

**MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE FLOCULANTES
POLIELECTROLÍTICOS RESIDUALES EN AGUA POTABLE**

SANDRA CAROLINA CAVANZO DÍAZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA AMBIENTAL
BUCARAMANGA**

2015

**MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE FLOCULANTES
POLIELECTROLÍTICOS RESIDUALES EN AGUA POTABLE**

SANDRA CAROLINA CAVANZO DÍAZ

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
ESPECIALISTA EN QUÍMICA AMBIENTAL**

Directora

MARIANNY YAJAIRA COMBARIZA MONTAÑEZ

Química, Ph.D.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA AMBIENTAL
BUCARAMANGA**

2015

DEDICATORIA

*A Dios por esta maravillosa oportunidad que me dio para crecer profesional y
personalmente*

*A mi abuelita Lucrecia, que aunque ya no está, sus valiosas lecciones de vida
dejaron una huella imborrable en mí*

A mis padres, Saúl y Emilce, por su permanente apoyo

A mí amado esposito Fredy, por su entrega sin límites

A mis hijas Mariana y Salomé, porque son el motor que mueve mi vida

AGRADECIMIENTOS

A la Doctora Marianny Yajaira Combariza, por sus invaluable aportes, su confianza en mí y por su buena disposición en todo momento.

A mis abuelitos, Lucrecia, Vidal y Myriam, quienes con su ejemplo y dedicación sembraron en mí una buena semilla.

A mis padres, quienes me enseñaron que con trabajo, esfuerzo y constancia las metas se pueden alcanzar.

A Fredy, mi gran amor, porque siempre estuvo apoyándome, sin importar si la marea era alta o baja.

A mis hijas Mariana y Salomé, a quienes amo profundamente y son la fuerza que me impulsa a ser cada día mejor.

A mis hermanos, Zuly y Cristian, por su apoyo constante.

A mi prima Genny y a su esposo Alex, que me ayudaron con el cuidado de mis hijas durante las jornadas de estudio.

A mis amigas, Johanna y Stella, quienes se embarcaron conmigo en esta aventura y juntas logramos superar las dificultades que se nos presentaron durante la travesía.

Sandra Cavanzo

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. BIBLIOMETRÍA	16
2. FLOCULANTES	20
2.1 FLOCULANTES ORGÁNICOS	21
2.2 MÉTODOS DE ANÁLISIS DE FPs	27
2.2.1 Métodos espectroscópicos	28
2.2.1.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	28
2.2.1.2 Espectrofotometría de fluorescencia molecular	29
2.2.1.3 Espectrofotometría UV-Vis	31
2.2.2 Métodos cromatográficos	35
2.2.3 Método por espectrometría de masas	40
3. CONCLUSIONES	45
BIBLIOGRAFÍA	46
ANEXOS	55

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Principales resultados obtenidos del estudio bibliométrico sobre los métodos de análisis de floculantes polielectrolíticos en agua en las bases de datos <i>Scopus</i> y <i>Web of Science</i>	18
Tabla 2. Estructuras químicas e información ecológica general sobre los FPs	24
Tabla 3. Niveles máximos permisibles para contaminantes presentes en FPs	26
Tabla 4. LDs de los métodos espectrofotométricos UV-vis reportados en la literatura para el análisis de FPs	35
Tabla 5. Rango lineal, r^2 y LDs del método cromatográfico reportado por Lasa <i>et al.</i> (2006)	36
Tabla 6. LDs de los métodos cromatográficos reportados para el análisis de FPs	39
Tabla 7. LDs de los métodos por Espectrometría de Masas reportados para el análisis de FPs	44

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Descripción técnica de los métodos analíticos	55

LISTA DE ABREVIATURAS

AA	Acrilamida
AED	<i>Atomic Emission Detector</i> (Detector de emisión atómica)
ANSI	<i>American National Standards Institute</i> (Instituto Nacional Estadounidense de Estándares)
APCI	<i>Atmospheric Pressure Chemical Ionization</i> (Ionización química a presión atmosférica)
CD	<i>Electrical Conductivity Detector</i> (Detector de conductividad eléctrica)
DADMAC	Cloruro de dialildimetilamonio
DBPs	<i>Disinfection by-products</i> (subproductos de desinfección)
DAA	Dialilamina
DMA	Dimetilamina
DMF	Dimetilformamida
ECD	<i>Electron Capture Detector</i> (Detector de captura de electrones)
ESI(+)	<i>Positive Electrospray Ionization</i> (ionización por electrospray positiva)
et al.	<i>Et alii</i> (y otros)
e.g.	por ejemplo
EPI	Epiclorhidrina
EPI-DMA	Epiclorhidrina dimetilamina
EIR	Espectroscopia de Infrarrojo
FID	<i>Flame Ionization Detector</i> (Detector de ionización en llama)
FITC	fluoresceína 5-isotiocianato
FMOC	9-fluorenilmetil cloroformato
FPs	Floculantes polielectrolíticos
GC	<i>Gas Chromatography</i> (Cromatografía de gases)
GPC	<i>Gel Permeation Chromatography</i> (Cromatografía de permeación en gel)
HILIC	<i>Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography</i>

	(Cromatografía líquida de interacción hidrofílica)
HS	<i>Headspace</i> (Espacio De Cabeza)
IC	<i>Ion-exchange Chromatography</i> (Cromatografía de intercambio aniónico)
KPVS	<i>Potassium Polyvinyl Sulphate</i> (Polivinilsulfato de potasio)
λ_{\max}	Longitud de onda de máxima absorción
LC	<i>Liquid Chromatography</i> (Cromatografía líquida)
L	Litros
LDs	Límites de detección
MHz	Megahercio
μg	Microgramos
mg	Miligramos
MS	<i>Mass Spectrometry</i> (Espectrometría de masas)
MS/MS	<i>Tandem Mass Spectrometry</i> (Espectrometría de masas en tándem)
nm	Nanómetros
NOM	<i>Natural Organic Matter</i> (Materia Orgánica Natural)
NSF	<i>National Science Foundation</i> (Fundación Nacional para la Ciencia)
NWQS	<i>National Water Quality Management Strategy</i> (Estrategia Nacional de Gestión de Calidad del Agua)
OCDE	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico
PAMs	Poliacrilamidas
PolyDADMAC	Policloruro de dialildimetilamonio
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
r^2	Coefficiente de correlación lineal
SEC	<i>Size-Exclusion Chromatography</i> (cromatografía de exclusión por tamaño)
SPE	<i>Solid-Phase Extraction</i> (Extracción en fase sólida)
SPME	<i>Solid Phase Microextraction</i> (Microextracción en fase sólida)
TBO	<i>O-Toluidine Blue</i> (Azul de o-toluidina)

US EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> (Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos)
UV-vis	Ultravioleta-visible
WHO	<i>World Health Organization</i> (Organización Mundial de la Salud)

RESUMEN

TÍTULO: MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE FLOCULANTES POLIELECTROLÍTICOS RESIDUALES EN AGUA POTABLE*.

AUTOR: Sandra Carolina Cavanzo Díaz**

PALABRAS CLAVE: Floculantes polielectrolíticos, agua potable.

DESCRIPCIÓN:

Hoy por hoy, las plantas de tratamiento de agua potable emplean floculantes polielectrolíticos (FPs) para mejorar la eficiencia del proceso. Sin embargo, el uso indiscriminado de estos compuestos puede generar efectos adversos sobre el medio ambiente y la salud del consumidor. Por eso es necesario contar con técnicas analíticas que permitan detectarlos y cuantificarlos en bajas concentraciones, con el fin de seleccionar las mejores herramientas para ejercer un estricto control de calidad sobre el recurso. En este documento se presenta una recopilación de los métodos analíticos actualmente disponibles para la determinación de Policloruro de dialildimetilamonio (PolyDADMAC), Epiclorhidrina dimetilamina (EPI-DMA) y Poliacrilamidas (PAMs) residuales en agua potable, publicados en los últimos 20 años. Los métodos fueron clasificados según su principio analítico en espectroscópicos, cromatográficos y espectrométricos, siendo estos dos últimos, los más apropiados para el análisis a nivel de trazas, ya que mostraron límites de detección (LDs) entre 0.001 y 50 µg/L. Además, se evidenció que los métodos cromatográficos y la mayoría de los métodos espectrométricos podrían ser implementados para la regulación de acrilamida (AA), EPI, DMA y cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC) en agua para consumo humano, teniendo en cuenta que los LDs determinados fueron inferiores a los niveles máximos permitidos para estas sustancias.

* Trabajo de grado.

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Especialización en Química Ambiental. Directora: Marianny Yajaira Combariza Montañez, Química, Ph.D.

ABSTRACT

TITLE: ANALYTICAL METHODS FOR DETERMINATION OF RESIDUAL POLYELECTROLYTES FLOCCULANTS IN DRINKING WATER*.

AUTHOR: Sandra Carolina Cavanzo Díaz**

KEYWORDS: polyelectrolytes flocculants, drinking water.

DESCRIPTION:

Nowadays, water purification plants use polyelectrolyte flocculants (FPs) to improve process efficiency, in terms of organic matter and solids removal. However, indiscriminate use of these compounds can cause adverse effects on the environment and the health of consumers. For this reason it is necessary to have analytical techniques to detect and quantify FPs in low concentrations, in order to select the best tools to exercise strict quality control over the resource. This monograph contains a critical analysis of the scientific information, published in the last 20 years, about the analytical methods available for the determination of residual Polydiallyldimethylammonium Chloride (polyDADMAC), Epichlorohydrin-dimethylamine (EPI-DMA) and Polyacrylamides (PAMs) in drinking water. The information is presented and discussed by analytical principle in the following manner: spectroscopic, chromatographic and spectrometric. According to the analysis, the latter two are the most suitable for FPs measurements at trace levels, as they showed detection limits (LDs) ranging from 0.001 to 50 mg/L. Also, it was shown that the chromatographic methods and most of the spectrometric methods may be implemented to regulate acrylamide (AA), EPI, DMA and diallyldimethylammonium chloride (DADMAC) in water for human consumption, considering that the LDs were less than the maximum permitted levels for these substances.

* Graduation project.

** Science Faculty. School of Chemistry. Specialization in Environmental Chemistry. Director: Marianny Yajaira Combariza Montañez, Química, Ph.D.

INTRODUCCIÓN

Muchos de los contaminantes potencialmente peligrosos que se encuentran en el agua para consumo humano están asociados con productos químicos residuales del proceso de potabilización. Ejemplo de esto son los floculantes polielectrolíticos sintéticos (FPs), agentes ampliamente utilizados en la actualidad como coagulantes o ayudantes de coagulación para remover el material suspendido en el agua (Majam y Thompson, 2006)

Por su naturaleza sintética es posible que los FPs contengan subproductos de reacción, comúnmente monómeros, que al entrar en contacto con sustancias adicionadas en las etapas de ozonización y cloración forman subproductos de desinfección (DBPs-*Disinfection by-products*), que tienen comprobados efectos nocivos sobre la salud humana y el medio ambiente (Cabildo *et al.*, 2001).

