



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**FOTODESCOMPOSICIÓN DE BIOCIDAS  
UTILIZADOS EN LA INDUSTRIA  
AZUCARERA – CASO: METAM SODIO**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICA DE ALIMENTOS**

**PRESENTA  
SILVIA ALEJO MUNGUÍA**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX 2017**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO**

<b>PRESIDENTE</b>	Lucía Cornejo Barrera
<b>VOCAL</b>	M en Admón. Ind. Landy Irene Ramírez Burgos
<b>SECRETARIO</b>	Dra. Marisela Bernal González
<b>PRIMER SUPLENTE</b>	M en C. Rolando Salvador García Gómez
<b>SEGUNDO SUPLENTE</b>	Dra. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa

## **LUGAR DONDE SE REALIZÓ EL TEMA**

Laboratorios 301, 302 y 303 de Ingeniería Ambiental y de Química Ambiental,  
Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Química, UNAM.

## **ASESOR DEL TEMA**

Dra. Marisela Bernal González

---

## **SUPERVISOR TÉCNICO**

Dra. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa

---

## **SUSTENTANTE**

Silvia Alejo Munguía

---

## AGRADECIMIENTOS A LAS INSTITUCIONES

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM: Los reactivos, consumibles y materiales empleados en esta investigación fueron adquiridos con el apoyo financiero parcial del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) dentro del proyecto con clave IN102214 con título “Degradación del ditiocarbamato de sodio utilizado como agente biocida contra *Leuconostoc mesenteroides* en los ingenios azucareros” y de los proyectos del Programa de Apoyo a Proyectos para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza (PAPIME), “Apoyo a la enseñanza experimental de los laboratorios terminales de las carreras que se imparten en la Facultad de Química de la UNAM”, “Apoyo a la enseñanza experimental de las asignaturas terminales de las carreras que se imparten en la Facultad de Química de la UNAM” y “Desarrollo de material didáctico para las asignaturas ingeniería ambiental y estancia académica de la carrera de ingeniería química con base en estudios de caso” Claves EN103704, PE101709 y PE-100514, respectivamente, de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM, DGAPA, y del Programa de Apoyo a la Investigación y el Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM, PAIP, Clave 50009067.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, nuestra máxima casa de estudios por el apoyo y oportunidad que me dio para poder alcanzar este nivel profesional de estudios, además de todo el apoyo que recibí siendo parte del equipo representativo de atletismo, gracias por ayudarme a cumplir muchos de mis sueños y metas.

A la Facultad de Química por abrirme las puertas al mundo del conocimiento científico ya sea en clases, bibliotecas o herramientas en línea, y sin duda esta experiencia de vida fue justamente lo que esperaba. A todos los docentes que forman parte de esta facultad, pero en especial a los tuvieron participación a lo largo de mi trayectoria como estudiante porque aunque el camino no siempre fue

fácil, nunca hubo alguien de quien no aprendiera algo, gracias a la facultad porque a pesar de que la aportación voluntaria cada año de reinscripción muchas veces es insignificante comparado con todo el material que se nos proporciona, principalmente en los laboratorios.

A los LIQAYQA, gracias por darme la oportunidad de realizar mi estancia estudiantil y continuación como proyecto de tesis; por el apoyo de todo el personal académico del área, porque aunque en la carrera de Química de los Alimentos no tenemos un enfoque ambiental, con este proyecto adquirí nuevos y muy importantes conocimientos que me han dejado con la voluntad de seguir estudiando y aprendiendo más en el área de Química Ambiental. A mi asesora la Dra. Marisela Bernal por su tolerancia, apoyo y múltiples observaciones en el presente proyecto que con el tiempo me ayudaron a corregir muchos de mis errores al trabajar en el laboratorio y en la realización de reportes de investigación. A la Dra. María del Carmen Durán personalmente le agradezco por la coordinación que ha llevado a cabo a través de todos estos años en el laboratorio siendo la principal responsable del área, porque impulsa a los jóvenes al trabajo tan importante que representa la investigación y su labor al exhortar a los jóvenes de atender y ayudar a resolver los problemas de nuestra sociedad en el área científica.

Finalmente, se agradece a la UNAM a través del proyecto PAPIIT Clave IT101118, a cargo del **Dr. Antonio Esteban Jiménez González** del **IER-UNAM** vigente de 2017-2020, intitulado Tecnología solar para el tratamiento de aguas residuales procedentes de la industria y que incluía la formación de recursos humanos y la difusión del conocimiento generado en foros nacionales e internacionales, el apoyo para esta investigación.

## **DECLARATORIA**

*Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmada en la Legislación Universitaria en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al calce que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas de, o referencias a, la obra de otros autores aparecen debida y adecuadamente señalados, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales.*

---

Sustentante  
Silvia Alejo Munguía

Resumen	1
Capítulo 1. Problemática	2
1.1. Introducción	2
1.2. Justificación	3
1.3. Objetivos	3
1.3.1. Objetivo general	3
1.3.2. Objetivos particulares	4
1.4. Hipótesis	4
Capítulo 2. Antecedentes	5
2.1. Antecedentes históricos de la producción de azúcar en México	5
2.1.1. Historia y evolución	5
2.1.2. Época colonial de la caña en México	6
2.1.3. La industria de la caña en el México independiente	7
2.1.4. La industria azucarera antes y después de la Revolución Mexicana	8
2.1.5. Tiempos de recuperación de la industria azucarera	9
2.2. Producción de azúcar en México	10
2.2.1. Participación de la industria azucarera mexicana en el mundo	14
2.2.2. Visión y expectativa futura de la producción de azúcar nacional y mundial	15
2.3. Proceso de elaboración de la caña de azúcar	17
2.3.1. Operaciones unitarias de la extracción de azúcar de caña	18
2.3.2. Microorganismos presentes en la caña de azúcar	24
2.3.3. Biocidas utilizados en la industria azucarera	26
2.3.4. Metam sodio (MS) y sus productos de descomposición	28
2.3.4.1. Metilamina (MA)	30
2.3.4.2. Metilisotiocianato (MITC)	32
2.3.4.2.1. Dimetiltiourea (DMTU) y Metiltiourea (MTU)	33
2.4. Normatividad	36
2.4.1. Normatividad en México	36

2.4.2. FAO-OMS	37
2.4.3. Normatividad de la Unión Europea	39
Capítulo 3. Fundamentos analíticos	40
3.1. Cinética química	40
3.2. Velocidad de reacción	40
3.3. Orden de reacción	42
3.3.1. Métodos gráficos para determinar el orden de reacción	42
3.4. Tiempo de vida media	44
3.5. Fundamentos de espectrofotometría	44
3.5.1. Propiedades de la luz	45
3.5.2. Absorción de la luz	45
3.6. El espectrofotómetro	48
3.6.1. Lámparas	49
3.6.2. Monocromadores	50
3.6.3. Celdas y cubetas	51
3.6.4. Detectores	51
3.7. Errores en la espectrofotometría	51
Capítulo 4. Metodología	53
4.1. Parámetros de operación	53
4.2. Diseño experimental	53
4.3. Material y equipo	54
4.4. Reactivos	54
4.4.1. Preparación de reactivos	56
4.4.2. Tratamiento de caña de azúcar	57
4.5. Curvas de calibración de MS, MA, MITC, DMTU y MTU	57
4.6. Fotodescomposición de MS, MA, MITC, DMTU y MTU	58
4.7. Análisis estadísticos	59
Capítulo 5. Resultados y discusión	60
5.1. Identificación y cuantificación del plaguicida	60
5.2. Curvas de calibración	60

# ÍNDICE

---

5.3. Fotodescomposición	63
5.3.1. Fotodescomposición en agua	64
5.3.2. Fotodescomposición en jugo de caña	69
5.4. Análisis estadístico	73
Capítulo 6. Conclusiones	79
Capítulo 7. Bibliografía	82
Capítulo 8. Recomendaciones	92
Anexos	
Anexo 1. Lavado de material de vidrio	83
Anexo 2. Espectros de absorción UV-Visible	84
Anexo 3. Curvas de calibración	89
Anexo 4. Curvas de fotodegradación	96
Anexo 5. Disposición de residuos	103

# ÍNDICE DE TABLAS

---

---

	Pág.
Tabla 1. Cierre de producción de caña de azúcar (SIAP, 2014)	12
Tabla 2. Rendimiento de la producción de azúcar hasta el 2014 (SIAP, 2014)	12
Tabla 3. Productos químicos utilizados en la industria azucarera (Herrero, 2014)	13
Tabla 4. Producción mundial de azúcar ciclo 2015-2016 (CONADESUCA, 2016)	15
Tabla 5. Estimaciones de la oferta y demanda de la caña de azúcar hasta 2018 (SAGARPA, 2009)	16
Tabla 6. Propiedades fisicoquímicas del metam de sodio (Sigma-Aldrich, 2016b)	29
Tabla 7. Propiedades fisicoquímicas de la metilamina (Praxair, 2008)	31
Tabla 8. Propiedades fisicoquímicas del metilisotiocianato (Sigma-Aldrich, 2016a)	33
Tabla 9. Propiedades fisicoquímicas de la dimetiltiourea (Sigma-Aldrich, 2014b)	35
Tabla 10. Propiedades fisicoquímicas de la metiltiourea (Sigma-Aldrich, 2014a)	36
Tabla 11. Límite máximo residual (LMR) de plaguicidas en caña de azúcar y maíz (MINSAL, 2009)	38
Tabla 12. Límite máximo residual de ditiocarbamatos en caña de azúcar (Unión Europea, 2009)	39
Tabla 13. Método gráfico para cada uno de los órdenes de reacción (Laidler, 2007)	44
Tabla 14. Ecuaciones de vida media (Harris, 2003)	44
Tabla 15. Diseño experimental en agua	53
Tabla 16. Diseño experimental en jugo de caña	53
Tabla 17. Equipo y material utilizado con sus especificaciones técnicas	54
Tabla 18. Reactivos utilizados	55
Tabla 19. Curvas de calibración de MS bajo las diferentes condiciones experimentales	61
Tabla 20. Curvas de calibración de MA bajo las diferentes condiciones experimentales	62
Tabla 21. Curvas de calibración de MITC bajo las diferentes condiciones experimentales	62
Tabla 22. Curvas de calibración de DMTU bajo las diferentes condiciones experimentales	62

## ÍNDICE DE TABLAS

---

---

Tabla 23. Curvas de calibración de MTU bajo las diferentes condiciones experimentales	63
Tabla 24. Cinética de degradación del MS en agua	65
Tabla 25. Cinética de degradación de la MA en agua	66
Tabla 26. Cinética de degradación del MITC en agua	67
Tabla 27. Cinética de degradación de la DMTU en agua	68
Tabla 28. Cinética de degradación de la MTU en agua	68
Tabla 29. Cinética de degradación del MS en jugo de caña	70
Tabla 30. Cinética de degradación de la MA en jugo de caña	70
Tabla 31. Cinética de degradación del MITC en jugo de caña	71
Tabla 32. Cinética de degradación de la DMTU en jugo de caña	71
Tabla 33. Cinética de degradación de la MTU en jugo de caña	72
Tabla 34. Análisis de varianza de la degradación del MS en agua	73
Tabla 35. Análisis de varianza de la degradación del MS en jugo de caña	74
Tabla 36. Análisis de varianza de la degradación de la MA en agua	74
Tabla 37. Análisis de varianza de la degradación de la MA en jugo de caña	75
Tabla 38. Análisis de varianza de la degradación del MITC en agua	75
Tabla 39. Análisis de varianza de la degradación del MITC en jugo de caña	76
Tabla 40. Análisis de varianza de la degradación de la DMTU en agua	77
Tabla 41. Análisis de varianza de la degradación de la DMTU en jugo de caña	77
Tabla 42. Análisis de varianza de la degradación de la MTU en agua	77
Tabla 43. Análisis de varianza de la degradación de la MTU en jugo de caña	78

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

---

		Pág.
Figura 1.	Principales estados productores de caña y azúcar de caña en México (SAGARPA, 2012)	11
Figura 2.	Diagrama del proceso de obtención de azúcar de caña (IMSA, 1991)	19
Figura 3.	Síntesis general de dextranas a partir de sacarosa (Larrahondo, 1995)	25
Figura 4.	Cristales de sacarosa en forma de aguja (Calahorro, 1995)	26
Figura 5.	Plaguicidas más usados en la industria azucarera (Varona-Uribe et al., 2006)	27
Figura 6.	Estructura del metam sodio (Wales, 2002)	29
Figura 7.	Degradación del metam sodio en una solución neutra (LAINCO, 2010)	29
Figura 8.	Degradación del metam sodio en una solución alcalina diluída (LAINCO, 2010)	30
Figura 9.	Degradación del metam sodio en solución ácida (LAINCO, 2010)	30
Figura 10.	Estructura química general de las tioureas (Mertschenk et al., 1995)	34
Figura 11.	Síntesis general de tioureas no sustituidas (Koketsu et al., 2003)	34
Figura 12.	Reducción de las tioureas (Kaneko et al., 1974)	34
Figura 13.	Información técnica del Metam Sodio (CICOPLAFEST, 2004)	37
Figura 14.	Variaciones de concentración con el tiempo para una reacción $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ (Harris, 2003)	41
Figura 15.	Reacción de orden cero (Laidler, 2007)	42
Figura 16.	Reacción de primer orden (Laidler, 2007)	43
Figura 17.	Reacción de segundo orden (Laidler, 2007)	43
Figura 18.	Radiación electromagnética polarizada en el plano de longitud de onda $\lambda$ (Kotz et al., 2003)	45
Figura 19.	Energía de absorción y emisión de una molécula (Kotz et al., 2003)	46

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

---

Figura 20.	Diagrama esquemático de una medida espectrofotométrica de haz simple (Kotz et al., 2003)	46
Figura 21.	Lámpara de arco (Vilanova y Sogorb, 2004)	50
Figura 22.	Fototubo empleado en la detección de UV-visible (Vilanova y Sogorb, 2004)	52
Figura 23.	Principales etapas de la metodología	55
Figura 24.	Sistema de fotodescomposición de las muestras	59
Figura 25.	Parámetros del diseño experimental	60
Figura A2.1.	Barrido de 200 – 400nm MS	84
Figura A2.2.	Barrido de 200 – 300nm MS	84
Figura A2.3.	Barrido de 190 – 250nm MA	85
Figura A2.4.	Barrido de 190 – 210nm MA	85
Figura A2.5.	Barrido 190 – 300nm MITC	86
Figura A2.6.	Barrido 190 – 210nm MITC	86
Figura A2.7.	Barrido 200 – 300nm DMTU	87
Figura A2.8.	Barrido 190 – 210nm DMTU	87
Figura A2.9.	Barrido 190 – 300nm MTU	88
Figura A2.10.	Barrido 190 – 210nm MTU	88
Figura A3.1.	Curva de calibración MS en agua pH 4.5 y luz	89
Figura A3.2.	Curva de calibración MS en agua pH 4.5 y oscuridad	89
Figura A3.3.	Curva de calibración MA en agua pH 4.5 y luz	89
Figura A3.4.	Curva de calibración MA en agua pH 4.5 y oscuridad	89
Figura A3.5.	Curva de calibración MITC en agua pH 4.5 y luz	89
Figura A3.6.	Curva de calibración MITC en agua pH 4.5 y oscuridad	89
Figura A3.7.	Curva de calibración DMTU en agua pH 4.5 y luz	90
Figura A3.8.	Curva de calibración DMTU en agua pH 4.5 y oscuridad	90
Figura A3.9.	Curva de calibración MTU en agua pH 4.5 y luz	90
Figura A3.10.	Curva de calibración MTU en agua pH 4.5 y oscuridad	90
Figura A3.11.	Curva de calibración MS en agua pH 7 y luz	90
Figura A3.12.	Curva de calibración MS en agua pH 7 y oscuridad	90
Figura A3.13.	Curva de calibración MA en agua pH 7 y luz	91
Figura A3.14.	Curva de calibración MA en agua pH 7 y oscuridad	91

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

---

Figura A3.15.	Curva de calibración MITC en agua pH 7 y luz	91
Figura A3.16.	Curva de calibración MITC en agua pH 7 y oscuridad	91
Figura A3.17.	Curva de calibración DMTU en agua pH 7 y luz	91
Figura A3.18.	Curva de calibración DMTU en agua pH 7 y oscuridad	91
Figura A3.19.	Curva de calibración MTU en agua pH 7 y luz	92
Figura A3.20.	Curva de calibración MTU en agua pH 7 y oscuridad	92
Figura A3.21.	Curva de calibración MS en agua pH sin modificar y luz	92
Figura A3.22.	Curva de calibración MS en agua pH sin modificar y oscuridad	92
Figura A3.23.	Curva de calibración MA en agua pH sin modificar y luz	92
Figura A3.24.	Curva de calibración MA en agua pH sin modificar y oscuridad	92
Figura A3.25.	Curva de calibración MITC en agua pH sin modificar y luz	93
Figura A3.26.	Curva de calibración MITC en agua pH sin modificar y oscuridad	93
Figura A3.27.	Curva de calibración DMTU en agua pH sin modificar y luz	93
Figura A3.28.	Curva de calibración DMTU en agua pH sin modificar y oscuridad	93
Figura A3.29.	Curva de calibración MTU en agua pH sin modificar y luz	93
Figura A3.30.	Curva de calibración MTU en agua pH sin modificar y oscuridad	93
Figura A3.31.	Curva de calibración MS en jugo de caña y luz	94
Figura A3.32.	Curva de calibración MS en jugo de caña y oscuridad	94
Figura A3.33.	Curva de calibración MA en jugo de caña y luz	94
Figura A3.34.	Curva de calibración MA en jugo de caña y oscuridad	94
Figura A3.35.	Curva de calibración MITC en jugo de caña y luz	94
Figura A3.36.	Curva de calibración MITC en jugo de caña y oscuridad	94
Figura A3.37.	Curva de calibración DMTU en jugo de caña y luz	95
Figura A3.38.	Curva de calibración DMTU en jugo de caña y oscuridad	95
Figura A3.39.	Curva de calibración MTU en jugo de caña y luz	95
Figura A3.40.	Curva de calibración MTU en jugo de caña y oscuridad	95
Figura A4.1.	Curvas de degradación MS pH 4.5	96
Figura A4.2.	Curvas de degradación MS pH 7	96
Figura A4.3.	Curvas de degradación MS pH sin modificar	96
Figura A4.4.	Curvas de degradación MA pH 4.5	97

