Dinitrofenol
<b>Mezcla VOC's 1 (en metanol)</b>	
1. Clorobenceno	7. 4-Clorotolueno
2. <i>p</i> -Xileno	8. <i>ter</i> -Butilbenceno
3. <i>o</i> -Xileno	9. <i>sec</i> -Butilbenceno
4. Isopropilbenceno	10. 1,3-Diclorobenceno
5. <i>n</i> -Propilbenceno	11. 1,4-Diclorobenceno
6. 2-Clorotolueno	12. 1,2-Diclorobenceno

<b>Mezcla VOC's 2 (en metanol)</b>	
1. Benceno	7. 1,3,5-Trimetilbenceno
2. Tolueno	8. 1,2,4-Trimetilbenceno
3. Etilbenceno	9. <i>p</i> -Isopropiltolueno
4. <i>m</i> -Xileno	10. <i>n</i> -Butilbenceno
5. Estireno	11. 1,2,4-Triclorobenceno
6. Bromobenceno	12. Naftaleno
	13. 1,2,3-Triclorobenceno
<b>Mezcla VOC's 3 (en metanol)</b>	
1. 1,1-Dicloropropeno	8. 1,3-Dicloropropano
2. 1,2-Dicloroetano	9. 1,2-Dibromoetano
3. Tricloroetano	10. 1,1,1,2-Tetracloroetano
4. 1,2-Dicloropropano	11. 1,1,2,2-Tetracloroetano
5. <i>cis</i> -1,3-Dicloropropeno	12. 1,2,3-Tricloropropano
6. <i>trans</i> -1,3-Dicloropropeno	13. 1,2-Dibromo-3-cloropropano
7. 1,1,2-Tricloroetano	14. Hexaclorobutadieno
<b>Mezcla VOC's 4 (en metanol)</b>	
1. 1,1-Dicloroetano	6. Tetracloruro de carbono
2. 2,2-Dicloropropano	7. Dibromometano
3. Cloroformo	8. Tetracloroetano
4. Bromoclorometano	9. Bromoformo
5. 1,1,1-Tricloroetano	
<b>Mezcla VOC's 5 (en metanol)</b>	
1. 1,1-Dicloroetano	4. <i>cis</i> -1,2-Dicloroetano
2. Cloruro de metileno	5. Bromodiclorometano
3. <i>trans</i> -1,2-Dicloroetano	6. Dibromoclorometano

Se utilizaron frascos de vidrio ámbar de 980 mL y viales de 40 mL con tapa de rosca y septa de teflón para la recolección de las muestras de trabajo.

Se empleó equipo adicional como parrilla de agitación y calentamiento marca Thermolyne, depósito de vidrio para baño de agua, barra de agitación magnética recubierta de teflón® de 1/2 x 5/16 pulgadas, termómetro de mercurio, pinzas de sujeción y soporte universal para montar el dispositivo de extracción por MEFS.

## 4.2. METODOLOGÍA

### 4.2.1. Recolección de las muestras para análisis

Las muestras para análisis fueron obtenidas en campo, de las instalaciones de una planta piloto ubicada al inicio del canal a cielo abierto del portal de salida del Emisor Central en Tepeji del Río, Hidalgo. El muestreo se llevó a cabo con ayuda de personal del Instituto de Ingeniería de la UNAM.

Se colectaron muestras puntuales de agua residual cruda y de cinco etapas del proceso de tratamiento en frascos ámbar de 980 mL y en viales de 40 mL (Tabla 2). Al tomar las muestras se

adicionó 1 mg/mL de ácido ascórbico, ajustando el pH < 2 con ácido clorhídrico (1:1 v/v) para las destinadas al análisis de compuestos volátiles; a las demás se les ajustó el pH < 2 con ácido clorhídrico (1:1 v/v).

Las muestras fueron transportadas y almacenadas a temperatura de 4 °C hasta su análisis y en la Tabla 2 se enlistan las muestras colectadas.

**Tabla 2. Muestras colectadas para análisis.**

Fecha de recolección	Agua residual cruda	Agua sedimentada <sup>1</sup>	Agua filtrada <sup>2</sup>	Agua clorada <sup>3</sup>		
				1 hora	2 horas	3 horas
Agosto, 1997	2 x 40 mL 1 x 980 mL	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 2 x 40 mL 1 x 980 mL	2 x 40 mL 1 x 980 mL	2 x 40 mL 1 x 980 mL	2 x 40 mL 1 x 980 mL	2 x 40 mL 1 x 980 mL
Septiembre, 1997	-----	FeCl <sub>3</sub> -----	-----	2 x 40 mL	2 x 40 mL	2 x 40 mL

<sup>1</sup> Se indica la sal floculante

<sup>2</sup> Posterior al paso de las resinas de filtración

<sup>3</sup> Tiempos de retención en el tanque de cloración

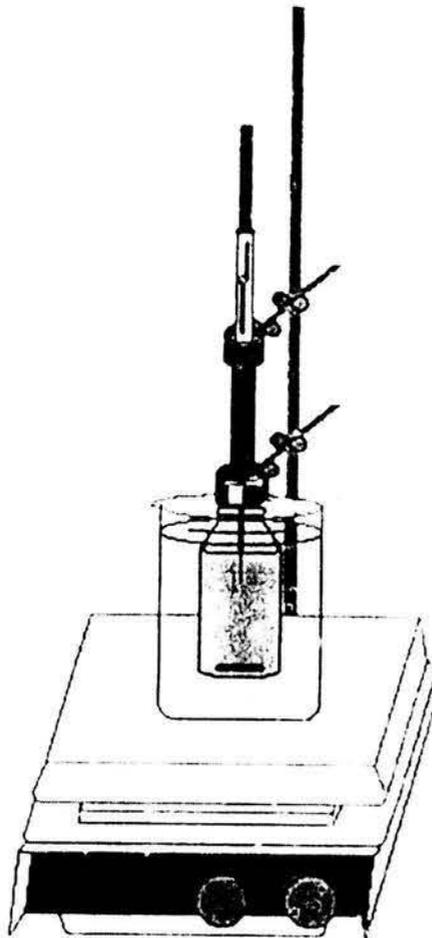
#### 4.2.2. Condiciones de extracción y análisis cromatográfico

El dispositivo utilizado para efectuar la extracción se representa en la Figura 6. La fibra de PDMS fue sometida a un proceso de acondicionamiento para eliminar impurezas de acuerdo a las instrucciones del fabricante exponiéndola a temperatura de 250 °C en el puerto de inyección del cromatógrafo en modo split durante 1 hora. Posterior a cada inyección con la fibra, ésta era calentada a 250 °C durante 30 min como procedimiento de limpieza antes de efectuar otro análisis de muestra o blanco.

Las condiciones de extracción por MEFS fueron establecidas a partir de los resultados obtenidos de los estudios reportados en las referencias 56-60 para el análisis de volátiles y 61 - 62 para el análisis de fenoles. Se consideró el tipo de muestreo (inmersión o headspace), el tiempo de exposición de la fibra para la extracción, así como las condiciones de pH, efecto salino y temperatura.

Durante la optimización de las condiciones de extracción se emplearon blancos adicionados<sup>†</sup> a concentración de 50 µg/L para los compuestos volátiles y 500 µg/L para los fenoles. Los ensayos se efectuaron por triplicado utilizando volúmenes de 25 mL y bajo las condiciones de análisis instrumental descritas en la Tabla 3.

<sup>†</sup> Los blancos adicionados fueron preparados con 25 mL de agua desionizada y el volumen correspondiente en µL de las mezclas de estándares ajustando el pH a 2.



**Figura 6. Sistema empleado para realizar el proceso de extracción por MEFS**

#### **4.2.3. Caracterización de compuestos orgánicos presentes en las muestras de agua residual cruda y tratada en las diferentes etapas del proceso.**

A partir de los resultados obtenidos de la etapa anterior, el procedimiento para el análisis de las muestras fue el siguiente: en un vial de 40 mL se colocaron 25 mL de muestra a la cual se adicionó cloruro de sodio a saturación; la extracción se realizó mediante headspace a temperatura ambiente para la determinación de compuestos volátiles y por inmersión a temperatura de 60 °C para la determinación de los compuestos menos volátiles, ajustando el pH a 2.

La exposición de la fibra se realizó durante 30 min bajo agitación constante de la muestra y transcurrido el tiempo fue retirada e introducida en el puerto de inyección del cromatógrafo para proceder al análisis instrumental.

El análisis para la caracterización de los compuestos presentes en las muestras se realizó por CG/EM en los modos SCAN y SIM<sup>†</sup> bajo las condiciones cromatográficas establecidas en la siguiente Tabla:

**Tabla 3. Condiciones cromatográficas para la detección y caracterización de compuestos orgánicos en muestras de agua cruda y en las diferentes etapas de tratamiento**

	HEADSPACE	INMERSIÓN
Columna	Columna VOCOL 60m x 0.25 mm x 1.5 $\mu$ m	Columna SAC-5 30 m x 0.25 mm x 0.25 $\mu$ m
Parámetros de flujo	Helio como gas de acarreo a 1 ml/min	Helio como gas de acarreo a 1 ml/min
Temp. del inyector	230 °C	250 °C
Tiempo de desorción	6 min en modo splitless	6 min en modo splitless
Programa de temp. del horno	40 °C, 6 min; 4°C/min; 200 °C, 10 min	40 °C, 6 min; 6°C/min; 270 °C, 2 min
Parámetros del detector de masas <sup>‡</sup>	Ionización por impacto electrónico; adquisición en modo scan con intervalo de barrido de 40 – 325 amu; temperatura de la línea de transferencia a 280 °C; temperatura de la fuente 230 °C	

<sup>†</sup> El detector de masas se autocalibró (Auto Tune) de acuerdo a las instrucciones del fabricante, empleando perfluorotributilamina (PFTBA) como sustancia de referencia. Las calibraciones se efectuaron al inicio del día de trabajo.

Debido a la presencia de un mayor número de compuestos en las muestras detectadas a partir de la extracción por inmersión y con el fin de atrapar algunos de los compuestos volátiles que también fueron detectados por headspace, se recurrió a una trampa de retención la cual consistió en hacer un rizo en la parte frontal de la columna SAC-5 utilizando aproximadamente 100 cm de la misma. El rizo fue sumergido en un baño de hielo-agua (temperatura aproximada de 10 °C) durante el proceso de desorción (6 min) para condensar los compuestos volatilizados mediante enfoque por temperatura y al mismo tiempo mejorar la forma de los picos cromatográficos. Al finalizar la desorción, se retiró el baño de hielo-agua y se continuó con el programa de temperatura del horno.

Para identificar a los compuestos presentes en las muestras, se inspeccionaron y analizaron los espectros de masas de los cromatogramas obtenidos en modo SCAN y se compararon con los espectros de la biblioteca disponible. La confirmación de la identidad se efectuó comparando los espectros de masas y los tiempos de retención de los componentes bajo estudio, con los obtenidos experimentalmente bajo las mismas condiciones de blancos adicionados con los compuestos estándar. En los casos en que por su baja concentración y/o falta de resolución en modo SCAN no era posible obtener espectros de masas adecuados, la confirmación se basó en el análisis en modo SIM comparando el tiempo de retención y la proporción de los iones seleccionados. Las muestras fueron analizadas por duplicado.

<sup>‡</sup> Los iones seleccionados para análisis, así como los tiempos de retención para cada compuesto se encuentran listados en la Tabla A del anexo 1.

#### 4.2.4. Análisis de clorobencenos y clorofenoles

Una vez realizado el estudio preliminar de los posibles compuestos orgánicos presentes en las diferentes muestras de agua, la presencia frecuente de los clorobencenos y clorofenoles dio pie a efectuar un análisis específico para estos compuestos con el fin de evaluar su orden de concentración.

La extracción de todas las muestras se realizó por inmersión bajo las mismas condiciones establecidas en el punto 4.2.3. El análisis instrumental se realizó empleando la columna capilar SAC-5 con trampa de retención, bajo las condiciones cromatográficas señaladas en la Tabla 3 y cambiando el modo de adquisición de espectros de masas de modo SCAN a SIM. Los iones empleados para tal efecto fueron los siguientes:  $m/z$  146, 148 para los diclorobencenos;  $m/z$  180, 182 para triclorobencenos;  $m/z$  162, 164 para diclorofenoles y  $m/z$  196, 198 para triclorofenoles.

Debido al carácter exploratorio del estudio, a las limitaciones del muestreo y la heterogeneidad de las muestras, se efectuó una evaluación presuntiva de los compuestos de interés mediante comparación con un solo punto de calibración empleando una solución estándar a 50  $\mu\text{g/L}$  para los clorobencenos y de 500  $\mu\text{g/L}$  para los clorofenoles.

Para estimar la concentración correspondiente, se emplearon los factores de respuesta de los estándares considerando el área del pico base de su espectro de masas para la integración. Una vez conocidos éstos y con el área del compuesto en la muestra problema, se procedió al cálculo de la concentración.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. GENERALIDADES

#### 5.1.1. Extracción por MEFS mediante heaspace

El proceso de extracción por MEFS para los compuestos volátiles se efectuó mediante heaspace y las condiciones de extracción fueron establecidas a partir de los resultados reportados en las referencias citadas en el punto 4.2.2.

Se establecieron 30 min de exposición de la fibra considerando que el tiempo para alcanzar el equilibrio película/headspace para los diclorobencenos y triclorobencenos se alcanzaba en 20 min <sup>(58-59)</sup> (determinados en agua pura a temperatura ambiente) y que las muestras al ser matrices complejas modifican este tiempo por el efecto que ejerce la materia orgánica húmica presente con los analitos de interés. La adición de cloruro de sodio favorece la extracción de los compuestos orgánicos debido a la disminución de su solubilidad en agua, así como la agitación constante de la muestra <sup>(60)</sup>.

En el Gráfico 1, se representa el efecto que ejerce la matriz de la muestra sobre la extracción de los compuestos volátiles; para su elaboración se seleccionaron algunos compuestos representativos de los alquil halogenados de cadena corta (C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>), los alquil aromáticos y los clorobencenos. Se trazó el promedio de las áreas de los picos cromatográficos de cada compuesto, obtenidos al analizar los blancos adicionados (concentración final de 50 µg/L para volátiles y 500 µg/L para fenoles) y las muestras de agua clorada adicionadas a la misma concentración.

El efecto que ejerció la matriz se evaluó mediante análisis de varianza de un factor para las respuestas cromatográficas expresadas en áreas y considerando que un valor de *P* menor a 0.05 tenía un efecto estadísticamente significativo a un nivel de confianza del 95 % .

Los valores de *P* en el Gráfico 1 muestran que la matriz ejerce un efecto en la extracción de los compuestos volátiles de cadena corta cuando son adicionados a una matriz compleja como el agua clorada, ya que hay una disminución de su adsorción y por lo tanto de su respuesta cromatográfica. Sin embargo, esto no se observa con los alquil aromáticos y los clorobencenos.

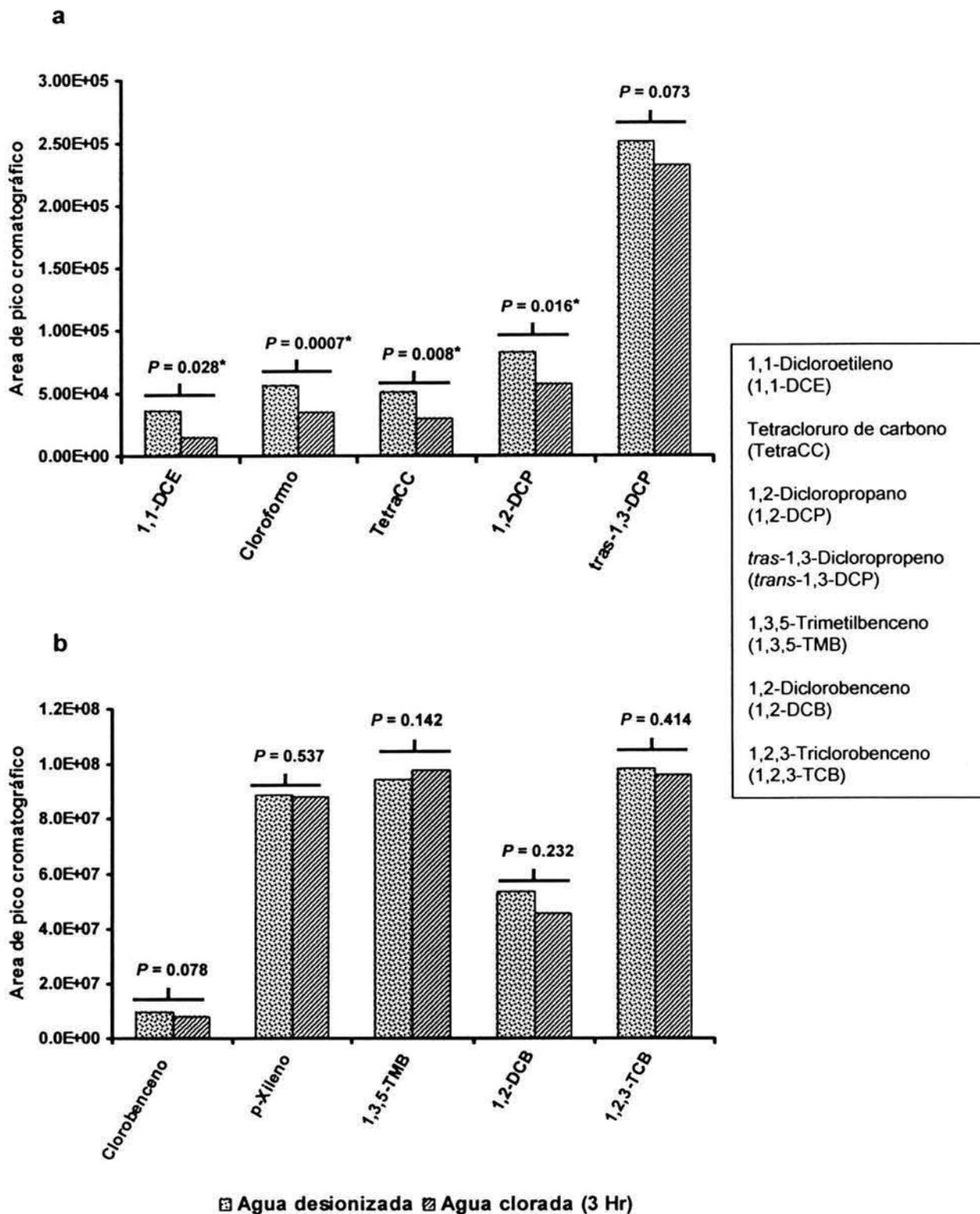


Gráfico 1. Efecto de la matriz en la extracción de compuestos volátiles mediante MEFS por headspace a temperatura ambiente. a) Compuestos volátiles alquil halogenados de cadena corta (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>); b) Alquilbencenos y clorobencenos. \*P < 0.05 entre grupos

### 5.1.2. Extracción por MEFS mediante inmersión.

Las condiciones de extracción por inmersión se establecieron a partir de los estudios previos efectuados por Buchholz y Pawliszyn para el análisis de fenoles <sup>(61-62)</sup>. De acuerdo a esta información, la eficiencia de extracción de los clorofenoles se incrementa cuando se lleva a cabo bajo condiciones de pH 2 y con la adición de cloruro de sodio a saturación bajo agitación constante. El tiempo requerido para alcanzar el equilibrio película/solución con la fibra PDMS reportado de 15 minutos <sup>(61)</sup>.