Teniendo en cuenta el perjuicio ambiental y en la salud que pueden causar los FPs, es importante desarrollar metodologías analíticas que permitan detectarlos y analizarlos a nivel de trazas (Harford *et al.*, 2011). Por esta razón, en esta monografía se realiza un análisis bibliográfico sobre la información técnico-científica disponible en bases de datos referenciales relacionada con los métodos utilizados para la identificación y cuantificación de FPs. La recopilación, clasificación y análisis de la información permitirá generar una herramienta de consulta que puede ser empleada, en nuestro medio, como referencia para validar o adaptar metodologías analíticas orientadas a la medición de estos contaminantes en el agua potable de consumo en la región.

Como en la actualidad, estas mediciones no se hacen en Colombia, es necesario incentivar el desarrollo de nuevos procedimientos analíticos que permitan ejercer un estricto control de calidad del agua potable.

1. BIBLIOMETRÍA

En las últimas décadas se ha registrado un incremento en la producción científica y en la implementación de bases de datos que permiten la organización y el rápido acceso a la información. Esta situación ha fomentado el uso de la bibliometría para evaluar la dinámica de la actividad científica y su impacto en la sociedad. A través de modelos matemáticos y de indicadores como número y distribución de publicaciones, productividad de los autores, colaboración en las publicaciones, número y distribución de las referencias de las publicaciones científicas y número de citas recibidas (procedentes de otras publicaciones posteriores) se mide la calidad, importancia e impacto del escrito científico (Solano *et al.*, 2009; Bordons y Zuleta, 1999; González de Dios *et al.*, 1997; Sanz *et al.*, 2014). Las principales fuentes de información empleadas en los estudios bibliométricos son las bases de datos que compilan artículos científicos y patentes.

Con el propósito de revisar el estado actual de las investigaciones sobre el análisis de floculantes polielectrolíticos en agua potable, se realizó el estudio bibliométrico utilizando las bases de datos *Elservier (Scopus)* y *Web of Science (Thomson Reuters)* en un período de observación entre los años 1994 y 2014 y con las siguientes ecuaciones de búsqueda: *Scopus*: TITLE-ABS-KEY (*polyelectrolytes flocculants*) AND TITLE-ABS-KEY (*water*) AND PUBYEAR > 2003 y TITLE-ABS-KEY (*flocculants*) AND TITLE-ABS-KEY (*drinking water*) AND PUBYEAR > 2003 y *Web of Science*: TOPIC: (*flocculants*) AND TOPIC: (*drinking water*) Timespan 1994-2014 y TOPIC: (*polyelectrolytes flocculants*) AND TOPIC: (*water*) Timespan 1994-2014. Las bases de datos consultadas están disponibles en la biblioteca virtual de la Universidad Industrial de Santander.

Según los resultados reportados en la Tabla 1, las áreas de mayor investigación en el área de interés son las ciencias ambientales y la ingeniería y las revistas que más publican sobre este tema son *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and*

Engineering Aspects y Water Research. Entre las investigaciones más relevantes se encuentra la desarrollada por Majam *et al.* (2006) "*Polyelectrolyte determination in drinking water*", que describe algunas técnicas analíticas para la cuantificación de floculantes polielectrolíticos residuales como valoración coloidal, espectrofotometría y cromatografía líquida de exclusión por tamaño y las compara para establecer la precisión y la confiabilidad de los resultados.

Otro trabajo importante fue publicado por Becker *et al.* (2004) "*Detection of polyelectrolytes at trace levels in water by fluorescent tagging*". En este artículo se llevó a cabo una reacción de copolimerización entre DADMAC y un monómero amino funcional obteniéndose un floculante que fue marcado con un reactivo fluoróforo. El residual del floculante polielectrolítico fue separado de impurezas por cromatografía de exclusión por tamaño y se cuantificó por fluorescencia.

Otra publicación destacada fue realizada por Chang *et al.* (2002) "*NMR spectroscopy for determination of cationic polymer concentrations*", quienes propusieron un método por espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) protónica para cuantificar floculantes polielectrolíticos catiónicos en muestras ambientales. El ensayo se realizó con un copolímero de acrilamida y cloruro de acrilóiloxietiltrimetilamonio y los resultados se compararon con los obtenidos por las técnicas de volumetría y viscosimetría.

Tabla 1. Principales resultados obtenidos del estudio bibliométrico sobre los métodos de análisis de floculantes polielectrolíticos en agua en las bases de datos *Scopus* y *Web of Science*

Observable	Scopus		Web of Science	
	<i>Polyelectrolytes flocculants and water</i>	<i>Flocculants and drinking water</i>	<i>Polyelectrolytes flocculants and water</i>	<i>Flocculants and drinking water</i>
Número de publicaciones	76	51	56	34
Tipo de documento	<i>Article</i> (57) <i>Conference paper</i> (16) <i>Review</i> (2)	<i>Article</i> (38) <i>Conference paper</i> (7) <i>Review</i> (2)	<i>Article</i> (53) <i>Review</i> (3) <i>Meeting</i> (4) <i>Book</i> (1)	<i>Article</i> (34) <i>Meeting</i> (4)
Autores con mayor número de publicaciones (o publicación más destacadas)	<i>Sulkowski, W.</i> (6) <i>Sulkowska, A.</i> (5) <i>Wolinska, A.</i> (5)	<i>Meric, S.</i> (2) <i>Majam, S.</i> (1) <i>Becker, N.</i> (1)	<i>Sasia, P.</i> (3) <i>Sulkowski, W.</i> (2) <i>Sanz, F.</i> (2)	<i>Lee</i> (1)
Años con mayor número de publicaciones	2011 (6) 2010 (5) 2013 (3)	2010 (5) 2013 (4) 2011 (4)	2011 (6) 2006 (5) 2003 (5)	2009 (5) 2010 (4) 2005 (4)
Áreas de investigación	<i>Environmental Science</i> (29) <i>Materials Science</i> (25) <i>Chemical Engineering</i> (24)	<i>Environmental Science</i> (31) <i>Chemical Engineering</i> (14) <i>Engineering</i> (7)	<i>Engineering</i> (21) <i>Chemistry</i> (19) <i>Polymer Science</i> (17)	<i>Environmental Sciences Ecology</i> (15) <i>Engineering</i> (15) <i>Water Resources</i> (11)

Observable	Scopus		Web of Science	
	<i>Polyelectrolytes flocculants and water</i>	<i>Flocculants and drinking water</i>	<i>Polyelectrolytes flocculants and water</i>	<i>Flocculants and drinking water</i>
Revistas con mayor número de publicaciones	Colloids and Surfaces a Physicochemical and Engineering Aspects (5) Journal of Applied Polymer Science (5) Macromolecular Symposia (4)	Water Science and Technology Water Supply (4) Water Research (2) Water Science And Technology (2)	Journal of Applied Polymer Science (7) Water Research (5) Colloids and Surfaces a Physicochemical and Engineering Aspects (4)	Water Research (4) Colloids and Surfaces a Physicochemical and Engineering Aspects (2)
Países con mayor número de publicaciones	Polonia (7) España (6) Francia (6)	China (7) Alemania (5) Estados Unidos (5)	China (7) Estados Unidos (6) España (5)	Estados Unidos (6) China (5) Alemania (3)

2. FLOCULANTES

Los floculantes son compuestos químicos que facilitan la separación de partículas suspendidas durante la etapa de floculación en el proceso de potabilización de aguas para consumo humano o el tratamiento de aguas residuales (Defang y Wen, 2014). Para mejorar la floculación, se han desarrollado una amplia gama de floculantes que se pueden clasificar en dos grandes grupos de acuerdo con su naturaleza química: los inorgánicos y los orgánicos (Lee *et al.*, 2014; US EPA, 2002).

Los floculantes inorgánicos son sales de metales polivalentes, generalmente hierro y aluminio, que se caracterizan por su eficiencia, bajo costo, facilidad de manejo, almacenamiento y aplicación. Sin embargo, se han reportado varios estudios donde se evidencian efectos ambientales adversos como la producción de grandes volúmenes de hidróxido de metal (ej. hierro y aluminio) en los lodos, situación que favorecería la disposición y el aumento de la concentración del metal en el agua tratada y que podría generar complicaciones en la salud humana (Lee *et al.*, 2014).

Otros inconvenientes están relacionados con el uso de grandes cantidades de estas sustancias para lograr una floculación eficiente, además de ser sensibles a cambios de pH y presentar bajas eficiencias de remoción de sólidos en aguas a baja temperatura y con partículas suspendidas muy finas (Sharma *et al.*, 2006).

Debido a estas desventajas, y con el fin de mejorar la eficiencia en los procesos de remoción de sólidos en aguas, se han buscado alternativas para reducir el uso de floculantes inorgánicos encontrándose en los floculantes orgánicos una opción para sustituirlos parcial o totalmente (Lee *et al.*, 2014; US EPA, 2002).

2.1 FLOCULANTES ORGÁNICOS

Los floculantes orgánicos son polímeros de alto peso molecular, solubles en agua (López *et al.*, 2012), que se emplean como coagulantes primarios (floculación directa) o coadyuvantes de coagulantes (coagulación/floculación) en el tratamiento de agua potable y residual (Lee *et al.*, 2014, Majam y Thompson, 2006). Estos polímeros se designan como polielectrolíticos porque están formados por monómeros que contienen grupos ionizables (Lee *et al.*, 2014; Matilainen *et al.*, 2010).

Durante la etapa de floculación los floculantes polielectrolíticos (FPs) actúan neutralizando las cargas superficiales de los sólidos suspendidos, mediante interacciones electrostáticas atractivas, formando agregados de mayor tamaño conocidos como “flóculos” que aceleran la fase de sedimentación (Gregory y Barany, 2011). Entre los principales parámetros que afectan la eficiencia de la floculación con FPs está la naturaleza de la carga del polímero, su peso molecular y su densidad de carga (Basaran y Tasdemir, 2014; Gregory y Barany, 2011).

De acuerdo con su naturaleza iónica los FPs pueden clasificarse como catiónicos (carga +), aniónicos (carga -), no iónicos (carga 0) y anfóteros (cargas + y -) (Aguilar *et al.*, 2002; Tripathy y Ranjan, 2006). En cuanto a su origen, inicialmente provenían de fuentes naturales, sin embargo debido a la moderada eficiencia de estas especies y a su corta vida útil se desarrollaron los de tipo sintético (Lee *et al.*, 2014).