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

---

Figura A4.5.	Curvas de degradación MA pH 7	97
Figura A4.6.	Curvas de degradación MA pH sin modificar	97
Figura A4.7.	Curvas de degradación MITC pH 4.5	98
Figura A4.8.	Curvas de degradación MITC pH 7	98
Figura A4.9.	Curvas de degradación MITC pH sin modificar	98
Figura A4.10.	Curvas de degradación DMTU pH 4.5	99
Figura A4.11.	Curvas de degradación DMTU pH 7	99
Figura A4.12.	Curvas de degradación DMTU pH sin modificar	99
Figura A4.13.	Curvas de degradación MTU pH 4.5	100
Figura A4.14.	Curvas de degradación MTU pH 7	100
Figura A4.15.	Curvas de degradación MTU pH sin modificar	100
Figura A4.16.	Curvas de degradación MS en jugo de caña	101
Figura A4.17.	Curvas de degradación MA en jugo de caña	101
Figura A4.18.	Curvas de degradación MITC en jugo de caña	101
Figura A4.19.	Curvas de degradación DMTU en jugo de caña	102
Figura A4.20.	Curvas de degradación MTU en jugo de caña	102

## ABREVIATURAS

---

---

A	Absorbancia
Abs	Absorbancia
ADN	Ácido desoxirribonucleico
b	Ordenada al origen
C	Concentración
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NS	Metilisotiocianato (MITC)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NS <sub>2</sub> Na	Metam de sodio (MS)
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S	Metiltiourea (MTU)
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> S	Dimetiltiourea (DMTU)
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	Metilamina (MA)
CICOPLAFEST	Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas Fertilizantes y Sustancias Tóxicas
cm	Centímetros
C <sub>o</sub>	Concentración inicial
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
CS <sub>2</sub>	Disulfuro de carbono
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación por sus siglas en inglés
g	Gramos
h	Horas
H <sub>2</sub> O	Agua
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ácido fosfórico
ha	Hectárea
HCl	Ácido clorhídrico
hPa	Hectopascales
Hz	Hertzios
I.A.	Ingrediente activo
k	Constante de degradación
kg	Kilogramos
k <sub>o</sub>	Rapidez de degradación de orden cero

## ABREVIATURAS

---

kPa	Kilopascales
$LD_{50}$	Dosis letal media por sus siglas en inglés
LMPE-PPT	Límite máximo permisible de exposición promedio ponderado en el tiempo. Es la concentración promedio ponderada en tiempo de un contaminante en el ambiente laboral para una jornada de ocho horas diarias y una semana laboral de cuarenta horas a la cual se pueden exponer la mayoría de los trabajadores sin sufrir daños a la salud
LMR	Límite máximo residual
M	Molar
m	Pendiente de una recta
m <sup>3</sup>	Metro cúbico
MetOH	Metanol
mg	Miligramos
min	Minutos
mL	Mililitros
MM	Masa molecular
mmHg	Milímetros de mercurio
n.d.	No determinado
NH <sub>3</sub>	Amoniaco
NH <sub>4</sub> OH	Hidróxido de amonio
NH <sub>4</sub> OH	Hidróxido de amonio
nm	Nanómetros
<i>NTP</i>	<i>National Toxicology Program</i>
OMS	Organización Mundial de la Salud
ONISA	Operadora Nacional de Ingenios Azucareros
P	Potencia
pH	Potencial de hidrógeno
ppm	Partes por millón
<i>psi</i>	Unidad inglesa de presión: <i>Pounds-force per square inch</i> ,

## ABREVIATURAS

---

---

	(libra-fuerza por pulgada cuadrada)
R <sup>2</sup>	Coeficiente de correlación
rpm	Revoluciones por minuto
s	Segundos
SiO <sub>2</sub>	Sílice
t	Tiempo
T	Transmitancia
t <sub>1/2</sub>	Tiempo de vida media
TLCAN	Tratado de Libre Comercio de América del Norte
ton	Toneladas
UFC	Unidades formadoras de colonias
UV	Ultravioleta
W	Watts

### Letras griegas y otros símbolos

ε	Absortividad molar
λ	Longitud de onda
ν	Frecuencia
μL	Microlitros
\$	Pesos
%	Porcentajes
°Brix	Grados Brix
°F	Grados Fahrenheit
°C	Grados Celsius

## RESUMEN

---

---

Por más de 30 años el ditiocarbamato de sodio conocido como metam de sodio ( $C_2H_4NS_2Na$ ) ha sido empleado con éxito en la industria azucarera como plaguicida, el cual reduce sustancialmente las poblaciones de bacterias, nemátodos y hongos, siendo el de mayor importancia *Leuconostoc mesenteroides* una bacteria Gram positiva que a partir de los glúcidos presentes en la caña de azúcar es capaz de producir oligosacáridos de alto masa molecular conocidos como dextranas cuyo aspecto físico se caracteriza por ser “gomas”. Dichas gomas afectan el proceso de los ingenios azucareros bloqueando las tuberías y equipos por donde pasa el jugo de caña disminuyendo considerablemente el rendimiento de la obtención de la sacarosa. El metam de sodio usado para eliminar a éste y otros microorganismos, al diluirse en agua se descompone principalmente en tres productos que han sido designados como altamente tóxicos los cuales son: metilamina ( $CH_3NH_2$ ), disulfuro de carbono ( $CS_2$ ) y metilisotiocianato ( $C_2H_3NS$ ). La metilamina es un compuesto precursor de las nitrosaminas las cuales son cancerígenas; el disulfuro de carbono es un compuesto de igual manera tóxico y es altamente volátil por lo que la exposición prolongada a sus vapores lleva a síntomas de intoxicación que van desde el enrojecimiento de la cara hasta parálisis de la respiración; el metilisotiocianato por su parte, es precursor de otros dos productos de descomposición tóxicos como son la dimetiltiurea ( $C_3H_8N_2S$ ) y metiltiurea ( $C_2H_6N_2S$ ). Debido a lo anterior, en esta investigación se estudió la degradación del metam de sodio, metilamina, metilisotiocianato, dimetiltiurea y metiltiurea sometiendo las muestras a diferentes condiciones ambientales que ocurren durante la producción de azúcar de caña con la finalidad de poder determinar el tiempo de vida media de cada uno de los compuestos de estudio y concluir qué factores tienen mayor contribución en la degradación de éstos con el objetivo de garantizar la inocuidad del producto final. Los compuestos fueron estudiados mediante espectrofotometría en las longitudes de onda del UV-Visible. Se evaluaron los factores A: matriz (agua y jugo de caña), B: pH (4.5, 7 y sin modificar), C: fotólisis (luz y oscuridad), y D: tiempo (0 a 12min). Los datos experimentales mostraron que los tiempos de vida media de acuerdo con los factores de mayor contribución en la degradación de cada uno de los compuestos estudiados fueron los siguientes: MS  $t_{1/2}$  2.6 h a pH sin modificar en agua y  $t_{1/2}$  4.77 h en jugo de caña, MA  $t_{1/2}$  1.7 h a pH 7 en agua y  $t_{1/2}$  1.87 h en jugo de caña, MITC  $t_{1/2}$  4.09 min a pH 4.5 en agua y  $t_{1/2}$  8.94 min en jugo de caña, DMTU  $t_{1/2}$  0.86 h a pH 4.5 en agua y  $t_{1/2}$  0.57 h en jugo de caña y MTU  $t_{1/2}$  0.09 h a pH 4.5 en agua y  $t_{1/2}$  6.41 min en jugo de caña.

### 1.1. Introducción

La industria azucarera se ha desarrollado en México en forma ininterrumpida desde la década inicial de la conquista española, siendo una de las actividades de mayor tradición y trascendencia en el desarrollo histórico del país. Por ello la participación de esta industria dentro de la economía nacional ha tenido gran importancia desde varios puntos de vista. Uno de éstos es la producción de un bien de consumo popular generalizado a precio accesible para toda la población del país, así como la creación y sostenimiento de empleos productivos y remunerados a lo largo de la nación (Crespo, 1988). Para la industria azucarera es indeseable la formación de dextranas durante los procesos llevados a cabo en planta, el microorganismo *Leuconostoc mesenteroides* es una bacteria que produce dichos compuestos y tienen un nivel de multiplicación de 25.7% y representan una gran parte de la microflora contaminante, si se considera que en este tipo de medio en el que existen grandes concentraciones de sacarosa, se debe dedicar más atención al desarrollo de esta microbiota, porque no solamente provoca pérdidas de azúcar, sino también causan daños a los procesos de elaboración del azúcar (Mora, 1994). Para el control de este microorganismo se ha empleado entre uno de tantos biocidas, al ditiocarbamato de sodio, comercialmente conocido como metam sodio, el cual se ha utilizado para la desinfección y/o sanitización en el procesamiento de la caña de azúcar en un intervalo de aplicación de 40 a 80mg/L y es agregado de forma continua durante la extracción de jugo ya que es donde se homogeneiza fácilmente (Villa, 2008). Dicho compuesto es una sustancia química que posee actividad fungicida, insecticida, nematocida y herbicida (Bonilla-Vidal, 2013). Los productos de descomposición del metam sodio son altamente tóxicos. En un medio ácido el metam sodio se hidroliza dando como resultado metilamina ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) y disulfuro de carbono ( $\text{CS}_2$ ). En soluciones alcalinas diluidas, el metam sodio produce una reacción de oxidación caracterizada por la formación de azufre elemental (S) y metilisotiocianato (MITC) (Cuervo *et al.*, 2010). Las emisiones a la atmósfera de

este último subproducto del metam sodio, representan un peligro potencial para los trabajadores agrícolas, así como para la población que vive cerca de los campos fumigados (Matthiessen y Kirkegaard, 2006).

El análisis de los compuestos de interés se realizó mediante espectrofotometría entre las longitudes de onda del espectro del UV-Visible tomando en cuenta que es una técnica analítica cuantitativa de alta reproducibilidad por las repetidas señales obtenidas a partir del compuesto en estudio, alta sensibilidad, fácil de usar y el gran intervalo lineal de concentraciones y la selectividad (Harris, 2003).

### **1.2. Justificación**

En la actualidad, es frecuente identificar residuos de plaguicidas en los alimentos y que, en muchos casos, se detectan en concentraciones por encima de los límites máximos residuales (LMR), recomendados por la FAO/OMS (OMS, 1982). Por lo tanto, en los últimos años ha aumentado de manera significativa en el mundo entero la demanda de los consumidores por productos saludables e inocuos (Nollet, 1996). Debido a esto, es necesario desarrollar e implementar metodologías analíticas que contribuyan a la detección, cuantificación y evaluación de la degradación de uno de los compuestos más utilizados, el metam sodio (MS), para la eliminación del microorganismo *Leuconostoc mesenteroides* que hidroliza la sacarosa y forma dextranas durante el proceso de extracción de jugo de caña para la obtención de azúcar.

### **1.3. Objetivo**

#### **1.3.1. Objetivo general**

Evaluar la velocidad de fotodescomposición del metam sodio (MS) en agua y jugo de caña a sus productos de degradación como son: la metilamina (MA), el metilisotiocianato (MITC), metiltiourea (MTU) y dimetiltiourea (DMTU).

### 1.3.2. Objetivos particulares

- Conocer a profundidad la técnica analítica de espectrofotometría y sus aplicaciones para la cuantificación de la concentración de un analito.
- Determinar la longitud máxima de absorción del espectro electromagnético en la región del UV-Vis del MS y sus productos de descomposición MA, MITC, DMTU y MTU mediante la técnica analítica de espectrofotometría.
- Evaluar la degradación del MS, MA, MITC, DMTU y MTU, bajo diferentes condiciones de pH, fotólisis, tiempo y matriz.

### 1.4. Hipótesis

- Nula  $H_0$ = El factor de luz, pH, matriz y tiempo no produce efectos de degradación sobre el metam sodio (MS) por lo que no se forman los productos metilamina (MA), metilisotiocianato (MITC), metiltiourea (MTU) y dimetiltiourea (DMTU)
- Alternativa  $H_a$ = Los factores de luz, pH, matriz y tiempo produce efectos de degradación sobre el metam sodio (MS) formándose los productos metilamina (MA), metilisotiocianato (MITC), metiltiourea (MTU) y dimetiltiourea (DMTU).

### 2.1. Antecedentes históricos de la producción de azúcar en México

Antes de profundizar en la evolución de la industria azucarera mexicana, se debe saber que el azúcar es uno de los alimentos básicos más importantes de todo el mundo. Por ser pura y estar constituida por hidratos de carbono solamente, es una de las mejores y más baratas fuentes de energía. El azúcar, sólo o en combinación con otros alimentos proporciona un promedio de 12% de hidratos de carbono, los elementos productores de energía en la dieta humana (Maturana, 1970). Alrededor de 1900, el azúcar se suma a la dieta del hombre occidental, asentado en el hecho de que la caña de azúcar produce mayor cantidad de calorías utilizables. De esto se desprende su presencia como un producto estratégico en el sector alimentario y en el comercio mundial (Crespo, 1988).

#### 2.1.1. Historia y evolución

El origen y los inicios de la caña de azúcar son un poco cuestionados. Algunas investigaciones dicen que sus orígenes provienen de China, cuando otras dicen que de la India y Asia Meridional. Sin embargo, la caña de azúcar llegó a tierra continental americana con sus bonanzas y sus secuelas sobrias por la doble vía de los conquistadores y colonizadores ibéricos (Crespo, 1988). Con el intercambio comercial que se estaba dando entre los países colonizadores y sus colonias existían productos destinados a enriquecer la flora comercial de sus colonias. Con el descubrimiento de América, el azúcar viaja de manos de Colón a las islas del Caribe, a Santo Domingo, donde se cultiva por primera vez a gran escala, llegando más tarde a Cuba y a México, en este último país con Cortés quien instaló el primer “trapiche” de México siendo la primera agroindustria de tierra firme en el continente americano. Paralelamente, otros españoles en sus viajes favorecen su expansión a zonas asiáticas, como las Islas Filipinas y archipiélagos del Pacífico. De manos de los portugueses la caña de azúcar llega a Brasil, los

franceses la introducen en sus colonias del Océano Índico y los holandeses en las Antillas (Hernández y Hernández, 2013).

### 2.1.2 Época colonial de la caña en México

En México la industria de fabricación de azúcar fue una de las primeras industrias de transformación que se funda, en lo que entonces en el siglo XVI, se empezó a llamar la Nueva España (Sandoval, 1951). Reafirmando lo que dice Fernando Sandoval en el libro *“La industria del azúcar en Nueva España”*, posiblemente fue el aspecto y el clima de la costa veracruzana, tan parecida a la de Cuba, lo que hizo pensar en establecer ahí la primera industria azucarera. La caña de azúcar es una planta propia de los climas tropicales y subtropicales que tengan, cuando menos, una lluvia moderada, combinada con una estación seca bien definida que permita efectuar la zafra (Maturana, 1970). A partir de este periodo los ingenios fabricantes de azúcar, fueron aumentando en número e importancia junto con el cultivo de la caña de azúcar. Se extendieron con rapidez por toda la región y donde el clima era propicio se establecieron pequeños molinos, movidos por la tracción animal, que empezaron a fabricar el azúcar morena (Sandoval, 1951).

Con base en lo anterior y a causa principalmente del incremento de la demanda por parte de los colonos se puede explicar su rápida expansión por todo el territorio mexicano y es posible darse cuenta que desde los inicios del siglo XVII, la industria azucarera comenzó a tomar un lugar muy importante en la economía de esta nación. Algunos autores han afirmado que, después de la minería, la fabricación del azúcar constituyó la industria más importante del país (Sandoval, 1951). Y así, el azúcar continuó como una materia preciosa durante el periodo de la colonia, haciendo prosperar a las haciendas españolas las cuales acumularon grandes cantidades de dinero tanto en el Viejo como en el Nuevo Mundo (Reynoso-J., 2006).

### 2.1.3. La industria de la caña en el México independiente

Como consecuencia de la guerra de Independencia en México (1810-1821), la producción azucarera se vio severamente afectada en algunas de las regiones más importantes. Los daños en ingenios y cañaverales fueron particularmente duros en la zona de Córdoba, Veracruz, Cuernavaca, Morelos y Zacualpan de las Amilpas, Morelos. Desapareció además, el incentivo de las exportaciones. Resulta imposible cuantificar la dimensión de la disminución de la producción de azúcar, a causa de la ausencia de datos estadísticos, pero de acuerdo con testimonios existentes en la zona central de Veracruz, la caída parece haber alcanzado niveles radicales. La recuperación fue rápida ya que, en 1870, la producción nacional azucarera fue de 25000 toneladas, lo cual reflejó una duplicación en la producción en comparación con el periodo novo-hispano de fines del siglo XVIII (Crespo, 1988).

En la historia moderna de México (a partir del siglo XIX), durante el Porfiriato se presenta una etapa de un gran crecimiento económico sostenido, donde el gran apoyo a la industria fortaleció la economía del país. “El desarrollo del país estuvo fincado en la estabilidad política lograda por Porfirio Díaz y una política económica diseñada para atraer la inversión extranjera y estimular las exportaciones mexicanas (Melville y Melville, 1979). En el periodo del Porfiriato la industria azucarera en la región de Morelos fue de gran importancia, ya que tuvo alcances de significación para la evolución de la industria azucarera mexicana por la singular importancia que esa región tenía no únicamente como productora, sino por ser el lugar donde con mayor dinamismo y capacidad de transformación se abordó la cuestión de la modernización tecnológica y económica. En el sector del campo de la industria azucarera se contabiliza la introducción de maquinaria moderna y el desarrollo de la infraestructura hidráulica. En este aspecto las haciendas azucareras estuvieron a la cabeza de lo que fue la mayor

transformación en la agricultura mexicana desde la introducción del arado con tracción animal más de tres siglos antes, hasta este periodo (Crespo, 1988).

Puede decirse que la industria azucarera fue una de las primeras favorecidas con estas nuevas visiones económicas, lo que permitió que los ingenios comenzaran a dispersarse por el país. Así, la industria azucarera tomó un lugar muy importante dentro de las exportaciones que eran apoyadas en este periodo. De 8,820 toneladas registradas en 1903, se pasó a 42,660 dos años más tarde (Maturana, 1970).

### **2.1.4 La industria azucarera antes y después de la revolución**

Con la Revolución Mexicana en 1910, la situación en la industria azucarera comenzó a cambiar. La revolución trajo consigo reformas agrarias y la destrucción del sistema de haciendas, dando a los campesinos el derecho de adueñarse de tierras (Sano, 2010). De 1910 a 1921 la producción se redujo en forma muy considerable debido al movimiento armado y la inestabilidad política que el país contemplaba (Maturana, 1970). Todo esto paralizó prácticamente a esta industria, a causa de que fue en el estado de Morelos donde se dieron la mayoría de los movimientos armamentistas, y en este mismo estado de Morelos era donde se encontraban la mayoría de los ingenios azucareros. En Morelos, la expansión del campo cañero comenzó en los inicios de los años 90 del siglo XIX, con la incorporación de mejoras técnicas que llevaron a ampliar la escala de operación de los ingenios (Crespo, 1988).