Debido a que los fenoles presentan constantes de distribución película/solución pequeños ( $K < 15$ , a excepción del pentaclorofenol que tiene una  $K = 370$ ) con la fibra de PDMS <sup>(61)</sup>, el tiempo de exposición de la fibra se incrementó al doble y se evaluó el efecto de la temperatura con el fin de mejorar la extracción de estos compuestos. Los alquilbencenos y clorobencenos también fueron considerados en los blancos adicionados para evaluar su comportamiento (concentración final a 50  $\mu\text{g/L}$  para alquilbencenos/clorobencenos y 500  $\mu\text{g/L}$  para fenoles).

En el Gráfico 2, se representa el efecto de la temperatura en la extracción de los alquil aromáticos, los clorobencenos y los clorofenoles. Este efecto se evaluó mediante análisis de varianza de un factor para las respuestas cromatográficas expresadas en áreas y considerando que un valor de  $P$  menor a 0.05 tenía un efecto estadísticamente significativo a un nivel de confianza del 95 % .

Los valores  $P$  en el Gráfico 2 muestran que la temperatura no afecta de manera significativa la extracción de compuestos alquilbencenos y clorobencenos. Para los clorofenoles, el incremento de la temperatura favorece su extracción, sin embargo, el gráfico muestra que no existe diferencia importante entre efectuarla a 40 o 60 °C.

En la Tabla A del Anexo 1, se enlistan los tiempos de retención de los compuestos de referencia y sus iones másicos característicos, los cuales fueron obtenidos en las columnas cromatográficas bajo las condiciones de extracción descritas en el punto 4.2.3. y establecidas a partir de los resultados obtenidos en los puntos 5.1.1 y 5.1.2.

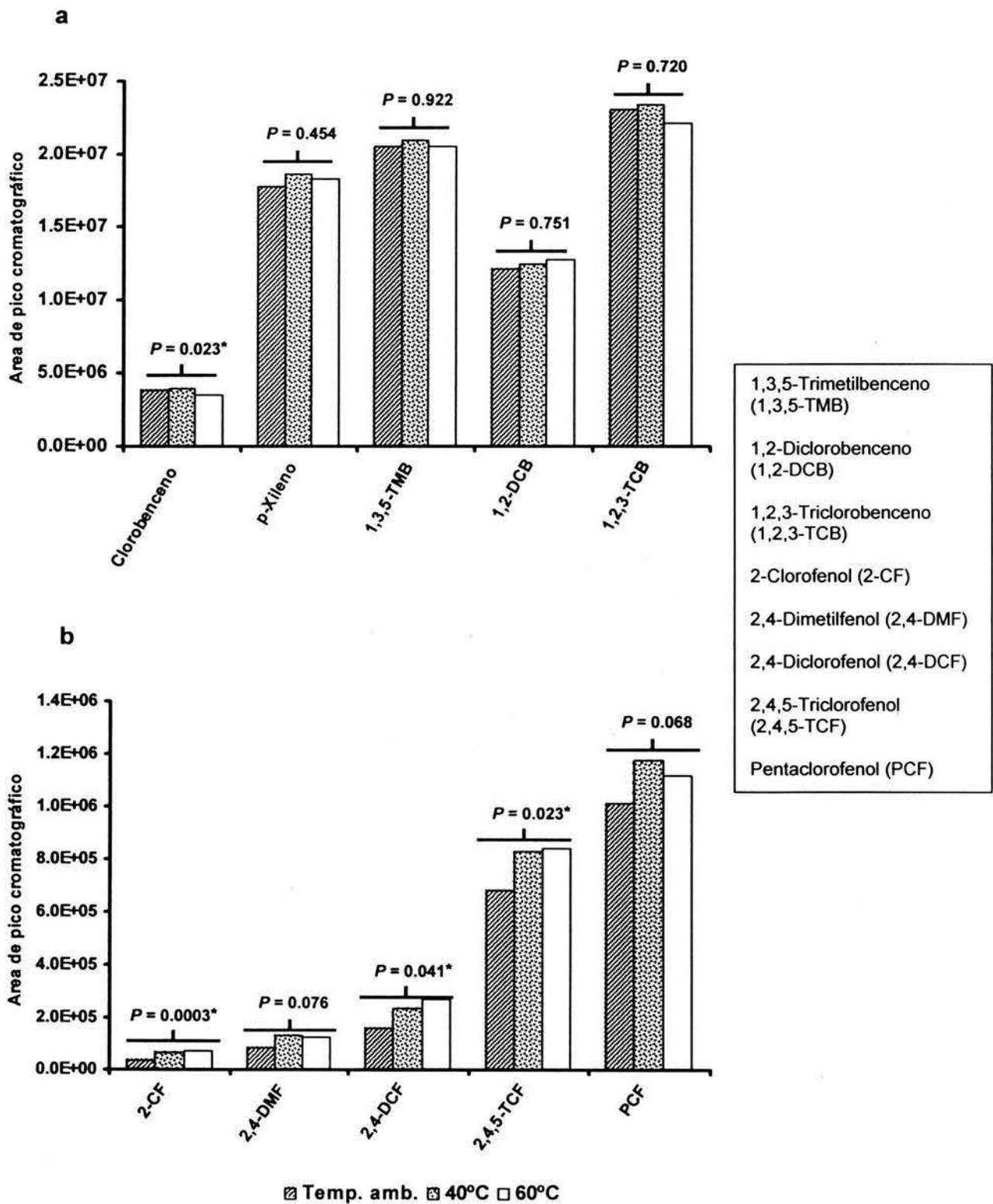


Gráfico 2. Efecto de la temperatura en la extracción mediante MEFS por inmersión. a) compuestos alquilbencenos y clorobencenos; b) fenoles. \* $P < 0.05$  entre grupos

## 5.2. ANÁLISIS CUALITATIVO

Las muestras de agua cruda y tratada presentaron perfiles cromatográficos similares al ser extraídas por headspace y analizadas en la columna VOCOL (Figura 7). Los compuestos representativos de estos perfiles resultaron ser en su mayoría compuestos volátiles del tipo alquil aromático con tiempos de retención posteriores a los 30 minutos.

Al realizar la extracción por inmersión y efectuando el análisis en la columna SAC-5 se observó que se detectaba un mayor número de compuestos, incluidos algunos volátiles detectados por headspace (Figura 8). Por lo anterior se ajustaron las condiciones cromatográficas para efectuar el análisis en esta columna empleando para ello una trampa de retención en frío con la finalidad de enfocar a los compuestos más volátiles y mejorar la forma de su pico cromatográfico.

Para caracterizar cualitativamente la composición general relevante de compuestos orgánicos en el agua residual cruda y en las obtenidas en las diferentes etapas del proceso de tratamiento, se elaboraron dos tablas en las cuales se enlistan los compuestos identificados en la fracción volátil extraída por headspace (Tabla B) y los compuestos detectados por inmersión que incluyen los compuestos volátiles y semivolátiles (Tabla C). Ambas tablas se encuentran en el Anexo 1.

Con la finalidad de identificar a la mayoría de los picos presentes en los cromatogramas de las muestras, los compuestos detectados fueron asignados a una familia química (FQ) de acuerdo a sus grupos funcionales más característicos en la molécula pudiendo pertenecer a una de las siguientes familias:

- Alquil aromático (AA)
- Compuesto fenólico (F)
- Hidrocarburo alifático (HC-A)
- Hidrocarburo cíclico (HC-C)
- Hidrocarburo con grupo carbonilo (HC-CO): aldehído, cetona, ácido orgánico, éster.
- Hidrocarburo halogenado (HC-X)
- Compuesto policíclico (PC): compuesto con 2 o más anillos ya sean aromáticos, aromáticos-cíclicos o heteroátomos.

En los casos en que un compuesto tuvo más de dos grupos funcionales, se eligió solo uno para clasificarlo basándose en el que da la propiedad específica a la molécula.

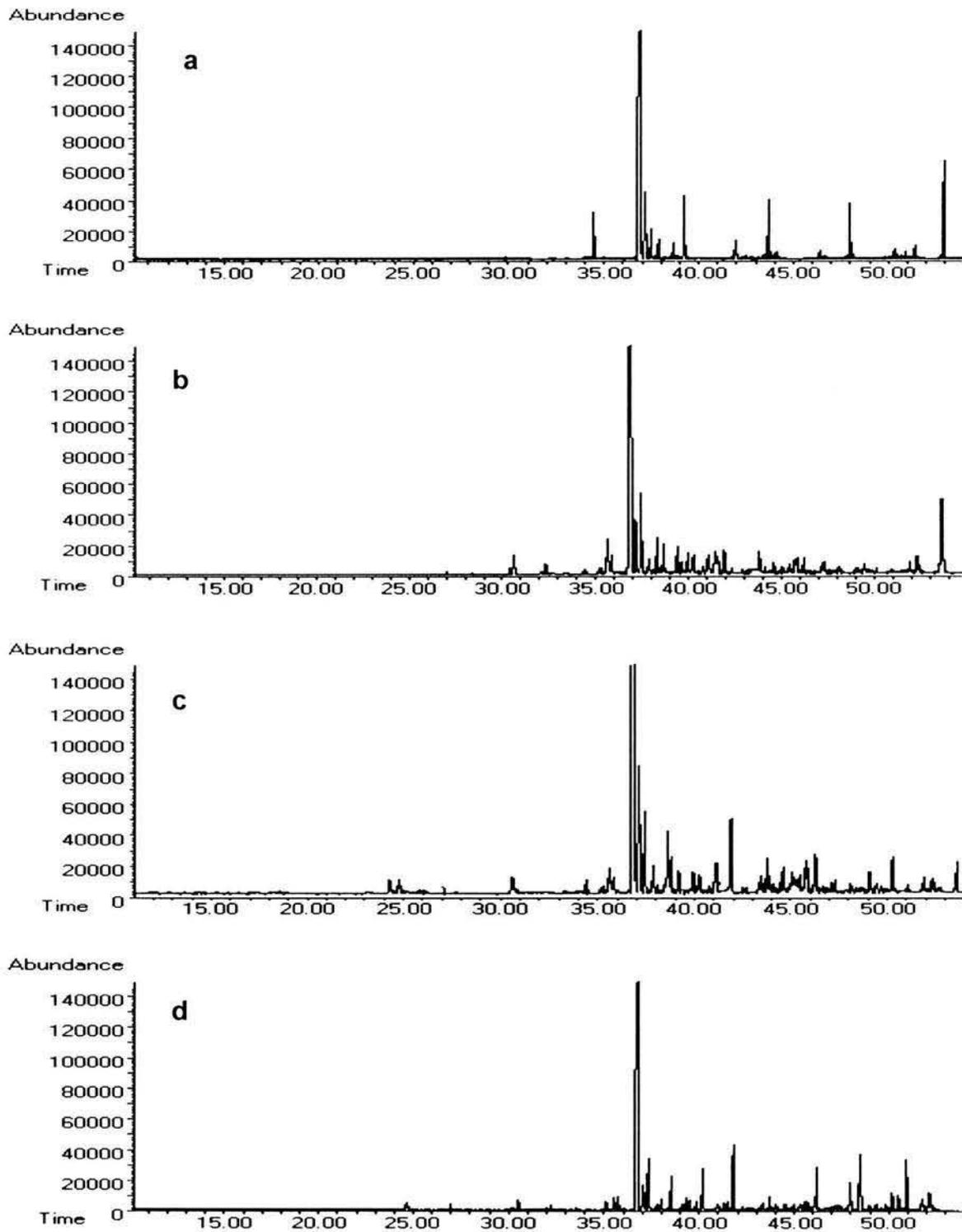


Figura 7. Cromatogramas obtenidos por MEFS mediante headspace analizados en columna VOCOL. a) agua cruda, b) agua sedimentada ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  como agente floculante), c) agua filtrada y d) agua clorada. Las condiciones cromatográficas se describen en la Tabla 3.

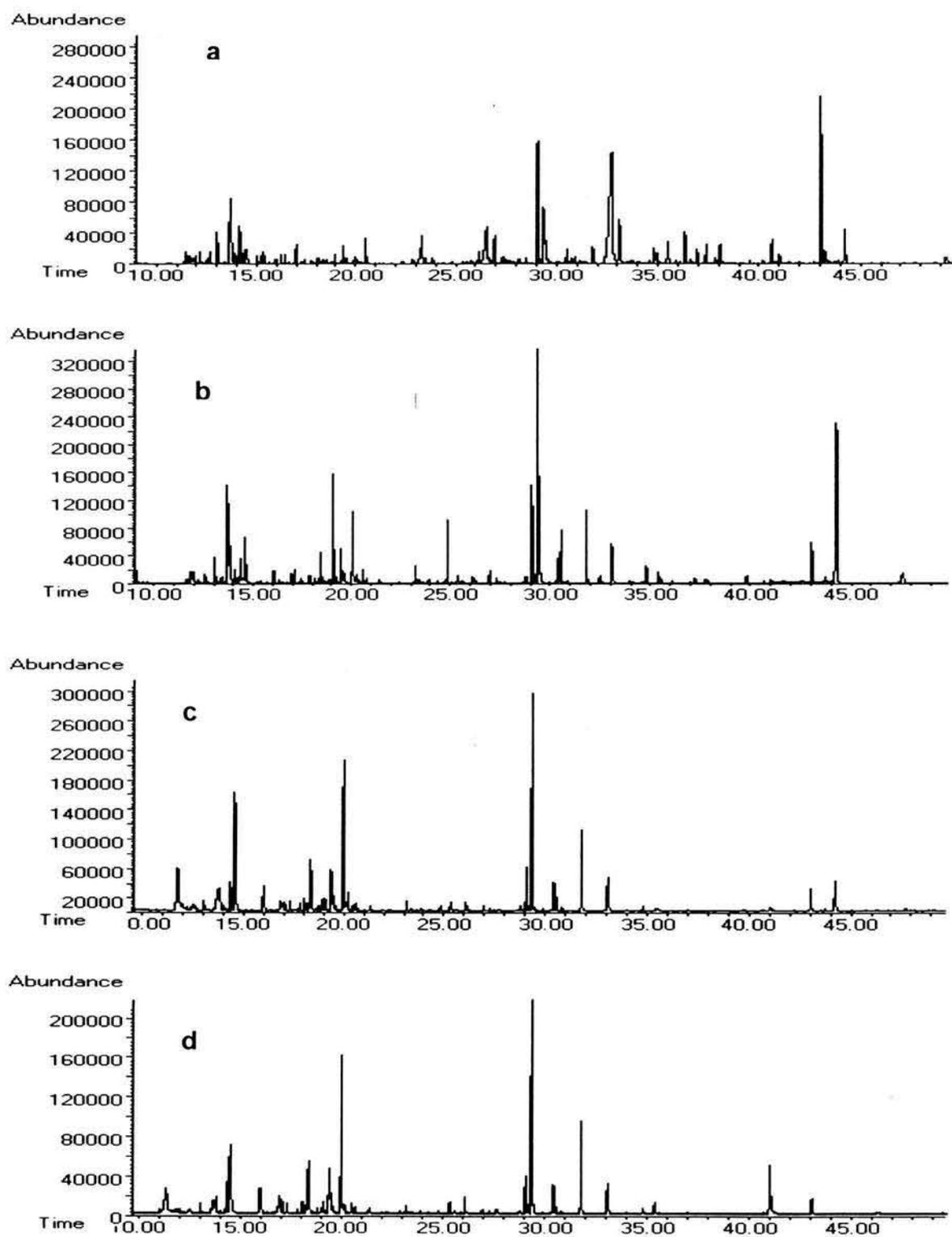


Figura 8. Cromatogramas obtenidos por MEFS mediante inmersión y analizados en columna SAC-5 con trampa de retención. a) agua cruda, b) agua sedimentada ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  como agente floculante), c) agua filtrada y d) agua clorada. Las condiciones cromatográficas se describen en la Tabla 3.