En la actualidad los FPs sintéticos se emplean más ampliamente en los procesos de purificación de agua debido a ventajas como la posibilidad de seleccionar los grupos monoméricos de acuerdo con las condiciones del tratamiento, a su mayor estabilidad y eficiencia, a sus elevados pesos moleculares que mejoran la eficiencia de floculación, a las bajas concentraciones necesarias para su

aplicación, a que generan una menor cantidad de lodos y a que resisten cambios de pH y temperatura (Aguilar *et al.*, 2002; Lee *et al.*, 2014; Matilainen *et al.*, 2010). Sin embargo a pesar de sus múltiples ventajas, los FPs presentan también problemas relacionados principalmente con su lenta biodegradación y a la liberación de sustancias peligrosas (como monómeros) que pueden entrar en la cadena trófica y causar efectos adversos en seres vivos (Lee *et al.*, 2014; Harford *et al.*, 2011; Sharma *et al.*, 2006).

Según investigaciones publicadas por Lee *et al.* (2014) y Jiunn *et al.* (1998), los FPs pueden contaminarse durante su proceso de fabricación debido a monómeros residuales o a la generación de subproductos indeseables de reacción. Además una vez en el agua pueden reaccionar con agentes químicos empleados en los procesos de ozonización y cloración, formando DBPs reconocidos por su toxicidad.

Para los procesos de floculación se consideran los FPs de tipo catiónico como los más eficientes, probablemente debido a la naturaleza aniónica de la materia orgánica natural (NOM, *Natural Organic Matter*) presente en aguas naturales, seguidos por los aniónicos y no iónicos. Sin embargo, según estudios desarrollados por Lee *et al.* (2014), Harford *et al.* (2011) y Matilainen *et al.* (2010) esta condición parece estar relacionada con la toxicidad de los FPs, ya que las clases aniónica y no iónica son generalmente de baja toxicidad mientras que los catiónicos son más tóxicos especialmente para organismos acuáticos.

El carácter tóxico de los FPs está asociado con su carga eléctrica y según lo registrado por Delfra (2013), los monómeros tienen un mayor potencial de afectación a seres vivos que los polímeros. A pesar de que los FPs son productos químicos usados comúnmente, su ecotoxicidad no ha sido ampliamente investigada (Costa *et al.*, 2014).

Los FPs más empleados en el tratamiento de agua potable son el policloruro de dialildimetilamonio (PolyDADMAC), la epiclorhidrina dimetilamina (EPI-DMA) y las poliacrilamidas (PAMs). Todos estos productos son polímeros catiónicos con alta eficiencia de floculación y consecuentemente son los más estudiados desde el punto de vista ambiental debido a su toxicidad (Zahrim *et al*, 2011).

El PolyDADMAC se produce por la polimerización del monómero cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC) mediante la cual se genera un polielectrolito catiónico con cargas permanentes localizadas en el nitrógeno cuaternario de cada unidad repetitiva (ver información estructural en Tabla 2). Este polímero presenta un peso molecular promedio de $10^5 - 10^6$ g/mol con una alta densidad de carga positiva (NWQS, 2011; Defra, 2013). De acuerdo con el plan de pruebas del DADMAC emitido por la US EPA (2004) existen pocos estudios sobre la toxicidad del polímero y del monómero, pero generalmente se considerada baja.

Por otra parte la EPI-DMA es una poliamina catiónica que se genera por la reacción entre la epiclorhidrina y la dimetilamina (ver información estructural en Tabla 2). Al igual que el PolyDADMAC, tiene un peso molecular promedio de $10^5 - 10^6$ g/mol y una alta densidad de carga.

Finalmente, las PAMs son una familia de polímeros que usan la acrilamida como monómero base y pueden ser no iónicas, catiónicas o aniónicas. Las de tipo no iónico tienen como único componente la acrilamida, las catiónicas se sintetizan a partir de copolímeros de acrilamida y cloruro de acrilóloxietiltrimetilamonio, mientras las aniónicas se forman por copolimerización de acrilamida y ácido acrílico o por polimerización de acrilamida seguida de hidrólisis parcial (Defra, 2013; *Standards*, 1999).

En la Tabla 2 se reportan las estructuras químicas e información ecológica general sobre los FPs.

Tabla 2. Estructuras químicas e información ecológica general sobre los FPs

FP	Estructura química	Destino ambiental y riesgos a la salud	Ecotoxicidad	Referencias
PolyDADMAC		<ul style="list-style-type: none"> - Estable - No es fácilmente biodegradable - No bioacumulable 	<p>Toxicidad en peces: $LC_{50}/Danio rerio$ /96 horas > 10 mg/L (OCDE 203)</p> <p>Toxicidad en <i>Daphnia</i>: $CE_{50}/Daphnia m.$/48 horas > 10 mg/L (OCDE 202)</p>	<p>Standards for the supply of polyelectrolytes for use in drinking-water treatment, 1999</p> <p>National Standards for drinking water treatment chemicals, 2009</p>
EPI-DMA		<ul style="list-style-type: none"> - Estable - No es fácilmente biodegradable - bajo potencial de acumulación - Genotóxico y cancerígeno 	<p>Toxicidad en peces: $LC_{50}/Danio rerio$ /96 horas > 10 mg/L (OCDE 203)</p> <p>Toxicidad en <i>Daphnia</i>: $LC_{50}/Daphnia magna$/48 horas > 10 mg/L (OCDE 203)</p>	<p>Accepta 8413 Material safety data sheet (2009)</p> <p>Accepta 4559 Material safety data sheet (2012)</p> <p>Accepta 4221 Material safety data sheet</p>

FP	Estructura química	Destino ambiental y riesgos a la salud	Ecotoxicidad	Referencias
	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]_n$			(2009)
	Poliacrilamida no iónica			Accepta 4216 Material safety data sheet (2004)
PAMs	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]_x \left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{O}^- \end{array} \right]_y$	<ul style="list-style-type: none"> - Estable - Biodegradable - No bioacumulable - Neurotóxico y cancerígeno 	NR	
	Poliacrilamida aniónica			
	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]_x \left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CR}_1\text{---} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4 \end{array} \right]_y$			
	Poliacrilamida catiónica			

NR: No Reporta

Teniendo en cuenta los potenciales efectos adversos sobre la biota que pueden causar los FPs es importante controlar su uso, optimizando las dosis y controlando la concentración de monómeros residuales en el agua potabilizada. En general, la dosis máxima autorizada de un FPs es de 1 mg/L (WHO, 2004) sin embargo también se han establecido niveles máximos permisibles para sus contaminantes asociados como se observa en la Tabla 3 (NSF/ANSI Standard 60, 2010).

Tabla 3. Niveles máximos permisibles para contaminantes presentes en FPs

FPs	Contaminantes	Concentraciones admisibles en agua potable (µg/L)
PAMs	monómero Acrilamida	0.5
	Ácido acrílico	400
	3-Hidroxipropanonitrilo	10
	Isobutanonitrilo	0.3
	Acrilonitrilo	0.06
EPI-DMA	Epiclorhidrina	2
	Glicidol	1
	1,3-dicloro-2-propanol	9
	1,2- dicloro-2-propanol	9
	3-dicloro-1,2-propanediol	---
	2,3-dicloro-1-propanol	---
	Dimetilamina	120
	Etilendiamina	2000
	Cloruro de 2-hidroxi-3-dimetil-aminopropilo	---
1,3-bis(dimetilamino)-2-propanol	---	
PolyDADMAC	monómero DADMAC	50
	Dimetilamina	120
	Dialiléter	---
	Cloruro de alilo	---
	5-hexanal	---

Fuente: Defra, 2013

Para que el agua potable cumpla con los estándares de calidad establecidos por las agencias ambientales internacionales y así evitar afectaciones a los seres vivos y a la salud humana, se hace necesario contar con un sistema de vigilancia y control que facilite la determinación cuali- y cuantitativa de los FPs residuales presentes en el recurso.

Aunque en la literatura se reportan metodologías analíticas que permiten medir el contenido de estos compuestos en el agua potable (Chmilenko *et al.*, 2011; Ngila *et al.*, 2012, Gregory y Barany, 2011; López *et al.*, 2012), en nuestro país no existen laboratorios que realicen estas pruebas o grupos de investigación que trabajen en el desarrollo de métodos analíticos rápidos y altamente selectivos necesarios para medir FPs en bajas concentraciones.

Debido a la implicación que pueden tener los FPs en la salud y en el medio ambiente y al hecho que los FPs se usan rutinariamente en nuestro país, en muchos casos sin dosificación adecuada, es indispensable recopilar información sobre los métodos que se han desarrollado en los últimos años para detectar y analizar estos compuestos a nivel de trazas (concentraciones $<100 \mu\text{g/L}$) (Mwangi *et al.*, 2012).

El disponer de información actualizada sobre las metodologías analíticas aplicables a la determinación de estas sustancias es fundamental para la toma de decisiones relacionadas con la selección de herramientas apropiadas para el control de calidad del agua para consumo humano en nuestro país.

2.2 MÉTODOS DE ANÁLISIS DE FPs

La necesidad de medir los niveles de FPs residuales en agua potable, ha impulsado el desarrollo de nuevas metodologías para determinar estos contaminantes a niveles de trazas. La titulación coloidal fue uno de los primeros

métodos que se emplearon para el análisis de FPs. Este proceso se basa en la interacción de polielectrolitos de carga opuesta que forman fuertes complejos los cuales precipitan cuando se neutralizan las cargas. Inicialmente, el polielectrolito se valora con un polímero de carga opuesta y el punto final se detecta visualmente, por turbidimetría, conductividad o utilizando un detector de carga. Investigadores como Hutter *et al.* (1991), Kam y Gregory (1999), Mocchiutti y Zanuttini (2007) y López *et al.* (2012) han utilizado la titulación coloidal para la cuantificación de PFs. Sin embargo, el método presenta muchas desventajas relacionadas con baja reproducibilidad, interferencias causadas por otros componentes como metales, sólidos suspendidos y material orgánico, límites de detección altos (LDs) cercanos a 1 mg/L, y la imposibilidad de diferenciar entre distintos polielectrolitos presentes en la muestra. Por estas razones, este método no se considera apropiado para la determinación de FPs. En contraste, los métodos comúnmente empleados en la actualidad para detección de FPs son en su mayoría espectroscópicos, como la espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis), de fluorescencia y RMN, los cromatográficos y los espectrométricos. Estos métodos se discutirán en detalle en las siguientes secciones y algunos de los procedimientos técnicos se describirán en el anexo A.