Una de las consecuencias de la destrucción del sistema de haciendas fue la división de la producción de caña en dos grupos, los que cosechaban la caña de azúcar y que actualmente se conocen como los “cañeros” y los dueños de los ingenios de caña de azúcar, quienes a partir de esto comienzan a tener muchos problemas económicos y financieros. Desde los inicios de la Revolución Mexicana

se puede ver cómo se comienza a transformar la industria azucarera mexicana. Se ve una gran desintegración, un mal manejo por parte del gobierno a causa de los diferentes intereses que había por parte de los cultivadores y los dueños de los ingenios. Y es hasta mediados de la década de 1920, que se comienza a reactivar la producción donde existía una administración muy inestable. En 1922 se produjeron 126 mil toneladas, marcándose en inicio de una etapa ascendente que comenzó a presentar graves problemas en 1929, debido a la gran depresión económica mundial (Maturana, 1970).

### **2.1.5. Tiempos de recuperación de la industria azucarera**

En 1969 el país exportó un total de 605,553 toneladas, de las cuales 604,919 fueron vendidas a los Estados Unidos y el resto al mercado mundial. Estas exportaciones fueron de mucho beneficio para la economía mexicana. El valor de las exportaciones fue de 1,180 millones de pesos el mismo año, con lo que el azúcar siguió siendo el segundo renglón en la balanza comercial del país. Las exportaciones al mercado estadounidense se vieron beneficiadas, a partir de 1961, con el aumento de las cuotas, ya que Estados Unidos decidió sustituir la importación de azúcar cubana por la de otros países, dentro de los cuales estaba México. Es así que para inicios de la década de 1970, la industria azucarera comienza nuevamente a ser considerada de gran importancia para la economía mexicana, principalmente por su exportación al mercado norteamericano. Todo este rápido crecimiento se estaba dando sin unas bases administrativas eficientes. También fue durante esta misma década, cuando los controles a los precios de azúcar provocaron distorsión en su proceso de comercialización (Herrera, 2002). Con el tiempo esta industria se fue lentamente hundiendo hacia una profunda crisis económica: estructuras viejas y obsoletas, sin dinero para pagar los préstamos que habían beneficiado solamente a individuos privados y el país cayendo en la peor crisis económica de 1920.

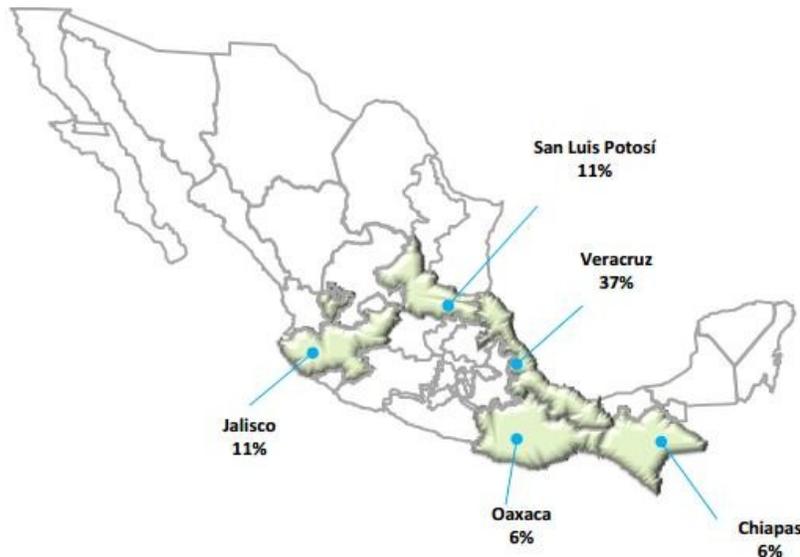
La respuesta del gobierno para impedir esta crisis fue tomar el control de Operadora Nacional de Ingenios Azucareros (ONISA). En 1971, ONISA estaba formada, y el gobierno tenía control de 19 ingenios. Para finales de la década de 1970, el gobierno controlaba 49 de los 66 ingenios azucareros del país. Para entonces el gobierno ya había formado la Comisión Nacional de la Industria Azucarera (CNIA), con el fin de coordinar las políticas azucareras del gobierno. Eventualmente CNIA tomó control de las funciones de ONISA (Cárdenas, 1990).

Fue hasta 1982 cuando el gobierno decide nacionalizar los ingenios azucareros con el propósito de limpiar sus problemas financieros. Y en 1988 (dentro del sexenio de De la Madrid) el gobierno privatiza estos ingenios y les deja en manos de sectores privados el trabajo de revivir esta industria. Desde inicios de la producción azucarera en el siglo XVI hasta el periodo de los años 80 del siglo XX la industria azucarera estuvo marcada por etapas de crecimiento, inestabilidad, hundimiento y corrupción en su manejo. Según el autor Horacio Crespo, en la dinámica de la producción de azúcar en México, pasada la etapa de la lucha armada de la Revolución Mexicana, pueden reconocerse cuatro periodos, caracterizados por los distintos ritmos de crecimiento presentes en cada uno de ellos: Recuperación y estabilización (1922-1950), Crecimiento acelerado (1950-1967), Estancamiento y crisis (1967-1982) y Reordenamiento y autosuficiencia (a partir de 1982) (Crespo, 1988).

### **2.2. Producción de azúcar de caña en México**

En México la industria azucarera es históricamente una de las más importantes, debido a su relevancia económica y social en el campo. Genera más de dos millones de empleos, tanto en forma directa como indirecta. Se desarrolla en 15 entidades federativas y 227 municipios. Genera un valor de producción primaria de alrededor de 30 mil millones de pesos. La industria azucarera ha requerido en los últimos diez años una superficie cultivada del orden de 700,000 hectáreas por año,

cuya producción alcanza en promedio los 46 millones de toneladas de caña de azúcar y 5 millones de toneladas de azúcar. El estado de Veracruz ocupa el primer lugar en cuanto a la producción de la caña de azúcar (Fig. 1), aportando el 37% de la producción total nacional y de la superficie total cosechada (SAGARPA, 2012).



**Fig. 1. Principales estados productores de caña y azúcar de caña en México (SAGARPA,2012)**

Los datos de producción nacional hasta 2014 para la Zafra 2014 se muestran en la Tabla 1. En ella se puede confirmar que el estado de Veracruz tiene la mayor participación en cuanto a la producción de caña de azúcar. Esto se debe a que es el estado con mayor número de ingenios (veintidós ingenios de un total nacional de cincuenta y siete). Tomando en cuenta que el rendimiento de fábrica entre cada uno de los estados productores de azúcar se puede observar en la Tabla 2 que el estado de Morelos encabeza la lista, estando muy encima del estado de Veracruz, el cual como anteriormente se mencionó ocupa el primer lugar en cuanto a la producción de la caña debido a la superficie sembrada en el periodo del 2014.

Generalmente, los problemas de rendimiento de la obtención de azúcar se deben principalmente a condiciones físicas o ambientales como son las largas demoras de la fecha de cosecha, el corte y la molienda. Sin embargo, el proceso no está exento de sufrir pérdidas de sacarosa como consecuencia del ataque a la materia

## CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

prima por parte de microorganismos presentes en el ambiente como en este caso se ha hecho énfasis de la importancia de *Leuconostoc mesenteroides*, el cual puede aprovechar los procesos de molienda y extracción del jugo de caña que dejan más biodisponibles los glúcidos y así ser convertidos por esta bacteria a oligosacáridos de cadena larga que se conocen como dextranas (Villa, 2008).

**Tabla 1. Cierre de producción de caña de azúcar (SIAP, 2014)**

Ubicación	Sup. cosechada (ha)	Producción (ton)	PMR (\$/ton)	Valor producción (miles de pesos)
Veracruz	277,567.77	19,143,157.33	445.50	8,528,322.34
Jalisco	78,804.70	7,541,028.88	462.03	3,484,202.88
San Luis Potosí	80,222.12	5,041,239.65	467.61	2,357,326.30
Oaxaca	68,226.05	4,144,837.33	454.31	1,883,033.25
Tamaulipas	51,184.49	3,520,279.44	499.15	1,757,145.09
Chiapas	30,729.01	2,854,599.01	538.70	1,537,771.36
Nayarit	31,071.77	2,375,614.67	486.28	1,155,217.58
Tabasco	31,012.00	2,211,116.82	442.98	979,477.16
Morelos	16,685.42	2,027,620.14	477.58	968,354.26
Michoacán	17,996.25	1,720,352.27	552.99	951,345.80
Puebla	13,947.77	1,573,938.87	441.83	695,411.87
Quintana Roo	25,697.00	1,552,032.75	364.05	565,021.81
Colima	16,261.13	1,456,564.83	449.45	654,658.88
Sinaloa	10,705.78	818,632.59	513.63	420,470.45
Campeche	11,722.25	691,814.33	416.54	288,168.34
Total	761,833.51	56,672,828.91	462.76	26,225,927.38

**Tabla 2. Rendimiento de la producción de azúcar hasta el 2014 (SIAP, 2014)**

Ubicación	Sup. sembrada (ha)	Sup. cosechada (ha)	Rendimiento (ton/ha)
Morelos	20,081.52	16,685.42	121.52
Puebla	16,101.88	13,947.77	112.84
Jalisco	81,715.20	78,804.70	95.69
Michoacán	18,436.25	17,996.25	95.60
Chiapas	30,735.01	30,729.01	92.90
Colima	16,261.13	16,261.13	89.57
Sinaloa	11,491.86	10,705.78	76.47
Nayarit	33,110.20	31,071.77	76.46
Tabasco	36,263.00	31,012.00	71.30
Veracruz	287,054.84	277,567.77	68.97

## CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

Con el fin de asegurar los mejores rendimientos de fábrica, el productor debe tener estricto cuidado con los tiempos de cosecha y almacenamiento para evitar el deterioro de la caña de azúcar y la proliferación de microorganismos. En los ingenios modernos se utilizan muchos productos químicos además del metam de sodio (Tabla 3).

**Tabla 3. Productos químicos utilizados en la industria azucarera (Herrero, 2014)**

COMPUESTO	FUNCIÓN
Alcoholes polioxietilenados	Humectante de caña
Metam de sodio	Bactericida
Etilenbisditiocarbamato disódico	
Cloruro de dialquildimetilamonio	
Triclosán	Biocida
Dióxido de cloro	
Isotiazolinonas	
Peróxido de hidrógeno	
1,6-alfa-D-glucano-6-glucanohidrolasa	Reductor de gomas
Polímeros de bajo peso molecular	Clarificador de jugo
Bentonita	
Fosfatos	
Copolímeros catiónicos de masa molecular alta	
Copolímero de acrilamida y acrilato de sodio	
Bases orgánicas filmógenas	Floculante
Monooleatos de sorbitán	Inhibidor de corrosión
Surfactantes aniónicos	
Azúcar	Tensoactivo
Alfa-amilasa bacteriana	Nucleador de cristalización
Copolímeros catiónicos de masa molecular baja	
Sulfito de sodio	Reductor de almidón
Agentes antiespumantes	Eliminador de oxígeno
Copolímeros dispersantes	Antiespumantes
	Dispersantes

La calidad se reconoce entonces por la cantidad de azúcar recuperable o rendimiento que se obtiene por tonelada de caña molida, que depende de características como: alto contenido de sacarosa, bajo contenido de materiales extraños, bajo contenido de sólidos solubles diferentes de la sacarosa y bajos niveles de fibra (Larrahondo, 1995). La calidad de la caña y, por ende, el rendimiento de fábrica es de gran importancia ya que con ello se está originando

que la producción nacional de azúcar tenga una mayor o menor competencia en el mercado mundial.

### **2.2.1. Participación de la industria azucarera mexicana en el mundo**

De acuerdo con la Organización Internacional del Azúcar (*ISO* por sus siglas en inglés), para el ciclo 2012-2013 el consumo mundial de azúcar fue de 173 millones de toneladas, y la producción de 184 millones de toneladas, lo que arrojó un superávit de 11 millones de toneladas (SE, 2012). La mayor producción de azúcar respecto a la demanda, contribuye a incrementar los inventarios de azúcar. Asimismo, la sobreoferta de azúcar en el mercado mundial es un factor determinante que impacta en la disminución de los precios internacionales del producto. Para el mismo ciclo, México fue el sexto productor de azúcar con el 4% de la producción mundial. Por su parte, los EE.UU. fue el quinto productor (4.5%). No obstante, se presentó un déficit anual de aproximadamente 2.5 millones de toneladas de azúcar que se cubrió con importaciones de México, así como cuotas preferenciales que reparte con 38 países del mundo (FIRA, 2009). En el marco del Tratado del Libre Comercio de America del Norte (TLCAN), México es el único país que tiene acceso limitado para la exportación de azúcar a EE.UU. Por otra parte, Brasil es el principal productor y exportador de azúcar en el mundo (Tabla 4), el cual muestra liderazgo en toda la red, desde la investigación y desarrollo de materiales genéticos, hasta la innovación tecnológica en el proceso de extracción de azúcar y diversificación a etanol con elevado porcentaje de participación en la cogeneración de energía eléctrica (CONADESUCA, 2016). En el caso de Norteamérica, la abundancia o escasez de azúcar se incrementó a consecuencia de los altos precios del azúcar observados en el periodo de 2009-2011, que incentivaron la siembra de caña en superficies adicionales y las condiciones climáticas favorables, por lo que las exportaciones de México alcanzaron la cifra histórica de 2.2 millones de toneladas de las que 1.9 millones fueron en el marco del TLCAN y 151 mil a otros destinos.

**Tabla 4. Producción mundial de azúcar ciclo 2015-2016 (CONADESUCA, 2016)**

País	Producción mundial (tonx10 <sup>6</sup> )	Participación (%)
<b>Brasil</b>	36	22
<b>India</b>	25.5	15.6
<b>Tailandia</b>	9.7	5.9
<b>China</b>	8.9	5.4
<b>EE.UU.</b>	7.5	4.6
<b>México</b>	6.18	3.8
<b>Pakistán</b>	5.33	3.2
<b>Rusia</b>	5.2	3.2
<b>Australia</b>	4.8	2.9
<b>Francia</b>	4	2.4
<b>Los demás</b>	50.71	31
<b>TOTAL MUNDIAL</b>	163.91	100

La participación del azúcar mexicana en el contexto global se da en un entorno complejo debido a la alta intervención gubernamental en la mayoría de los países productores de azúcar, incluyendo EE.UU., socio de México en el TLCAN. El 15 de noviembre de 2013, el Departamento de Agricultura de dicho país (*USDA* por sus siglas en inglés), emitió un reporte en el cual detalla los gastos del gobierno de dicho país para apoyar el precio del azúcar y el ingreso de sus productores, por un monto que tan sólo en 2013 ascendió a 278 millones de dólares (*USDA*, 2013). Apoyos de diversa índole existen también en la Unión Europea, India, China y Brasil.

### **2.2.2. Visión y expectativa futura de la producción de azúcar nacional y mundial**

Como consecuencia del aumento de la privatización de 27 ingenios azucareros de los más de 50 que tiene México, con la esperanza de salvarlos de la quiebra se estima que los próximos años habrá un crecimiento en la rentabilidad del azúcar de caña. En el periodo de 2008-2009, ocurrió una ligera disminución de la superficie cosechada de caña de azúcar como resultado del ciclo natural de este cultivo; en ése periodo se tuvieron 719 mil hectáreas sembradas para 2008 y 687 mil para 2009, pese a esta disminución se prevé un ligero incremento a lo largo de la proyección hasta 2018 como se puede observar en la Tabla 5.

## CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

**Tabla 5. Estimaciones de la oferta y demanda de la caña de azúcar hasta 2018  
(SAGARPA, 2009)**

	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Área plantada (1000 ha)	719	687	683	686	689	694	699	703	706	709	711
Área cosechada (1000 ha)	669	639	635	638	641	646	650	653	657	659	661
Rendimiento (ton/ha)	74.3	73.3	74	74.3	74.4	74.6	74.8	74.9	75	75.1	75.2
<b>(1000 ton)</b>											
Producción caña	49,713	46,996	46,866	46,996	47,379	47,743	48,180	48,962	49,326	49,536	49,790
Producción de azúcar	5,394	5,146	5,108	5,146	5,212	5,276	5,348	5,419	5,549	5,598	5,651
Importación de azúcar	230	254	236	254	252	250	249	247	240	240	360
Exportación de azúcar	580	469	577	469	460	478	506	531	571	576	392
Exportación a EE.UU.	565	469	567	459	450	468	496	521	561	566	382
Exportación a otros países	15	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
<b>kg</b>											
Consumo doméstico	5,054	4,958	4,967	5,001	5,040	5,080	5,122	5,148	5,202	5,250	5,292
Consumo per cápita	47.4	46.1	45.8	45.8	45.8	45.8	45.9	45.8	46	46.2	46.2
<b>\$/50kg</b>											
Precio de azúcar estándar	267.6	285.5	306.7	314.4	322.6	326.9	328.5	331.3	326.9	327.3	329.3
<b>US\$/ton</b>											
EE.UU. promedio	466	500	482.6	479.6	484	488.2	491.6	491.4	486.6	485.3	484.2
Caribe	286.6	286.9	279.5	286.5	292.3	298.1	305	2310	314.8	322.7	329.4

Debido al precio de los fertilizantes en 2008, se tuvo una reducción de los rendimientos para la Zafra del 2009 de 73.6 ton/ha, el cual se incrementará a lo largo de la proyección base hasta alcanzar en promedio 75.29 ton/ha en 2018. El escenario base estima un incremento cercano a 1% anual hacia el final del periodo analizado, de esta manera la producción de azúcar pasará de 5.1 mil toneladas de 2009 a 5.6 en 2018. Por otra parte, el consumo per cápita se estima en 49.7 kg para 2018. En el mismo contexto, el precio del azúcar nacional responde en cierta medida al precio internacional (Caribe), el cual en 2007 alcanzó un máximo de US\$301/ton para después registrar una caída a US\$287/ton en 2008. Se estima

que este precio llegue a los US\$329/ton por saco de 50 kg en el largo plazo (SAGARPA, 2009).

Se prevé que la producción mundial supere a la demanda en los próximos años, provocando que las existencias de azúcar en los niveles más altos de la historia, según los datos de la organización internacional de azúcar, con sede en Londres. Todo ese azúcar apunta a que los precios mundiales que ya han bajado un 50% en tres años, van a caer aún más y se estima que la producción global de azúcar superará a la demanda en 620 mil toneladas, llevando las existencias acumuladas, una cifra que prácticamente bastaría para abastecer durante un año a los siete principales países consumidores, según datos de la organización intergubernamental del sector. La media en el mundo del consumo de azúcar de caña es de 23 kg por persona (SAGARPA, 2009).

### **2.3. Proceso de obtención de azúcar de caña**

La caña de azúcar ha sido sin lugar a dudas uno de los productos de mayor importancia para el desarrollo comercial en el mundo. El azúcar puede obtenerse principalmente a partir de la caña de azúcar y la remolacha. Para su obtención se requiere de un largo proceso, desde que la semilla de caña se germina hasta que el azúcar se comercializa nacional e internacionalmente. El proceso productivo se inicia con la preparación del terreno, etapa previa de la siembra de la caña. La planta madura entre los 12 y 14 meses. Las personas encargadas del área de cosecha se disponen a cortarla y recogerla a través de alce mecánico y llevarla hacia los ingenios azucareros (INAZUCAR, 2004). En México el periodo de la Zafra va de noviembre a julio de cada año, tiempo en el cual casi todos los ingenios en México se concentran en la producción de azúcar que servirá para satisfacer la demanda nacional e internacional. De acuerdo con la Real Academia Española, se entiende como zafra al tiempo que dura el proceso a través del cual se cosecha la caña y fabrica el azúcar (IMSA, 1991).

