

Determinación de la velocidad de adsorción de atrazina en un muestreador de aerosol atmosférico de tipo pasivo en un túnel de viento

Ayala López Zulema, Gavilán García Irma, Beristain Montiel Erick*

Universidad Nacional Autónoma de México, Laboratorio 205, Edificio F, Facultad de Química, Departamento de Físicoquímica. Cd. Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: erickbm@comunidad.unam.mx

ORCID : 0000-0003-2879-5995

Recibido:

22/mayo/2022

Aceptado:

24/diciembre/2022

Palabras clave:

Muestreador pasivo,
túnel de viento,
equilibrio de adsorción

Keywords:

Passive sampler,
wind tunnel,
adsorption equilibrium

RESUMEN

En México, el uso de atrazina no está regulado y se utiliza en el sector agrícola para inhibir el crecimiento de especies que disminuyen la productividad de cultivos de papa, frijol, avena y maíz. Una vez aplicado, este herbicida puede lixiviarse o bien migrar al aire, disminuyendo la calidad del aire y representando un riesgo a la salud y el ambiente. En el presente trabajo se desarrolló una metodología para determinar la velocidad de adsorción de atrazina en un sistema de muestreo a condiciones meteorológicas controladas a través de un túnel de viento. Brevemente, un flujo constante de aire cero (99.99 % de pureza) con humedad relativa del 60% y a una temperatura entre 20°C y 23°C, se hizo pasar a través de una membrana de almidón que contiene una disolución de atrazina, de esta manera, el contaminante es arrastrado hacia un túnel de viento de flujo laminar en donde se encuentra un cilindro que contiene 12 g resina de adsorción de copolímero de divinilbenceno-estireno (XAD-4). Después de que la resina fue expuesta a diferentes intervalos de tiempo, esta fue extraída con ultrasonido y el disolvente recuperado mediante centrifugación. Posteriormente, la masa de atrazina es determinada por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas. De esta manera, es posible determinar la cinética de adsorción y el punto de saturación de la resina, con el fin de establecer condiciones adecuadas para el muestreo de atrazina.

ABSTRACT

In Mexico, atrazine is one of the most used pesticides around the country which it is not regulated by the corresponding authorities. Once applied, atrazine can lixivate or be transported to air, decreasing the air quality and implying a high risk to human health and the environment. The present work developed a methodology for the determination of the sampling rate of atrazine by air adsorption in a resin made of a divinylbenzene-styrene copolymer. (XAD-4) Briefly, a constant flow of zero air (99.99% purity) passed through a membrane containing a solution of atrazine, this compound was carried to a wind tunnel under controlled conditions (H.R 60% and 20-23°C of temperature). The formed aerosol was then passed through a cylinder containing 12 g of XAD-4 at different times, afterwards the resin was ultrasound solvent extracted and centrifugated to recover the extract, the latter was analyzed by gas chromatography coupled to mass spectrometry to determine the mass of atrazine and the kinetic and thermodynamic parameters describing the best conditions for atrazine passive air sampling.

Introducción

La Organización Mundial de la Salud (OMS) estima que hay alrededor de 8 millones de muertes en todo el mundo cada año debido a la contaminación del aire (World Health Organization, 2015). De esta manera, estudiar la composición química del aire resulta crucial para estimar el nivel de riesgo a la salud y el ambiente. Para determinar la composición química del aire, las muestras de aerosol atmosférico son colectadas mediante diferentes tipos de muestreadores entre los que se encuentran los muestreadores de tipo pasivo (PAS) los cuales no requieren de ninguna fuente de energía para cumplir sus funciones de captura de aerosol y contaminantes puesto que se apoyan del flujo natural del viento para la adsorción por difusión de las sustancias químicas través del tiempo.

La cantidad de compuestos que son adsorbidos durante el despliegue del PAS es determinada por factores cinéticos y termodinámicos que pueden ser interpretados en términos de concentración por volumen de aire basados en el entendimiento cuantitativo de dichos factores (Wania y Shunthirasingha, 2020).