2.2.1 Métodos espectroscópicos

2.2.1.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN). La Espectroscopia de RMN está fundamentada en la medición de la absorción de radiación electromagnética en la región de radiofrecuencias entre 4 a 900 MHz. Esta técnica aprovecha las propiedades de spin y momento magnético que presentan los núcleos atómicos al ser expuestos a un campo magnético, situación que genera un desdoblamiento en sus niveles de energía y como consecuencia estos absorben radiación electromagnética (Skoog, 2001). Aunque la RMN ha sido poco utilizada para la cuantificación de FPs en la literatura se reportan trabajos como los de Postma *et al.* (2006), Mwangi *et al.* (2012) y Saveyn *et al.* (2008) que han demostrado la

viabilidad de esta técnica analítica para rastrear polímeros. En el año 2002, Chang *et al.*, desarrollaron un método por RMN protónica para cuantificar ciertos FPs catiónicos (que poseen grupos amonio cuaternario con metilos terminales) en muestras ambientales y los resultados fueron comparados con los obtenidos por valoración coloidal y viscometría. El procedimiento por RMN mostró mayor rango lineal, menor LD (0.5 mg/L) y baja afectación por interferencias. No obstante, también hay desventajas como la necesidad de eliminar el agua de las muestras, el uso de equipos sofisticados y de alto costo y el tiempo de análisis. Por tanto, la mayoría de los autores concluyen que por sí solo el método de RMN es más adecuado como análisis de confirmación.

Sin embargo, en la última década la RMN acoplada a cromatografía líquida (LC, *Liquid chromatography*) ha surgido como una alternativa potencial para el estudio de estos compuestos. Hiller *et al.* (2014), hicieron una recopilación sobre los avances de la LC acoplada con RMN (LC-RMN) en el campo de los polímeros. Como la LC-RMN permite caracterizar mezclas complejas mejorando la separación de los compuestos y la elucidación de las estructuras químicas, se facilitarían las labores de control de calidad del agua potable ya que no solamente se podría medir el residual de los FPs sino además aquellos productos que están asociados con su degradación.

La metodología LC-RMN aun no está establecida como herramienta rutinaria para el análisis de contaminantes en aguas debido a su alto costo y a la restricción que tiene el uso de fases móviles con disolventes protonados que puede generar superposición con la señal del analito (Cudaj *et al.*, 2012).

2.2.1.2 Espectrofotometría de fluorescencia molecular. La fluorescencia o fluorometría es una técnica que se basa en la emisión de radiación de las moléculas que han sido excitadas por radiación electromagnética apropiada. Las especies excitadas se relajan a su estado fundamental, liberando su exceso de

energía en forma de fotones, los cuales tienen diferentes energías a las absorbidas y por lo tanto producen una amplia gama de colores fluorescentes (Villegas *et al.*, 2006).

Aunque la fluorescencia no haya sido ampliamente utilizada para el análisis de FPs residuales, a principios de la década pasada, un grupo de investigadores planteó el marcaje fluorescente de los polímeros durante su proceso de fabricación, como una opción para facilitar la determinación de estos contaminantes en agua potable. En el primer trabajo registrado, Bennett *et al.* (2000) propusieron una metodología para sintetizar derivados del polyDADMAC con un contenido de monómero amina-funcional entre 1 y 2 %. Estos copolímeros fueron marcados con un reactivo fluoróforo y utilizados en pruebas de jarras de aguas con diferente color y turbidez. El rendimiento de los copolímeros fue indistinguible entre los homopolímeros de DADMAC con peso molecular similar y los residuales de floculantes fueron detectados fluorométricamente en concentraciones hasta de 100 µg/L. De igual forma, Becker *et al.* (2004) describieron la síntesis de FPs con sitios receptores de reactivos fluoróforos y el uso de marcaje fluorescente para cuantificar estos polímeros en agua. Ellos exploraron tres enfoques para la detección fluorescente de FPs. En el primero, el monómero fluorescente fue sintetizado por reacción entre la fluoresceína 5-isotiocianato (FITC) y la dialilamina (DAA); a continuación, se copolimerizó con DADMAC (relación molar 1:99). Como resultado, los copolímeros resultantes perdieron su poder floculante debido a que el monómero fluorescente afectó el peso molecular del producto, ya que se generaron reacciones secundarias durante la polimerización. En el segundo experimento (llamado *pretagging*), los FPs se fabricaron por copolimerización de DADMAC con hidrocloreuro de dialilamina o acrilamida con hidrocloreuro de 3-aminopropilmetacrilamida, después fueron etiquetados con cloruro de dansilo o FITC, se purificaron mediante ultrafiltración para eliminar residuos del identificador y se aislaron mediante secado por congelación (*freeze-drying*). Los polímeros fluorescentes obtenidos se utilizaron en

el tratamiento de aguas y el análisis de las muestras se llevó a cabo por fluorimetría. En el tercer enfoque (llamado *posttagging*), el agua fue tratada con los diferentes copolímeros marcados e incubada con FITC para etiquetar cualquier residual del floculante, luego se cuantificó por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC, *Size-Exclusion Chromatography*) con detección de fluorescencia. Los resultados mostraron que la FITC produce polímeros con intensidades de fluorescencia más altas que el cloruro de dansilo. Además, la determinación por SEC con detector de fluorescencia de los copolímeros de polyDADMAC-co-DAA etiquetados con FITC evidenciaron LDs entre 10-40 µg/L, siendo estos ensayos adecuados para el análisis de FPs a nivel de trazas.

No se encontraron más reportes sobre el uso de fluorimetría en el análisis de FPs y la baja aplicabilidad de esta técnica está relacionada con interferencias como NOM, que compite con el polímero por el identificador, coagulantes inorgánicos que dificultan la detección del polímero y la incidencia de la luz en el proceso de marcación que genera una disminución en la emisión fluorescente (Bennett *et al.*, 2000).

2.2.1.3 Espectrofotometría UV-Vis. Esta técnica involucra la absorción de radiación UV-Vis (entre 190 y 800 nm) por una molécula, causando la transición de un electrón de valencia del estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La mayoría de los métodos analíticos publicados en la literatura han basado sus experimentos en la inclusión, en los FPs, de grupos sensibles a esta radiación. Tal es el caso de Majam *et al.* (2004), quienes desarrollaron un método automatizado de titulación coloidal acoplado con espectrofotometría UV-Vis para el seguimiento de la concentración de polyDADMAC y EPI-DMA en aguas tratadas. La valoración coloidal se basa en un cambio de color del azul de toluidina (TBO, *O-Toluidine Blue*) (indicador) que tiene lugar con el primer exceso de polivinilsulfato de potasio (KPVS, *potassium polyvinyl sulphate*) (valorante). El polímero catiónico (analito) y el KPVS forman un

complejo y cuando todo el analito se ha consumido, el exceso de valorante comienza a reaccionar con el indicador resultando en un cambio de color de azul a azul-violeta en la solución. La automatización de este proceso incluyó la dispensación del KPVS a una velocidad constante hacia un recipiente cerrado que contenía el FP. La solución se mantuvo en permanente agitación y luego se distribuyó a través de la celda del espectrofotómetro, donde se llevó a cabo la medición a una longitud de onda de máxima absorción (λ_{max}) de 631 nm, logrando detectar concentraciones de hasta 1 mg/L. Este método puede ser aplicado cuando no hay otros FPs catiónicos en la muestra.

Otro grupo de investigadores como Mwangi *et al.*, han investigado en los últimos años diferentes alternativas para la preparación de las muestras con el fin de mejorar la sensibilidad de los métodos espectrofotométricos. Un primer trabajo, realizado en el 2012, describe un método espectrofotométrico UV-vis para el análisis cuantitativo de polyDADMAC residual en el agua tratada mediante la formación de un par iónico polyDADMAC-colorante. El par iónico se formó por reacción entre polyDADMAC y (4-hidroxi-1-naftilazo) ácido bencenosulfónico y fue caracterizado por espectroscopia de infrarrojo (EIR) y resonancia magnética nuclear (RMN) de C^{13} . Teniendo en cuenta que el complejo formado es soluble en disolventes no acuosos como 1,4-dioxano y N,N-dimetilformamida (DMF) se estudió el efecto del solvente y del pH en la determinación fotométrica. Los resultados mostraron que la variación del pH no tuvo un efecto significativo sobre la determinación de $\lambda_{\text{máx}}$ mientras que la naturaleza del disolvente sí juega un papel importante en la selección de este parámetro. El 1,4-dioxano fue elegido como la mejor opción ($\lambda_{\text{máx}}=205$ nm), ya que permitió trabajar en un intervalo lineal entre 0.1 y 1.8 mg/L y se determinó un LD de 70 $\mu\text{g/L}$ de polyDADMAC (valor proporcional a una concentración de 1.37×10^{-7} mol/L del par iónico). Este método presenta ventajas que están asociadas con su simplicidad y rapidez, además, no requiere instrumentación especializada y hay baja interferencia por la presencia de otras especies en las aguas tratadas, debido a la formación selectiva del par

iónico. Igualmente, en el año 2013, los mismos autores propusieron otro método por espectrofotometría UV-Vis para la determinación de polyDADMAC residual en agua de piscinas mediante la formación de un epóxido. El polication fue sometido a catálisis alcalina con peróxido de hidrógeno, proceso que cambió los dobles enlaces en la estructura química del polyDADMAC por grupos sensibles al UV-Vis. La epoxidación fue confirmada por espectroscopia de infrarrojo (EIR) en conjunto con RMN H^1 . Después, las soluciones tratadas fueron analizadas por espectrofotometría UV-Vis a una $\lambda_{\text{máx}}$ de 313 nm, obteniéndose un coeficiente de correlación lineal (r^2) de 0.993 y un límite de detección (LD) de 0.21 $\mu\text{g/L}$. En este experimento también se investigó la adsorción del polyDADMAC en filtros de arena, encontrándose una capacidad de adsorción de 2.068 mg/g. Así mismo en el 2014, estos científicos desarrollaron un procedimiento *in situ* para la determinación de polyDADMAC en agua tratada por co-precipitación con naftaleno seguido de valoración espectrofotométrica UV-Vis. El método de preconcentración se logró mediante la inmovilización de polyDADMAC sobre un soporte naftaleno. La interacción electrostática entre el FP (cargado positivamente) y el naftaleno, generó una adsorción irreversible del polielectrolito sobre la superficie de naftaleno, formando un enlace fuerte. Los co-precipitados, que se formaron por la mezcla de soluciones acuosas de polyDADMAC de concentraciones variables con diferentes volúmenes de soluciones de naftaleno/acetona, dieron origen a un adsorbente insoluble en agua con una alta afinidad por los colorantes azoicos. Los precipitados obtenidos se envasaron en diferentes columnas de vidrio y una solución de (4-hidroxil-1-naftilazo) ácido bencenosulfónico (colorante) eluyó a través de cada columna. El producto resultante de naftaleno-polyDADMAC-colorante se caracterizó por EIR y RMN de C^{13} . A continuación, el contenido de cada columna se disolvió en 10 mL de DMF y se analizó espectrofotométricamente a una $\lambda_{\text{máx}}$ de 540 nm y pH=12. Como resultados se obtuvo un r^2 de 0.976 y un LD de 1.90 mg/L.