Considerando el carácter exploratorio de la presente investigación, la identificación de la mayoría de los compuestos se efectuó de forma tentativamente a partir de la biblioteca de espectros de masas, con una probabilidad en porcentaje (% Q) de que el nombre asignado al pico cromatográfico en la muestra correspondiese al patrón de fragmentación del espectro de referencia con el cual era comparado. En algunos casos la probabilidad de que el compuesto citado sea el verdadero es alta y en otros es baja, por lo que el nombre solo servirá para situarlo dentro de la familia química correspondiente. En otros casos, solo fue posible identificar un patrón de fragmentación característico a una familia química por lo que no se les asigna un nombre específico.

Las Tablas B y C quedaron conformadas con la siguiente información: número consecutivo del compuesto de acuerdo a su aparición en el cromatograma, familia química a la que pertenece, probabilidad del nombre del compuesto asignado, fórmula condensada, nombre tentativo del compuesto y las columnas correspondientes al tipo de agua analizada indicando el compuesto presente en ellas. Las filas sombreadas dentro de las tablas corresponden a los compuestos que pudieron ser confirmados con los estándares de referencia de acuerdo a los tiempos de retención y espectro de masas tomando como referencia los iones másicos característicos listados en la Tabla A. En la construcción de las tablas solo aparecen los compuestos cuya presencia pudo verificarse en los duplicados de las muestras.

Cabe mencionar que al emplear una fibra no polar como la de PDMS, los compuestos que se detectaron fueron en su mayoría del tipo no polar, aunque compuestos polares importantes como los clorofenoles pudieron ser detectados con esta fibra.

Debido a que durante el desarrollo del presente estudio se contó únicamente con la fibra de PDMS, la caracterización de las muestras es limitada; para ampliar esta caracterización, es recomendable efectuar el proceso de extracción con fibras de diferente polaridad con el fin de detectar un mayor número de compuestos e identificar aquellos que por sus propiedades o concentración, pudiesen tener impacto ambiental o representar un riesgo para la salud.

Las Figuras 9 y 10 representan zonas expandidas del cromatograma correspondiente al análisis de una muestra de agua cruda por inmersión; en él se indican los picos cuya identidad pudo ser confirmada a partir de la comparación con los espectros de masas de los estándares correspondientes.

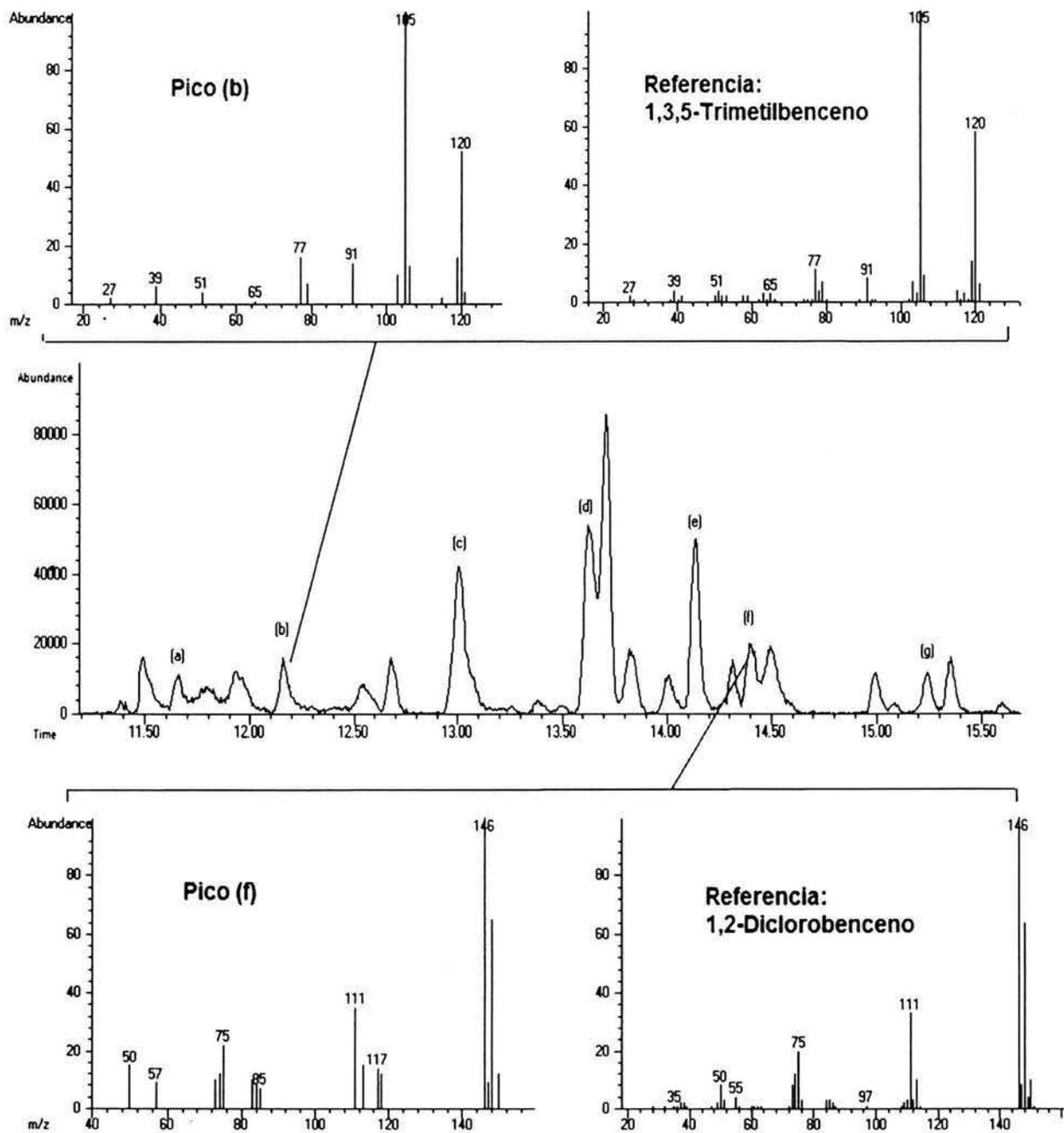


Figura 9. Zona expandida del cromatograma de una muestra de agua cruda obtenido por MEFS mediante inmersión en modo SCAN. Los compuestos identificados fueron confirmados con los estándares correspondientes. a) *n*-propilbenceno, b) 1,3,5-trimetilbenceno, c) 1,2,4-trimetilbenceno, d) 1,3-diclorobenceno, e) *p*-isopropiltolueno, f) 1,2-diclorobenceno, g) *n*-butilbenceno.

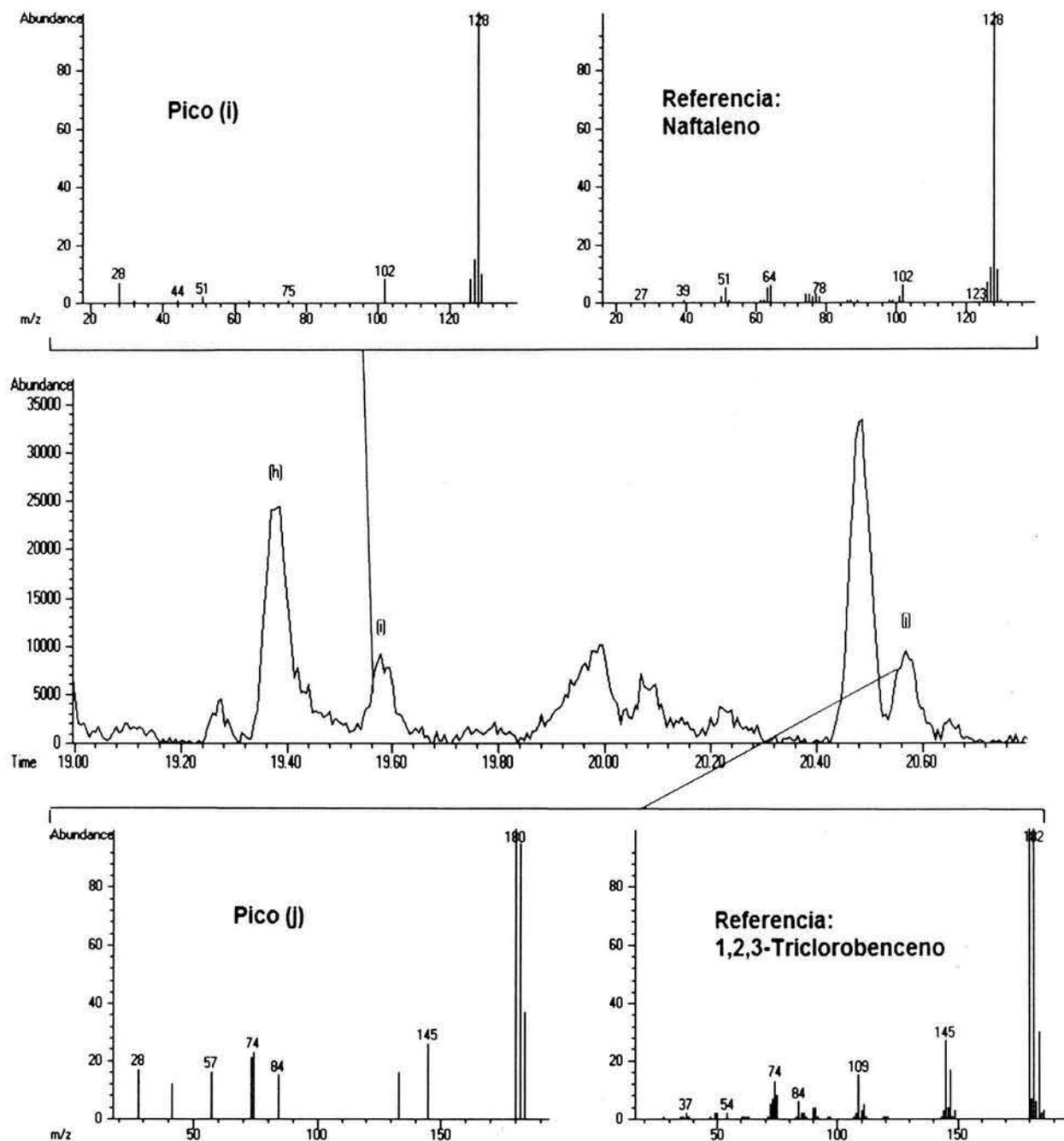


Figura 10. Zona expandida del cromatograma de una muestra de agua cruda obtenido por MEFS mediante inmersión en modo SCAN. Los compuestos identificados fueron confirmados con los estándares correspondientes. h) 1,2,4-triclorobenceno, i) naftaleno, j) 1,2,3-triclorobenceno.

### 5.2.1. Análisis cualitativo de la fracción volátil (microextracción por headspace).

En la Figura 7, la cual representa los perfiles cromatográficos obtenidos por headspace en las diferentes muestras, se observa un pico característico (el más grande) a tiempo de retención de 35.7 min. el cual fue identificado como  $\delta$ -butirolactona. Antes del tiempo de retención de este compuesto, se detectaron otras moléculas de la familia de los alquil aromáticos, aunque éstos no estuvieron presentes en todas las muestras.

En los cromatogramas de las muestras desinfectadas con cloro se esperaba la presencia de los alquil halogenados de cadena corta ( $C_1 - C_3$ ) con tiempos de retención entre 9 a 25 min, pero éstos no fueron detectados al momento de efectuar el análisis. Lo anterior no significa que estos compuestos no se forman durante el proceso de cloración, sino que la extracción mediante MEFS a las condiciones establecidas no resultó ser una técnica adecuada para su detección. Los halocarburos son compuestos muy volátiles y se pierden con facilidad, por lo que para evitar esta pérdida durante el análisis es recomendable contar con un sistema más cerrado para eliminar fugas en el sistema, además de efectuar el análisis tan pronto como sea posible; la EPA establece que las muestras deben ser analizadas en un periodo máximo de 14 días <sup>(63)</sup>.

Los compuestos identificados posteriores a la  $\delta$ -butirolactona pertenecen a los alquil aromáticos. Aún cuando una gama importante de ellos, en la zona localizada entre los 41 a 47 min solo presenta algunos iones característicos, éstos se pueden relacionar con los compuestos bencénicos  $C_2$  y  $C_3$ -sustituídos (iones másicos 105, 120, 77 y 119, 134, 91). En la Figura 11 están representados los cromatogramas de los iones característicos para estos dos tipos de compuestos.

Algunos de los compuestos pudieron ser identificados empleando la biblioteca de espectros con un buen porcentaje de semejanza (% Q) respecto al de referencia, ejemplo de ello se muestra en la Figura 12, en la cual se representan dos compuestos con iones característicos de los alquilaromáticos  $C_2$  y  $C_3$ -sustituídos.

Los picos cromatográficos que solo presentaron los iones característicos se les denominó residuo aromático para no comprometer su identidad.

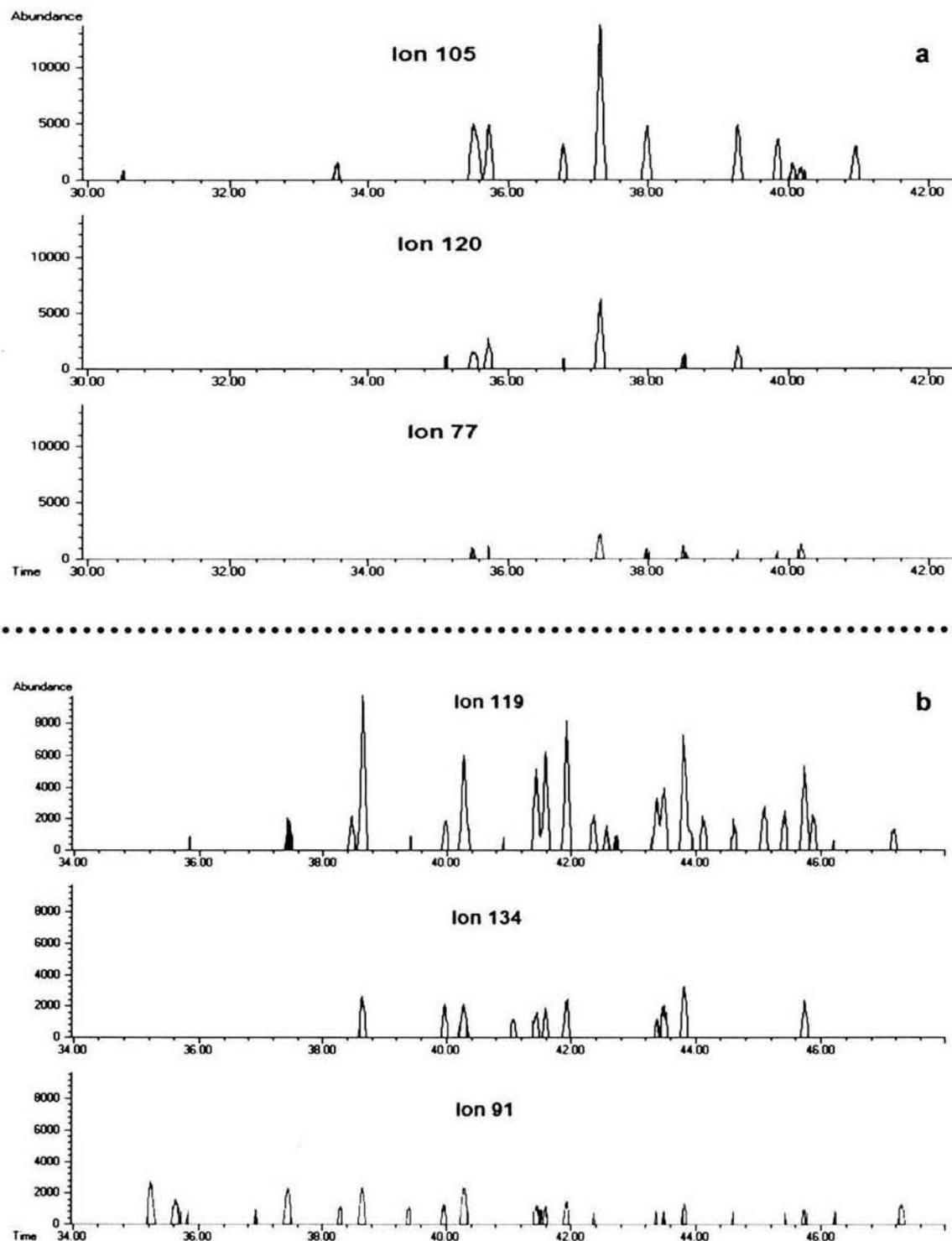
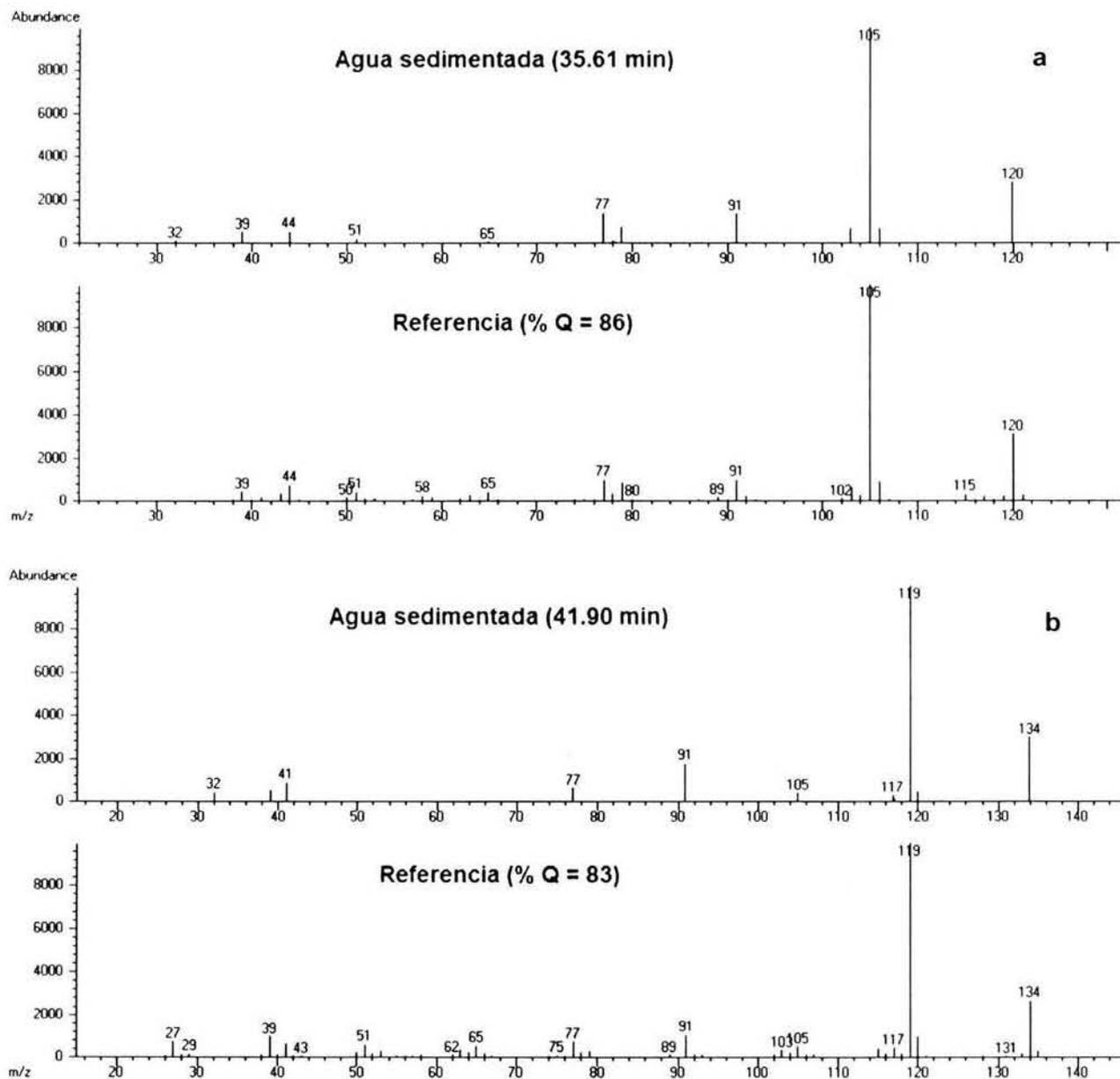