### 2.3.1. Operaciones unitarias de la extracción de azúcar de caña

El proceso productivo se inicia con la adecuación del campo y el estudio del suelo, teniendo en cuenta la topografía del terreno. La labranza es la manipulación física del suelo con implementos apropiados para ablandar la superficie del suelo; cuyos objetivos son preparar la tierra para que haya un flujo apropiado de agua y aire que permita la proliferación de las raíces, la incorporación de abonos orgánicos y así facilitar una adecuada actividad química y biológica del suelo. Una vez listo el suelo, la caña se siembra en un agujero poco profundo o en surcos en la parte superior de varias hileras, la planta se cubre con la ayuda de un azadón y se añaden herbicidas de preemergencia poco después de la siembra. El cultivo siempre se debe ubicar de oriente a occidente para facilitar la penetración de la luz solar, con mayor eficiencia. Por otra parte las semillas deben poseer ciertas características, tales como:

- Que provengan de cañas libres de plagas y enfermedades
- Tallos con buen estado nutricional
- Cañas de entre siete y ocho meses de edad
- Semilla de una misma variedad con yemas sanas y funcionales

A medida que se acerca la época de la cosecha en áreas de regadío, es posible retardar el crecimiento y aumentar el contenido de sacarosa limitando el nitrógeno y el agua. Este tipo de siembra requiere de bastante agua de forma oportuna para alcanzar una producción satisfactoria. El riego se aplica hasta dos meses antes de la cosecha, sin embargo en las áreas de alta precipitación, el crecimiento y madurez son controlados por el clima. Este proceso, algunas veces lo aceleran con productos químicos. Entre los 12 y 14 meses, la planta madura y la cosecha se dispone a ser cortada (Zafranet, 2016). Una vez cosechada la caña, entra a la fábrica en donde se llevan a cabo las siguientes operaciones unitarias (Fig. 2).



Fig. 2. Diagrama del proceso de obtención de azúcar de caña (IMSA,1991)

A continuación, se detallan estas operaciones unitarias (IMSA, 1991).

- a) **Entrada:** Inicia con el registro de la masa<sup>1</sup> en básculas de las unidades que transportan la caña de azúcar en el ingenio y que se encuentran al ingreso del área industrial. Además, en esta parte se determina la calidad de la materia prima, tomando muestras que se analizan continuamente en el laboratorio de control de calidad. La caña que llega a la fábrica se descarga sobre las mesas de alimentación por medio de viradores de caña con capacidad de hasta 50 ton. Para tener un proceso más limpio, en las mesas de caña se aplica agua entre 110 y 120°F para lavado, eliminando así sólidos o materia extraña como la tierra, sales, minerales, piedras y otros que se adhieren a ella en el campo durante el alce a las jaulas que la transportan hacia la fábrica. Luego la caña se somete a un proceso de preparación que consiste en romper y desfibrar las celdas de los tallos por medio de troceadoras, picadoras oscilantes y desfibradoras, para poder pasar al proceso de extracción del jugo.

<sup>1</sup> Masa y peso no son sinónimos. La primera tiene unidades de kg y el otro de newtons (Anónimo, 2016)

- b) **Molienda:** Este es un proceso continuo que actualmente se realiza en tres “tándemes” de molinos. Hacia estos tándem<sup>2</sup> se alimenta con caña preparada, la cual es sometida a una serie de extracciones mecánicas utilizando molinos de rodillo o mazas<sup>3</sup> y todos los molinos son de cuatro mazas rayados en forma de “V”. Para hacer más eficiente el proceso de molienda, los jugos pobres de los molinos posteriores se aplican nuevamente en el proceso (proceso de maceración) y en el último molino se aplica agua caliente con temperatura entre 155 a 179°F para aumentar la extracción.

El bagazo es un subproducto industrial que se transporta hacia el sistema de calderas para usarlo en calidad de biomasa como combustible. El sobrante tiene como destino la hidrólisis y reserva para cubrir paros de emergencia. El jugo mixto es un medio ideal para el crecimiento de microorganismos, además llega a tener una concentración de glúcidos de 10 a 18°Brix y un pH entre 5 y 5.6, abundantes sales inorgánicas y orgánicas, aminoácidos y otros nutrientes y una temperatura media entre 25 a 30°C. El recuento de bacterias del jugo procede del primer rodillo es de 10<sup>5</sup> a 10<sup>7</sup> UFC/mL para la caña normal y aproximadamente de 10<sup>8</sup> UFC/mL para la caña ácida (Silliker *et al.*, 1980). Las condiciones de operación de los molinos y la calidad de la caña contribuyen a las pérdidas de sacarosa que pueden ocurrir por inversión ácida, inversión enzimática e infección microbiana. La inversión ácida comprende la inversión química de la sacarosa en glucosa y fructosa; ocurre en condiciones ácidas; la tasa de inversión se incrementa con pH bajo y altos niveles de temperatura, mientras que la descomposición enzimática resulta por la acción de proteínas, principalmente la invertasa, que actúa como un catalizador para promover la inversión de la sacarosa. La invertasa puede estar presente en la caña de azúcar naturalmente o ser producida por las levaduras *Saccharomyces sp.* y se desactiva a temperaturas superiores a 65°C (Calero,

---

<sup>2</sup> Tándem. Conjunto de dos elementos que se complementan. Del ingl. *tandem*, y este del lat. *tandem* 'al fin', 'al cabo', 'a la larga', al interpretar humorísticamente *a la larga* con valor espacial en vez de temporal (Diccionario de la lengua, [www.rae.es](http://www.rae.es))

<sup>3</sup> Maza. En Cuba cada uno de los tres cilindros horizontales que componen el trapiche de los ingenios de azúcar (Diccionario de la lengua, [www.rae.es](http://www.rae.es))

*et al.*, 2009). Bajo condiciones favorables de temperatura y humedad, la dextranasacarasa hidroliza la sacarosa y forma dextranas. La elevada viscosidad de los jugos y la presencia en ellos de dextranas de elevada masa molecular junto con otros sólidos insolubles, obstruyen las mallas filtrantes y provocan pérdidas de los jugos por derrames de los molinos a los drenajes.

- c) **Clarificación:** El jugo proveniente de los molinos pasa por calentadores, que llegan a temperaturas entre 140 y 155°F. Luego pasa por la torre de sulfatación, bajando el pH para producir azúcar blanco únicamente. En esta etapa se utiliza azufre como agente decolorante; luego mediante la adición de la lechada de cal entre 6 y 10°Baume se neutraliza el jugo. El calentamiento del jugo se realiza en tres etapas; la primera por vapor vegetal de 34.5 kPa (5.0 psi) alcanzando temperaturas entre 80 y 85°C (175 y 185°F); la segunda por vapor de 34.5 kPa (5.0 psi) alcanzando temperaturas entre 96 y 101°C (205 y 215°F) y la última con vapor de 69 kPa (10 psi) para rectificación del jugo en forma automática. Con el proceso anterior se logra que el jugo, al ser liberado a presión atmosférica, sufra una pequeña evaporación en el tanque flash evitando que los flóculos floten o decanten con lentitud por la presencia de burbujas atrapadas en el interior. El siguiente paso es alimentar el jugo a los clarificadores a baja velocidad para permitir la concentración de lodos y que pueden ser extraídos por gravedad en un clarificador. En la etapa final de este proceso se utilizan coladores vibratorios con malla para la eliminación de bagazo y evitar que llegue al producto final. Los filtros de cabeza son parte indispensable del proceso, pues sin ellos, la pérdida de sacarosa en la cachaza sería significativa.
- d) **Evaporación:** La operación es relativamente sencilla debido a que se fijan las condiciones de entrada, salida, nivel de cada evaporador y extracción de vapores vegetales hacia el exterior. La evaporación se realiza en evaporadores en los cuales el vapor y el jugo se encuentran en cámaras separadas que fluyen en el mismo sentido. El jugo pasa de un evaporador a otro con bombas denominadas “de transferencia”. El control global de un

evaporador se ejecuta a través de la estabilización de cinco factores muy importantes:

- La concentración del producto final
- La presión absoluta en el último cuerpo
- La alimentación de vapor y jugo al primer evaporador
- Remoción de condensados y gases incondensables
- El control de incrustación en cada evaporador.

En este paso, la presencia de las dextranas provoca el aumento de incrustaciones en las superficies de calentamiento y con ello, un mayor gasto energético. El tiempo de cocción de las masas se incrementa y el agotamiento de éstas se reduce.

- e) **Cristalización:** La cristalización o crecimiento de la sacarosa que contiene el jarabe se lleva a cabo en tachos al vacío. Estos cocimientos, según su pureza producirán azúcar crudo y azúcar blanco. Este es un proceso demorado que industrialmente se acelera introduciendo al tacho unos granos microscópicos de azúcar, denominados semillas. La experiencia del operativo debe juzgar el punto exacto del cocimiento, para la obtención de un buen producto. Si existe la presencia de dextranas provocará un incremento del tiempo de cristalización del azúcar, la masa cocida en los cristalizadores se enfría más de lo apropiado y aumenta aún más la anormal viscosidad del fluido, se incrementan los tiempos de lavado en las centrífugas para alcanzar la calidad requerida del azúcar, así como los tiempos totales de la centrifugación y de la purga. El azúcar derivado de tales masas cocidas es pegajoso, difícil de manipular, secar y envasar. Algunos estudios han confirmado que la calidad de la masa cocida afecta significativamente el rendimiento de los cristales de azúcar, pues se ha llegado a reducir hasta el 86% en el caso de 755 ppm de dextranas en las masas cocidas con 84.3% de pureza. La reducción de la velocidad de cristalización del azúcar se manifiesta específicamente en la disminución de la velocidad de crecimiento del cristal en los ejes a y b, es decir, los cristales de azúcar se deforman en el eje c, adquieren una forma

alargada con las dextranas ocluida en ellos. Este cristal es llamado “de aguja”, reduce la eficiencia de la purga de las masas cocidas durante la centrifugación, lo cual provoca la pobre separación del cristal de las mieles y decae la calidad de refinación del azúcar (Cuddihy *et al.*, 1998).

- f) **Separación:** Los cristales del azúcar se separan de la miel restante en las centrifugas. La miel pasa a través de las telas, los cristales quedan atrapados dentro de las centrifugas y luego se lavan con agua. Las mieles vuelven a los tachos o bien se utilizan como materia prima para la producción de alcohol en las destilerías. El azúcar pasa al proceso de secado y enfriado.
- g) **Refinación:** En el caso de la producción de azúcar blanca refinada, existe un proceso adicional, que utiliza como materia prima azúcar blanco estándar o azúcar crudo. En este proceso se disuelve el azúcar a 60°Brix, luego se le adiciona carbón activado y tierra diatomácea. Esta solución se hace pasar por primera y segunda filtración en filtros verticales, hasta obtener un licor claro. El licor es evaporado y empieza la cristalización de los granos.
- h) **Secado:** En el proceso de centrifugado se utiliza agua de condensado para lavar el azúcar, lo cual da como resultado humedades entre 0.3% y 0.6%, por lo que es necesario pasarla por un proceso de secado para alcanzar niveles entre 0.2% para azúcar crudo y 0.03% para azúcar blanca.
- i) **Envasado:** El azúcar crudo de exportación sale directamente de la secadora a las bodegas de almacenamiento. En las bodegas se carga a granel en camiones que la transportan al puerto de embarque. El azúcar blanco estándar y refinada se empaca en sacos de 50 y 46 kg y jumbos de 1400 kg para ser comercializado local e internacionalmente.

De manera general, las pérdidas generadas por las dextranas oscilan desde 0.35 hasta 8kg por tonelada de caña molida por la presencia de cada 1000mgL<sup>-1</sup> de dextranas en el jugo mezclado. Cualquiera que sea el resultado, es evidente la necesidad de eliminar las dextranas del proceso de producción de azúcar y el método más utilizado es el uso de biocidas (IMSA, 1991).

### 2.3.2. Microorganismos presentes en la caña de azúcar

Durante el proceso de obtención de azúcar de caña, los jugos de la caña de azúcar se van concentrando paulatinamente hasta que se separa el azúcar en estado cristalino de las melazas residuales. Cuanto más puro sea el producto, más pobre será como medio de cultivo. La sacarosa puede alterarse por inversión, fermentación ácida u oxidación por bacterias, levaduras y mohos. Entre los microorganismos presentes en la caña de azúcar se encuentran *Leuconostoc*, *Enterobacteriaceae*, *Lactobacillus*, *Flavobacterium*, *Xanthomonas*, *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Bacillus* y *Corynebacterium* (ICMSF, 1998). Las levaduras halladas en el azúcar crudo son osmófilas, la más importante es *Zygosaccharomyces rouxii*, pero suelen hallarse *Pichia*, *Torulopsis*, *Candida* y otras (Hocking y Pitt, 1997). El refinado del azúcar destruye los microorganismos patógenos, si estuvieran presentes. Sobreviven las endosporas de bacilos aerobios y anaerobios, tales como *Bacillus coagulans*, *B. stearothermophilus*, *Clostridium thermosaccharolyticum* y *C. nigrificans* (Speck, 1992).

Algunas de las bacterias más molestas en la producción de azúcar son *Leuconostoc mesenteroides* y *L. dextranicum* que hidrolizan la sacarosa y sintetizan dextranas, pues esta sustancia viscosa puede llegar a taponar cañerías (Fig. 3). Las dextranas son polisacáridos constituidos por unidades de glucosa unidas en forma de cadena recta mediante enlaces  $\alpha$ -1,6. Al menos entre 50% y 60% de las uniones deben ser  $\alpha$ -1,6 para que el polímero se defina como dextrana, existiendo un amplio rango de masas moleculares entre ellos, ya que oscilan desde unos miles hasta varios millones de unidades de masa molecular, dependiendo de la clase de bacteria que las produzca, lo cual causa diferencias estructurales en el polímero (Larrahondo, 1995).

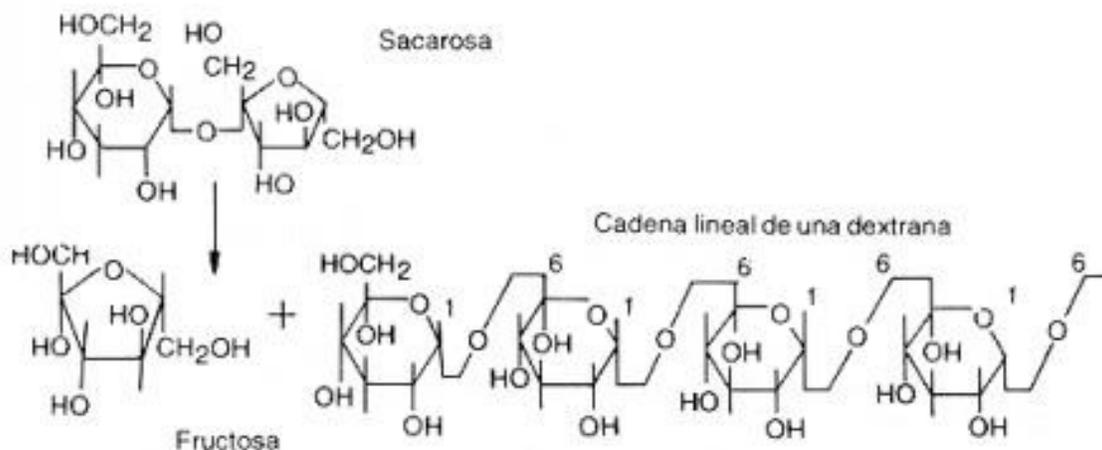


Fig. 3. Síntesis general de dextranas a partir de sacarosa (Larrahondo, 1995)

La síntesis de las dextranas ocurre a partir de la sacarosa mediante la acción de la enzima dextransacarasa. De la masa molecular de azúcar que se consume se utiliza solamente la fracción de glucosa en la síntesis de la dextrana, permaneciendo como subproducto la fructosa, la cual se descompone en ácidos orgánicos y otros productos coloreados que inducen un descenso de pH. Lo anterior ocasiona un aumento en la tasa de inversión de la sacarosa por catálisis ácida y contribuye, en consecuencia, al incremento de las pérdidas adicionales de azúcar comercial. Los principales subproductos originados durante la acción microbiológica de *Leuconostoc* y de otros microorganismos como las levaduras (*Saccharomyces*) después del corte de la caña, son los ácidos acético, láctico y butírico, el manitol y el etanol, los cuales ayudan, aún más, al descenso del pH de los jugos y a la síntesis de materiales coloridos. Además de las pérdidas de sacarosa a consecuencia de la formación de dextranas, estos polímeros incrementan la viscosidad de los jugos, creando problemas en los evaporadores y tachos. Adicionalmente, las dextranas causan elongación de los cristales de azúcar, lo cual se denomina técnicamente como cristal aguja (Fig. 4), incrementando las pérdidas de sacarosa en forma de mieles y aguas de lavado (Calahorro, 1995).



Fig. 4. Cristales de sacarosa en forma de aguja (Calahorro, 1995)

### 2.3.3. Biocidas utilizados en la industria azucarera

La actividad agrícola requiere de herbicidas, fungicidas, bactericidas, insecticidas, nematocidas, acaricidas, rodenticidas y otros plaguicidas. Los plaguicidas son sustancias xenobióticas usadas en la producción de cosechas para el control de plagas, enfermedades y malezas. La aplicación de estas sustancias implica la emisión de residuos a los diferentes compartimientos del medio ambiente (van der Werf y Zimmer, 1998). Los peligros asociados con estos productos químicos son los siguientes:

- La baja biodegradabilidad hace que su toxicidad persista largo tiempo en el medio ambiente, especialmente los clorados y los fosforados
- La posibilidad de que percolen hasta los mantos acuíferos que pueden servir como agua de consumo humano
- La destrucción del control biológico y disminución de la polinización.

El impacto ambiental de la aplicación de los plaguicidas depende de las características de:

- La toxicidad del plaguicida sobre los organismos acuáticos
- El ambiente o medio receptor
- Su aplicación ya sea sobre el suelo o alguna matriz específica.

La presencia en forma continua de ciclos superpuestos de las diferentes plagas y a su vez, de los enemigos naturales de éstas, ha determinado el uso de plaguicidas a lo largo del ciclo productivo (Varona *et al.*, 2006). Los ingenios azucareros han estado utilizando con buenos resultados los plaguicidas tales

## CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

como el diutrón, (2,4) D, terbutrina, glifosato, fusilade y ametrina para el control de ellos en la caña de azúcar (Fig. 5). Sin embargo, debido a las características inherentes a su carácter tóxico y al manejo inapropiado que en la mayoría de las ocasiones se hace de estas sustancias, se genera gran variedad de impactos negativos sobre los componentes de los ecosistemas sometidos a su acción.