Recientemente, la aplicación de PAS se ha enfocado en estudiar la variabilidad de la contaminación atmosférica en un amplio intervalo de escalas y se ha expandido para incluir la medición de la exposición a contaminantes tanto en ambientes interiores como exteriores (Hayward et al., 2010). En este ámbito destacan los plaguicidas, los cuales se describen como sustancias que se utilizan en la agricultura o jardinería para eliminar especies indeseadas en el área de interés representando una amenaza al medio ambiente y a la salud humana provocando intoxicación dependiendo de los diferentes niveles de exposición a estos mismos. Entre sus efectos se encuentran trastornos del sistema nervioso o probables mutaciones del ADN.

Los plaguicidas son compuestos orgánicos semivolátiles y persistentes debido a que resisten la degradación una vez emitidos al ambiente. Entre los plaguicidas de mayor uso se encuentra la atrazina empleada para evitar el crecimiento de hierbas en cosechas como caña de azúcar, maíz, piña, etc (ATSDR, 2003). En México se utiliza con mayor frecuencia y su uso no está regulado por lo que representa un riesgo a la salud pública debido a su toxicidad y las condiciones con las que se maneja, ya que en la mayoría de los casos se aplica con las manos y con poca o nula protección para las vías respiratorias (PROFECO, 2021). Actualmente no se conoce lo suficiente sobre la presencia de atrazina en el aire ambiental ni

sobre los mecanismos que pueden emplearse para determinar su concentración empleando PAS.

Un PAS funciona mediante la adsorción física de la fase de vapor en el medio de muestreo, mediante la transferencia de masa del contaminante entre la atmósfera y una resina (Amberlite XAD-4, Figura 1). La velocidad de adsorción, así como la capacidad de retención de la resina son parámetros importantes que describen las condiciones adecuadas para un muestreo óptimo de los anlaitos. Esta importancia radica en los factores termodinámicos y cinéticos que determinan valores relevantes como el tiempo de exposición adecuado y el momento en que el adsorbente llega al equilibrio optimizando las condiciones para la obtención de resultados confiables.

El presente trabajo tiene el objetivo de determinar los parámetros fisicoquímicos que describen el proceso de adsorción de atrazina en la resina XAD-4 en el muestreo pasivo de aerosol atmosférico bajo condiciones controladas en un túnel de viento.

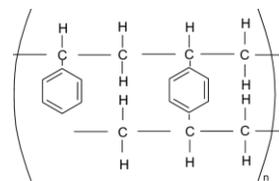


Figura 1. Estructura de la resina Amberlite XAD-4. (Lacayo, Martha, 2005)

Metodología

2.1 Aparatos y reactivos

Un diagrama del sistema experimental se muestra en la Figura 2. Se empleó un flujómetro (Siargp Ltd. MF5706) para determinar la velocidad de flujo de una mezcla de aire zero (99.99% de pureza). Un túnel de viento de 10 cm de diámetro y 40 cm de longitud fue empleado para exponer la resina al contaminante. Un baño ultrasónico (40 kHz, JEERIMFN T-060S) fue empleado para la extracción de la resina con isopropanol. La resina utilizada (XAD4-Amberlite, Sigma-Aldrich) fue empleada como medio de adsorción de contaminante. Un cromatógrafo acoplado a un espectrómetro de masas (GC/MS, Agilent 7890/5977) fue empleado para determinar la masa de contaminante extraída de la resina.

2.2 Purificación del adsorbente

Previamente a los experimentos de adsorción, la resina XAD-4 fue purificada mediante extracciones sucesivas de agua e isopropanol en un baño ultrasónico por 5 minutos. Posteriormente, el disolvente fue decantado y la resina

fue expuesta a tratamiento térmico al vacío a 120°C para eliminar los restos de disolvente. Finalmente, la pureza de la resina fue verificada por GC/MS.

2.2 Experimentos de adsorción

El sistema de muestreo consiste en un tanque que suministra aire cero de pureza 99.999% (80% N₂ y 20% O₂) regulado mediante un flujómetro y una válvula de aguja. La corriente de aire se dirige a un vial que contendrá al contaminante, en este caso atrazina y desetilatraxina, bajo condiciones de calentamiento para transportar por arrastre el vapor formado hacia un túnel de viento, en donde se encontrará el muestreador de manera suspendida. A la salida del túnel de viento se colecta el material no adsorbido por la resina en una trampa de carbón activado conectado hacia la campana de extracción (Figura 2). Se evaluarán diferentes tiempos de exposición, temperatura y velocidades de flujo en el sistema. Finalmente se extraerán los muestreadores para su posterior análisis por cromatografía de gases acoplada a espectroscopia de masas y determinar su composición. Mediante un gráfico de masa de contaminante en función del tiempo de exposición se determinarán los valores de los parámetros cinético y termodinámico que describen el proceso de adsorción de la resina.