Figura 11. Cromatograma por extracción de iones para los compuestos bencénicos  $C_2$  y  $C_3$ -sustituídos en una muestra de agua sedimentada con  $Al_2(SO_4)_3$  como agente floculante. (a) iones característicos  $m/z$  105,  $m/z$  120,  $m/z$  77 (b) iones característicos  $m/z$  119,  $m/z$  134,  $m/z$  91



**Figura 12. Identificación de dos compuestos obtenidos a partir de una muestra de agua sedimentada con  $Al_2(SO_4)_3$  como agente floculante a diferentes tiempos de retención en el cromatograma. a) 1-etil-2-metil-benceno (iones 105, 120, 77) y b) 1-metil-4-(1-metiletil)-benceno (iones 119, 134, 91).**

A partir de la Tabla B del Anexo 1, se construyó el Gráfico 3, el cual representan la distribución de los compuestos detectados de acuerdo a la familia química. Debido a que las muestras cloradas fueron obtenidas a un tiempo diferente dentro del proceso de tratamiento, éstas no pueden ser comparadas con las obtenidas antes del proceso de desinfección, ya que el agua clorada no proviene del agua cruda analizada en este estudio. Sin embargo, el número de compuestos detectados en su totalidad en las diferentes muestras no difiere entre sí, a excepción de la muestra de agua cruda en donde solo se señalan 11 compuestos, mientras que en las sometidas a los diferentes procesos de tratamiento se pudieron detectar entre 20 a 27 compuestos de un total de 38 enlistados.

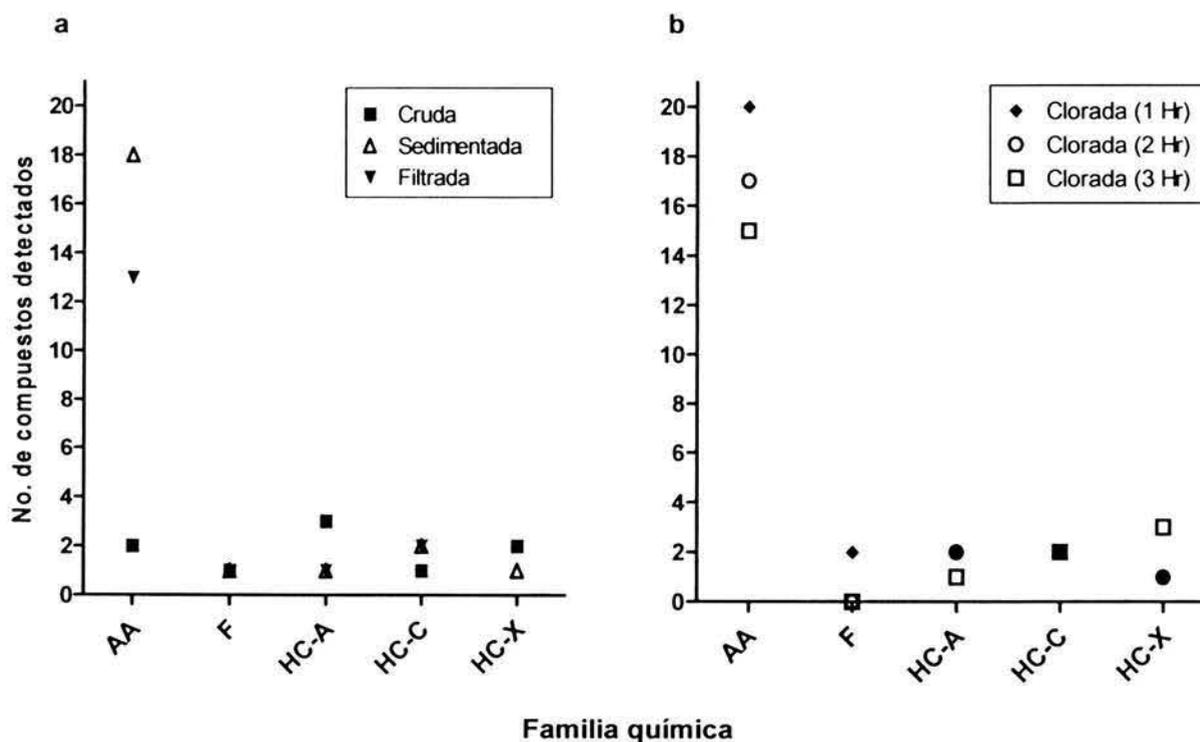


Gráfico 3. a) Distribución por familia química de los compuestos detectados en la fracción volátil del agua residual cruda y preclorada empleando  $Fe_2(SO_4)_3$  como agente floculante; b) en la muestras cloradas a diferentes tiempos.

(AA = alquil aromáticos, F = compuestos fenólicos, HC-A = hidrocarburo alifático, HC-C = hidrocarburo cíclico, HC-X = hidrocarburo halogenado)

Una razón por la que posiblemente se detectaron un menor número de compuestos volátiles en las muestras de agua cruda puede deberse a la materia orgánica húmica la cual dificultó la liberación de los compuestos volátiles hacia el headspace bajo las condiciones de análisis. Durante el proceso de floculación-sedimentación se eliminó una gran cantidad de materia orgánica por lo que los compuestos orgánicos volátiles aún solubles y que no fueron removidos, pudieron pasar al headspace y ser adsorbidos por la fibra.

Los gráficos muestran que la familia de los alquil aromáticos predomina sobre las demás. Es posible que el origen de estos compuestos sea el de las gasolinas, considerando que dentro de sus componentes principales se encuentran los hidrocarburos con número de carbonos en el rango  $C_5 - C_{10}$  como son los BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos) además de los isómeros del benceno- $C_3$  sustituido. En la Tabla B se enlistan varios compuestos alquil aromáticos como el etilbenceno, xileno, trimetilbenceno, butilbenceno e isopropiltolueno los cuales fueron detectados en la mayoría de las muestras analizadas y confirmada su identidad con los estándares correspondientes.

Otra posible fuente indirecta de alquil aromáticos son los disolventes empleados en industrias como la de pinturas o plásticos.

5.2.2. Análisis cualitativo de la fracción semivolátil (microextracción por inmersión).

La Figura 8 representa los perfiles cromatográficos obtenidos por inmersión en las diferentes muestras. El número de compuestos detectados bajo estas condiciones fueron 102, enlistados en la Tabla C del Anexo 1 y dentro de los cuales se encuentran los ya mencionados en la fracción volátil. Su distribución por familia química se representa en el Gráfico 4.

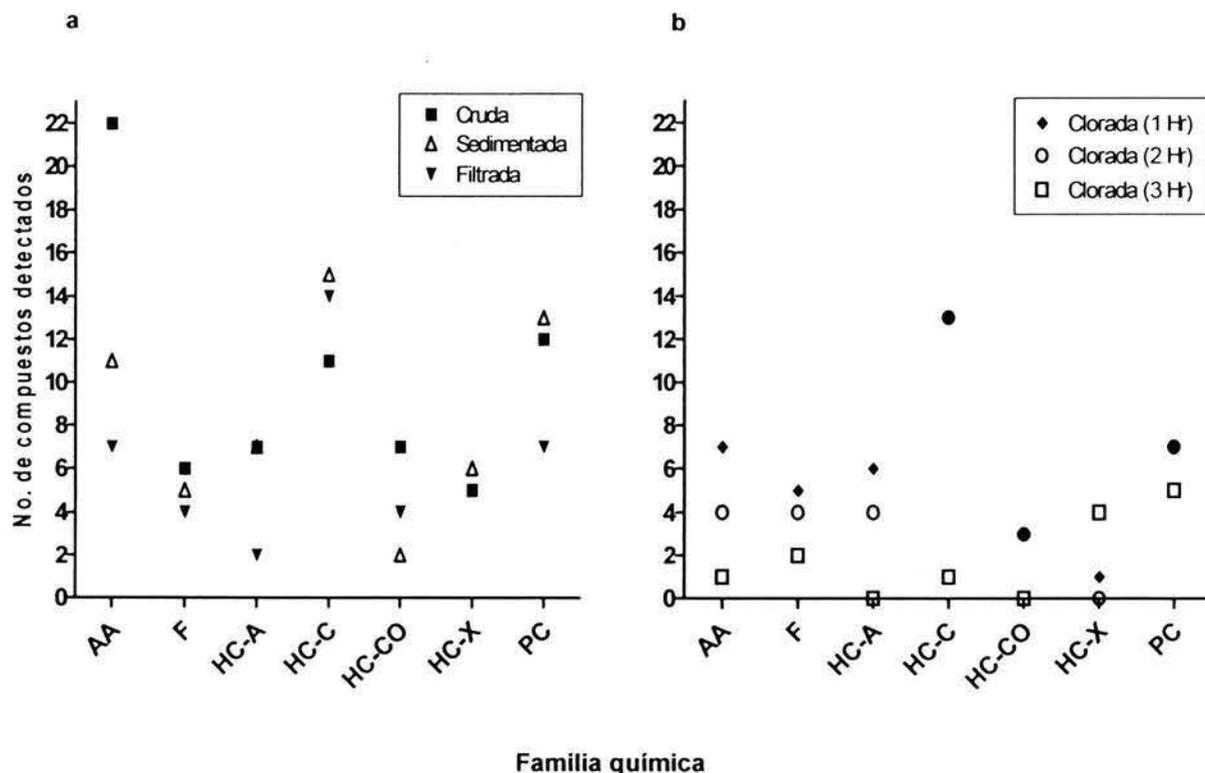


Gráfico 4. a) Distribución por familia química de los compuestos detectados por MEFS/inmersión en el agua residual cruda y preclorada empleando  $Al_2(SO_4)_3$  como agente floculante; b) en las muestras cloradas a diferentes tiempos.

(AA = alquil aromáticos, F = compuestos fenólicos, HC-A = hidrocarburo alifático, HC-C = hidrocarburo ciclico, HC-X = hidrocarburo halogenado, PC = compuesto policíclico)

La caracterización de las muestras se realizó con el fin de tener un panorama general del tipo de compuestos orgánicos que conformaban el agua cruda y la correspondiente a las diferentes etapas del proceso de tratamiento, de tal forma que se pudiera identificar bajo que condiciones se formaban los compuestos organoclorados, los cuales tienen su origen durante el proceso de desinfección con cloro a partir de los compuestos orgánicos presentes que constituyen la materia orgánica.

En las muestras se detectaron compuestos considerados como contaminantes prioritarios entre los que se encuentran los alquil-aromáticos, identificados previamente en la fracción volátil y que por su frecuencia los más importantes son los C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub> sustituidos, naftaleno y sus derivados monosustituidos, algunos ftalatos de cadena corta, así como los clorobenzenos y clorofenoles. Otros compuestos pertenecientes a las diferentes familias químicas podrían considerarse como de origen natural o como productos y subproductos de las reacciones de biodegradación de moléculas más complejas. En la Figura 13 se muestran dos ejemplos del tipo de compuestos que pudieron ser identificados a partir de la biblioteca de espectros.

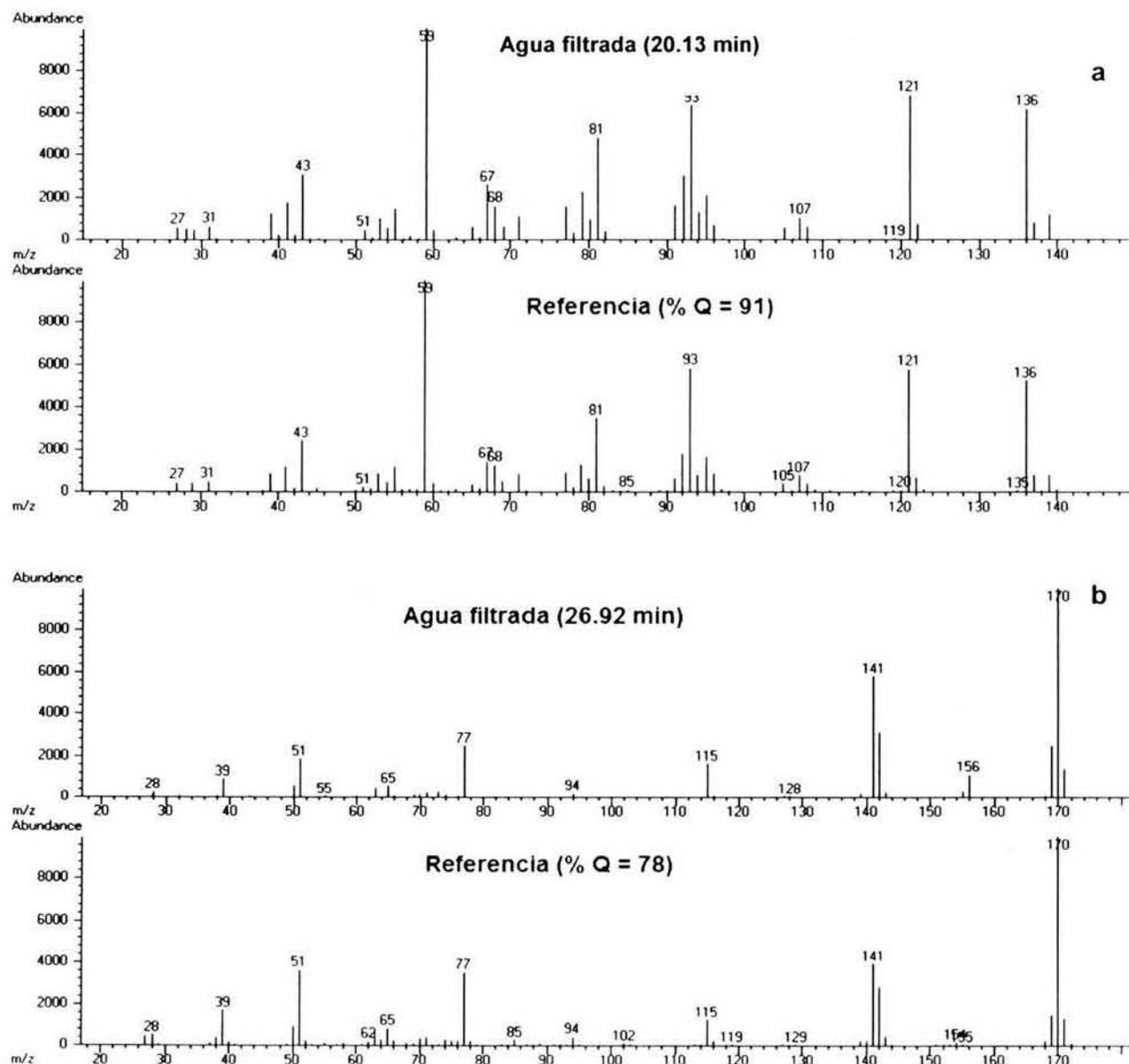


Figura 13. Identificación de dos compuestos obtenidos a partir de una muestra de agua filtrada a diferentes tiempos de retención. a) .alfa.,.alfa.,4-trimetil-ciclohexanometanol y b) difenil éter

Como ya se mencionó, el posible origen de los alquil aromáticos es el de las gasolinas y la presencia de naftaleno y dos monoderivados en todas las muestras contribuye a fundamentar esta suposición, ya que se consideran compuestos representativos en la composición de las mismas.