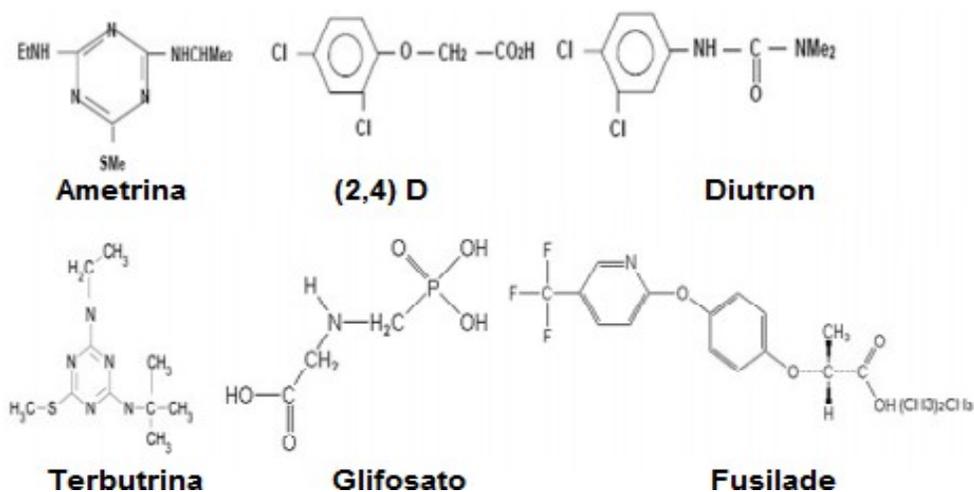


Fig. 5. Plaguicidas más usados en la industria azucarera (Varona-Urbe *et al.*, 2006)

El diutrón por ejemplo, es generalmente persistente en suelos, aguas superficiales y subterráneas; también es altamente tóxico para los mamíferos y pájaros como moderadamente tóxico para los invertebrados acuáticos. Sin embargo, su principal producto de biodegradación la 3,4-dicloroanilina exhibe su mayor toxicidad y es también persistente en el suelo y las aguas (Giacomazzi y Cochet, 2004).

La toxicidad del (2,4) D ha sido verificada mediante varios ensayos de toxicidad (Okay y Gaines, 1996; Sarikaya y Selvi, 2005). También se reporta que *C. nobilii* es afectada por concentraciones de glifosato menores a las usualmente encontradas en cuerpos de aguas naturales. El fusilade presenta características residuales que impiden el surgimiento y crecimiento de las semillas de diferentes plantas (Rokich *et al.*, 2009). La ametrina interfiere en el proceso fotosintético produciendo nitritos, tóxicos que contribuyen a la muerte de la planta (Churchill, K. y Lowell, K. 1979; Franck *et al.*, 1995; Koohpaei *et al.*, 2009) y encontraron para la

terbutrina que el impacto de una dosis simple sobre el ambiente puede ser mínima.

Otros productos que se han utilizado o que se recomiendan para su uso en desinfección y/o sanitización de la caña de azúcar son los siguientes (Villa, 2008):

- Ditiocarbamatos y otros carbamatos
- Cloruro de benzalconio y otras sales cuaternarias de amonio como bifloruro de amonio
- Formaldehído
- Formalina

### 2.3.4. Metam sodio (MS) y sus productos de descomposición

El metam sodio (Fig. 6) es ampliamente utilizado en la industria azucarera durante la extracción del jugo de caña debido a su acción inhibitoria de *Leuconostoc mesenteroides*, principal responsable de la formación de dextranas. Los plaguicidas ditiocarbamatos son compuestos derivados del ácido carbámico que poseen una ligera actividad anticolinesterásica y presentan una gran capacidad para la captación de metales e interacción con radicales sulfhidrilo. Entre estos plaguicidas se encuentra el metam sodio, cuyo mecanismo de acción se fundamenta en su carácter quelante de ciertos metales que son vitales para el microorganismo. En el caso del metilditiocarbamato de sodio se tiene una inhibición competitiva en el desarrollo celular, removiendo el ión férrico del citocromo, deteniendo así la cadena transportadora de energía y causando la muerte del microorganismo (Cremllyn, 1991). El metam sodio se conoce por una variedad de sinónimos incluyendo: ditiocarbamato de sodio, metam y carbatión (Tabla 6). Su fórmula molecular es  $C_2H_4NNaS_2$ , con una masa molecular de 129.18 g/mol. A temperatura ambiente se forma un gas incoloro, con un desagradable olor similar al del disulfuro de carbono. Es corrosivo para el

aluminio, cobre, zinc y latón. Es estable en su estado seco y cristalino y en solución acuosa concentrada (Wales, 2002).

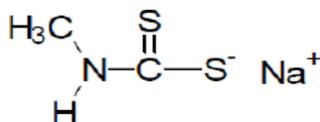


Fig. 6. Estructura del metam sodio (Wales, 2002)

Tabla 6. Propiedades fisicoquímicas del metam de sodio (Sigma-Aldrich, 2016b)

<b>Sinónimos:</b> Sal de sodio del ácido bimetilditio-carbámico; Sal de sodio del ácido bicarbamoditioico; Sal de sodio del ácido N-metilaminoditiofórmico; Sal de sodio del ácido N-metilaminometantionotiólico; Sal de sodio del ácido metilcarbamoditioico; N-metilaminoditioformato de sodio; Monometilditioicarbamato de sodio; Basamid-fluid; Carbam; Karbation; Mapasol; Masposol; Nematín; Sistan; SMDC; Sometam; Trapex; Trimaton; Vapam; VPM			
<b>Estado físico</b>	Cristales blancos	<b>Insoluble</b>	Disolventes orgánicos
<b>Punto de ebullición</b>	110°C	<b>Volatilidad</b>	No es volátil
<b>Solubilidad en agua</b>	722 g/L	<b>Corrosiva</b>	Al latón, cobre y zinc
<b>Otros disolventes</b>	acetona, xileno y keroseno	<b>Masa molecular</b>	129.17 g/mol

En dilución acuosa se descompone en el compuesto activo y volátil llamado metil isotiocianato (MITC). El pH de la matriz afecta de manera considerable la descomposición del metam sodio. Los productos de descomposición varían al variar el pH de la matriz. En pH neutro o ligeramente alcalino se obtiene MIT como producto principal.

En soluciones neutras, el metam sodio se descompone en metil isotiocianato (MITC) e hidrogenosulfuro de sodio (NaSH) como se presenta en la Fig.7.

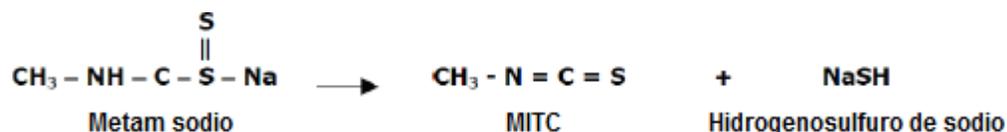


Fig. 7. Degradación del metam sodio en una solución neutra (LAINCO, 2010)

En soluciones alcalinas diluidas se produce una reacción de oxidación (Fig. 8) caracterizada por la formación de azufre elemental (S) y MITC.

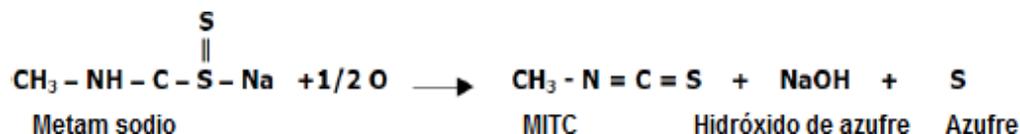


Fig. 8. Degradación del metam sodio en una solución alcalina diluída (LAINCO, 2010)

En soluciones ácidas se produce una descomposición no oxidativa (Fig. 9), que inicialmente produce la mitad de MITC del que se forma en la descomposición oxidativa:

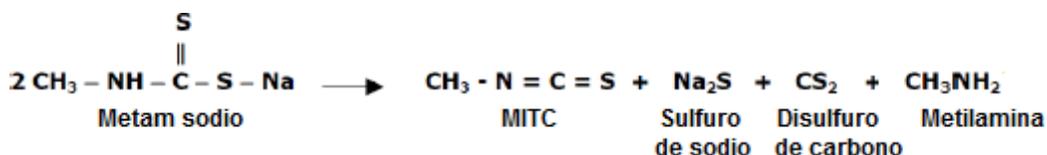


Fig. 9. Degradación del metam sodio en solución ácida (LAINCO, 2010)

#### 2.3.4.1. Metilamina (MA)

La metilamina es una amina alifática. Éstas se forman cuando uno o más átomos de hidrógeno del amoníaco (NH<sub>3</sub>) son sustituidos por uno, dos, tres radicales alquil o alcohol. Las aminas alifáticas inferiores son gases como el amoníaco y perfectamente solubles en agua, pero los homólogos superiores son insolubles en agua, todas las aminas son básicas. Las aminas alifáticas de cadena corta son emitidas a la atmósfera a partir de fuentes antropogénicas, tales como las operaciones de ganado en engorda, incineración de residuos, tratamiento de aguas residuales y diversos procesos industriales (Parmeggiani, 1999). Además de su origen por procesos industriales, las aminas alifáticas pueden generarse como productos de degradación de productos orgánicos, como las proteínas y los aminoácidos u otros compuestos que contienen nitrógeno (Lloret *et al.*, 2002;

Singh *et al.*, 2011; Verma, 1999). De acuerdo con sus propiedades fisicoquímicas (Tabla 7) es una base de fuerza intermedia, reacciona violentamente con mercurio provocando peligro de incendio y explosión; también reacciona violentamente con oxidantes fuertes como el cloro (Parmeggiani, 1999). En estado gaseoso se degrada en la atmósfera por dos vías: por reacción con radicales hidroxilo producidos fotoquímicamente; y la vida media para esta reacción en el aire se estima en 18 horas; la otra reacción al interaccionar con el ozono y la vida media de ésta reacción en el aire se estima en 540 días (PubChem, 2004).

**Tabla 7. Propiedades fisicoquímicas de la metilamina (Praxair, 2008)**

Sinónimos: Aminometano, metanoamina y monometilamina			
<b>Estado físico</b>	Gas licuado comprimido incoloro, de olor característico	<b>Densidad</b>	0.6628
<b>Punto de ebullición</b>	-6.3°C	<b>Volatilidad</b>	Volátil
<b>Solubilidad en agua</b>	108 g/100mL a 20°C	<b>Presión de vapor</b>	290 kPa
<b>Punto de fusión</b>	-94°C	<b>Masa molecular</b>	31.1 g/mol
<b>Color</b>	Incoloro	<b>Olor</b>	Amoniacal

Una preocupación actual es la posibilidad de que algunas aminas irritantes alifáticas puedan reaccionar con los nitritos o nitratos in vivo para formar compuestos nitrosos, muchos de los cuales son cancerígenos potentes en animales (Parmeggiani, 1999). Las aminas alifáticas y poliaminas son bien conocidas como sustancias con olor parecido al amoníaco y precursoras de N-nitrosaminas, las cuales son cancerígenas, tóxicas, sensibilizadoras e irritantes para la piel, ingestión y contacto directo (Kumar *et al.*, 2011; Lloret *et al.*, 2002; Verma, 1999). Las nitrosaminas son potentes cancerígenos animales, pruebas bioquímicas, patológicas y experimentales de las nitrosaminas aportan pocos indicios de que la especie humana sea resistente al potencial cancerígeno de las nitrosaminas. Se ha demostrado que los tejidos humanos metabolizan las nitrosaminas para formar compuestos que se unen al ADN, un proceso

considerado como el primer paso en el desarrollo de cáncer. El *National Toxicology Program (NTP)* de Estados Unidos ha clasificado a cinco nitrosaminas como sustancias que pueden considerarse razonablemente cancerígenas para humanos (Parmeggiani, 1999).

### **2.3.4.2. Metilisotiocianato (MITC)**

El metilisotiocianato (MITC), es la sustancia activa y principal producto proveniente de la descomposición del metam sodio y metam potasio, es más tóxico que los anteriores e interfiere en el metabolismo de los organismos por quelación las enzimas con radical metálico así, impide la absorción de oxígeno en la respiración celular. Es una sustancia química muy volátil que se difunde en el suelo en forma de gas y que posee actividad fungicida, insecticida, nematicida y herbicida (LAINCO, 2010).

Como se mencionó en el párrafo anterior, el metilisotiocianato es más tóxico que el metam sodio con valores de LD<sub>50</sub> intraperitoneales en ratones de 100 y 750 mg/kg, respectivamente (Lam *et al.*, 1993). Investigaciones anteriores relacionados con el destino ambiental de metam sodio y MITC se han llevado a cabo en un esfuerzo para mejorar la eficacia de control de plagas y para evitar daño al cultivo asociado con residuos de pesticidas persistentes (Wales, 2002; Zheng *et al.*, 2004). La velocidad de descomposición depende fuertemente de la temperatura, del medio, y la humedad. La eficiencia de conversión está reportada de ser muy alta, que va desde el 87% al 95% (Smelt *et al.*, 1989; Turner y Corden, 1963; Wales, 2000).

Comparado con el metam sodio no volátil, MITC entre otras de sus propiedades fisicoquímicas (Tabla 8) tiene una presión de vapor relativamente alta (16 mmHg a 20°C), que le permite volatilizarse y dispersarse en la fase gaseosa. Por lo tanto, la preocupación ambiental primaria asociado con aplicaciones agrícolas de metam

sodio es el de las emisiones considerables de MITC a la atmósfera. Se ha informado de que hasta un 10 a 60% del sodio metam aplicado se puede perder a través de MITC volatilización de campo o suelo del invernadero (Leistra y Crum, 1990; Van den Berg, 1993; Van den Berg *et al.*, 1999).

**Tabla 8. Propiedades fisicoquímicas del metilisotiocianato (Sigma-Aldrich, 2016a)**

Sinónimos: Isotiocianato de metilo			
<b>Estado físico</b>	Sólido amorfo, cristalino	<b>Densidad</b>	1.069 g/mL a 25°C
<b>Punto de ebullición</b>	117 a 118°C	<b>Punto de inflamación</b>	30°C
<b>Solubilidad en agua</b>	Soluble	<b>Presión de vapor</b>	40 hPa (30 mmHg) a 30°C 28 hPa (21 mmHg) a 20°C
<b>Punto de fusión</b>	30 a 34°C	<b>Masa molecular</b>	73.12 g/mol
<b>Color</b>	Incoloro	<b>Olor</b>	Sin datos disponibles

La pérdida de emisión de MITC depende de varios factores tales como la técnica de aplicación, las condiciones climáticas, la temperatura, la humedad y las características de suelo o alimento en el que se aplique.

Las altas tasas de aplicación y alta toxicidad para los mamíferos de MITC indican que las grandes emisiones de este fumigante a la atmósfera tienen el potencial de poner en peligro a los trabajadores agrícolas y otras personas que viven y trabajan cerca de donde se emiten gases de este compuesto. Por lo tanto, el desarrollo de estrategias para minimizar las emisiones es imprescindible.

### 2.3.4.2.1 Dimetiltiourea (DMTU) y Metiltiourea (MTU)

La DMTU y MTU son tioureas (Fig. 10) provenientes de la fotodescomposición del MITC. En general las tioureas son moléculas planas (así como muchos de sus derivados).

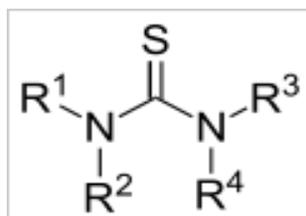


Fig. 10. Estructura química general de las tioureas (Mertschenk *et al.*, 1995)

Muchos derivados de tiourea son útiles en organocatálisis. Las N,N'-tioureas no sustituidos se pueden preparar generalmente por tratamiento de la cianamida correspondiente con "LiAlHSH" (Fig. 11) en presencia de HCl 1 N en éter dietílico anhidro (Koketsu *et al.*, 2003).

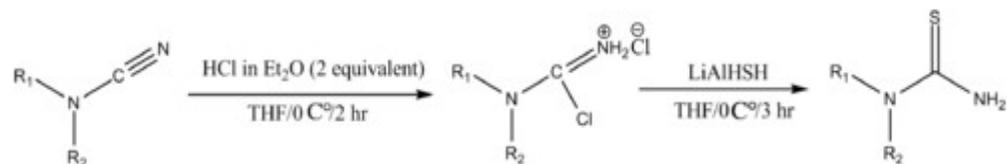


Fig. 11. Síntesis general de tioureas no sustituidas (Koketsu *et al.*, 2003)

Las tioureas reducen peróxidos de los dioles correspondientes. El intermediario de la reacción es un epidióxido inestable que sólo puede ser identificado en -100°C (Fig. 12). El epidióxido es similar al epóxido excepto que con dos átomos de oxígeno. Este intermediario se reduce a diol por tiourea (Kaneko *et al.*, 1974).

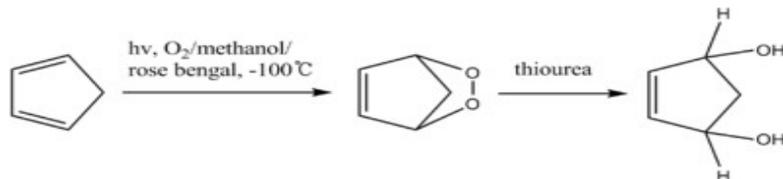


Fig. 12. Reducción de las tioureas (Kaneko *et al.*, 1974)

Por su parte la dimetiltiourea es un destructor muy importante de radicales hidroxilo. Se sabe que la dimetiltiourea actúa como un potente destructor de radicales OH<sup>•</sup>, peroxinitrito y en menor grado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y, por tanto, se podría suponer que revierte los efectos de cualquier OH<sup>•</sup> o peroxinitrito preformado. La formación de peroxinitrito procede de la interacción de ON y O<sub>2</sub>. Se sabe que produce

## CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

peroxidación de los lípidos de membranas y se descompone a radicales hidroxilo. Se ha demostrado también que el peroxinitrito puede producirse a partir de ON, SOD y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En pacientes que padecen epilepsia, el efecto nocivo de los radicales libres sobre la neurona se encuentra claramente establecido. Sin embargo, se ha intentado minimizarlo por medio de dos mecanismos: inhibición de la producción y ataque directo a través de agentes antioxidantes, como el caso de la dimetiltiourea usada como antioxidante o removedor de radicales libres por su capacidad para bloquear la reacción de peroxidación, aunque con eficacia clínica se ve limitada por la lenta capacidad de captación cerebral, sin embargo no altera el metabolismo de la glucosa, se han obtenido buenos resultados en estudios experimentales, aunque no han demostrado eficacia clínica significativa (Medina, 2004). Otro uso de la dimetiltiourea como antioxidante es en la industria alimentaria, esto para aumentar la vida útil de los productos, así como también ha sido utilizada la vitamina E, estos antioxidantes rompen la cadena de peroxidación ya que pueden inhibir la fase de propagación (Vasudevan, 2010).