Posteriormente, Gumbi *et al.* (2014) cuantificaron polyDADMAC mediante titulación metacromática acoplada con espectrofotometría UV-Vis. Al igual que Majam *et al.* (2004), emplearon KPVS y TBO, sin embargo, como interfaz entre la cámara de titulación y el espectrofotómetro usaron una sonda de inmersión. La medición espectrofotométrica se realizó a 634 nm y el LD fue de 0.1 mg/L en agua natural (sin tratar) y de 0.5 mg/L en el agua del grifo (tratada). En ese mismo año, este grupo de científicos también implementó un método colorimétrico basado en la agregación de nanopartículas de oro para medir polyDADMAC en agua de río. Este protocolo mostró un excelente comportamiento lineal entre 10 y 100 mg/L ($r^2=0.99$), un LD de 0.54 mg/L, no requiere ningún método de extracción o de derivación y es robusto.

Finalmente, Al Momani y Örmeci (2014), presentaron un método para la cuantificación de poliacrilamida en agua potable utilizando un espectrofotómetro UV-Vis en línea con generación de datos en tiempo real. El objetivo de este estudio era determinar estadísticamente los LDs para siete polímeros derivados de PMAs en agua destilada y en agua potable y evaluar el efecto de la calidad del agua en los LDs, por lo tanto, no se empleó ningún procedimiento de extracción. En las muestras de agua destilada, los LDs estuvieron por debajo de 0.1 mg/L para todos los polímeros a 191.5 nm, siendo 0.05 mg/L el LD más bajo mientras que en las muestras de agua potable, los LDs variaron entre 0.07 y 1.35 mg/L. Los resultados obtenidos mostraron que el LD es diferente para cada polímero y que depende de la naturaleza, del tipo de polímero y de la presencia de impurezas orgánicas e inorgánicas en las muestras de agua.

Revisando los LDs establecidos para los diferentes procedimientos por UV-vis (Tabla 4), se evidencia que la mayoría no son satisfactorios para análisis de FPs a nivel de traza. Solamente, los métodos propuestos por Mwangi *et al.* (2012) y Al Momani y Örmeci (2014), que presentan LDs por debajo de 100 µg/L, serían

apropiados para determinar residuos de estos contaminantes mediante esta técnica.

Tabla 4. LDs de los métodos espectrofotométricos UV-vis reportados en la literatura para el análisis de FPs

Referencia	Compuesto	λ_{\max} (nm)	LD ($\mu\text{g/L}$)
Majam <i>et al.</i> (2004)		631	1000
Mwangi <i>et al.</i> (2012)		205	70
Mwangi <i>et al.</i> (2013)	PolyDADMAC	313	210
Mwangi <i>et al.</i> (2014)		540	1900
Gumbi <i>et al.</i> (2014)		634	500
		---	540
Al Momani y Örmeci (2014)	PMA's	191.5	70 - 1350

2.2.2 Métodos cromatográficos. La cromatografía es una técnica instrumental basada en la continua partición de los analitos, entre una fase estacionaria y una fase móvil que fluye, conduciendo a la separación de los componentes de una mezcla. La fase estacionaria generalmente es una película de líquido, un sólido adsorbente o algún material sólido con funcionalidad química especial mientras que la fase móvil puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico (Meyer, 2005). La cromatografía por su versatilidad puede ser acoplada con detectores específicos que han facilitado el análisis de una amplia gama de compuestos. De acuerdo con los reportes encontrados, tanto la cromatografía de gases (GC, *Gas Chromatography*) como la LC han sido aplicadas para el análisis de FPs.

En cuanto a la GC, se encontraron dos métodos para determinar epiclorhidrina (EPI) en agua potable. Aunque la EPI no es un FP, sino un componente de la EPI-DMA, estos métodos podrían ser empleados para medir indirectamente la concentración de este FP. En un primer trabajo, Lasa *et al.* (2006), implementaron un método para la determinación de EPI en agua usando microextracción en fase sólida (SPME, *Solid Phase Microextraction*)-espacio de cabeza (HS, *Headspace*), técnica que se basa en la extracción de los analitos de la matriz empleando una fibra de sílice recubierta de un sorbente, generalmente polimérico, seguida de la desorción de los analitos mediante temperatura o un disolvente orgánico. A través de un diseño experimental optimizaron las condiciones de extracción, obteniendo la mejor respuesta con una fibra de Polidimetilsiloxano/Divinilbenceno, un HS de 20 ml (en vial de 40 mL), una temperatura de extracción 5 °C, 20 min de exposición y una concentración de cloruro de sodio de 300 g/L. Posterior a la extracción, se cuantificaron los enantiómeros (+) EPI y (-) EPI por cromatografía de gases empleando los detectores de ionización en llama (FID, *Flame Ionization Detector*) y captura de electrones (ECD, *Electron Capture Detector*). En la tabla 5 se muestran los rangos lineales, r^2 y LDs obtenidos en la optimización del método cromatográfico.

Tabla 5. Rango lineal, r^2 y LDs del método cromatográfico reportado por Lasa *et al.* (2006)

FP	Rango ($\mu\text{g/L}$)	r^2	LD ($\mu\text{g/L}$)
FID			
(+) EPI	5-50	0.9822	14.3
(-) EPI		0.9967	1.8
ECD			
(+) EPI	0.1-10	0.9978	0.08
(-) EPI	0.25-25	0.9972	0.38

De acuerdo con los datos reportados, los métodos presentan un buen comportamiento lineal, sin embargo, usando GC-FID se pueden analizar muestras con concentraciones de EPI superiores a 2 µg/L mientras que concentraciones más bajas deben analizarse por GC-ECD, condición que demuestra que ECD es un detector más sensible que FID.

Igualmente, en el 2006, Gaca y Wejnerowska presentan un estudio detallado sobre métodos sencillos, rápidos y eficaces para el análisis de EPI en muestras de agua. Los autores evaluaron diferentes métodos de preparación de muestra como HS, arrastre con adsorción en fase sólida, extracción líquido-líquido, SPME, así como inyección acuosa directa. Los análisis se llevaron a cabo empleando detectores FID, ECD, de emisión atómica (AED, *Atomic Emission Detector*) y espectrometría de masas (MS, *Mass Spectrometry*). En cuanto a los resultados, en la primera parte, se calcularon los LDs en soluciones acuosas de EPI para cada procedimiento de extracción con los diferentes detectores seleccionados. La evaluación estadística estableció que el método SPME con GC-ECD permitió cuantificar las concentraciones más bajas (1 ng/L). En la segunda parte, se analizaron muestras reales empleando SPME y HS-SPME por GC-FID y comparando las dos técnicas, se encontró que no hay diferencias cuantitativas ni cualitativas entre los analitos determinados, sin embargo, se optó por el método HS-SPME, ya que este evita el deterioro prematuro de la fibra. Seguidamente, las muestras fueron analizadas por los tres detectores presentándose dificultad para cuantificar EPI por FID y MS mientras ECD mostró ser una alternativa para el análisis de niveles bajos de este compuesto.

Teniendo en cuenta los resultados alcanzados por estos investigadores, se evidencia que la SPME-GC-ECD podría ser aplicada para el control de monómeros en agua potable porque permite un aislamiento selectivo del analito, hay baja interferencia por efecto matriz y alta especificidad del ECD por compuestos clorados.

Con relación a la LC solo se reporta una investigación donde se cuantificaron los FPs directamente mientras que existen varios reportes donde se determina alguno de los componentes presentes en el polímero. Por ejemplo, el trabajo de John *et al.* (2006) describe un método para el pretratamiento y determinación por cromatografía de permeación en gel (GPC, *Gel Permeation Chromatography*) de polyDADMAC en agua potable. En primera instancia, se realizó una preconcentración de la muestra por ultrafiltración (UF), proceso en el cual la presión hidráulica separa los componentes de una solución con base en el tamaño y la forma molecular. Generalmente, se usan membranas con tamaño de poro en un intervalo de 10-50 nm y por gradiente de presión, los sólidos suspendidos y los solutos de alto peso molecular son retenidos (concentrado) mientras que el agua y los solutos de bajo peso molecular atraviesan la membrana (filtrado). En este experimento se empleó una unidad de filtración con membrana de fibra en espiral (peso molecular de corte de 5000 Daltons) operado bajo el modo de reciclado seguido del análisis por GPC con detector de índice de refracción. Después de optimizar los parámetros de filtración y cromatográficos con estándares, para una concentración de 20 mg/L de PolyDADMAC, se obtuvo una recuperación entre 83-99%, para una concentración de 2 mg/L los porcentajes de recuperación fueron de 64 a 69%, y para concentraciones aún más pequeñas de 0.2 mg/L, solo se detectó un pico muy pequeño y se consideró que estaba por debajo del LD. Adicionalmente, para mejorar la sensibilidad del método, se redujo el volumen del concentrado, 20 veces usando un evaporador rotatorio a presión reducida y se logró un LD de 0.02 mg/L.

En el año 2000, Sarzanini *et al.*, reportaron un método para determinación de EPI en agua potable mediante cromatografía de intercambio aniónico (IC, *Ion-exchange Chromatography*), técnica que permite la separación de iones empleando resinas de intercambio iónico. En la primera parte del experimento, se llevó a cabo una reacción de derivatización con sulfito de sodio que transformó la EPI en ácido hidroxipropanosulfónico, que fue fácilmente detectado por IC con

detector de conductividad (CD, *Electrical Conductivity Detector*). Posteriormente, se optimizaron tanto las condiciones de derivatización con el fin de obtener un mayor rendimiento en la reacción como los parámetros cromatográficos para lograr una mejor separación. El LD calculado fue de 0.6 µg/L. Con el propósito de mejorar la detección, se incluyó una etapa de preconcentración, empleando un cartucho con un material de fase reversa (resina macroporosa de Divinilbenceno) selectivo para sustancias de tipo hidrofóbico, lográndose una recuperación del 96%.

Por otra parte, Prieto *et al.* (2008) establecieron un método para el análisis residual de dimetilamina (DMA) en FPs catiónicos como la EPI-DMA. Para el desarrollo de esta metodología, se empleó un proceso automatizado de SPME en tubo con derivatización química y posteriormente se realizó la cuantificación por LC acoplada con dos sistemas de detección en serie, detector de arreglo de diodos y de fluorescencia. Los ensayos se efectuaron con un tubo capilar recubierto con 95% de polidimetilsiloxano y 5% de polidifenilsiloxano y como agente derivatizante, se escogió el 9-fluorenilmetil cloroformato (FMOC). Debido a que en el capilar, se llevan a cabo la extracción, derivatización y desorción, se estudiaron diferentes parámetros relacionados con estas tres etapas para la optimización del método. El procedimiento propuesto mostró una adecuada linealidad, exactitud y precisión en un intervalo de concentración entre 200 y 2000 µg/L, recuperaciones cercanas al 77% y un LD de 50 µg/L. Además, se encontraron como principales ventajas que no se requiere manipular la muestra, la rapidez (tiempo de análisis de 10 min), especificidad y un bajo consumo de FMOC y generación de residuos. Por lo tanto, este método es una alternativa ambientalmente amigable que podría ser empleada para el control de DMA residual en polímeros catiónicos usados como floculantes en el tratamiento del agua potable.