Los ftalatos son utilizados en la industria de los plásticos principalmente como ablandadores y adhesivos, pero también están presentes en la formulación de detergentes. La presencia de estos compuestos en el agua residual puede deberse a la lixiviación que sufre el material plástico que es desechado y arrastrado en los afluentes municipales, así como por el uso de detergentes.

Los compuestos bencénicos y fenoles clorados estuvieron presentes en la mayoría de las muestras destacando su presencia en el agua cruda y tratada precloración, por lo que la probabilidad de que hayan sido formados durante el proceso de desinfección se ve disminuida pudiendo tener su origen en otras fuentes. Los clorobencenos se emplean como disolventes, intermediarios en la manufactura de otros compuestos químicos y en la elaboración de desodorantes e insecticidas; los clorofenoles se emplean en la industria del papel como agentes blanqueadores, en la elaboración de productos de limpieza como agentes desinfectantes o pueden ser productos de degradación de otros contaminantes como los pesticidas o herbicidas. La práctica inadecuada en la disposición de los residuos organoclorados y el uso de productos conteniéndolos son dos vías indirectas importantes en la diseminación de estos compuestos en los afluentes municipales.

Los procesos normalmente utilizados para el tratamiento del agua residual municipal están diseñados para eliminar la materia en suspensión y los microorganismos presentes en ella, sin embargo se ha reportado que este proceso convencional permite reducir las concentraciones de contaminantes orgánicos, pero sin eliminarlos en su totalidad. Durante el análisis de las muestras se pudo observar una tendencia a la disminución de los compuestos orgánicos correspondientes a la fracción no polar, cuando el agua residual cruda es sometida a sus diferentes etapas de tratamiento (Gráfico 5).

Al ser el agua residual urbana una muestra compleja, el tratamiento por floculación-sedimentación elimina únicamente algunos de los compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles; con la filtración posterior se elimina otra porción de estos compuestos, pero la cloración no produce ningún cambio significativo en la composición inicial del agua, es decir, no se generan otros compuestos que no se hayan detectado inicialmente en el agua cruda. Esto se puede observar en la Tabla C del Anexo 1.

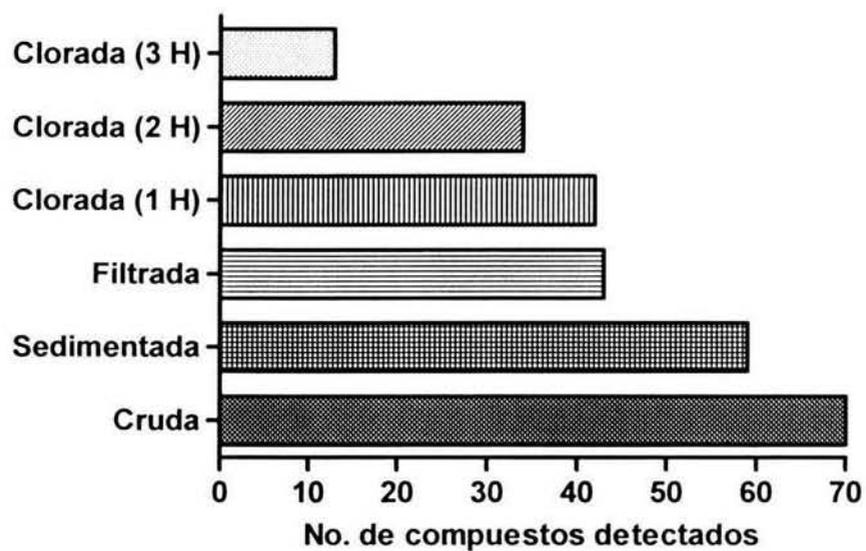


Gráfico 5. Total de compuestos orgánicos detectados por MEFS/inmersión en muestras de agua residual cruda y sometida a diferentes etapas de tratamiento. Se empleó  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  como agente floculante en el agua sedimentada.

### 5.3. ESTIMACIÓN DE CLOROBENCENOS Y CLOROFENOLES.

Debido a la presencia de los clorobencenos y clorofenoles en todas las muestras y a su importancia como contaminantes considerados como tóxicos, se procedió a estimar su concentración aproximada con la finalidad de tener un panorama inicial de la magnitud de descarga en los afluentes municipales y observar su comportamiento a través de las diferentes etapas durante el proceso de tratamiento.

En la Figura 14 se presentan tres de los cromatogramas típicos obtenidos por MEFS/inmersión en modo SIM. Para la cuantificación de estos compuestos, se emplearon los iones recomendados por la EPA para análisis cuantitativo considerando el ion 1 como el de cuantificación (pico base del espectro de masas) y el ion 2 como confirmación.

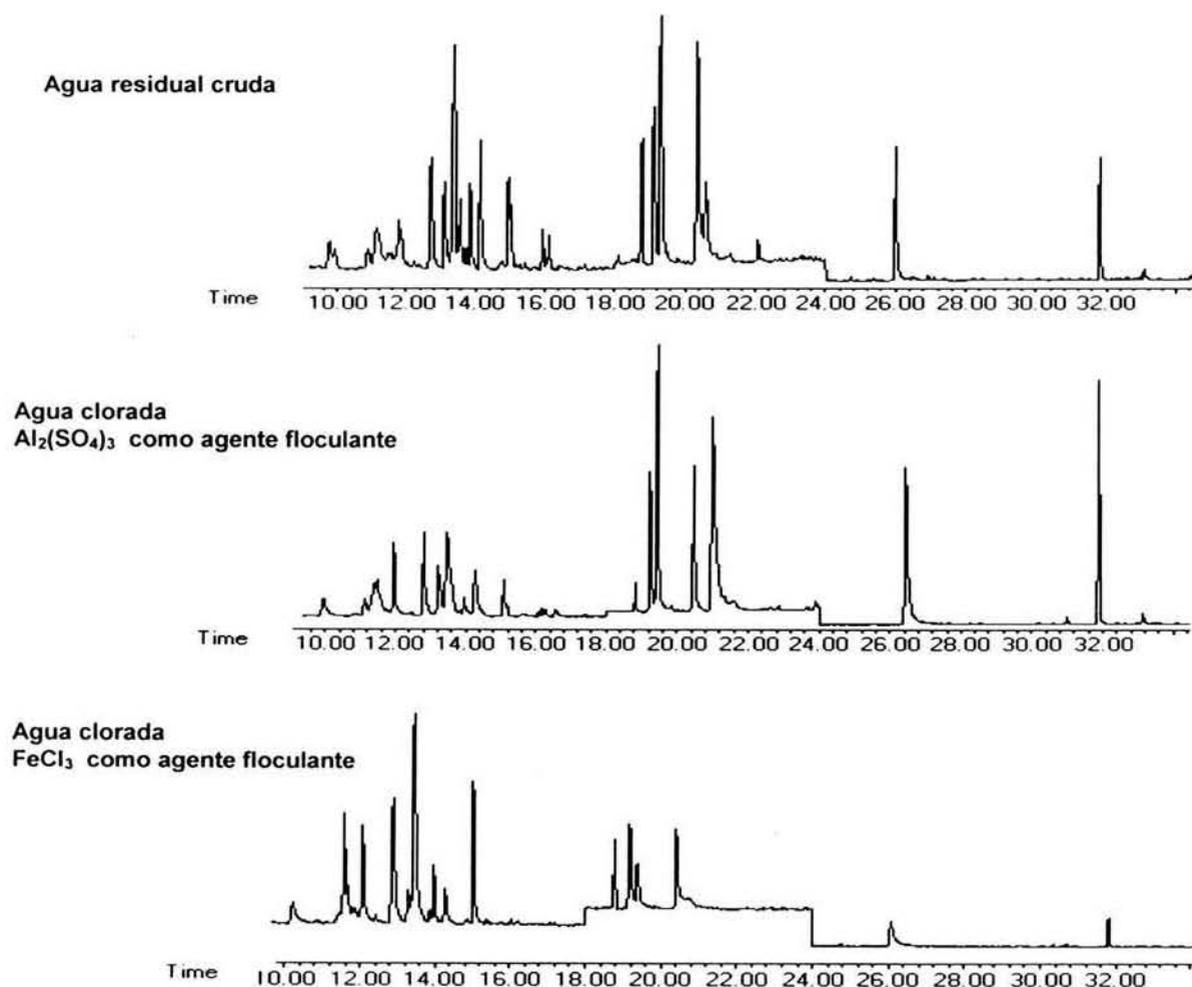


Figura 14. Cromatogramas en modo SIM para agua residual cruda y tratada con diferentes floculantes. Los iones empleados para la cuantificación fueron: 146, 148 para diclorobencenos; 180, 182 para triclorobencenos; 162, 164 para diclorofenoles y 196, 198 para triclorofenoles.

Las concentraciones calculadas en cada una de las muestras analizadas se muestran en la Tabla 4. Es importante resaltar que estas concentraciones solo proporcionan información preliminar sobre la composición del agua residual y el agua tratada.

**Tabla 4. Concentraciones en µg/L de clorobencenos y clorofenoles presentes en las muestras analizadas.**

Agente floculante Compuesto	$Al_2(SO_4)_3$						$FeCl_3$		
	C <sup>1</sup>	S <sup>2</sup>	F <sup>3</sup>	1 Hr <sup>4</sup>	2 Hr <sup>4</sup>	3 Hr <sup>4</sup>	1 Hr <sup>4</sup>	2 Hr <sup>4</sup>	3 Hr <sup>4</sup>
1,3-Diclorobenceno	6	6	13	1	0	7	2	1	0
1,4-Diclorobenceno	6	40	48	0	0	4	0	0	0
1,2-Diclorobenceno	7	2	10	0	0	5	1	1	1
1,2,4-Triclorobenceno	5	7	16	0	0	5	4	1	1
1,2,3-Triclorobenceno	4	7	17	0	0	5	3	1	0
2,4-Diclorofenol	1419	1954	1999	824	0	0	0	0	138
2,5-Diclorofenol	476	987	1240	2470	1737	2330	68	131	131
2,4,6-Triclorofenol	201	392	0	0	0	434	19	38	69
2,4,5-Triclorofenol	0	0	0	3041	1546	0	0	0	0

<sup>1</sup> Agua residual cruda

<sup>2</sup> Agua sedimentada

<sup>3</sup> Agua filtrada

<sup>4</sup> Agua clorada a diferentes tiempos de exposición (1, 2, o 3 Horas)

Los datos de la tabla anterior no muestran una tendencia que permita inferir que la formación de los compuestos clorados se favorece durante el proceso de desinfección con cloro.

En las columnas correspondientes al agua cruda, sedimentada y filtrada se observa que en la primera hay una menor concentración de contaminantes comparada con las otras dos; lo anterior se debe a que la materia orgánica húmica obstaculiza la interacción entre los contaminantes disueltos y la fibra de extracción alterando de manera importante el equilibrio entre las fases película adsorbente/solución. Al ser removida una cantidad importante de materia orgánica mediante floculación/filtración, el equilibrio entre fases se favorece y la cantidad de compuestos adsorbidos por la fibra es mayor. El efecto que ejerce la matriz en la extracción por MEFS de muestras ambientales heterogéneas aún no es bien entendido, sin embargo en algunos estudios se han reportado bajos porcentajes de recuperación de analitos adicionados a muestras con diferente concentración de materia orgánica <sup>(24,39,40)</sup> y se ha sugerido que sería necesario incrementar el tiempo de exposición de la fibra en la muestra (considerado en horas o días) para permitir que se alcance el equilibrio entre fases y de esta forma mejorar los porcentajes de recobro <sup>(64,65)</sup>.

La disminución en la concentración de los clorobencenos que se observa después de la cloración puede explicarse con base en el arrastre de estos productos por las burbujas de Cl<sub>2</sub>, ya

que el tanque piloto utilizado era abierto; también debe considerarse la descomposición debida principalmente a la biodegradación aeróbica y al proceso de fotólisis<sup>(66)</sup> y en algunos casos a la formación de otros compuestos clorados mediante reacciones fotoquímicas como en el caso del 1,4-diclorobenceno que se transforma a 4-clorofenol y 2,5-diclorofenol<sup>(67)</sup>.

En los casos en los que no se detectaron clorofenoles posterior a la etapa de desinfección, podría deberse a su destrucción por el proceso de fotólisis o por su reacción con radicales libres hidroxilo y oxígeno producidos por la radiación ultra violeta; ambos mecanismos están considerados como las vías principales de degradación de éstos en agua y suelo, además de la biodegradación<sup>(68)</sup>. Para descartar la eventualidad de que este comportamiento sea un fenómeno puntual debido a la heterogeneidad de las muestras, es necesario realizar evaluaciones adicionales.

Las muestras de agua sometidas a cloración proveniente del tratamiento con cloruro férrico muestran un comportamiento similar al de las muestras en las que se utilizó sulfato de aluminio en lo que se refiere a la determinación de clorobencenos. Sin embargo, la concentración de clorofenoles fue aproximadamente 10 veces menor en las muestras tratadas con cloruro férrico.

Las concentraciones de la tabla 4 son el resultado de muestras puntuales y solo deben considerarse con fines exploratorios. Para obtener concentraciones promedio reales que proporcionen información suficiente sobre la calidad del agua y su posible utilización como fuente alterna de abastecimiento, es necesario efectuar varios muestreos durante todo el año tomando en cuenta que en la temporada de mayor captación pluvial, los diversos contaminantes tienden a disminuir o incrementar su concentración por el efecto de dilución o lavado.

Debido a la naturaleza polar de los clorofenoles, es recomendable realizar la cuantificación de estos compuestos empleando fibras con película de características polares como las de Poliacrilato o Carbowax, con las cuales se ha reportado una mayor sensibilidad en el análisis de estos compuestos<sup>(29-31, 62)</sup>; el empleo de cualquiera de estas fibras favorecerá la selectividad por el analito de interés debido al incremento del valor de K (coeficiente de partición del analito entre la película adsorbente y la solución) por lo que los niveles de concentración podrían ser mayores a los reportados en el presente estudio, y al mismo tiempo se podría dar la detección de otros clorofenoles que no pudieron ser detectados por la fibra de PDMS debido a su pobre selectividad.

Con respecto a los niveles de concentración detectados para ambos tipos de compuestos, las normas oficiales NOM-001-ECOL-1996 y la NOM-002-ECOL-1996 no contemplan niveles máximos permitidos para contaminantes orgánicos específicos en las descargas de agua residual, sino que se encuentran incluidos dentro de los parámetros grasas y aceites, en la materia flotante, en los sólidos suspendidos y sedimentables por lo que es imposible diferenciarlos en su tipo y nivel

de concentración<sup>†</sup>. Por lo anterior es recomendable realizar estudios más completos para conformar un listado de compuestos específicos considerados como contaminantes prioritarios, con límites máximos permisibles dependiendo de su concentración y toxicidad.

En la legislación vigente de Estados Unidos, dentro de los "Lineamientos y estándares de control para las aguas residuales" del CFR <sup>(71)</sup>, la regulación de descarga de contaminantes en el agua residual dependerá del ramo industrial al que se hace referencia en dicha normatividad, y existe un grupo de contaminantes orgánicos que son considerados como prioritarios de ser removidos mediante la mejor tecnología disponible. Los clorobencenos y clorofenoles están incluidos dentro de este grupo prioritario, aunque los límites de descarga permitidos pueden variar dependiendo de la actividad industrial. Tomando como referencia los límites establecidos para las descargas de agua residual de la industria de producción de químicos, plásticos y fibras sintéticas<sup>††</sup> considerados los más exigentes en comparación con los establecidos para el resto de los sectores industriales, los compuestos organoclorados estimados en las muestras de agua residual cruda y preclorada que se encontrarían por arriba de los límites establecidos son: 1,4-diclorobenceno con aproximadamente tres veces el límite establecido para la descarga promedio/mensual y el 2,4-diclorofenol con 50 veces el límite promedio/mensual establecido. El resto de los clorobencenos se encuentran dentro de la normatividad y no se establecen límites para el 2,5-diclorofenol y los triclorofenoles. Lo anterior muestra la importancia de contar con una normatividad dentro de la legislación mexicana, que establezca límites de descarga a los contaminantes de mayor impacto ambiental y de acuerdo a la actividad industrial que se desarrolla en el AMVM, con la finalidad de que el proceso final de tratamiento de las aguas municipales se facilite y la disposición del producto final hacia otras actividades sea más segura.

Por otra parte, tomando como punto de comparación los criterios ecológicos de calidad del agua del acuerdo CE-CCA-001-89<sup>†††</sup>, en el agua desinfectada a diferentes tiempos, la suma de las concentraciones de los diclorobencenos no sobrepasa el límite establecido para la fuente de abastecimiento de agua potable de 400 µg/L, no así el 2,4-diclorofenol y el 2,4,6-triclorofenol los cuales se encuentran por arriba de los límites establecidos de 30 y 10 µg/L respectivamente. En el presente acuerdo no se incluye el resto de los clorofenoles y triclorobencenos estudiados en el presente trabajo, y ninguno de ellos está considerado dentro de los criterios de calidad del agua empleada en actividades recreativas con contacto primario, para riego agrícola o para uso pecuario.