Sin embargo las propiedades peligrosas no pueden ser excluidas, tanto DMTU y MTU son sustancias tóxicas (MTU LD<sub>50</sub>= 50 mg/kg en ratas), pueden causar reacciones alérgicas en la piel y en caso de combustión de dichos compuestos se pueden generar vapores peligrosos como óxido de nitrógeno y óxido de azufre (Sigma-Aldrich, 2014). Sus propiedades fisicoquímicas se muestran en las Tablas 9 y 10.

**Tabla 9. Propiedades fisicoquímicas de la dimetiltiourea (Sigma-Aldrich, 2014b)**

Sinónimos: N,N'-dimetiltiourea			
<b>Estado físico</b>	Cristales	<b>pH</b>	6.5 a 100g/L 20°C
<b>Punto de ebullición</b>	155°C	<b>Densidad aparente</b>	600 kg/m <sup>3</sup>
<b>Solubilidad en agua</b>	1 g/L	<b>Temperatura de descomposición</b>	>65°C
<b>Punto de fusión</b>	60 a 64°C	<b>Peso molecular</b>	104.16 g/mol
<b>Color</b>	Blanco	<b>Olor</b>	Característico

Tabla 10. Propiedades fisicoquímicas de la metiltiourea (Sigma-Aldrich, 2014a)

Sinónimos: N-metiltiourea			
Estado físico	Cristales	pH	n.d.
Punto de ebullición	n.d.	Densidad aparente	n.d.
Solubilidad en agua	n.d.	Temperatura de descomposición	n.d.
Punto de fusión	118 a 121°C	Masa molecular	90.15 g/mol
Color	Blanco	Olor	n.d.

n.d.= no determinado

## 2.4. Normatividad

### 2.4.1. Normatividad en México

La normatividad nacional, NOM-010-STPS-1999 (STPS, 1999) establece como límite máximo permisible de exposición promedio ponderado en el tiempo (LMPE-PPT), que es la concentración promedio ponderada en el tiempo de un contaminante del ambiente laboral para una jornada de ocho horas diarias y una semana laboral de cuarenta horas a la cual se pueden exponer la mayoría de los trabajadores sin sufrir daños a la salud de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  y  $10 \text{ mg m}^{-3}$ .

En México existe una Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST), la cual se enfoca a la protección de la salud y al manejo adecuado de plaguicidas y fertilizantes en la agricultura y medidas fitosanitarias. En el catálogo de plaguicidas por la CICOPLAFEST se encuentra el dimetilditiocarbamato de sodio denominado como Metam Sodio (nombre común). Este compuesto viene reportado para uso agrícola como fumigante de suelos en presiembra y en el tratamiento de suelos en viveros, semilleros, tabaco, maceta y áreas de cultivo. Pero todavía no se ha desarrollado un límite máximo de residuos (LMR) para uso como bactericida en la caña de azúcar y/o jugo de caña como se muestra en la Fig. 13 (CICOPLAFEST, 2004).

Agrícola				
Fumigación de suelos en presiembra				
Presentación	Equivalente g l.A./L o kg	Categoría toxicológica	Uso autorizado	LMR (ppm)
Solución acuosa	510	I		
Fumigación de suelos				
Líquido soluble	512	I		
Solución acuosa	375	I		
	375	I		
	510	I		
	516	I		
	549	I		
Tratamiento de suelo en viveros, semilleros, tabaco, macetas y áreas de cultivo				
Solución acuosa	375	I		
	481	I		

Fig. 13. Información técnica del Metam Sodio (CICOPLAFEST, 2004)

#### 2.4.2 FAO-OMS

Con base en su uso, el ditiocarbamato debe acoplarse a la base legal y técnica de la norma sanitaria aplicable a los glúcidos y jarabes destinados al consumo humano. Tiene como base legal el Reglamento sobre Vigilancia y Control Sanitario de Alimentos y Bebidas aprobado por Decreto Supremo, Transitoria y Final, la expedición de normas sanitarias aplicables a la fabricación de productos alimenticios y tiene como referencia técnica la norma internacional del Codex Alimentarius CODEX STAN 212-1999 (Enmienda 1-2001) para glúcidos. Los residuos de plaguicidas en los alimentos y sus límites máximos permitidos se ajustan a lo establecido por la Autoridad de Salud y por la Comisión Conjunta FAO-OMS del Codex Alimentarius, los cuales están sujetos a modificación según los avances en la investigación científica sobre la evaluación de los riesgos (MINSA, 2009) como se presenta en la, Tabla 11.

## CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

**Tabla 11. Límite máximo residual (LMR) de plaguicidas en caña de azúcar y maíz (MINSA, 2009)**

Plaguicida	LMR en mg/kg		
	Caña de azúcar	Maíz dulce (granos)	Maíz dulce (mazorca)
2,4 D	0.05	n.d.	0.05
Aldicarb	0.1	n.d.	n.d.
Azinfos-metilo	0.2	n.d.	n.d.
Carbofuran	0.1	n.d.	n.d.
Etoprofos	0.02	n.d.	n.d.
Propiconazol	0.05	n.d.	n.d.
Tebufenozida	1	n.d.	n.d.
Disulfoton	n.d.	0.02	n.d.
Lindano	n.d.	0.01	n.d.
Carbarilo	n.d.	n.d.	0.1
Cipermetrin	n.d.	n.d.	0.05
Clortalonilo	n.d.	n.d.	0.01
Clorpirifos	n.d.	n.d.	0.01
Deltametrin	n.d.	n.d.	0.02
Diazinon	n.d.	n.d.	0.02
Disulfoton	n.d.	n.d.	0.02
<b>Ditiocarbamato de sodio</b>	<b>n.d.</b>	<b>n.d.</b>	<b>0.1</b>
Fenvalerato	n.d.	n.d.	0.1
Forato	n.d.	n.d.	0.05
Glifosato	n.d.	n.d.	0.1
Imidacloprid	n.d.	n.d.	0.02
Malation	n.d.	n.d.	0.02
Metomilo	n.d.	n.d.	2 basado en el uso de Tidiocarb
Permetrin	n.d.	n.d.	0.1
Pirimicarb	n.d.	n.d.	0.05
Spinosad	n.d.	n.d.	0.01

**2.4.3. Normatividad de la Unión Europea**

Con la base de datos de plaguicidas de la Unión Europea, que se presenta en la Tabla 12, el nivel máximo de residuos de cualquier tipo de ditiocarbamatos (expresados como disulfuro de carbono), aplicado para la caña de azúcar, es de  $0.05 \text{ mg kg}^{-1}$  (Unión Europea, 2009). Es importante mencionar que en la metodología que se emplea, los plaguicidas se transforman en  $\text{CS}_2$ , cuantificándose por medio de cromatografía de gases. Esto impide la cuantificación del ditiocarbamato de sodio solamente.

**Tabla 12. Límite máximo residual de ditiocarbamatos en caña de azúcar (Unión Europea, 2009)**

Código	Grupos y ejemplos de productos individuales para los cuales aplica LMR	Ditiocarbamatos (ditiocarbamatos expresados como $\text{CS}_2$ , incluyendo maneb, mancozeb, metiram, propineb, thiram y ziram)
900020	Caña de azúcar	$0.05 \text{ mg kg}^{-1}$ ( $0.125 \text{ mg L}^{-1}$ )

---

---

### 3.1. Cinética química

La cinética química estudia las velocidades y mecanismos de las reacciones químicas. El estudio de la cinética química se divide en dos partes: la primera es el nivel macroscópico que toma en cuenta las velocidades de reacción, lo que significa la velocidad de reacción, cómo se determina experimentalmente y de qué manera influyen en la velocidad de reacción los factores como la temperatura y la concentración de los reactivos. En la segunda parte, se consideran las reacciones químicas a nivel de partículas; en este caso lo principal es el mecanismo de reacción, la vía detallada que toman los átomos y moléculas conforme la reacción se desarrolla (Laidler y Meiser, 2007).

La mayoría de las reacciones que ocurren en la naturaleza se pueden clasificar como reacciones complejas y elementales. Las reacciones elementales se llevan a cabo en un solo paso, así para una reacción de estequiometría  $aA + bB \rightarrow yY + zZ$  la velocidad de consumo de A se define como  $-d[A]/dt$ , y la velocidad de formación de Y se define como  $d[Y]/dt$ . Estas cantidades en general no son iguales para distintos reactivos y productos y es conveniente contar con una cantidad que simplemente se denomina como velocidad de reacción (Harris, 2003).

### 3.2. Velocidad de reacción

La velocidad de una reacción química se refiere al cambio de concentración de una sustancia por unidad de tiempo. En el curso de una reacción química, las cantidades de reactivos disminuyen con el tiempo y las cantidades de productos aumentan. Es posible describir la velocidad de una reacción basándose en el aumento de concentración de algún producto o en la disminución de concentración de algún reactivo por unidad de tiempo como se muestra en la Fig. 14 (Laidler y Meiser, 2007).

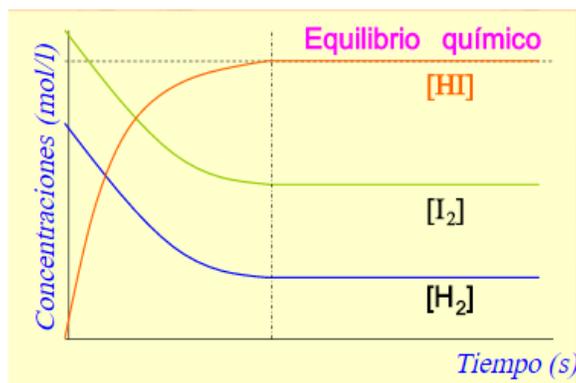


Fig. 14. Variaciones de concentración con el tiempo para una reacción  $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$   
(Harris, 2003)

Los átomos y moléculas son móviles en solución o en fase gaseosa, en estas circunstancias varios factores afectan la velocidad de una reacción:

- Las concentraciones de los reactivos
- Temperatura, a menudo se calienta para que la reacción ocurra más rápido
- Catalizadores, que son sustancias que aceleran las reacciones químicas sin sufrir ninguna transformación ellos mismos.

La relación entre la concentración de reactivos y la velocidad de la reacción a una temperatura dada, se expresa mediante una ecuación llamada ecuación de velocidad o ley de velocidad, donde la constante de proporcionalidad  $k$ . La ecuación de velocidad de reacción es proporcional a la concentración del reactivo, para una reacción del tipo  $aA + bB \rightarrow yY$ , la ecuación de velocidad a menudo tiene la forma  $v=k[A]^a[B]^b$ , es importante reconocer que los exponentes  $a$  y  $b$  no son necesariamente los coeficientes estequiométricos de la ecuación química balanceada. Estos exponentes deben determinarse experimentalmente. A menudo son números enteros positivos, pero también pueden ser negativos, fracciones o cero (Laidler y Meiser, 2007).

### 3.3. Orden de reacción

El exponente “a” de la ecuación  $v=k[A]^a[B]^b$ , se conoce como el orden de reacción con respecto a A y puede denominarse *orden parcial*, de manera muy similar el orden parcial “b” es el orden parcial con respecto de B (Harris, 2003) y el orden total de una reacción es la suma de los exponentes sobre todos los términos de la concentración (Laidler y Meiser, 2007).

#### 3.3.1. Métodos gráficos para determinar el orden de reacción

Para una reacción de orden cero del tipo  $R \rightarrow P$ , la ecuación de velocidad es  $-d[R]/dt=k[R]^0$  lo que conduce a la ecuación de velocidad integrada  $[R]_0 - [R]_t = kt$  (Fig. 15), donde las unidades de  $k$  son  $\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$  (Laidler y Meiser, 2007).

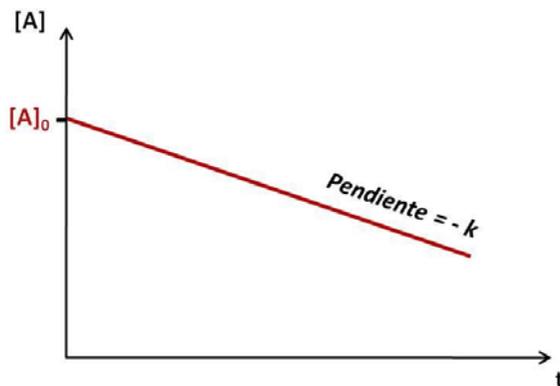


Fig. 15. Reacción de orden cero (Laidler y Meiser, 2007)

Para una reacción de primer orden  $-d[R]/dt=k[R]$ , esto significa que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de R elevada a la primera potencia y empleando los métodos de cálculo integral la ecuación se puede manejar como  $\text{Ln}[R]-\text{Ln}[R]_0=-kt$  (Fig.16). Se observa que  $k$  es independiente de la concentración y tiene unidades de  $\text{tiempo}^{-1}$  (Laidler y Meiser, 2007).

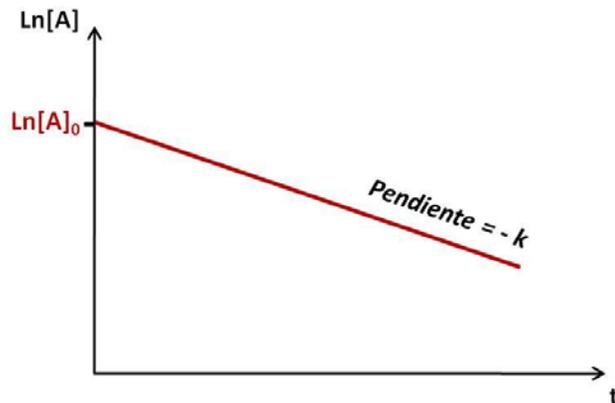


Fig. 16. Reacción de primer orden (Laidler y Meiser, 2007)

En una reacción de segundo orden (Fig. 17), la ecuación de velocidad es  $-d[R]/dt=k[R]^2$ , esta relación se puede transformar en la ecuación  $1/[R]_t - 1/[R]_0 = kt$ , donde  $k$  es la constante de velocidad de segundo orden en las unidades de  $\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$  (Laidler y Meiser, 2007).

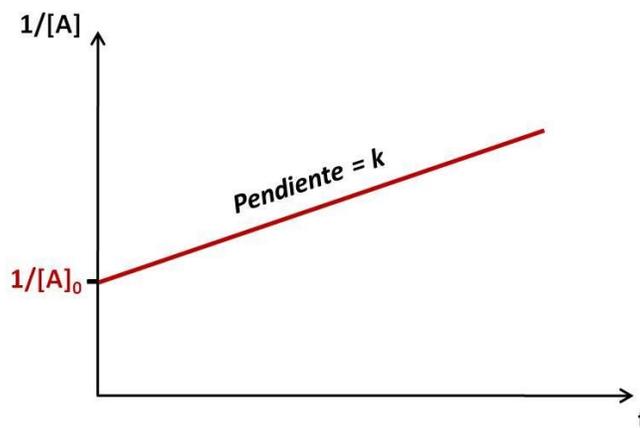


Fig. 17. Reacción de segundo orden (Laidler y Meiser, 2007)

Haciendo un leve ordenamiento, todas estas ecuaciones tienen la forma “ $y = mx + b$ ”, ésta es la ecuación de la recta, donde “ $m$ ” es la pendiente de la línea y “ $b$ ” es la intersección con el eje “ $y$ ” (el valor de “ $y$ ” cuando “ $x$ ” es cero). Como se ilustra en la Tabla 13,  $x = t$  en todos los casos:

**Tabla 13. Método gráfico para cada uno de los órdenes de reacción (Laidler y Meiser, 2007)**

Orden cero			Primer orden			Segundo orden		
$[R]_t =$	$-kt$	$+ [R]_0$	$\ln[R] =$	$-kt$	$+ \ln[R]_0$	$1/[R]_t =$	$kt$	$+ 1/[R]_0$
↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
y	mx	b	y	mx	b	y	mx	b

### 3.4. Tiempo de vida media

Para una reacción dada, la vida media  $t_{1/2}$  de un reactivo en particular es el tiempo necesario para que su concentración alcance un valor intermedio entre sus valores inicial y final (Harris, 2003). Ésta indica la velocidad a la cual se consume un reactivo en una reacción química; a medida que la vida media es más prolongada, la reacción es más lenta. (Laidler y Meiser, 2007). Para los principales órdenes de reacción cero, primer orden y segundo orden, la vida media siempre es inversamente proporcional a la constante de velocidad; y en general depende de las concentraciones de los reactivos como se muestra en la Tabla 14.

**Tabla 14. Ecuaciones de vida media (Harris, 2003)**

Orden de reacción	Unidades de constante de velocidad	Vida media $t_{1/2}$
<b>Cero</b>	$\text{mol L}^{-1}\text{min}^{-1}$	$[C]_0/2k$
<b>Primer orden</b>	$\text{min}^{-1}$	$\ln 2/k$
<b>Segundo orden</b>	$\text{L mol}^{-1}\text{min}^{-1}$	$1/(k[C]_0)$

### 3.5. Fundamentos de espectrofotometría

La espectrofotometría es el conjunto de procedimientos que utilizan la luz para medir concentraciones químicas (Kotz *et al.*, 2003).

### 3.5.1. Propiedades de la luz

Es conveniente describir a la luz en términos de partículas y ondas. Las ondas de la luz constan de campos eléctricos y magnéticos, que oscilan en planos perpendiculares entre sí. En la Fig. 18 se muestra una onda polarizada en el plano, el campo eléctrico se encuentra en el plano  $xy$  y el campo magnético en el plano  $xz$ . La longitud de onda, es la distancia entre las crestas de dos ondas y se representa con la letra  $\lambda$ . La frecuencia,  $\nu$ , es el número de oscilaciones completas de una onda en un segundo. La unidad de frecuencia es el inverso de los segundos ( $s^{-1}$ ). Una oscilación por segundo también se llama *hertzio* (Hz). La relación entre frecuencia y longitud de onda es  $c = \nu \lambda$  (Kotz *et al.*, 2003).

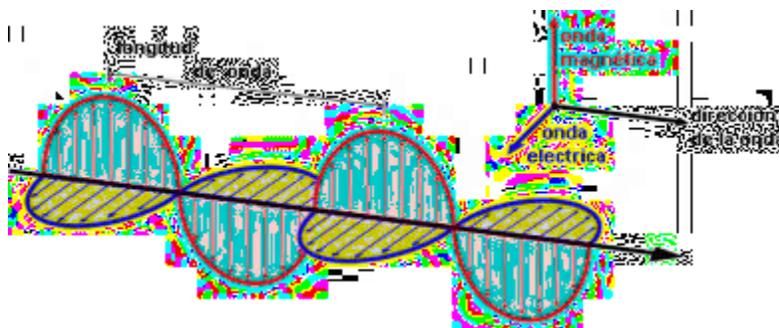


Fig. 18. Radiación electromagnética polarizada en el plano de longitud de onda  $\lambda$  (Kotz *et al.*, 2003)

### 3.5.2. Absorción de la luz

Cuando una molécula absorbe un fotón, su energía aumenta. Se dice que la molécula ha pasado a un estado excitado (Fig. 19), si una molécula emite un fotón su energía disminuye, el estado de mínima energía de una molécula se llama estado fundamental. En el caso de las radiaciones UV y visible hacen que los electrones pasen a orbitales de mayor energía (Kotz *et al.*, 2003).