La Tabla 6 resume las principales características de las metodologías expuestas anteriormente. Claramente se demuestra que los LDs de las técnicas cromatográficas oscilan entre 0.001 y 50 µg/L, rango apropiado para el análisis a nivel de trazas tanto de los FPs como de sus monómeros.

Tabla 6. LDs de los métodos cromatográficos reportados para el análisis de FPs

Referencia	Compuesto	Método	LD (µg/L)
Lasa <i>et al.</i> (2006)	EPI	GC-ECD	0.08
Gaca y Wejnerowska (2006)	EPI	GC-ECD	0.001
John <i>et al.</i> (2006)	PolyDADMAC	GPC-IRD	20
Zarzanini <i>et al.</i> (2000)	EPI	IC-CD	0.6
Prieto <i>et al.</i> (2008)	DMA	LC-DAD/FD	50

2.2.3 Método por espectrometría de masas. La Espectrometría de Masas (MS, *Mass Spectrometry*) es una herramienta analítica de gran potencial que permite elucidar estructuras químicas. Se fundamenta en la medición de la relación masa/carga de especies moleculares, relación que a su vez proporciona el peso molecular exacto de la molécula. Esta técnica emplea diferentes agentes ionizantes que colisionan con las moléculas del analito generando iones con alta energía, que se desplazan por un campo magnético y son separados por su relación de masa/carga. Estos iones son orientados hacia un detector donde son cuantificados (Harris, 2007, Pomilio *et al.*, 2011).

La MS acoplada a la cromatografía es una herramienta analítica bien establecida, robusta, disponible en muchos laboratorios y capaz de resolver muestras complejas. Una de las ventajas de estos acoplamientos, es la cuantificación de compuestos orgánicos a nivel de ultratrazas (ng/L).

Aunque en un principio, la aplicación de la MS a polímeros sintéticos había sido restringida debido a la baja volatilidad y/o a la inestabilidad térmica de estos materiales, estos problemas han sido superados con el desarrollo de nuevas técnicas de ionización (Martín y Ballesteros, 2010).

Al igual que en cromatografía, no se encontraron reportes para el análisis directo de FPs sino métodos para la cuantificación de sus monómeros.

En el año 2004, Bruzzoniti *et al.*, actualizaron un método inicialmente desarrollado por Sarzanini *et al.* (2000), para la determinación de EPI por IC-CD/MS usando derivatización con sulfito de sodio. El método cuantifica los productos generados por un ataque nucleofílico del azufre (IV) al anillo epóxico a partir de una solución de sulfito de sodio. Después de la derivatización y separación, los compuestos formados fueron estudiados por ionización por electronebulización en modo positivo (ESI+, *Positive Electrospray Ionization*) y por ionización química a presión atmosférica (APCI, *Atmospheric Pressure Chemical Ionization*), identificándose tentativamente las siguientes especies: ácido 2,3-dihidroxi-1-propanosulfónico, ácido 2,3-epoxi-1-propanosulfónico, ácido 1,3-dihidroxi-2-propanosulfónico, ácido 3-oxetanesulfónico y ácido 2-hidroxi-1,3-propanodisulfónico (o su isómero el ácido 3-hidroxi-1,2-propanodisulfónico). El experimento permitió analizar EPI en concentraciones hasta de 0.1 µg/L y demostró que los átomos de cloro son desplazados de este analito durante la reacción, mientras que la MS confirmó que ninguno de los derivados formados contenía átomos de cloro.

En 2006, Jin *et al.*, propusieron un método para la determinación de DADMAC en muestras de agua, usando una aproximación de pares iónicos y un sistema de LC-ESI-MS. El método se desarrolló usando una columna C₁₈ con diseño de experimentos que incluía pH, tipo y concentración del reactivo par iónico y voltaje en el cono con el fin de establecer condiciones óptimas para la separación cromatográfica y la sensibilidad del método. Con la metodología optimizada se logró un LD de 100 µg/L, adicionalmente con esta metodología no se requiere preparación de la muestra. Posteriormente, Chu y Metcalfe (2007) desarrollaron un método analítico robusto y sensible para la determinación de trazas de acrilamida (AA, *Acrylamide*) en agua usando una novedosa técnica de preparación de muestras y LC acoplada con espectrometría de masas en tándem (MS/MS, *Tandem Mass Spectrometry*) y APCI . El método preparativo implicó coevaporación de AA con agua a pH 10, seguido de acidificación hasta pH 3.0 y concentración de la muestra antes del análisis por LC-APCI-MS/MS. Para compensar la pérdida del analito durante la preparación de la muestra y la supresión de la señal debido a interferencias de la matriz, se empleó la dilución isotópica con acrilamida-*d*₃ como IS para la cuantificación. Los resultados obtenidos mostraron recuperaciones del analito que oscilaron desde 74 hasta 103 % y un LD de 0.02 µg/L.

Más adelante, en el 2009, Ripollés *et al.*, presentaron un nuevo método en línea para el análisis de EPI en diferentes muestras de agua por extracción en fase sólida (SPE, *Solid-Phase Extraction*) acoplado LC-ESI-MS/MS. Como la EPI no es fácilmente ionizable, la EPI fue sometida a derivatización con 3,5-difluorobencilamina y Fe⁺³ como catalizador. Con el objetivo de lograr una cuantificación exacta, se usó EPI marcada isotópicamente como IS para reducir los efectos de la matriz, las pérdidas durante el proceso de derivatización y las desviaciones instrumentales. El método fue validado, obteniéndose un rango lineal entre 0.05 a 50 µg/L ($r^2 > 0.99$), recuperaciones entre 70 y 103 % y un LD de 0.03 µg/L. En ese mismo año, Lucentini *et al.*, implementaron un método para identificar

y cuantificar AA por LC-MS/MS en agua potable mediante IS. Inicialmente, la muestra fue preconcentrada por SPE con carbón activado esférico y seguidamente fue analizada por IC acoplada con analizador de masas de triple cuadrupolo equipado con una interfaz de turbo con pulverización iónica. La metodología mostró linealidad en un rango de concentración entre 0.1 y 2.0 µg/L, un LD de 0.02 µg/L y la recuperación promedio varió desde 89.3 hasta 96.2 %.

En el año 2011, Esparza *et al.*, reportaron un método para la cuantificación de DADMAC en agua por cromatografía líquida de interacción hidrofílica (HILIC, *Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography*) junto con MS/MS. En la HILIC se usó un reactivo de par iónico que retuvo los compuestos catiónicos. Además, este estudio permitió descifrar la ruta de fragmentación del catión DADMAC y de los iones producidos empleando un espectrómetro de masas con triple cuadrupolo y trampa de iones. La HILIC/MS empleó la ESI(+) y control selectivo de reacción conduciendo a una confiable cuantificación del catión DADMAC en concentraciones hasta de 0.05 µg/L. Dos años más tarde, Huang *et al.* (2013) describieron un método para la determinación de EPI en agua potable mediante GC-MS por dilución isotópica. Para la preparación de la muestra, se efectuó un procedimiento de limpieza y concentración con un cartucho de carbono activado y para desorber el analito, se usó acetona. El análisis estadístico evidenció una buena relación lineal en el intervalo de 64.5 a 3870 µg/L ($r^2 > 0.999$), recuperaciones entre 95.7 y 98.7 % y un LD de 15 µg/L.

En el trabajo de DeArmond y DiGoregorio (2013), se analizó AA por SPE-LC-MS/MS en aguas. El método implicó SPE de la AA usando carbón activado y la separación se llevó a cabo por IC acoplada con MS-ESI(+). Para la cuantificación se usó como IS, AA marcada isotópicamente. La validación del procedimiento determinó recuperaciones promedio de 37 %, un rango lineal de 82 hasta 1000 µg/L y un LD de 21 µg/L. Este análisis se realizó con éxito en muestras que presentaron altos contenidos de sólidos disueltos totales (23.600 a 297.000 mg/L).

Finalmente, Dong *et al.*, en 2014, presentaron un método para el análisis de AA en agua basado en LC-MS/MS y usando como herramienta de cuantificación, estándares internos marcados isotópicamente. Con el fin de obtener extractos limpios y un bajo LD, se investigó la conveniencia de emplear un cartucho de carbón activado para SPE optimizándose variables tales como disolvente de desorción y el volumen de elución. Los cartuchos de carbón activado eluidos con metanol permitieron recuperaciones entre 99.1 y 99.8% y se calculó un LD de 5 µg/L.

Según los LDs reportados en la tabla 7, los métodos que involucran técnicas cromatográficas acopladas a MS son apropiados para la determinación de FPs a nivel de trazas, al presentar LDs por debajo de 100 µg/L.

Tabla 7. LDs de los métodos por Espectrometría de Masas reportados para el análisis de FPs

Referencia	Compuesto	LD (µg/L)
Bruzzoniti <i>et al.</i> (2004)	EPI	0.1
Jin <i>et al.</i> (2006)	DADMAC	100
Chu y Metcalfe <i>et al.</i> (2007)	AA	0.02
Ripollés <i>et al.</i> (2009)	EPI	0.03
Lucentini <i>et al.</i> (2009)	AA	0.02
Esparza <i>et al.</i> (2011)	DADMAC	0.05
Huang <i>et al.</i> (2013)	EPI	15
DeArmond y DiGoregorio (2013)	AA	21
Dong <i>et al.</i> (2014)	AA	5

3. CONCLUSIONES

Este trabajo presenta una recopilación sobre los métodos analíticos para la determinación de FPs, y aunque en la actualidad existen técnicas espectroscópicas, cromatográficas y espectrométricas que permiten detectar estos contaminantes a nivel de trazas aún es necesario investigar sobre eliminación de interferencias, aumento de la sensibilidad y disminución de los LDs.

Los métodos espectrométricos, cromatográficos y de fluorescencia molecular reportados para el análisis de FPs en agua mostraron ser los más sensibles en términos de los LDs, ya que estos variaron entre 0.001 y 50 µg/L. Se evidenció que la MS acoplada con GC o LC presenta los LDs más bajos y que SPE es la técnica más utilizada para la preparación de la muestra.

En la identificación y cuantificación de FPs, especialmente PolyDADMAC, se han publicado mayor cantidad de métodos en relación con los demás FPs estudiados, siendo la técnica de espectrofotometría UV-Vis la más empleada. No obstante, esta técnica no podría ser aplicada para el control de este compuesto, debido a que sus LDs (entre 70 y 1900 µg/L) son superiores al nivel máximo permitido para DADMAC (50 µg/L).

Los métodos cromatográficos y la mayoría de los métodos espectrométricos podrían ser implementados para el control de AA, EPI, DMA y DADMAC en agua potable, teniendo en cuenta que los LDs determinados son inferiores a los niveles máximos permitidos para estos compuestos.