---

<sup>†</sup> Tablas E y F en el Anexo 2

<sup>††</sup> Tabla G en el Anexo 2

<sup>†††</sup> Tabla D en el Anexo 2

De lo anterior se puede concluir que si en el futuro el agua tratada es destinada a cubrir la demanda de abastecimiento para cualquiera de las actividades consideradas en dicho acuerdo y otras no contempladas, la remoción de clorofenoles debe tener especial atención debido a las altas concentraciones que podrían llegar a detectarse, mientras que los clorobencenos aparentemente no sobrepasan los límites establecidos en la normatividad vigente.

## 6. CONCLUSIONES.

- El agua residual proveniente de los afluentes municipales del Área Metropolitana del Valle de México contiene una mezcla compleja de compuestos orgánicos entre los que destacan los alquilbencenos, clorobencenos y clorofenoles.
- El proceso de tratamiento del agua residual disminuye la cantidad de compuestos orgánicos presentes, pero no los elimina en su totalidad; y el tratamiento de desinfección por cloración no genera otros compuestos que no hayan sido detectados inicialmente en el agua residual cruda, entre ellos los compuestos orgánicos clorados.
- En la normatividad nacional vigente no están establecidas de forma específica las concentraciones máximas permitidas para los clorobencenos y clorofenoles en las descargas de agua residual, por lo que se considera importante establecer límites para estos compuestos como medida preventiva ya que dentro de las mediciones hechas en el presente estudio, la concentración del 2,4-diclorofenol y 1,4-diclorobenceno en el agua residual cruda y tratada es elevada, tomando como referencia la normatividad de la EPA establecida para las descargas de contaminantes tóxicos para la industria de producción de compuestos orgánicos, plásticos y fibras sintéticas.
- La concentración de clorobencenos en el agua desinfectada no sobrepasa los límites establecidos dentro de los criterios ecológicos de calidad del agua (CE-CCA-001/89) para las fuentes de abastecimiento de agua potable; mientras que la concentración del 2,4-diclorofenol y 2,4,6-triclorofenol se encontró por arriba del límite establecido dentro del mismo rubro.
- A partir de la metodología propuesta, es posible la detección de diversos compuestos orgánicos y se sugiere la conveniencia de realizar un estudio sistemático de la composición del agua residual cruda para evaluar la frecuencia y nivel de concentración de los compuestos detectados y comprobar que no son resultado de valores extremos puntuales.
- Se recomienda emplear fibras con película polar y de polaridad intermedia con el fin de incluir otros compuestos que no fue posible detectar en el presente estudio debido a la selectividad de la fibra de polidimetilsiloxano.
- La microextracción en fase sólida resultó ser una técnica útil, por su manejo simple, para los propósitos de caracterización de muestras acuosas heterogéneas.
- A partir de esta investigación, se dispone de un perfil con carácter preliminar de la composición del agua residual proveniente del AMVM y del producto resultante del proceso de tratamiento; este perfil está sujeto a confirmarse y sufrir modificaciones en investigaciones posteriores.

**ANEXO 1:** Tablas de resultados. Tiempos de retención de compuestos de referencia y caracterización de compuestos orgánicos en muestras de agua residual cruda y tratada.

**Tabla A. Tiempos de retención y iones másicos característicos para los compuestos de referencia**

Compuesto	Iones para análisis SIM			Tiempo de retención (min)	
	I-1 (m/z)	I-2 (m/z)	I-3 (m/z)	VOCOL (headspace)	SAC-5 (inmersión)
1,1-Dicloroetano	96	61	63	9.81	
Cloruro de metileno	84	86	49	11.37	
<i>trans</i> -1,2-Dicloroetano	96	61	98	12.17	
1,1-Dicloroetano	63	65	83	13.54	
2,2-Dicloropropano	77	97		15.20	
<i>cis</i> -1,2-Dicloroetano	96	61	98	15.36	
Cloroformo	83	85		15.89	
Bromoclorometano	128	49	130	16.46	
1,1,1-Tricloroetano	97	99	61	17.08	
1,1-Dicloropropileno	75	110	77	17.52	
Tetracloruro de carbono	117	119		17.89	
Benceno	78	77		18.44	
1,2-Dicloroetano	62	98		18.48	
Tricloroetano	90	130	132	20.40	
1,2-Dicloropropano	63	112		21.03	
Bromodichlorometano	129	127		21.84	
<i>cis</i> -1,3-Dicloropropeno	75	110		23.69	
Tolueno	92	91		24.75	
<i>trans</i> -1,3-Dicloropropeno	75	110		25.45	
1,1,2-Tricloroetano	83	97	85	26.49	
1,3-Dicloropropano	76	78		26.95	
Dibromoclorometano	129	127		27.94	
1,2-Dibromoetano	107	109	188	28.54	
Clorobenceno	112	77	114	30.28	6.77
Etilbenceno	91	106		30.32	7.22
1,1,1,2-Tetracloroetano	83	131	85	30.34	
<i>m</i> -Xileno	106	91		30.59	7.59
<i>p</i> -Xileno	106	91		30.65	7.94
<i>o</i> -Xileno	106	91		32.37	9.00
Estireno	104	78		32.46	8.65
Isopropilbenceno	105	120		33.70	10.11
1,1,2,2-Tetracloroetano	83	131	85	34.41	
1,2,3-Tricloropropano	75	77		35.01	
<i>n</i> -Propilbenceno	91	120		35.28	11.49
Bromobenceno	156	77	158	35.55	10.43
1,3,5-Trimetilbenceno	105	120		35.80	12.03
2-Clorotolueno	91	126		36.09	11.60

Tabla A. Continuación

Compuesto	Iones para análisis SIM			Tiempo de retención (min)	
	I-1 (m/z)	I-2 (m/z)	I-3 (m/z)	VOCOL (headspace)	SAC-5 (inmersión)
4-Clorotolueno	91	126		36.26	11.81
<i>ter</i> -Butilbenceno	119	41		37.31	13.04
1,2,4-Trimetilbenceno	105	120		37.42	12.86
<i>sec</i> -Butilbenceno	105	134		38.16	
<i>p</i> -Isopropiltolueno	119	134	91	38.63	14.22
1,3-Diclorobenceno	146	148		39.23	13.19
1,4-Diclorobenceno	146	148		39.67	13.44
<i>n</i> -Butilbenceno	91	134		40.29	15.29
1,2-Diclorobenceno	146	148		41.21	14.22
1,2-Dibromo-3-cloropropano	75	155	157	44.37	
1,2,4-Triclorobenceno	180	182		48.01	19.15
Hexaclorobutadieno	225	260		48.59	
Naftaleno	128	129		49.42	19.36
1,2,3-Triclorobenceno	180	182		50.63	20.37
Fenol	94	65	66		12.05
3-Metilfenol	107	108	77		15.70
2-Nitrofenol	139	109	65		17.11
2,4-Diclorofenol	162	164			20.42
4-Cloro-3-metilfenol	107	144	142		23.75
2,4,6-Triclorofenol	196	198			25.95
4-Nitrofenol	139	109	65		32.24
2-Metil-4,6-dinitrofenol	198	51	105		33.55
Pentaclorofenol	266	264	268		37.66
2-Clorofenol	128	64	130		11.76
2-Metilfenol	107	108	77		14.80
4-Metilfenol	107	108	77		15.7
2,4-Dimetilfenol	122	107	121		18.32
2,5-Diclorofenol	162	164			20.60
2,4,5-Triclorofenol	196	198			27.64
2,4-Dinitrofenol	184	63	154		30.30
2,3,4,6-Tetraclorofenol	232	131	230		31.87

Tabla B. Análisis cualitativo por MEFS mediante headspace empleando una columna VOCOL. Caracterización de compuestos orgánicos en muestras de agua cruda y en las diferentes etapas de tratamiento.

No.	Familia Química	Fórmula Condensada	% Q	Compuesto	C	S	F	Clorada		
								1 Hr	2 Hr	3 Hr
1	HC-C	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	4	1,3,5-Cicloheptatrieno		+	+	+	+	+
3	AA	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	4	Etilbenceno	+	+		+	+	
2	AA	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	74	<i>m</i> -Xileno	+	+	+	+	+	+
4	AA	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	86	1-Etil-2-metilbenceno		+	+			
5	HC-A	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	38	2,2-Dimetilbutano	+					
6	AA	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	90	1-Etil-3-metilbenceno				+	+	+
7	AA			Residuo de alquil aromático					+	+
8	AA	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	80	1,2-Dietilbenceno		+	+	+		+
9	HC-C	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	80	δ-Butirolactona	+	+	+	+	+	+
10	F	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	90	Fenol	+	+	+	+		
11	AA	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	86	1,2,4-Trimetilbenceno	+	+	+	+	+	+
12	HC-A	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	37	2,2-Dimetil-1-propanol		+	+			
13	AA	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	83	<i>p</i> -Isopropiltolueno	+	+	+	+	+	+
14	HC-A	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	40	Nonano	+			+		
15	AA	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	50	1-Etil-4-metilbenceno		+	+	+	+	+
16	HC-X	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	35	1,4-Diclorobenceno	+	+	+	+	+	+
17	AA	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	59	1-Metil-3-propilbenceno		+	+	+	+	+
18	AA	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	64	<i>n</i> -Butilbenceno		+		+	+	+
19	AA	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	25	1-Metil-2-(1-metiletil)-benceno		+	+		+	
20	AA	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	38	1-Metil-2-propilbenceno		+		+	+	
21	HC-X	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	33	1,2-Diclorobenceno	+		+			
22	AA	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	50	1-Etil-2,4-dimetilbenceno		+	+		+	+
23	AA			Residuo de alquil aromático		+	+	+	+	+
24	AA			Residuo de alquil aromático		+	+	+	+	+
25	AA			Residuo de alquil aromático				+		
26	AA			Residuo de alquil aromático				+		
27	AA			Residuo de alquil aromático		+	+		+	+
28	AA			Residuo de alquil aromático		+	+	+		+

Tabla B. Continuación

No.	Familia Química	Fórmula Condensada	% Q	Compuesto	C	S	F	Clorada		
								1 Hr	2 Hr	3 Hr
29	AA			Residuo de alquil aromático				+		
30	AA			Residuo de alquil aromático				+		
31	AA			Residuo de alquil aromático		+	+	+	+	+
32	AA			Residuo de alquil aromático		+		+		
33	AA	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	53	1-Butenilbenceno		+		+	+	
34	HC-X	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	24	1,3,5-Triclorobenceno						+
35	F	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	56	2-(1-Metiletil)-fenol				+		
36	HC-CO	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	9	2-Heptanona					+	
37	HC-X	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	25	1,2,3-Triclorobenceno						+
38	HC-A			Residuo de hidrocarburo alifático	+			+	+	+
				<b>Total de compuestos</b>	<b>11</b>	<b>24</b>	<b>19</b>	<b>27</b>	<b>22</b>	<b>21</b>

(% Q) probabilidad en porcentaje de la asignación del nombre a un compuesto dado

(C) agua residual cruda

(S) agua sedimentada empleando Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> como agente floculante

(F) agua filtrada

(1 Hr, 2 Hr, 3 Hr) diferentes tiempos (en horas) de cloración del agua durante el proceso de desinfección

Los compuestos sombreados son aquellos cuya identidad fue corroborada mediante el estándar correspondiente.

Tabla C. Análisis cualitativo por MEFS mediante inmersión empleando una columna SAC-5. Caracterización de compuestos orgánicos en muestras de agua cruda y en las diferentes etapas de tratamiento.

No.	Familia Química	Fórmula Condensada	% Q	Compuesto	C	S	F	Clorada		
								1 Hr	2 Hr	3 Hr
1	HC-C	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	72	δ-Butirolactona	+	+	+	+	+	
2	AA	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	90	<i>n</i> -Propilbenceno	+	+				
3	F	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	90	Metoxifeniloxima			+	+	+	
4	F	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N	7	3-Dimetilaminodifenilmetano		+				
5	AA	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	90	1-Etil-2-metilbenceno	+	+	+	+		
6	AA	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	90	1,3,5-Trimetilbenceno	+	+	+	+		
7	AA	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	43	1-Etil-3-metilbenceno	+	+		+		
8	HC-C	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	83	4-Metil-1-(1-metiletil)-ciclohexeno	+					
9	AA	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	72	<i>ter</i> -Butilbenceno	+					
10	AA	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	86	1,2,4-Trimetilbenceno	+	+	+	+	+	
11	HC-X	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	45	1,3-Diclorobenceno	+	+	+			+
12	AA	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	64	1-Metil-3-propilbenceno	+					
13	HC-X	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	64	1,4-Diclorobenceno	+	+	+			+
14	HC-C	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	46	4-Metil-3-propil-2-hidroxiciclopent-2-en-1-ona	+		+	+	+	
15	HC-C	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	72	3-Metil-6-(1-metiletil)-1,4-ciclohexadieno	+	+			+	
16	AA	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	72	1-Etil-2-metilbenceno	+	+	+		+	
17	AA	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	91	<i>p</i> -Isopropiltolueno	+	+				
18	HC-C	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	93	Eucaliptol	+	+	+	+	+	
19	HC-X	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	93	1,2-Diclorobenceno	+	+	+			+
20	HC-A	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	64	2-Etil-1-hexanol	+	+	+	+	+	
21	HC-C	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> S	9	3,5,6-Trimetil-2-ciclohexen-1-tiona	+					
22	AA	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	90	<i>n</i> -Butilbenceno	+					+
23	HC-C	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	22	4-Metilen-1-(1-metiletil)-2,5-ciclohexadieno	+					
24	AA	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	72	4-Etil-1,2-dimetilbenceno	+		+			

Tabla C. Continuación

No.	Familia Química	Fórmula Condensada	% Q	Compuesto	C	S	F	Clorada		
								1 Hr	2 Hr	3 Hr
25	AA	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	83	1-Metil-2-(1-metiletil)-benceno	+			+		
26	HC-A	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	64	2,6-dimetil-7-Octen-2-ol		+	+	+	+	
27	AA	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	10	4-Etil-1,2-dimetilbenceno	+					
28	AA	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub>	42	2-Metil-1-(1-metiletil)-benceno		+				
29	AA	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	87	o-Isopropeniltolueno	+					
30	HC-A	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	9	3,7-Dimetil-3-octanol		+				
31	HC-C	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	38	Cicloheptano	+	+	+	+	+	
32	HC-A	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	64	3,7-Dimetil-1,6-octadien-3-ol				+		
33	HC-A	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	10	5-Metilhexanal		+				
34	AA	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	9	1-Etil-2,3-dimetilbenceno	+		+	+	+	
35	HC-C	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	14	Fenchol		+	+	+		
36	AA	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub>	7	2-Etil-1,4-dimetilbenceno	+	+				
37	HC-C	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	50	1-Metil-4-(1-metiletil)-3-ciclohexen-1-ol			+		+	
38	HC-CO	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	72	Ac. 2-etilhexanoico	+		+	+		
39	HC-C	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	35	4-Metilciclohexene		+		+		
40	HC-C	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	83	4,7,7-Trimetil,(1R)-biciclo[2.2.1]heptan-2-ona		+	+	+	+	
41	PC	C <sub>10</sub> H <sub>2</sub>	7	1-Metilindano	+					
42	HC-C	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	74	.alfa.,.alfa.,4-Trimetil-ciclohexanometanol		+	+	+	+	
43	PC	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	72	3-Metilindano		+				
44	AA	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	5	1-Etil-2,3-dimetilbenceno	+					
45	AA	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub>	4	1-Metil-3-(1-metiletil)-benceno		+				
46	HC-C	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	83	Isoborneol			+	+	+	
47	HC-A	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	53	2,3,3-Trimetil-1,4-pentadieno					+	
48	PC	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub>	9	2-(1,1-Dimetil-2-propenil)-biciclo[2.2.1]heptano		+	+	+		
49	HC-X	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	52	1,2,4-Triclorobenceno	+	+	+			+

Tabla C. Continuación

No.	Familia Química	Fórmula Condensada	% Q	Compuesto	C	S	F	Clorada		
								1 Hr	2 Hr	3 Hr
50	HC-C	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	90	5-Metil-2-(1-metiletenil)-,[1R-(1.alfa.,2.beta.,5.beta.)]-ciclohexanol		+	+	+	+	
51	F	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O	38	2,4-Diclorofenol	+	+	+	+		
52	PC	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	90	Naftaleno	+	+	+	+	+	+
53	HC-CO	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	56	Ac. octanoico	+	+	+			
54	HC-C	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	90	.beta.,4-Dimetil- <i>trans</i> -ciclohexanoetanol		+	+	+	+	
55	F	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O	50	2,6-Diclorofenol	+	+	+	+	+	+
56	HC-A	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	68	Decanal	+	+				
57	HC-X	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	86	1,2,3-Triclorobenceno	+	+	+			+
58	HC-C	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	37	4-(1,1-Dimetiletil)-ciclohexanol		+	+	+		+
59	HC-A	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	36	4-Metil-2,7-octadieno				+		
60	HC-A	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	23	3-Metil-1-penteno	+			+		
61	HC-C	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	91	Acetato de isobornilo		+	+			
62	PC	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	64	1,2,3,4-Tetrahidro-6-metil-naftaleno	+					
63	PC	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	59	1-Metilnaftaleno	+	+				
64	HC-CO	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	72	2-Undecanona	+					
65	PC	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	83	2-Metilnaftaleno	+	+				
66	HC-A	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	42	Decanal	+					
67	HC-CO	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	39	Éster 2,2-dimetil-1-(2-hidroxi-1-metiletil)-propilo del ácido 2-Metilpropanoico		+	+	+	+	
68	F	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> O	64	2,4,6-Triclorofenol	+	+				+
69	HC-CO	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	72	Butanoato de butilo					+	
70	HC-CO	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	64	Éster 3-Hidroxi-2,4,4-trimetilpentilo del ácido 2-Metilpropanoico			+	+	+	
71	PC	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	80	Bifenilo	+	+			+	
72	HC-CO	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	62	Ac. <i>n</i> -decanoico	+					
73	PC	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O	72	Difeniléter	+	+	+	+	+	
74	HC-C	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	10	1-Ciclopropil-2-propen-1-ona		+				