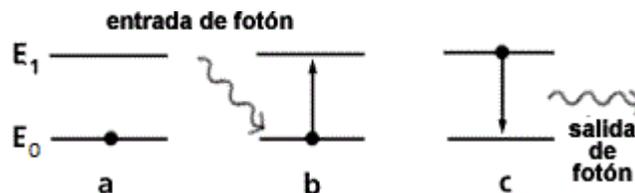


Fig. 19. Energía de absorción y emisión de una molécula (Kotz *et al.*, 2003)

Cuando una muestra absorbe luz, la potencia radiante del haz de luz disminuye. La potencia radiante “P”, es la energía por segundo por unidad de área del haz de luz. Como se muestra en la Fig. 20, la luz se hace pasar a través de un monocromador (prisma, red de difracción o incluso un filtro) para seleccionar una longitud de onda. La luz monocromática tiene un solo color (la longitud de onda), aunque es imposible producir luz monocromática, cuanto mejor es el monocromador más estrecho es el intervalo de longitudes de onda del haz emergente. La luz monocromática, con una potencia  $P_0$ , incide en una muestra de longitud  $b$ , la potencia radiante del haz que emerge por el lado opuesto de la muestra es  $P$  y como la muestra puede haber absorbido algo de luz,  $P \leq P_0$  (Kotz *et al.*, 2003).

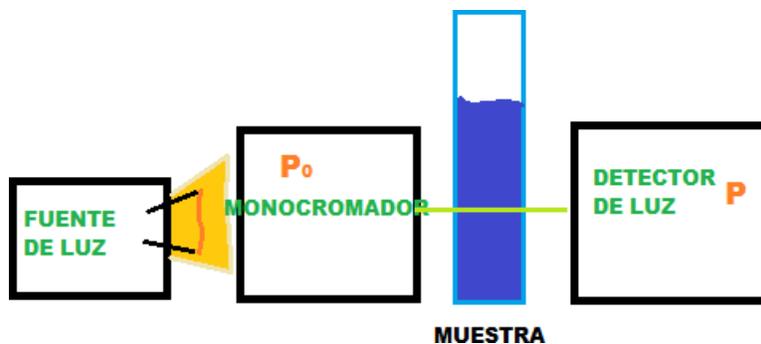


Fig. 20. Diagrama esquemático de una medida espectrofotométrica de haz simple (Kotz *et al.*, 2003)

La transmitancia  $T$ , se define como la fracción de la luz incidente que pasa a través de la muestra y se define como  $T=P/P_0$ , por tanto  $T$  puede valer de 0 a 1. El porcentaje de transmitancia es simplemente  $100T$ , y puede valer desde 0 a 100%.

La absorbancia  $A$ , se define como  $A = \log_{10}(P/P_0) = -\log T$ , y es importante porque es directamente proporcional a la concentración  $c$ , de la especie que absorbe la luz en la muestra. Esto obedece la Ley de Beer o Lambert-Beer ( $A = \epsilon bc$ ) que es el fundamento de la espectrofotometría tal y como se aplica en la química analítica, la absorbancia es adimensional. La concentración de la muestra  $c$ , viene dada en unidades de mol L<sup>-1</sup> (M) y el paso óptico  $b$  normalmente se expresa en centímetros (cm). La cantidad  $\epsilon$ , se llama absorptividad molar (o coeficiente de extinción molar) y tiene unidades de M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>, y así el producto es adimensional. La absorptividad molar es la característica de una sustancia que nos dice cuánta luz absorbe a una longitud de onda determinada; cuanto mayor es la absorptividad molar, mayor es la absorbancia.

Un espectro de absorción es un gráfico que muestra como varía la absorbancia al variar la longitud de onda. La parte de una molécula responsable de la absorción de la luz se llama cromóforo. Toda sustancia que absorbe luz visible aparece coloreada cuando transmite o refleja la luz (la luz blanca contiene todos los colores del espectro visible).

La ley de Beer afirma que la absorbancia es proporcional a la concentración de la especie absorbente. Esta ley se aplica a la radiación monocromática y es válida exactamente para disoluciones diluidas ( $\leq 0.01M$ ) de la mayoría de las sustancias. En disoluciones concentradas, las moléculas de soluto interactúan entre sí debido a su proximidad. Cuando las moléculas de soluto se acercan unas a otras, sus propiedades (entre las que se encuentra la absorptividad molar) cambian. A concentraciones muy altas, los solutos se convierten prácticamente en disolvente. Los solutos de una disolución que no absorben también pueden interactuar con las especies absorbentes y alterar la absorptividad (Kotz *et al.*, 2003).

---

---

### 3.6. El espectrofotómetro

Los requisitos mínimos de un espectrofotómetro como ya se mencionó anteriormente constan de una luz procedente de una fuente continua que pasa a través de un monocromador, que selecciona una banda estrecha de longitudes de onda del haz incidente. Esta luz monocromática atraviesa una muestra de paso óptico  $b$ , y mide la potencia radiante de la luz que emerge. En espectrofotometría UV-visible se coloca normalmente una muestra dentro de una celda, que tiene paredes planas de sílice fundido ( $\text{SiO}_2$ ). El vidrio es adecuado para espectroscopía visible pero no para UV, porque absorbe radiación UV. Las celdas más utilizadas tienen una longitud de paso de 1,000 cm. En el análisis espectrofotométrico normalmente se analiza a qué longitud de onda la muestra es capaz de presentar la máxima absorción, ésta se conoce como longitud máxima de absorción o longitud de onda máxima de absorbancia, esto por dos razones:

- La curva es relativamente aplanada alrededor del máximo, de manera que apenas varía la absorbancia si deriva un poco el monocromador. La ley de Beer se cumple mejor cuando la absorbancia es casi constante a lo largo de la banda escogida de longitudes de onda
- La sensibilidad del análisis es máxima en el máximo de absorbancia (es decir, se consigue el máximo de respuesta para una concentración dada de un analito).

En un espectrofotómetro de haz simple generalmente se deben colocar alternativamente en el haz de luz la muestra y la referencia. Para medidas a diferentes longitudes de onda, se debe medir la referencia a cada longitud de onda. Un instrumento de haz simple es poco adecuado para medir la absorbancia en función del tiempo, como en experimentos cinéticos, porque tanto la intensidad de la fuente como la respuesta del detector suelen presentar deriva (Kotz *et al.*, 2003).

---

---

En un espectrofotómetro de doble haz, la luz pasa alternadamente por la celda de la muestra y de la referencia, dirigida por un motor que gira un espejo, que de esta manera entra y sale del paso de la luz. Cuando el cortador no desvía el haz, la luz pasa a través de la muestra, y el detector mide la potencia radiante que llamamos  $P$ , cuando el cortador desvía el haz a través de la cubeta de referencia, el detector mide  $P_0$ . El haz se corta varias veces por segundo y el circuito compara automáticamente  $P$  y  $P_0$ , dando así la absorbancia y transmitancia. Este procedimiento permite hacer una corrección automática de las variaciones de intensidad de la fuente, y de la respuesta del detector con el tiempo y la longitud de onda, porque se comparan con mucha frecuencia la potencia que sale de las dos muestras. Los espectrofotómetros de mayor calidad permiten un barrido automático de longitudes de onda y un registro continuo de absorbancia. Para un espectrofotómetro UV-visible la luz blanca procede de una lámpara de halógeno de cuarzo y la fuente ultravioleta es una lámpara de arco de deuterio que emite en el intervalo de 200 a 400 nm (Kotz *et al.*, 2003).

### 3.6.1. Lámparas

La espectroscopia UV normalmente utiliza una lámpara de arco (Fig. 21), son las fuentes de radiación ultravioleta más utilizadas en espectroscopía. Estas lámparas están formadas por una ampolla hermética interna que contiene dos electrodos conectados a una fuente de energía. La ampolla se rellena con un gas (generalmente de hidrógeno, deuterio, argón, xenón o un vapor metálico de mercurio o sodio). Los electrodos aplican una descarga eléctrica que excita las partículas del gas. Cuando las partículas excitadas vuelven al estado fundamental, lo hacen emitiendo luz ultravioleta con un espectro continuo de 190 a 320 nm (Vilanova y Sogorb, 2004).

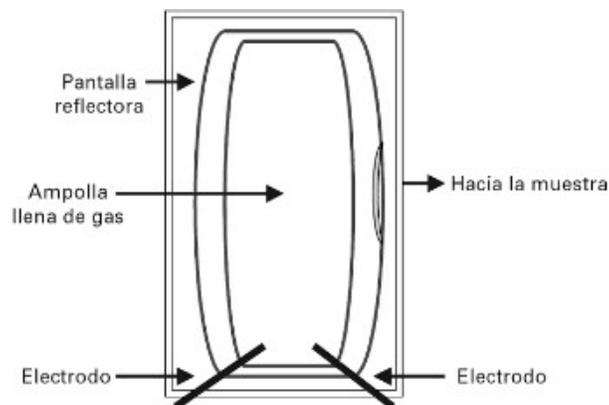


Fig. 21. Lámpara de arco (Vilanova y Sogorb, 2004)

### 3.6.2. Monocromadores

La función principal de un monocromador es la de proporcionar un haz de energía radiante con una longitud de onda dada. La salida de cualquier monocromador usado con una fuente de radiación continua consiste en una gama de longitud de onda con un valor medio de longitud que se ajusta orientando el monocromador, éste consta de:

- Una rendija de entrada que proporciona una imagen óptica estrecha de la fuente de radiación
- Una lente colimadora que hace paralela la radiación procedente de la rendija de entrada
- Una red de difracción para dispersar la radiación incidente
- Otra lente colimadora para reformar las imágenes de la rendija de entrada sobre la rendija de salida
- Una rendija de salida para aislar la banda espectral deseada, bloqueando toda la radiación dispersada excepto la del intervalo deseado (Vilanova y Sogorb, 2004).

---

---

### 3.6.3. Celdas y cubetas de vidrio

Es el contenedor donde se deposita la muestra a analizar. Es conveniente que este contenedor esté aislado de la luz exterior. Las cubetas de vidrio (*glass cuvettes*, en inglés) donde se depositan las muestras para realizar las medidas han de ser de plástico, vidrio o cuarzo en el caso de espectroscopía de absorción ultravioleta. La necesidad del cuarzo en el último caso viene dada por la opacidad del plástico y el vidrio a la radiación ultravioleta. Normalmente las cubetas utilizadas para absorción ultravioleta y visible son siempre de 1 cm de paso de luz. No obstante, si se desean ganar sensibilidad se puede aumentar la longitud del paso óptico (Vilanova y Sogorb, 2004).

### 3.6.4. Detectores

Generalmente los detectores también son transductores, es decir, convierten la radiación electromagnética que atraviesa la muestra en una corriente o voltaje que se mide después de ser amplificado en el circuito electrónico de lectura. Para el ultravioleta, visible e infrarrojo cercano se utilizan los fototubos de vacío, que contienen un cátodo sensible a la radiación. El fototubo basa su funcionamiento en el efecto fotoeléctrico, es decir, detecta los electrones que emiten determinados materiales cuando reciben el impacto de fotones de determinadas frecuencias (Fig. 22) (Vilanova y Sogorb, 2004).

### 3.7. Errores en la espectrofotometría

El fabricante de un espectrofotómetro suele indicar el error instrumental que se puede esperar. La incertidumbre de las medidas acumula además otros errores, asociados con la preparación de muestra y con la posición de las celdas. La ley de Beer, que afirma que la absorbancia es proporcional a la concentración, se aplica a una radiación monocromática.

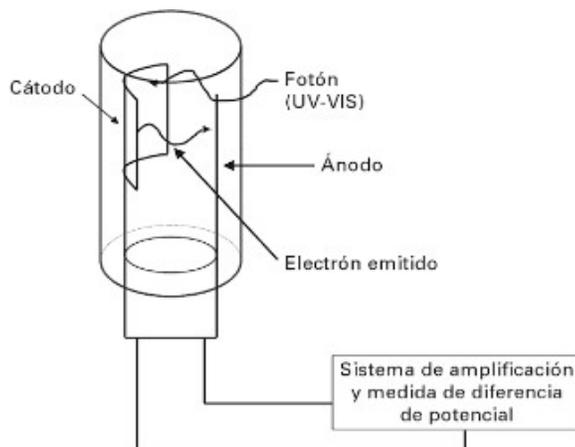


Fig. 22. Fototubo empleado en la detección de UV-visible (Vilanova y Sogorb, 2004)

En el pico de absorbancia, la variación de absorbancia con la longitud de onda es mínima. De éste modo, el efecto de usar luz no perfectamente monocromática será menor porque la absorptividad molar es prácticamente constante en un periodo intervalo de longitudes de onda (Kotz *et al.*, 2003).

Las mediadas espectrofotométricas más fiables de absorbancia son entre 0.4 y 0.9. Si la absorbancia es menor, la potencia radiante que atraviesa la muestra es parecida a la que atraviesa la referencia, y la incertidumbre relativa de la diferencia entre estos dos números sería grande. Si la absorbancia es alta, llega poca luz al detector y disminuye la relación señal ruido. Para obtener la máxima precisión, las muestras no deben contener partículas en suspensión y las celdas deben estar exentas de huellas dactilares, o de cualquier otra suciedad (Kotz *et al.*, 2003).

#### 4.1. Parámetros de operación

La identificación y cuantificación del plaguicida y sus subproductos de descomposición en estudio, se realizó utilizando un espectrofotómetro UV-visible Rayleigh UV1800 que utiliza un software UV-Software, las pruebas se realizaron en celdas de cuarzo entre las longitudes de onda ( $\lambda$ ) de 190 a 200 nm.

#### 4.2. Diseño experimental

Para desarrollar el experimento se determinaron los factores que afectan la degradación de los analitos MS, MA, MITC, DMTU y MTU los cuales son: matriz (A), pH (B), fotólisis (C) y tiempo (D). Una vez seleccionados los factores y los niveles para cada uno de ellos, se definió un diseño factorial para la matriz agua (Tabla 15) y la matriz jugo de caña (Tabla 16), se realizó tres veces la lectura de cada uno de los puntos de las diferentes curvas de calibración y degradación para cada matriz (agua y jugo de caña).

**Tabla 15. Diseño experimental en agua**

Factores: Niveles	1	2	3	4	5	6
<b>A: Matriz</b>	Agua					
<b>B: pH</b>	Sin modificar	4.5	7.0			
<b>C: Fotólisis</b>	Luz	Oscuridad				
<b>D: Tiempo (min)</b>	2	4	6	8	10	12

**Tabla 16. Diseño experimental en jugo de caña**

Factores: Niveles	1	2	3	4	5	6
<b>A: Matriz</b>	Jugo de caña					
<b>B: pH</b>	Sin modificar					
<b>C: Fotólisis</b>	Luz	Oscuridad				
<b>D: Tiempo (min)</b>	2	4	6	8	10	12

En el caso del diseño experimental para agua se decidió utilizar pH de 4.5, 7 y sin modificar con el propósito de comprobar la degradación de los analitos estudiados de acuerdo a la información consultada en la bibliografía (Páginas 29 y 30). Mientras que en el jugo de caña no se modificaron las condiciones de pH puesto que se trata de la “muestra real”, por lo tanto se trató de simular las condiciones de trabajo a nivel industrial.

### 4.3. Material y equipo

Los equipos y materiales utilizados para la elaboración de la presente investigación se presentan a continuación (Tabla 17).

**Tabla 17. Equipo y material utilizado con sus especificaciones técnicas**

EQUIPO Y MATERIAL		ESPECIFICACIONES TÉCNICAS
<b>Espectrofotómetro UV1800</b>	<b>Rayleigh</b>	$\lambda = 190$ a $800\text{nm}$
<b>Software de control en el espectrofotómetro</b>		UV Software
<b>Celdas para espectrofotómetro</b>		De material de cuarzo
<b>Micropipeta</b>		Tranferpette de $100$ a $10000\mu\text{L}$
<b>Kit de viales</b>		Viales de vidrio transparentes y color ámbar con tapa de silicón de $2.5\text{cm}$ y $10\text{mL}$ de capacidad
<b>Vasos de precipitados</b>		Kymax de $50$ , $100$ y $600\text{mL}$ de capacidad
<b>Matraz aforado</b>		Kymax de $50$ y $100\text{mL}$ de capacidad
<b>Estufa</b>		Felisa Digital ( $5^{\circ}\text{C}$ a $250^{\circ}\text{C}$ )
<b>Centrífuga Eppendorf</b>		Modelo 5810 R
<b>Tubos Falcon</b>		$50\text{mL}$ de capacidad
<b>Balanza analítica</b>		ATN Comparator

### 4.4. Reactivos

Los reactivos utilizados para la preparación de soluciones patrón y las muestras utilizadas para el estudio de fotodescomposición se enlistan en la Tabla 18. La metodología empleada de acuerdo a lo señalado por Harris D.C. (2003), indica que el análisis cuantitativo mediante la espectrofotometría consta de tres pasos.

Tabla 18. Reactivos utilizados

REACTIVO	DESCRIPCIÓN
Agua	J.T. Baker HPLC; pureza 99.9%
Metanol	J.T. Baker HPLC; pureza 99.9%
Ditiocarbamato de Sodio (MS)	Pureza 99%
Metilamina (MA)	38-40%
Metilisotiocianato (MITC)	Pureza 98%
Dimetiltiourea (DMTU)	Pureza 99%
Metiltiourea (MTU)	Pureza 99%
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.01M
NH <sub>4</sub> OH	0.01M

Estos son: la determinación de longitud de onda máxima de absorción a partir de una solución patrón del analito de interés; la elaboración de curvas patrón a partir de una disolución de concentración conocida y la elaboración de las curvas de degradación del compuesto para poder determinar su tiempo de vida media (Fig. 23). Es importante resaltar que las curvas de calibración del analito deben estar hechas a partir de un reactivo de alta pureza con el fin de mejorar la confiabilidad del método.