Gran parte de los métodos reportados requieren una fase de extracción líquido-líquido para la preparación de la muestra, por lo tanto sería conveniente buscar alternativas más amigables con el medio ambiente, como la ultrafiltración o la absorción sobre filtros con el fin de minimizar la cantidad de reactivos químicos usados.

BIBLIOGRAFÍA

AGUILAR, M., SAEZ, J., LLORENS, M., SOLER, A., ORTUÑO, J. Tratamiento físico-químico de aguas residuales: coagulación-floculación. Murcia: Servicio de publicaciones Universidad de Murcia, 2002.

AL MOMANI, F.; ÖRMECI, B.; Measurement of polyacrylamide polymers in water and wastewater using an in-line UV–VIS spectrophotometer. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2014, 2(2).

ANIONIC PMAS; MSDS 4216; Accepta Ltd: Manchester, Jul 15, 2011. [Online] http://www.accepta.com/images/product-safety-data/MSDS_Accepta%20Ltd_Accepta%204216.pdf. (Consultado: 27 de noviembre de 2014).

BASARAN, H., TASDEMIR, T. Determination of flocculation characteristics of natural stone powder suspensions in the presence of different polymers. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2014, 50(1).

BECKER, N., BENNETT, D., BOLTO, B., DIXON, D., ELDRIDGE, R., LE, N., RYE, C. Detection of polyelectrolytes at trace levels in water by fluorescent tagging. *React. Funct. Polym.* 2004.

BECKER, N., ELDRIDGE, R., BENNETT, D., BOLTO, B., DIXON, D., LE, N., RYE, C. Detection of polyelectrolytes at trace levels in water by fluorescent tagging. *React Funct Polym.* 2004.

BENNETT, D., BOLTO, B., DIXON, D., ELDRIDGE, R., LE, N., RYE, C. Determining the Fate of Flocculants by Fluorescent Tagging. *Springer Berlin Heidelberg.* 2000. [Online] http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-59791-6_15. (Consultado: 05 de noviembre de 2014).

BORDONS, M., ZULUETA, M. Evaluación de la actividad científica a través de indicadores bibliométricos. *Rev Esp Cardiol.* 1999.

BRUZZONITI, M., ANDRESEK, S., NOVIC, M., PERRACHON, D., SARZANINI, C. Determination of epichlorohydrin by sulfite derivatization and ion chromatography: characterization of the sulfite derivatives by ion chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.* 2004.

CABILDO, M.; CLARAMUNT, R.; CORNAGO, M.; ESCOLÁSTICO, C.; ESTEBAN, S.; FARRÁN, M.; GARCIA, M.; LÓPEZ, C.; PÉREZ, J.; PÉREZ, M.; SANTA MARÍA, M.; SANZ, D. Reciclado y tratamiento de residuos. Madrid: Universidad Nacional de Educación a Distancia, 2010.

CHANG, L., DENTEL, S., BRUCHB, M., GRISKOWITZC, N. NMR spectroscopy for determination of cationic polymer Concentrations. *Water Res.* 2002.

CATIONIC PMAS; MSDS 4221; Accepta Ltd: Manchester, Jun 01, 2004. [Online] http://www.accepta.com/images/product-safety-data/MSDS_Accepta%20Ltd_Accepta%204221.pdf. (Consultado: 27 de noviembre de 2014).

CHMILENKO, T., GALIMBIEVSKAYA, E., CHMILENKO, F. A New Approach to the spectrophotometric determination of polyhexamethyleneguanidinium chloride. *J. Anal. Chem.* 2011.

CHU, S., METCALFE, D. Analysis of Acrylamide in Water using a Coevaporation Preparative Step and Isotope Dilution Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 2007.

COSTA, R., J., GOMES, J., GONÇALVES, F., HUNKELER, D., RASTEIRO, M. The effects of acrylamide polyelectrolytes on aquatic organisms: Relating toxicity to chain architecture. *Chemosphere*. 2014.

CUDAJ, M., GUTHAUSEN, G., HOFE, T., WILHELM, M. Online coupling of size-exclusion chromatography and low-field H1 NMR spectroscopy. *Macromol. Chem. Phys.* 2012.

DEARMOND P., DIGOREGORIO, A. Characterization of Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Method for the Determination of Acrylamide in Complex Environmental Samples. *Anal. Bioanal. Chem.* 2013.

DEFANG, Z., WEN, Q. Study on a novel environment-friendly flocculant for drinking water treatment. *Arabian J. of Chem.* 2014.

DONG, Z., DONGYANG, C., BANGRUI, L., JIALI, F., LI, D., YIHONG, W., HAO, Z. Determination of Acrylamide in Water by Liquid Chromatography Coupled to Tandem Mass Spectrometry. 2014. [Online] <http://www.chromatographyonline.com/determinationacrylamidewaterliquidchromatographycoupled tandemmassspectrometry>. (Consultado: 02 de diciembre de 2014).

EPA. Test Plan for Diallyldimethylammonium Chloride (DADMAC), DADMAC HPV Committee. 2004.

EPI-DMA; MSDS 4559; Accepta Ltd: Manchester, Ene 16, 2012. [Online] http://www.accepta.com/images/product-safety-data/MSDS_Accepta%20Ltd_Accepta%204559.pdf. (Consultado: 27 de noviembre de 2014).

ESPARZA, X., MOYANO, E., VENTURA, F., GALCERAN, M. Hydrophilic interaction liquid chromatography/tandem mass spectrometry for the analysis of diallyldimethylammonium chloride in water. *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* 2011.

GONZÁLEZ DE DIOS, J., MOYA, M., MATEOS, M. Indicadores bibliométricos: Características y limitaciones en el análisis de la actividad científica. *An Esp Pediatr.* 1997.

GREGORY, J., BARANY, S. Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2011.

GUMBI, B., NGILA, J., NDUNGU, P. Direct spectrophotometric detection of the endpoint in metachromatic titration of polydiallyldimethylammonium chloride in water. *Phys. Chem. Earth.* 2014.

GUMBI, B., NGILA, J., NDUNGU, P. Gold nanoparticles for the quantification of very low levels of polydiallyldimethylammonium chloride in river water. *Anal. Methods*, 2014.

HARFORD, A., HOGAN, A., JONES, D., VAN DAM, R. Ecotoxicological assessment of a polyelectrolyte flocculant. *Water Res.* 2001.

HARRIS, D. Análisis químico cuantitativo. 3ª ed., España: Reverte, 2007.

HILLER, W., SINHA, P., HEHN, M., PASCH, H. Online LC-NMR - From an expensive toy to a powerful tool in polymer analysis. *Prog. Polym. Sci.* 2014.

HUANG, Y., XIE W., CHEN, L. Determination of epichlorohydrin in drinking water by isotope dilution gas chromatography mass spectrometry. *Zhonghua Yu Fang Yi Xue Za Zhi*. 2013.

HUTTER, J., CLARKE, M., JUST, E., LICHTIN, J., SAKR, A. Colloid titration: A method to quantify the adsorption of cationic polymer by bleached hair. *J. soc. Cosmet. Chem.* 1991.

JIN, F., HUB, J., YANG, M., JIN, X., HEC, W., HAN., H. Determination of diallyldimethylammonium chloride in drinking water by reversed-phase ion-pair chromatography–electrospray ionization mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*. 2006.

JIUNN, L., PAO, L., DYI, T, PI, W. Behavior of organic polymers in drinking water purification behavior. *Chemosphere*. 1998.

KAM, S., GREGORY. J. Charge determination of synthetic cationic polyelectrolytes by colloid titration. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 1999.

LEE, M., CHONG, M., ROBINSON, J. A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Saf Environ.* 2014. [on-line] <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2014.04.010>. (Consultado: 06 de agosto de 2014).

LÓPEZ, E., OCHOA, A., OROPEZA, M. A multiparameter colloidal titrations for the determination of cationic polyelectrolytes. *J. Envir. Protect.* 2012.

LÓPEZ, E.; OCHOA, A.; OROPEZA, M.; A multiparameter colloidal titrations for the determination of cationic polyelectrolytes. *J. Envir. Protect.* 2012.

LUCENTINI, L., FERRETTI, E., VESCHETTI, E., ACHENE, L., TURRIOBALDASSARRI, L., OTTAVIANI, M., BOGIALLI, S. Determination of low level acrylamide in drinking water by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *J. AOAC Int.* 2009.

MAJAM, S., JONNALAGADDA, S., THOMPSON, P. Development of Analytical Methods for Organic Polymer Determination used in Water Treatment, Proceedings of the 2004 Water Institute of Southern Africa (WISA) Biennial Conference, Cape Town, South Africa, May 2-6. 2004.

MAJAM, S., THOMPSON, P. Polyelectrolyte determination in drinking water. *Water SA.* 2006.

MARTÍN, M., BALLESTEROS, M. Espectrometría de masas y análisis de biomarcadores. Madrid: Real Academia Nacional de Farmacia. 2010. [On-line]. <http://www.analesranf.com/index.php/mono/article/viewFile/1066/1063>. (Consultado: 05 de enero de 2015).

MATILAINEN, A., VEPSÄLÄINEN, M., SILLANPÄÄ, M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2010.

MEYER, V. Encyclopedia of Analytical Science, 2^a ed. EMPA St Gallen: Suiza, 2005.

MOCCHIUTTI, P., ZANUTTINI, M. Key considerations in the determination of polyelectrolyte concentration by the colloidal titration method. *BioResources.* 2007.

MWANGI, I., NGILA, J., NDUNGU, P. A new spectrophotometric method for determination of residual polydiallyldimethylammonium chloride flocculant in treated water based on a diazotization-coupled ion pair. *Water SA*. 2012.

MWANGI, I., NGILA, J., NDUNGU, P., MSAGATI, T. Method Development for the Determination of Diallyldimethylammonium Chloride at Trace Levels by Epoxidation Process. *Water Air Soil Pollut*. 2013.

MWANGI, I., NGILA, J., NDUNGU, P., MSAGATI, T. Preconcentration and spectrophotometric determination of polyDADMAC in treated water by in situ coprecipitation with naphthalene. *J. Phys. Chem. Earth*. 2014. [On-line] <http://dx.doi.org/10.1016/j.pce.2014.07.001>. (Consultado: 05 de noviembre de 2014).

NATIONAL STANDARDS FOR DRINKING WATER TREATMENT CHEMICALS (NSDWT), 2009.

NSF Fact Sheet Polyelectrolytes and NSF/ANSI Standard 60, 2010.

(NWQS) National Water Quality Management Strategy, Australian Drinking Water Guidelines 6. 2011.

POLYDADMAC; MSDS 8413; Accepta Ltd: Manchester, Abr 01, 2009. [On-line] <http://www.msds-hazcom.com/MSDS/A/Accepta/8413-MSDS-Polydadmac.pdf>. Consultado: 27 de noviembre de 2014).