Tabla C. Continuación

No.	Familia Química	Fórmula Condensada	% Q	Compuesto	C	S	F	Clorada		
								1 Hr	2 Hr	3 Hr
75	PC	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	91	2,3-Dimetilnaftaleno	+	+				
76	F	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> O	70	2,4,5-Triclorofenol				+	+	
77	AA	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O	64	4-[1,1-Dimetiletil]-alfa-metil-bencenetanal	+					
78	PC	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	50	Dimetilftalato		+				
79	HC-C	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	99	2,6-Bis(1,1-dimetiletil)-2,5-ciclohexadien-1,4-diona	+	+	+	+	+	
80	HC-X	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Cl	35	1-Cloro-octano		+		+		
81	F	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	60	3-(1,1-Dimetiletil)-4-metoxifenol	+	+	+	+	+	
82	HC-A	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> O	90	1-Undecanol	+	+		+	+	
83	HC-C	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	72	4-(2,6,6-Trimetil-2-ciclohexen-1-il)-3-penten-2-ona	+					
84	PC	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	40	2-Metil-1,1'-bifenilo	+					
85	PC	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> S	35	2,5-Bis(2-metilpropil)-tiofeno		+	+	+	+	
86	HC-C	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	83	6-(3-Metil-3-clclohexenil)-2-metil-2,6-heptadienol	+	+	+	+	+	
87	HC-C	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	56	1-(2,6,6-Trimetil-2-ciclohexen-1-il)-1-penten-3-one	+					
88	PC	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> S	59	2,5-Dibutiltiofeno	+	+	+	+	+	+
89	PC	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	90	Dietilftalato	+	+	+	+	+	+
90	HC-CO	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	53	Éster 1-(1,1-dimetiletil)-2-metil-1,3-propanediilo del ácido 2-Metilpropanoico	+					
91	F	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	43	2,6-Bis(1,1-dimetiletil)-fenol	+					
92	HC-A	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	72	Tributilfosfato	+	+				
93	HC-C	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	40	γ-Dodecalactona		+				
94	AA	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	50	Benzoato de 2-octilo	+					
95	HC-A	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	35	2,4,6-Trimetildecano	+					
96	AA	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	72	3,5-Bis(1,1-dimetiletil)-1,2-bencenodiol	+					
97	F	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O	93	Octanal-2-fenilmetileno	+					
98	HC-CO	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	35	Ac. Tetradecanoico	+					
99	AA	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	64	Éster Butil-2-metilpropilo del ácido 1,2-bencendicarboxílico	+					

Tabla C. Continuación

No.	Familia Química	Fórmula Condensada	% Q	Compuesto	C	S	F	Clorada		
								1 Hr	2 Hr	3 Hr
100	PC	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	83	Dibutilftalato	+	+	+	+	+	+
101	HC-CO	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	68	Ac. Hexadecanoico	+					
102		S <sub>8</sub>	81	Azufre cíclico octoatómico	+	+	+			
				<b>Total de compuestos</b>	<b>71</b>	<b>60</b>	<b>44</b>	<b>42</b>	<b>34</b>	<b>13</b>

(% Q) probabilidad en porcentaje de la asignación del nombre a un compuesto dado

(C) agua residual cruda

(S) agua sedimentada empleando Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> como agente floculante

(F) agua filtrada

(1 Hr, 2 Hr, 3 Hr) diferentes tiempos de cloración del agua durante el proceso de desinfección

Los compuestos sombreados son aquellos cuya identidad fue corroborada mediante el estándar correspondiente.

**ANEXO 2: Legislación Mexicana y de Estados Unidos referente a calidad del agua.**

Tabla D. Niveles máximos permisibles de contaminantes establecidos dentro de los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua (CE-CCA-001/89) <sup>(5)</sup>

Niveles máximos en mg/L, excepto cuando se indique otra unidad						
Sustancia o parámetro	Fuente de abastecimiento de agua potable	Recreativo con contacto primario	Riego agrícola	Pecuario	Protección de la vida acuática	
					Agua dulce	Agua marina
Acenafteno	0.02				0.02 (I)	0.01 (I)
Ac. 2,4-diclorofenoxiacético	0.1					
Acrilonitrilo (II)	0.0006				0.07 (I)	
Acroleína	0.3		0.1		0.0007 (I)	0.0005 (I)
Aldrin (II)	0.00003 (III)	0.00005	0.02		0.003	0.001
Benceno (II)	0.01 (III)				0.05 (I)	0.005
Bencidina (II)	0.000001 (III)				0.02 (I)	
Bifenios policlorados (II)	0.0000008 (III)				0.00001	0.00003
BHC (II) (VII)					0.001 (I)	0.000003 (I)
BHC (Lindano)	0.003				0.002	0.0002
Bis(2-cloroetil) éter	0.0003 (III)				(VIII)	
Bis(2-cloroisopropil) éter	0.03 (III)				(VIII)	
Bis(2-etilhexil)ftalato	32				(IX)	(X)
4-Bromofenil-fenil-éter					0.01	
Bromoformo (II)	0.002 (III)					
Bromuro de metilo	0.002					
Clordano (II) (Mezcla técnica de metabolitos)	0.003 (III)	0.00002	0.003		0.002	0.00009
Clorobenceno	0.02				(XV)	(XVI)
2-Cloro-etil-vinil-éter					0.5 (I)	
2-Clorofenol	0.03				0.04	0.1
Cloroformo (II)	0.03 (III)				0.3 (I)	
Cloronaftalenos					0.02 (I)	0.00007 (I)
Cloruro de metileno	0.002 (III)					
Cloruro de metilo	0.002 (III)					
Cloruro de vinilo	0.02 (III)					
DDD (II)	0.0000002 (III)				0.000006 (I)	0.00004 (I)

Tabla D. Continuación

Sustancia o parámetro	Fuente de abastecimiento de agua potable	Recreativo con contacto primario	Riego agrícola	Pecuario	Protección de la vida acuática	
					Agua dulce	Agua marina
DDE (II)			0.04			
DDT (II)	0.001 (III)	0.000005			0.001	0.0001
<b>Diclorobencenos</b>	<b>0.4</b>				<b>0.01</b>	<b>0.02</b>
1,2- Dicloroetano (II)	0.005				1.2 (I)	1.1 (I)
1,1-Dicloroetileno (II)	0.0003				(XXI)	(XXII)
1,2-Dicloroetileno (II)	0.003				(XXI)	(XXII)
<b>2,4-Diclorofenol</b>	<b>0.03</b>				<b>0.02 (I)</b>	
1,2-Dicloropropano					0.2 (I)	0.1 (I)
1,2-Dicloropropileno	0.09				0.06 (I)	0.008 (I)
Dieldrin (II)	0.0000007 (III)	0.000003	0.02		0.002	0.0007
Dietilftalato	350				(IX)	(X)
1,2-Difenilhidracina (II)	0.0004 (III)				0.003	
2,4-Dimetilfenol	0.4				(IX)	(X)
Dimetilftalato	313				(IX)	(X)
2,4-Dinitrofenol	0.07				0.02 (I)	0.05
Dinitro-o-cresol	0.01 (III)					0.01
2,4-Dinitrotolueno (II)	0.001 (III)				(XXIII)	(XXIV)
2,6-Dinitrotolueno					(XXIII)	(XXIV)
Endosulfato (alfa y beta) (II)	0.07				0.0002	0.00003
Endrin	0.001	0.000002			0.00002	0.00004
Etilbenceno	1.4					0.5
Fenol	0.3	0.001			0.1 (I)	0.06 (I)
Halometanos (II)	0.002 (III)				0.1 (I)	
Heptacloro (II)	0.0001 (III)	0.000002	0.02		0.0005	0.0005
Hexaclorobenceno	0.00001 (III)				(XV)	(XVI)
Hexaclorobutadieno (II)	0.004 (III)				0.0009 (I)	0.0003 (I)
Hexaclorociclopentadieno	0.01				0.00007 (I)	0.00007 (I)
Hexacloroetano (II)	0.02 (III)				0.01 (I)	0.009 (I)
Hidrocarburos aromáticos polinucleares (II)	0.00003 (III)					0.1
Isoforona	5.2				1.2 (I)	0.1 (I)

Tabla D. Continuación

Sustancia o parámetro	Fuente de abastecimiento de agua potable	Recreativo con contacto primario	Riego agrícola	Pecuario	Protección de la vida acuática	
					Agua dulce	Agua marina
Metoxicloro	0.03					
Nafteno					0.02 (I)	0.02 (I)
Nitrobenceno	20				0.3 (I)	0.07 (I)
2-Nitrofenol y 4-Nitrofenol	0.07				0.002 (I)	0.05 (I)
N-Nitrosodifenilamina (II)	0.05 (III)				(XXVIII)	(XXIX)
N-Nitrosodimetilamina (II)	0.00001 (III)				(XXVIII)	(XXIX)
N-Nitroso-N-propilamina (II)					(XXVIII)	(XXIX)
Paration	0.00003				0.00004	0.00004
Pentaclorofenol	0.03				0.0005 (I)	0.0005 (I)
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina (II)	0.000000001 (III)				0.00000001	0.00000001
1,1,2,2-Tetracloroetano (II)	0.002 (III)				0.09 (I)	0.09 (I)
Tetracloroetileno (II)	0.008 (III)				0.05 (I)	0.1 (I)
Tetracloruro de carbono (II)	0.004 (III)				0.3 (I)	0.5 (I)
Tolueno	14.3				0.2 (I)	0.3 (I)
Toxafeno	0.000007	0.00003	0.005		0.0000002 (XII)	0.0000002 (XII)
1,1,1-Tricloroetano (II)	18.4 (III)				0.2 (I)	0.3 (I)
1,1,2-Tricloroetano (II)	0.006 (III)				0.01	
Tricloroetileno (II)	0.03 (III)				0.01	0.02
<b>2,4,6-Triclorofenol (II)</b>	<b>0.01 (III)</b>				<b>0.01</b>	

- I. El nivel de esta sustancia se obtuvo de multiplicar la toxicidad aguda reportada por 0.01
- II. La sustancia presenta persistencia, bioacumulación o riesgo de cáncer, por lo que debe reducirse a un mínimo la exposición humana
- III. El nivel ha sido extrapolado mediante el empleo de un modelo matemático, por lo que en revisiones posteriores podrá ser modificado a valores menos estrictos
- VII. Los datos indicados para BHC involucran la mezcla de isómeros  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\delta$
- VIII. La toxicidad aguda para organismos de agua dulce multiplicada por 0.01 indica que la concentración de cloroalquil ésteres no debe ser mayor a 2.38 mg/L
- IX. La toxicidad aguda para organismos de agua dulce multiplicada por 0.01 indica que la concentración de ésteres del ácido ftálico no debe ser superior a 0.0094 mg/L

- X. La toxicidad aguda para organismos de agua marina multiplicada por 0.01 indica que la concentración de ésteres del ácido ftálico no debe ser superior a 0.02944 mg/L
- XV. La toxicidad aguda de clorobencenos multiplicada por 0.01 indica que la concentración de éstos (excepto diclorobencenos) no debe ser superior a 0.00250 mg/l para proteger a los organismos de agua dulce
- XVI. La toxicidad aguda de clorobencenos para organismos de agua marina multiplicada por 0.01 indica que la concentración de éstos (excepto diclorobencenos) no debe ser superior a 0.00160 mg/L
- XXI. La toxicidad aguda de dicloroetilenos para organismos de agua dulce multiplicada por 0.01 indica que su concentración no debe ser superior a 0.116 mg/L
- XXII. La toxicidad aguda de dicloroetilenos para organismos de agua marina multiplicada por 0.01 indica que su concentración no debe ser superior a 2.24 mg/L
- XXIII. La toxicidad aguda de dinitrotolueno para organismos de agua dulce multiplicada por 0.01 indica que la concentración no debe ser superior a 0.0033 mg/L
- XXIV. La toxicidad aguda de dinitrotoluenos para organismos de agua marina multiplicada por 0.01 indica que su concentración no debe ser superior a 0.0059 mg/L
- XXVIII. La toxicidad aguda de N-nitrosaminas para organismos de agua dulce multiplicada por 0.01 indica que su concentración no debe ser superior a 0.0585 mg/L
- XXIX. La toxicidad aguda de N-nitrosaminas para organismos de agua marina multiplicada por 0.01 indica que su concentración no debe ser superior a 33 mg/L

Tabla E. Límites máximos permisibles para contaminantes básicos en la descarga de aguas residuales en aguas y bienes nacionales establecidos por la NOM-001-ECOL-1996 <sup>(69)</sup>

PARAMETROS	RIOS						EMBALSES NATURALES Y ARTIFICIALES				AGUAS COSTERAS						SUELO					
	Uso en riego agrícola (A)		Uso público urbano (B)		Protección de vida acuática (C)		Uso en riego agrícola (B)		Uso público urbano (C)		Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		Estuarios (B)		Uso en riego agrícola (A)		Humedales Naturales (B)			
	PM	PD	PM	PD	PM	PD	PM	PD	PM	PD	PM	PD	PM	PD	PM	PD	PM	PD	PM	PD		
Temperatura °C (1)	NA	NA	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	NA	NA	40	40	
Grasas y Aceites (2)	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25
Materia Flotante (3)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Sólidos Sedimentables (m/L)	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	NA	NA	1	2
Sólidos Suspendidos Totales	150	200	75	125	40	60	75	125	40	60	100	175	75	125	75	125	75	125	NA	NA	75	125
Demanda Bioquímica de Oxígeno	150	200	75	150	30	60	75	150	30	60	100	200	75	150	75	150	75	150	NA	NA	75	150
Nitrógeno Total	40	60	40	60	15	25	40	60	15	25	NA	NA	NA	NA	15	25	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Fósforo Total	20	30	20	30	5	10	20	30	5	10	NA	NA	NA	NA	5	10	NA	NA	NA	NA	NA	NA

PD Promedio Diario

PM Promedio Mensual

NA No aplica

A Ausente

(1) Instantáneo

(2) Muestra Simple Promedio Ponderado

(3) Ausente según el Método de Prueba definido en la NMX-AA-006.

**Tabla F. Límites máximos permitidos de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal establecidos por la NOM-002-ECOL-1996 <sup>(70)</sup>**

<b>PARAMETROS</b> mg/L (excepto cuando se especifique otra)	<b>Promedio Mensual</b>	<b>Promedio Diario</b>	<b>Instantáneo</b>
<b>Grasas y aceites</b>	<b>50</b>	<b>75</b>	<b>100</b>
<b>Sólidos sedimentables (mililitros por litro)</b>	<b>5</b>	<b>7.5</b>	<b>10</b>
Arsénico total	0.5	0.75	1
Cadmio total	0.5	0.75	1
Cianuro total	1	1.5	2
Cobre total	10	15	20
Cromo hexavalente	0.5	0.75	1
Mercurio total	0.01	0.015	0.02
Níquel total	4	6	8
Plomo total	1	1.5	2
Zinc total	6	9	12

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

Tabla G. Lista de contaminantes tóxicos prioritarios de ser removidos de las descargas de agua residual provenientes de la actividad industrial establecidos por la EPA <sup>(71)</sup>.

<i>Compuestos inorgánicos</i>	<i>Compuestos orgánicos</i>
Antimonio	Acenafteno
Arsénico	Acroleína
Asbestos	Acronitrilo
Berilio	Aldrin/dieldrin
Cadmio	Benceno
Cromo	Bencidina
Cobre	Tetracloruro de carbono
Cianuros	Clordano (mezcla técnica y metabolitos)
Plomo	Bencenos clorados (otros diferentes a los diclorobencenos)
Mercurio	Etanos clorados (incluyendo 1,2-dicloroetano, 1,1,1-tricloroetano y hexacloroetano)
Níquel	Cloroalquil éteres (cloroetil y mezcla de éteres)
Selenio	Naftaleno clorado
Plata	Fenoles clorados (incluye triclorofenoles y cresoles clorados)
Talio	Cloroformo
Zinc	2-Clorofenol
	DDT y sus metabolitos
	Diclorobencenos (1,2-, 1,3- y 1,4-diclorobencenos)
	Diclorobencidina
	Dicloroetilenos (1,1- y 1,2-dicloroetileno)
	2,4-Diclorofenol
	Dicloropropano y dicloropropeno
	2,4-Dimetilfenol
	Dinitrotolueno
	Difenilhidrazina
	Endosulfan y sus metabolitos
	Endrina y sus metabolitos
	Etilbenceno
	Fluoranteno
	Haloéteres (incluye clorofenilfenil éter, bromofenilfenil éter, bis-(dicloroisopropil) éter, bis-(cloroetoxi)metano y éter difenil policlorado)
	Halometanos (incluye cloruro de metileno, cloruro de metilo, bromuro de metilo, bromoformo, diclorobromometano)
	Heptaclo y sus metabolitos
	Hexaclorobutadieno
	Hexaclorociclohexano
	Hexaclorociclopentadieno
	Isoforona
	Naftaleno
	Nitrobenceno
	Nitrofenoles (incluyendo 2,4-dinitrofenol y dinitrocresol)
	Nitrosaminas
	Pentaclorofenol
	Fenol
	Esteres de ftalato
	Policlorobifenilos
	Hidrocarburos polinucleares aromáticos (incluyendo benzoantracenos, benzopirenos, benzofluoranteno, crisenos, dibenzo-antracenos e indenopirenos)
	Tetracloroetileno
	Tolueno
	Toxafeno
	Tricloroetileno
	Cloruro de Vinilo

Tabla H. Límites de descarga de contaminantes tóxicos establecidos por la EPA para la industria de producción de compuestos orgánicos, plásticos y fibras sintéticas<sup>(72)</sup>.