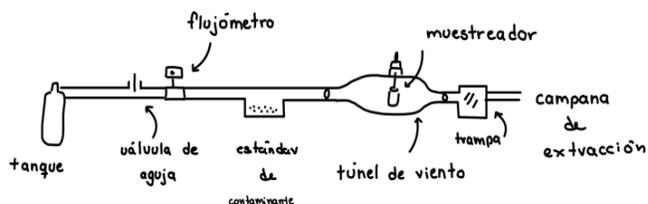


Figura 1. Sistema de muestreo con túnel de viento

Resultados y discusión

La optimización del procedimiento de purificación de la resina demostró que una extracción con agua desionizada seguida de dos extracciones con isopropanol ofreció una eficiencia similar en la remoción de componentes orgánicos similar a la extracción con acetona y cloruro de metileno; sin embargo, isopropanol fue elegido como disolvente de extracción debido a su categoría como disolvente sostenible. Finalmente, el procedimiento térmico de remoción de disolvente no es tan eficiente y fue necesario emplear una corriente suave de nitrógeno para el secado de la resina previo a su uso en el diseño experimental.

Las primeras pruebas de adsorción de la resina en el túnel de viento se realizaron empleando agua como análogo al contaminante, esto con el fin de identificar las mejores condiciones experimentales en la operación del túnel de viento. Los resultados mostraron que es posible emplear flujos de aire cero desde 0.5 has 10 L min⁻¹,

mientras que la humidificación del aire requiere de una membrana absorbente en lugar del método de burbujeo, común en este tipo de sistemas.

Aún quedan pendientes las pruebas de adsorción con atrazina; sin embargo, ya fueron obtenidas las condiciones adecuadas para realizar el diseño experimental minimizando efectos indeseados como el dominio de flujo turbulento, cambios bruscos de temperatura y humedad. Próximamente se obtendrán los resultados de los parámetros cinético y termodinámico que describan la adsorción de atrazina en la matriz. Por otro lado, se cuenta con la optimización del método de análisis de atrazina y su producto de degradación, la desetilatraxina por GC/MS. Para este propósito se probaron diferentes programas de temperatura y flujos de gas acarreador (helio 5.0, Infra). La inyección se realizó por splitless pulsado a 25 psi a 250°C, el programa de temperatura comenzó en 160°C seguida de una rampa a 20°C/min hasta 310°C. El tiempo total de análisis fue de 22.4 min. El espectrómetro de masas se operó en modo scan y monitoreo selectivo de iones de manera simultánea. La temperatura de la fuente de ionización electrónica fue de 230°C y la del cuadrupolo fue de 150°C.

Conclusiones

Se optimizó un método de análisis de atrazina y desetilatraxina por GC/MS el cual requiere de solo 22 min de análisis, además se optimizaron las condiciones de operación del túnel de viento, de manera que es posible obtener flujos laminares desde 0.5 y hasta 10 L min⁻¹. La formación del gas contaminado requirió de una membrana absorbente y el control de variables meteorológicas fue estable bajo las condiciones probadas en el laboratorio. Quedan pendientes los experimentos para la determinación de los parámetros cinético y termodinámico en la adsorción de atrazina y desetilatraxina en la resina XAD-4.

Referencias

- ATSDR. (2003). Resumen de salud pública: Atraxina. Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades. https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs153.html
- Hassaan, M. A., & El Nemr, A. (2020). Pesticides pollution: Classifications, human health impact, extraction and treatment techniques. The Egyptian Journal of Aquatic Research. doi:10.1016/j.ejar.2020.08.007
- Hayward, S. J., Gouin, T., & Wania, F. (2010). Comparison of Four Active and Passive Sampling Techniques for Pesticides in Air. Environmental Science & Technology, 44(9), 3410-3416. doi:10.1021/es902512h

Wania, F., & Shunthirasingham, C. (2020). Passive air sampling for semi-volatile organic chemicals. *Environmental Science: Processes & Impacts*. doi:10.1039/d0em00194e

World Health Organization (2015) Burden of disease from household air pollution for 2012: Summary of results. 2014. World Health Organization: Geneva, Switzerland.