POMILIO, A., BERNATENE, E., VITALE, A. Espectrometría de masas en condiciones ambientales con ionización por desorción con electrospray. *Acta bioquím. clín. latinoam.* 2011 [on-line] http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0325-29572011000100003&lng=es&nrm=iso. Consultado: 02 de diciembre de 2014).

POSTMA, A., THOMAS, D., DONOVAN, R., LI, G., MOAD, G., MULDER, R., O'SHEA, M. A simple method for determining protic end-groups of synthetic polymers by ¹H NMR spectroscopy. *Polymer.* 2006.

RIPOLLÉS, C., MARÍN, JM., LÓPEZ, F., SANCHO, J., HERNÁNDEZ, F. Determination of sub-ppb epichlorohydrin levels in water by on-line solid-phase extraction liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* 2009.

SANZ, J., CASTERÁ, V., WANDEN, C. Estudio bibliométrico de la producción científica publicada por la *Revista Panamericana de Salud Pública/Pan American Journal of Public Health* en el período de 1997 a 2012. *Rev Panam Salud Publica.* 2014.

SARZANINI, C., BRUZZONITI, M., MENTASTI, E. Determination of Epichlorohydrin by Ion Chromatography. *J. Chromatogr. A.* 2000.

SAVEYN, H., HENDRICKX, P., DENTEL, S., MARTINSB, J., VAN DER MEERENA, P. Quantification of hydrolytic charge loss of DMAEA-Q-based polyelectrolytes by proton NMR spectroscopy and implications for colloid titration. *Water Res.* 2008.

SHARMA, B., DHULDHOYA, N., MERCHANT, U. Flocculants—an Ecofriendly Approach. *J Polym Environ.* 2006.

SKOOG, D.; LEARY J.. Análisis Instrumental. 5ª Ed. Madrid, España: McGraw Hill, 2001.

SOLANO, E., CASTELLANOS, S., LÓPEZ, M., HERNÁNDEZ, J. La bibliometría: una herramienta eficaz para evaluar la actividad científica postgraduada. *Medisur*. 2009.

STANDARDS FOR THE SUPPLY OF POLYELECTROLYTES FOR USE IN DRINKING-WATER TREATMENT (SSPUdT), 1999.

TRIPATHY, T., RANJAN, B. Flocculation: A New Way to Treat the Waste Water. *J. Phys. Sci.* 2006.

US EPA. Water Treatment Manual, 2002.

VILLEGAS, W., ACERETO, P., VARGAS, M. Análisis ultravioleta visible: la teoría y la práctica en el ejercicio profesional. México: Universidad Autónoma de Yucatán, 2006.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, GUIDELINES FOR DRINKING-WATER (WHO). Vol 1. 3ª ed., 2004.

ZHRIM, A., TIZAOUI, C., HILAL, N. Coagulation with polymers for nanofiltration pre-treatment of highly concentrated dyes: A review. *Desalination*. 2011.

Anexo A. Descripción técnica de los métodos analíticos

Resonancia magnética nuclear

Método de Chang *et al.* (2002)

Filtrar al vacío, la muestra de agua usando un papel de filtro *Whatman* N°1. Sustituir el agua de la muestra por D₂O empleando los siguientes métodos:

Método 1: Añadir 30 mL de la muestra a un vaso de precipitados de 50 mL y secar a 105.1 °C por 5 o 6 horas (h). Después, adicionar 10 mL de D₂O y agitar por 1 h. colocar 0.8 mL del sobrenadante en un tubo de RMN para el análisis.

Método II: Anadir 30 mL de la muestra a un tubos de centrífuga de 50 mL, agitar durante una noche a 1 rpm, luego agitar con vórtice por 1 minutos (min) y centrifugar a 7000 rpm (6000 g) durante 11 min.

Condiciones equipo RMN:

- Frecuencia: 400 MHz
- Barrido: 3500 Hz
- Tiempo entre pulsos de excitación: 8 segundos

Espectrofotometría UV-Vis

Método de Mwangi *et al.* (2012)

Filtrar la muestra. Disolver el ácido (4-hidroxi-1-naftilazo) bencenosulfónico en 10 mL de 1,4-dioxano, agregarla a 2 L de la muestra y dejar reposar por 2 h. Leer la solución en el espectrofotómetro a una $\lambda_{\max}=205$ nm.

Preparación ácido (4-hidroxi-1-naftilazo) bencenosulfónico

Una solución de 500 mL de ácido diazosulfanílico 6 mM se hace reaccionar con solución de naftol/etanol (0,0067 mol). La mezcla obtenida se afora hasta 1 L con agua destilada fría (5 °C) y se almacena bajo condiciones de oscuridad.

Método de Majam *et al.* (2004)

Adicionar 0.5 mL de TBO (indicador) a 20 mL de una solución tampón de $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NaKHPO}_4$. Filtrar la muestra de agua mediante filtración por succión usando un papel de filtro *Whatman* N°1 y ajustar el pH a 6 utilizando HCl o NaOH. Agregar la solución indicadora a 40 mL de la muestra y valorar con la solución de KPVS a una velocidad constante de 4.21 mL/min en un sistema automatizado a una $\lambda_{\text{max}}=631$ nm.

Método de Momani y Örmeci (2014)

La muestra se lee directamente a una λ_{max} de 191.5 nm.

Método de Mwangi *et al.* (2013)

Filtrar la muestra y concentrar 1 L por rotoevaporación hasta obtener un volumen de 100 mL. Adicionar 30 mL de peróxido de hidrógeno al 30% y 25 mL de hidróxido de sodio al 20% a la muestra. Colocar la mezcla en un baño de agua a 60 °C con agitación durante 1 hora. Filtrar la solución usando un crisol N°3 y analizar la solución en un espectrofotómetro a una λ_{max} de 313 nm.

Método de Mwangi *et al.* (2014)

Disolver 0.75 g de naftaleno en 10 mL de acetona y adicionar una solución de yoduro de potasio (0.60 g yoduro de potasio en 5 mL de agua). Mezclar la solución con 2 L de muestra y agitar constantemente durante 2 horas. Empaquetar una columna de vidrio con el precipitado obtenido y eludir con una solución de ácido (4-hidroxi-1-naftilazo) bencenosulfónico (colorante). Disolver el contenido de la columna en 10 mL de DMF y analizar espectrofotométricamente a una λ_{max} de 540 nm y pH=12.

Cromatografía de gases

Método de Lasa et al. (2006)

En un vial de 40 mL agregar 20 mL de la muestra, 300 g/L de cloruro de sodio y una barra de agitación (1000 rpm). Poner el vial en un recipiente en un baño a 5 °C y exponer durante la fibra durante 20 minutos en modo HS. Emplear una fibra de plidimetilsiloxano-divinilbenceno. Después del muestreo, retirar la fibra, inyectar inmediatamente en el cromatógrafo de gases y desorber térmicamente durante 1 min.

Condiciones Cromatográficas:

- Temperatura del puerto de inyección: 200 °C
- Flujo de Helio: 2.1 mL/min

Separación por GC-ECD:

Columna capilar DB-XLB (30 m x 0.32 mm id, 0.5 µm)

- Programa de temperatura de la columna: 50 ° C durante 1 min, aumentar 20 °C/min hasta 170 °C y luego 200 °C durante 2 min.
- Detector: con nitrógeno a 20 mL/min y 250 °C.

Método de Gaca y Wejnerowska (2006)

En un vial de 4 mL, colocar 2 mL de muestra y una barra de agitación. Emplear una fibra de polidimetilsiloxano-Carboxen de 75 µm, un tiempo de sorción de 15 min, temperatura de sorción de 50 °C y 1000 rpm.

Parámetros de desorción:

Temperatura del inyector: 240 °C (split/splitless, 5:1)

- Tiempo: 1 min

Condiciones Cromatográficas:

- Programa de temperatura de la columna: 50 °C por 4 min, aumentar 10 °C/min hasta 250 °C (8 min).
- Flujo de Helio 1.3 mL/min
- Temperatura del detector ECD: 320 °C
- Temperatura del inyector en la columna: 103 °C

Cromatografía líquida

Método de John *et al.* (2006)

La muestra (5 L) se bombea en un sistema de UF empleando una *membrana polisulfonada tipo cartucho con fibra en espiral* (peso molecular de corte de 5000 Daltons) y en el modo de reciclado hasta sequedad. Purgar el sistema de UF con 350 mL de agua, pasar el filtrado por un filtro de tipo jeringa de 0.45 µm y analizar por GPC-RI.

Condiciones Cromatográficas:

- Columna de polimetacrilato hidroxilado-a base de gel (dimensiones: 7.8 x 300 mm; 500 poros A^o; 10 µm)
- Velocidad de flujo: 0.5 mL/min
- Temperatura de la columna: 40 °C
- Temperatura interna de la celda del detector: 40 °C.
- Fase móvil: tampón de fosfato 0.25 M ajustado a pH de 2.3 con ácido fosfórico al 10% (v/v).

Método de Sarzanini *et al.* (2000)

Acondicionar un cartucho con resina macroporosa de divinilbenceno con 5 mL de etanol y 10 mL de agua. Pasar 20 mL de la muestra a través del cartucho y eluir la EPI con 10 mL de etanol-agua. El extracto obtenido se hace reaccionar con sulfito

de sodio (6×10^{-3} M) durante 1 hora a 30 °C. Después de la reacción, diluir la solución con agua (1: 1) y analizar por IC-CD.

Condiciones Cromatográficas:

- Columna de resina de poliestireno-divinilbenceno con un látex de intercambio aniónico completamente aminado, 13 μ m.
- Columna con sustrato macroporoso de 2000 Å de diámetro de poro
- Flujo: en 1 ml / min.
- Solución regenerante: solución de ácido sulfúrico 25 mM

Espectrometría de masas

Método de Dong *et al.* (2014)

Filtrar la muestra usando un filtro de nitrocelulosa 0.45 μ m. Acondicionar los cartuchos con 5 mL de metanol seguido de 5 mL de agua. Pasar 100 mL de agua filtrada por el cartucho y secar con nitrógeno durante 5 min. Eludir el analito retenido con 10 mL de metanol. Concentrar el extracto con nitrógeno hasta 1 mL y filtrar nuevamente y transferir a vial vidrio ámbar para el análisis por LC-MS/MS.

Condiciones Cromatográficas:

- Columna en fase reversa (2.1 mm \times 150 mm, columna \times 3.5 mm).
- Fase móvil: elución isocrática metanol: agua (10:90)
- Flujo: 0.2 mL/min.
- Volumen de inyección: 10 mL.
- Detector: MS/MS con triple cuadrupolo y ESI⁺
- Voltaje de pulverización: 4000 V
- Temperatura del capilar: 350 °C
- Energía de colisión: 10 eV