<i>Características del efluente</i>	<i>Unidades en µg/L</i>	
	<i>Máximo por día</i>	<i>Promedio mensual</i>
Acenafteno	59	22
Acenaftileno	59	22
Acrilonitrilo	242	96
Antraceno	59	22
Benceno	136	37
Benzo (a) antraceno	59	22
3,4-Benzofluoranteno	61	23
Benzo (k) fluoranteno	59	22
Benzo (a) pireno	61	23
Bis (2-etilhexil) ftalato	279	103
Tetracloruro de carbono	38	18
Clorobenceno	28	15
Cloroetano	268	104
Cloroformo	46	21
2-Clorofenol	98	31
Criseno	59	22
Di-n-butil ftalato	57	27
1,2-Diclorobenceno	163	77
1,3-Diclorobenceno	44	31
1,4-Diclorobenceno	28	15
1,1-Dicloroetano	59	22
1,2-Dicloroetano	211	68
1,1-Dicloroetileno	25	16
1,2-trans-Dicloroetileno	54	21
2,4-Diclorofenol	112	39
1,2-Dicloropropano	230	153
1,3-Dicloropropileno	44	29
Dietil ftalato	203	81
2,4-Dimetilfenol	36	18
Dimetil ftalato	47	19
4,6-Dinitro-o-cresol	277	78
2,4-Dinitrofenol	123	71
2,4-Dinitrotolueno	285	113

Tabla H. Continuación

<i>Características del efluente</i>	<i>Unidades en µg/L</i>	
	<i>Máximo por día</i>	<i>Promedio mensual</i>
2,6-Dinitrotolueno	641	255
Etilbenceno	108	32
Fluoranteno	68	25
Fluoreno	59	22
Hexaclorobenceno	28	15
Hexaclorobutadieno	49	20
Hexacloroetano	54	21
Cloruro de metilo	190	86
Cloruro de metileno	89	40
Naftaleno	59	22
Nitrobenceno	68	27
2-Nitrofenol	69	41
4-Nitrofenol	124	72
Fenantreno	59	22
Fenol	26	15
Pireno	67	25
Tetracloroetileno	56	22
Tolueno	80	26
Cromo total	2770	1110
Cobre total	3380	1450
Cianuros totales	1200	420
Plomo total	690	320
Niquel total	3980	1690
Zinc total (1)	2610	1050
<b>1,2,4-Triclorobenceno</b>	<b>140</b>	<b>68</b>
1,1,1-Tricloroetano	54	21
1,1,2-Tricloroetano	54	21
Tricloroetileno	54	21
Cloruro de vinilo	268	104

(1) El límite de zinc total para la manufactura de la fibra de rayón que emplea el procesos viscoso y para la manufactura de la fibra de acrílico que emplea como proceso cloruro de zinc/disolvente es de 6,796 mg/L y 3,325 mg/L para el máximo por día y promedio mensual respectivamente.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

1. Bläsig H.H. and Juárez R.A. (1990). *Water supply for Mexico city*. **Aqua**. 29(2):79-85
2. *Impact of wastewater reuse on groundwater in the Mezquital valley, Hidalgo State, Mexico. Phase I report*. 1995. Comisión Nacional del Agua, British Geological Survey. University of Birmingham
3. *Estudio de Factibilidad del saneamiento del Valle de México. Informe final*. 1995. Comisión Nacional del Agua, Distrito Federal, Estado de Hidalgo, Estado de México. D.F., México
4. Shuval, H.J. (1991). *Health guidelines and standards for wastewater reuse in agriculture. Historical perspectives*. **Wat. Sci. Tech.** 23:2013-2080
5. *Acuerdo por el que se establecen los criterios ecológicos de calidad del agua*. CE-CCA-001/89. Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología. Diario Oficial de la Federación, 2 de Enero de 1989, México.
6. Barton R.C. (1991). *International perspective on water resources management and wastewater reuse. Appropriate technologies*. **Wat. Sci. Tech.** 23:2039-2047
7. *Code of Federal Regulation. Title 40 – Protection of Environment. Chapter I. Environmental Protection Agency; subchapter D. Water Programs. Part 146 – Underground injection control program: criteria and standards*. 1993. Environmental Protection Agency, E.U.
8. Carlson R.R. (1982). *Rapid infiltration treatment of primary and secondary effluents*. **J. Water Pollut. Contr. Fed.** 54:270-280
9. Lauer W.C. (1991). *Water quality for potable reuse*. **Wat. Sci. Tech.** 23:2171-2180
10. Olivieri A.W., Eisenberg D.M., Cooper R.C. and Tchobanoglous G. (1996). *Recycled water. A source of potable water: city of San Diego health effects study*. **Wat. Sci. Tech.** 33(10-11):285-296
11. Tchobanoglous, George. (1991). *Wastewater engineering. Treatment, disposal and reuse. Chapter 7. Chemical unit processes*. Ed. McGraw-Hill, 3a. edición
12. Rook J.J. (1976). *Formation of haloforms during chlorination of natural waters*. **Water Treat. Examin.** 23:234-243
13. Glaze W.H. and Henderson J.E. (1975). *Formation of organochlorine compounds from the chlorination of a municipal secondary effluent*. **J. Water Pollut. Control Fed.** 47:2511-2515
14. Jolley R.L. (1975). *Chlorine-containing organic constituents in chlorinated effluents*. **J. Water Pollut. Control Fed.** 47:601-618
15. *Code of Federal Regulation. Title 40 – Protection of Environment. Chapter I. Environmental Protection Agency; subchapter D. Water Programs. Part 136 – Guidelines establishing test procedures for the analysis of pollutants*. 1977. Environmental Protection Agency, E.U.
16. Arthur C.L. and Pawliszyn J. (1990). *Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers*. **Anal. Chem.** 62(19):2145-2148

17. Page D.B. and Lacroix G. (1993). *Application of solid phase microextraction to the headspace gas chromatographic analysis of halogenated volatiles in selected foods*. **J. Chromatogr. A** 648(1):199-211
18. Zhang Z. and Pawliszyn J. (1993). *Headspace solid phase microextraction*. **Anal. Chem.** 65:1843-1852
19. Zhang Z., Yang M. and Pawliszyn J. (1994). *Solid phase microextraction*. **Anal. Chem.** 66(17):844A-853A
20. Cho D., Kong S. and Oh S. (2003). *Analysis of trihalomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography*. **Water Res.** 37(2):402-408
21. Florez M.J., Fernández S.M, Sánchez U.J., Fernández M.E. and Sanz M.A. (2000). *Static headspace, solid phase microextraction and headspace solid phase microextraction for BTEX determination in aqueous samples*. **Anal. Chim. Acta** 415(1-2):9-20
22. Santos F., Galceran M. and Fraisse D. (1996). *Application of solid phase microextraction to the analysis of volatile organic compounds in water*. **J. Chromatogr. A** 742(1-2):181-189
23. Boyd-Boland A., Magdic S. and Pawliszyn J. (1996). *Simultaneous determination of 60 pesticides in water using SPME and gas chromatography-mass spectrometry*. **Analyst** 121:929-938
24. Valor I., Moltó J. and Apraiz D. (1997). *Matrix effects on SPME of organophosphorus pesticides from water*. **J. Chromatogr. A** 767:195-203
25. Lambropoulou D., Sakkas V. and Albanis T. (2002). *Validation of an SPME method using PDMS, PA, PDMS-DVB and CW-DVB SPME fiber coatings for analysis of organophosphorus insecticides in natural waters*. **Anal. Bioanal. Chem.** 374(5):932-941
26. Llompарт M., Lourido M., Landin P., García J. and Cela R. (2002). *Optimization of a derivatization SPME method for the analysis of thirty phenolic pollutants in water samples*. **J. Chromatogr. A** 963(1-2):137-148
27. Sarrion M., Santos F. and Moyano E. (2002). *Determination of chlorophenols by solid phase microextraction and liquid chromatography with electrochemical detection*. **J. Chromatogr. A** 947(2):155-165
28. Sarrion M., Santos F. and Galceran M. (2003). *Solid phase microextraction liquid chromatography/tandem mass spectrometry for the analysis of chlorophenols in environmental samples*. **Rapid Commun. Mass Spectrom.** 17(1):39-48
29. Buchholz K. and Pawliszyn J. (1994). *Optimization of solid-phase microextraction conditions for determination of phenols*. **Anal. Chem.** 66:160-167
30. Barták P. and Cáp L. (1997). *Determination of phenols by solid-phase microextraction*. **J. Chromatogr. A** 767:171-175
31. Carrión M., Santos F., Moyano E. and Galceran M. (2003). *Solid-phase microextraction liquid chromatography/tandem mass spectrometry for the análisis of chlorophenols in environmental samples*. **Rapid Communic. Mass Spect.** 17:39-48

32. Shang D., Chun Y. and Cheng S. (1997). *Determination of haloethers in water by solid phase microextraction*. **J. Chromatogr. A** 769:239-246
33. He Y., Wang Y. and Lee H. (2000). *Trace analysis of ten chlorinated benzenes in water by headspace solid phase microextraction*. **J. Chromatogr. A** 874(1):149-154
34. Sarrion M., Santos F. and Galceran M. (1998). *Strategies for the analysis of chlorobenzenes in soils using solid phase microextraction coupled with gas chromatography-ion trap mass spectrometry*. **J. Chromatogr. A** 819(1-2):197-209
35. Takats Z. and Torkos K. (1998). *Determination of chlorobenzenes in environmental samples using solid phase microextraction thermal desorption*. **Chromatographia** 48(1-2):74-80
36. Yah-Ping L. and Wu-Hsiung H. (2000). *Analysis of dichlorobenzene in water by solid phase microextraction*. **J. Chinese Chem. Soc.** 47:415-420
37. Minicola D., Seed L., Pritzker M. and Legge R. (2001). *Analysis of semi volatile organics in aqueous process streams using solid phase microextraction and gas chromatography*. **Adv. Environm. Res.** 78:456-465
38. James K. and Stack M. (2002). *Rapid determination of volatile organic compounds in environmentally hazardous wastewaters using solid phase microextraction*. **Fres. J. Anal. Chem.** 358(7-8):321-331
39. Eisert R. and Levsen K. (1996). *Solid phase microextraction coupled to gas chromatography: a new method for the analysis of organics in water*. **J. Chromatogr. A** 733(1-2):143-157
40. Llompert M., Li K and Fingas M. (1998). *Headspace solid phase microextraction for the determination of volatile and semivolatile pollutants in water and air*. **J. Chromatogr. A** 824(1):53-61
41. Fromberg A., Nilsson T., Richter B., Montanarella L., Facchetti S. and Ogaard J. (1996). *Analysis of chloro- and nitroanilines and -benzenes in soils by headspace solid-phase microextraction*. **J. Chromatogr. A** 746:71-81
42. Langenfeld J., Hawthorne S. and Miller D. (1996). *Quantitative analysis of fuel related hydrocarbons in surface water and wastewater samples by solid phase microextraction*. **Anal. Chem.** 68(1):144-155
43. Poerschmann J., Zhang Z., Kopinke F. and Pawliszyn J. (1997). *Solid phase microextraction for determining the distribution of chemicals in aqueous matrices*. **Anal. Chem.** 69(4):597-600
44. Mills G. and Walker V. (2000) *Headspace solid phase microextraction procedures for gas chromatographic analysis of biological fluids and materials*. **J. Chromatogr. A** 902(1):267-287
45. Augusto F. and Luiz V. (2002). *Applications of solid phase microextraction to chemical analysis of live biological samples*. **Trends Anal Chem.** 78(6):789-798

46. Staerk U. and Kuipmann W. (2000). *High temperature solid phase microextraction procedure for the detection of drugs by gas chromatography mass spectrometry.* **J. Chromatogr. B** 745(2):399-411
47. Theodoridis G., Koster E. and de Jong G. (2000). *Solid phase microextraction for the analysis of biological samples.* **J. Chromatogr. B** 745(1):49-82
48. Zuba D, Parczewski A. and Reichenbacher M. (2002). *Optimization of solid phase microextraction conditions for gas chromatographic determination of ethanol and other volatile compounds in blood.* **J. Chromatogr. B** 773:75-82
49. Kurecková k, Maralíková B. and Ventura K. (2002). *Supercritical fluid extraction of steroids from biological samples and first experience with solid phase microextraction liquid chromatography.* **J. Chromatogr. B** 770:83-89
50. Liu J., Hara K., Kashimura S., Kashiwagi M. and Kageura M. (2001) *New method of derivatization and headspace solid-phase microextraction for gas chromatographic-mass spectrometric analysis of amphetamines in hair.* **J. Chromatogr. B** 758:95-101
51. Denis B. and Lacroix G. (1993). *Application of solid phase microextraction to the headspace gas chromatographic analysis of halogenated volatiles in selected foods.* **J. Chromatogr. A** 648(1):199-211
52. Bicchi C, Panero O, Pelliegrino G, Vanni A. (1999) *Characterization of roasted coffee by SPME-GC and principal component analysis.* **J. Agric. Food Chem** 45:4680-4686
53. Jelen H, Obuchowska M, Zawirska W. (2000). *Headspace SPME use for the characterization of volatile compounds in vegetable oils of different sensory quality.* **J. Agric. Food Chem.** 48(6):2360-2367
54. Sen N, Seaman S. (1997). *Rapid semi-quantitative estimation of n-nitrosodibutylamine in smoked hams by SPME.* **J. Chromatogr. A** 788(1,2):131-140
55. Grob K. and Schilling B. (1987). *Uncoated capillary column inlets (retention gaps) in gas chromatography. Review.* **J. Chromatogr.** 391:2-18
56. Chai M., Arthur C. and Pawliszyn A. (1993). *Determination of volatile chlorinated hydrocarbons in air and water with solid phase microextraction.* **Analyst** 118:1501-1505
57. Arthur C., Killam L., Motlagh S., Lim M. Potter D. and Pawliszyn J. (1992). *Analysis of substituted benzene compounds in groundwater using solid phase microextraction.* **Environ. Sci. Technol.** 26:979-983
58. Potter D. and Pawliszyn J. (1992). *Detection of substituted benzenes in water at the pg/ml level using solid phase microextraction and gas chromatography-ion trap mass spectrometry.* **J. Chromatogr.** 625:247-255
59. Santos F., Sarrión M. and Galceran M. (1997). *Analysis of chlorobenzenes in soils by headspace solid phase microextraction and gas chromatography-ion trap mass spectrometry.* **J. Chromatogr. A** 771:181-189

60. Dewulf J., Van Langenhove H. And Everaert M. (1997). *Solid phase microextraction of volatile organic compounds. Estimation of the sorption equilibrium from de Kováts index, effect of salinity and humic acids and the study of the kinetics by the development of an "agitated/static layer" model.* **J. Chromatogr. A** 761:205-217
61. Buchholz K. and Pawliszyn J. (1993). *Determination of phenols by solid phase microextraction and gas chromatographic analysis.* **Environ. Sci. Technol.** 27:2844-2848
62. Buchholz K. and Pawliszyn J. (1994). *Optimization of solid phase microextraction conditions for determination of phenols.* **Anal. Chem.** 66:160-167
63. U.S. Environmental Protection Agency. (1995) *Methods for the determination of organic compounds in drinking water. Supplement III.* EPA-600/R-95/131
64. Poerschmann J., Kopinke F. and Pawliszyn J. (1997). *Solid phase microextraction to study the sorption of organotin compounds onto particulate and dissolved humic organic matter.* **Environ. Sci. Technol.** 31:3629-3636
65. Zeng E. and Noblet J. (2002). *Theoretical considerations on the use of solid phase microextraction with complex environmental samples.* **Environ. Sci. Technol.** 36:3385-3392
66. *Internacional Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 128. Chlorobenzenes other than hexachlorobenzene* (Documento Web). 1997. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc128.htm>  
6 de Mayo de 2004.
67. Meunier L, Pilichowski J and Boule P. (2001). *Photochemical behaviour of 1,4-dichlorobenzene in aqueous solution.* **Can. J. Chem.** 79:1179-1186
68. *Internacional Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 93. Chlorophenols other than pentachlorophenol.* (Documento Web). 1996. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc093.htm>  
6 de Mayo de 2004.
69. *Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.* Secretaria de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca. Diario Oficial de la Federación, 24 de diciembre de 1996, México.
70. *Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.* Secretaria de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca. Diario Oficial de la Federación, 9 de enero de 1997, México.
71. *Code of Federal Regulation. Title 40 – Protection of Environment. Chapter I. Environmental Protection Agency; subchapter N. Effluent guidelines and standards. Part 401 - General provisions.* 1995. Environmental Protection Agency, E.U.
72. *Code of Federal Regulation. Title 40 – Protection of Environment. Chapter I. Environmental Protection Agency; subchapter N. Effluent guidelines and standards. Part 414 – Organic*

*chemicals, plastics and synthetic fibers. Subpart I.* 1997. Environmental Protection Agency, E.U.