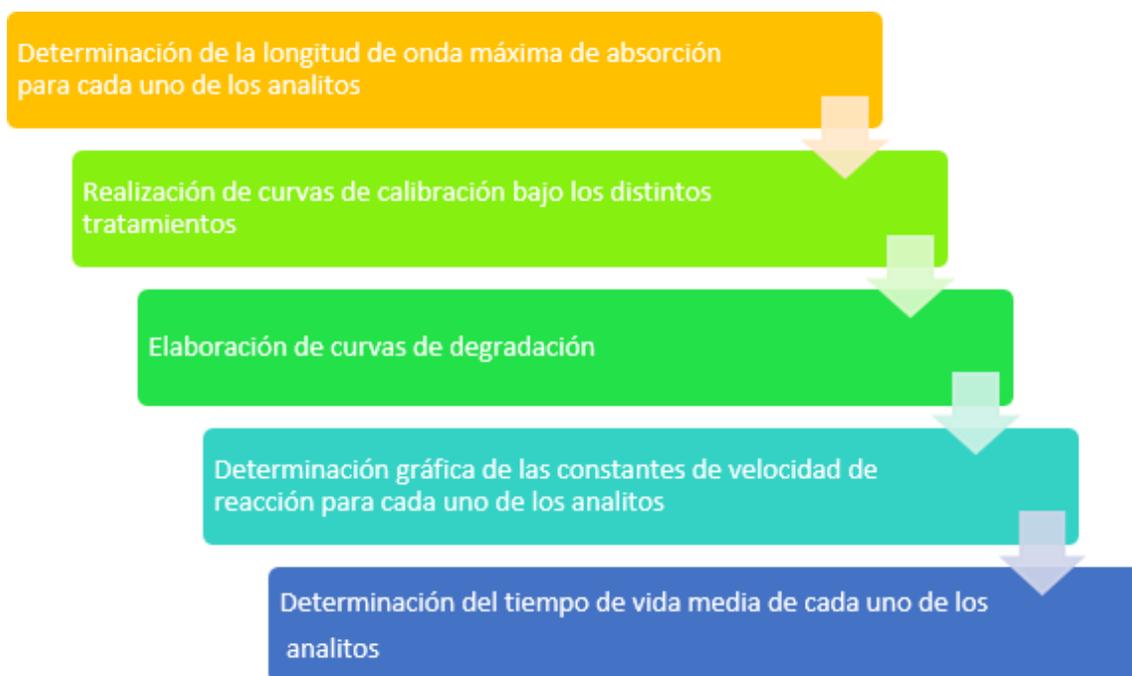


Fig. 23. Principales etapas de la metodología

### 4.4.1. Preparación de reactivos

A todo el material de vidrio y plástico se le dio un tratamiento de limpieza que se describe en el *Anexo 1*, lo anterior fue de gran importancia debido a la sensibilidad del método. Se trató de evitar que las soluciones preparadas mezcladas con alguna sustancia contaminante, de ahí que se obtuvieran falsos positivos o falsos negativos al realizar las mediciones en el espectrofotómetro. A continuación, las soluciones madre que se prepararon, se almacenaron en frascos de vidrio ámbar con tapa de silicón, las diluciones para la elaboración de las curvas patrón se almacenaron en los viales de color ámbar y los transparentes fueron forrados con papel aluminio. Todos los anteriores se guardaron a una temperatura de 4°C para evitar su descomposición.

- a) Solución madre de MS, DMTU y MTU 10 mg L<sup>-1</sup>. En cada caso pesar aproximadamente 0.5 mg de MS, DMTU o MTU 99% pureza en balanza analítica y transferir la masa a un matraz aforado de 50 mL, llevar al aforo disolviendo con metanol 99.9% de pureza.
- b) Solución madre de MA 1.44 M. Tomar 5 mL con pipeta volumétrica 38 a 40% y transferir el volumen a un matraz aforado de 50 mL, llevar al aforo disolviendo con metanol 99.9% de pureza.
- c) Solución madre de MITC 2 mg L<sup>-1</sup>. Vaciar una ampolleta de MITC C= 100 µg mL<sup>-1</sup> en matraz aforado de 50 mL, llevar al aforo disolviendo con metanol 99.9% de pureza.
- d) Solución de HPO<sub>4</sub> 0.01 M. Se parte de una solución de ácido fosfórico al 83.5 a 85%, de ésta se toman 0.17 mL y se llevan al aforo en matraz 250 mL con agua destilada.
- e) Solución NH<sub>4</sub>OH. Se parte de una solución de hidróxido de amonio al 28 a 30%, de ésta de toman 0.34 mL y se llevan al aforo en matraz de 250 mL con agua destilada.

### 4.4.2. Tratamiento de la caña de azúcar

Para la elaboración de jugo de caña se parten y limpian las cañas, posteriormente se retira la cáscara gruesa y se vuelven a partir trozos pequeños para su molienda en un extractor de jugos marca Oster de 300 W de potencia. El jugo obtenido se filtra con una coladera y luego se vacía en tubos falcon de 50 mL para centrifuga; la centrifugación se lleva a cabo por a 3000 rpm por 5 min. Una vez separadas las fases se decanta el líquido obtenido y se transfiere a un vaso de precipitados en donde se mantiene en agitación con 0.5 g de carbón activado por 5 minutos con el fin de eliminar la mayor cantidad de compuestos coloridos. Debido a que el jugo de caña obtenido después del tratamiento aún presenta una coloración que no permite que se puedan realizar las lecturas correspondientes en el espectrofotómetro utilizado, dicho jugo se diluye en agua destilada grado cromatográfico en proporción 1:1 y se deja tapada para evitar su rápida oxidación.<sup>4</sup>

### 4.5. Curvas de calibración de MS, MA, MITC, DMTU y MTU

- **Metanol.** Los estándares de MS, DMTU y MTU se pesaron en una balanza analítica ATN21 Comparator y se disolvieron en metanol para tener una solución madre de 10 ppm. Para el estándar de MA se tomó un volumen de 5mL con pipeta volumétrica y se disolvió en metanol para tener una solución madre de 1.44 M. En el caso del MITC se tomó una ampolleta de 1mL 100  $\mu\text{g mL}^{-1}$  y se disolvió en metanol para tener una solución madre de 2 mg L<sup>-1</sup>.
- **Agua.** Las curvas de calibración en agua sin modificar el pH (agua pH=6.8) se elabora a partir de las soluciones madre de MS, MA, MITC, DMTU y

---

<sup>4</sup> Debido a que la coloración del jugo de caña no permitió su lectura en el espectrofotómetro se realizaron diferentes pruebas de su dilución con agua destilada grado cromatográfico y se escogió la proporción 1:1 como la condición de trabajo ideal.

MTU, las cuales se utilizaron para realizar las 10 diferentes diluciones (MS: 0.056 a 0.52 mg L<sup>-1</sup>, MA: 0.03 a 1.44 M, MITC: 0.02 a 2 mg L<sup>-1</sup>, DMTU: 0.02 a 5.4 mg L<sup>-1</sup> y MTU: 0.02 a 1.43 mg L<sup>-1</sup>) de las curvas de calibración. Para la curvas de calibración a pH= 7, es necesario ajustar con NH<sub>4</sub>OH 0.01 M, mientras que para la curva de calibración a pH= 4.5, el pH es ajustado con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0.01 M, realizando las diluciones en el mismo intervalo que las curvas de pH sin modificar. Los patrones elaborados para el estudio de los analitos sometidos a oscuridad se guardaron en frascos ámbar y envueltos en papel aluminio mientras que los patrones sometidos a luz se guardaron en frascos transparentes.

- **Jugo de caña.** Debido a la interferencia de compuestos coloridos en la lectura de las diluciones en el espectrofotómetro, el jugo es diluido en una proporción de 1:1 con agua destilada grado cromatográfico, posteriormente se elabora la solución madre de MS, DMTU y MTU en jugo de caña con una concentración de 10 mg L<sup>-1</sup>, la solución madre de MA a una concentración de 1.44 M y la de MITC a una concentración de 2 mg L<sup>-1</sup>. Se realizan 10 diluciones consecutivas (MS: 0.056 a 0.52 mg L<sup>-1</sup>, MA: 0.03 a 1.44 M, MITC: 0.02 a 2 mg L<sup>-1</sup>, DMTU: 0.02 a 5.4 mg L<sup>-1</sup> y MTU: 0.02 a 1.43 mg L<sup>-1</sup>) para la elaboración de las curvas de calibración. Los patrones elaborados para el estudio de los analitos sometidos a oscuridad se guardaron en frascos ámbar y envueltos en papel aluminio mientras que los patrones sometidos a luz se guardaron en frascos transparentes.

#### 4.6. Fotodescomposición de MS, MA, MITC, DMTU y MTU

Los experimentos para la evaluación de la fotodescomposición se realizaron en un reactor UV Pyrex de 500 mL (Fig. 24) equipado con una lámpara de aditivos metálicos de 400 W marca Sylvania 400 Metalarc M59R, que emite luz principalmente en la región visible y en el ultravioleta del espectro

electromagnético. El reactor está equipado con un ventilador como sistema de enfriamiento, una parrilla de agitación, mientras la muestra en estudio es agitada magnéticamente durante la iluminación (Menéndez, 2004), se tomaron muestras del reactor para ser leídas en el espectrofotómetro cada 2 minutos durante 12 minutos.

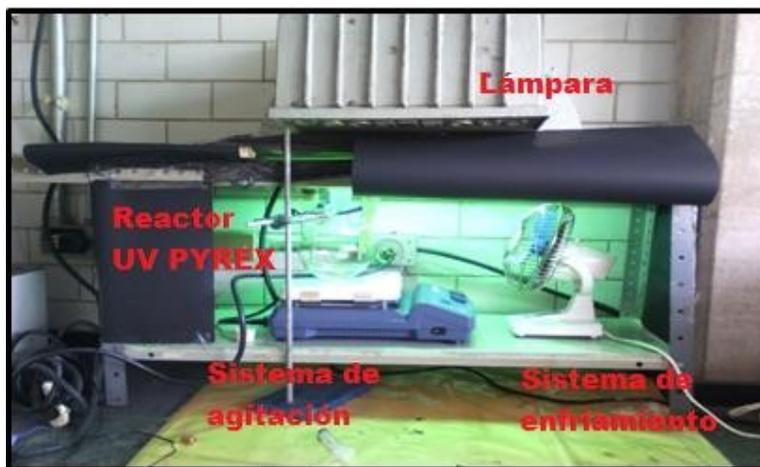


Fig. 24. Sistema de fotodescomposición de las muestras

### 4.7. Análisis estadísticos

El análisis estadístico de los resultados obtenidos se realizó mediante un “análisis de varianza” conocido como *ANDEVA* o *ANOVA* (por sus siglas en inglés) mediante el software Minitab17. Para cada experimento se hizo un estudio de *ANOVA* multifactorial ya que, está diseñado para describir el impacto de dos o más factores categóricos o numéricos “ $x_j$ ” de una variable dependiente “ $y$ ” (Statgraphics, 2011). Se realizaron las pruebas para determinar si hay o no diferencias significativas entre las medias a diferentes niveles de los factores y si hay o no interacciones entre los factores.

### 5.1. Identificación y cuantificación del plaguicida

Utilizando las condiciones de operación establecidas para espectrofotometría (Pino y Pérez, 1983), en esta investigación se realizaron diferentes barridos entre 190 y 300 nm logrando determinar la longitud de onda de máxima absorción para cada uno de los compuestos estudiados. Los espectros de absorción se muestran en el Anexo 2, las longitudes de onda máximas de absorción fueron para el MS de 190 nm (Fig. A2.1 y Fig. A2.2), MA de 200 nm (Fig. A2.3 y Fig. A2.4), MITC de 197 nm (Fig. A2.5 y Fig. A2.6), DMTU de 199 nm (Fig. A2.7 y Fig. A2.8) y MTU de 200 nm (Fig. A2.9 y Fig. A2.10). El MS por fotodescomposición dará origen a los productos de degradación MA, MITC, DMTU y MTU.

### 5.2. Curvas de calibración

Las curvas de calibración de MS, MA, MITC, DMTU y MTU fueron elaboradas de acuerdo con las diferentes condiciones de pH y fotólisis planteadas en el diseño experimental para las matrices agua y jugo de caña, estas son tomadas en cuenta para la cuantificación de la cantidad del compuesto de interés durante la degradación bajo los parámetros establecidos en el punto 4.2 (Fig. 25).

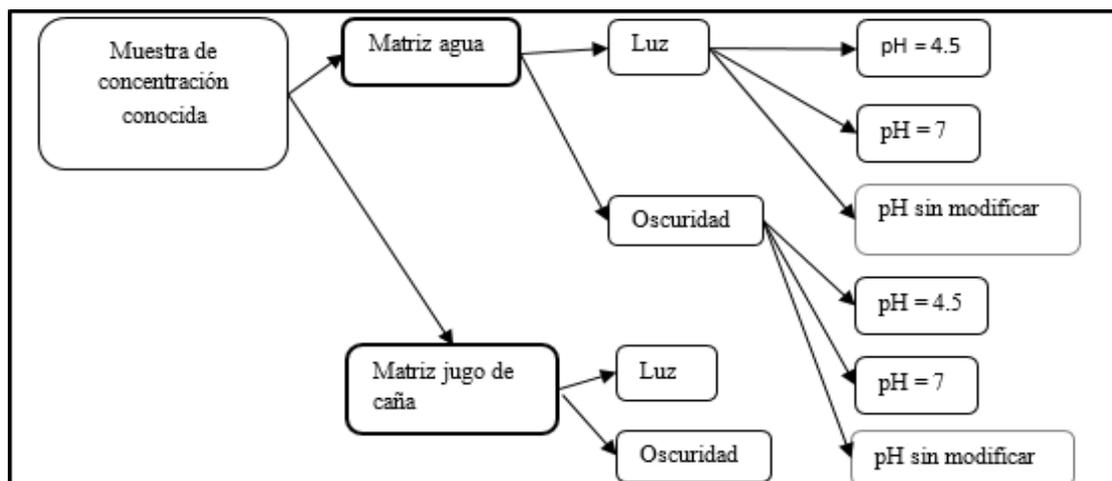


Fig. 25. Parámetros del diseño experimental

Inicialmente el experimento no fue reproducible puesto que a partir de las concentraciones planteadas (0 a 10 mgL<sup>-1</sup>), daban como resultado curvas irregulares en las que se podían observar algunas mesetas, lo que no permitió analizar un comportamiento lineal y en consecuencia se realizaron más diluciones en un rango de concentraciones más corto, lo anterior con el propósito de que las ecuaciones obtenidas por el método gráfico tuvieran coeficientes de correlación lo más cercano a 1. En el *Anexo 3* se presentan las curvas de calibración a pH 4.5 en las condiciones de fotólisis respectivas para MS (Fig. A3.1 y Fig. A3.2), MA (Fig. A3.3 y Fig. A3.4), MITC (Fig. A3.5 y Fig. A3.6), DMTU (Fig. A3.7 y Fig. A3.8) y MTU (Fig. A3.9 y Fig. A3.10); también para el caso de pH 7 MS (Fig. A3.11 y Fig. A3.12), MA (Fig. A3.13 y Fig. A3.14), MITC (Fig. A3.15 y Fig. A3.16), DMTU (Fig. A3.17 y Fig. A3.18) y MTU (Fig. A3.19 y Fig. A3.20); en pH sin modificar MS (Fig. A3.21 y Fig. A3.22), MA (Fig. A3.23 y Fig. A3.24), MITC (Fig. A3.25 y Fig. A3.26), DMTU (Fig. A3.27 y Fig. A3.28) y MTU (Fig. A3.29 y Fig. A3.30); así como las curvas de calibración elaboradas en la muestra real de jugo de caña MS (Fig. A3.31 y Fig. A3.32), MA (Fig. A3.33 y Fig. A3.34), MITC (Fig. A3.35 y Fig. A3.36), DMTU (Fig. A3.37 y Fig. A3.38) y MTU (Fig. A3.39 y Fig. A3.40). Los resultados obtenidos se resumen en las siguientes tablas para cada uno de los analitos en estudio MS (Tabla 19), MA (Tabla 20), MITC (Tabla 21), DMTU (Tabla 22) y MTU (Tabla 23); en donde se puede observar que algunos de los coeficientes de correlación muestran ser menores a 0.99.

**Tabla 19. Curvas de calibración de MS (Metam sodio) bajo las diferentes condiciones experimentales**

		MATRIZ						
		AGUA			JUGO DE CAÑA			
	FOTOLISIS	pH	(m)	(b)	(R <sup>2</sup> )	(m)	(b)	(R <sup>2</sup> )
<b>MS</b>	Luz	Sin modificar	3.4476	0.0496	0.9724	0.3808	0.0199	0.9716
		4.5	3.5742	0.2594	0.9614			
		7	1.1047	0.1559	0.9896			
	Oscuridad	Sin modificar	3.2099	0.0563	0.9768	1.1535	0.124	0.9215
		4.5	4.2399	0.1419	0.971			
		7	0.72	0.2572	0.9621			

*m*: pendiente; *b*: ordenada al origen; *R*<sup>2</sup>: coeficiente de correlación

**Tabla 20. Curvas de calibración de MA (Metilamina) bajo las diferentes condiciones experimentales**

			MATRIZ					
			AGUA			JUGO DE CAÑA		
	FOTÓLISIS	pH	(m)	(b)	(R <sup>2</sup> )	(m)	(b)	(R <sup>2</sup> )
MA	Luz	Sin modificar	2.0183	0.1907	0.9572	0.2283	0.0181	0.9758
		4.5	0.6746	0.0868	0.9722			
		7	0.6737	0.1084	0.9551			
	Oscuridad	Sin modificar	2.3991	0.1018	0.9912	0.8473	-0.0042	0.9933
		4.5	0.0.8036	0.0355	0.9813			
		7	0.7301	0.09	0.9788			

*m*: pendiente; *b*: ordenada al origen; *R*<sup>2</sup>: coeficiente de correlación

**Tabla 21. Curvas de calibración de MITC (Metilisotiocianato) bajo las diferentes condiciones experimentales**

			MATRIZ					
			AGUA			JUGO DE CAÑA		
	FOTÓLISIS	pH	(m)	(b)	(R <sup>2</sup> )	(m)	(b)	(R <sup>2</sup> )
MITC	Luz	Sin modificar	0.4918	0.0192	0.9967	0.2932	0.0433	0.9739
		4.5	0.7363	0.0613	0.9861			
		7	0.8796	0.088	0.994			
	Oscuridad	Sin modificar	1.269	-0.0483	0.9896	0.1838	0.0063	0.9988
		4.5	1.346	0.0941	0.9927			
		7	1.2235	0.0627	0.9856			

*m*: pendiente; *b*: ordenada al origen; *R*<sup>2</sup>: coeficiente de correlación

**Tabla 22. Curvas de calibración de DMTU (Dimetiltiourea) bajo las diferentes condiciones experimentales**

			MATRIZ					
			AGUA			JUGO DE CAÑA		
	FOTÓLISIS	pH	(m)	(b)	(R <sup>2</sup> )	(m)	(b)	(R <sup>2</sup> )
DMTU	Luz	Sin modificar	0.24	0.1433	0.9671	0.0746	0.0128	0.9741
		4.5	0.7331	0.2443	0.9678			
		7	0.6544	0.1035	0.9958			
	Oscuridad	Sin modificar	0.3982	0.21	0.9552	0.4137	0.0296	0.9926
		4.5	0.6814	0.329	0.9741			
		7	0.5827	0.2458	0.9648			

*m*: pendiente; *b*: ordenada al origen; *R*<sup>2</sup>: coeficiente de correlación

**Tabla 23. Curvas de calibración de MTU (Metiltiourea) bajo las diferentes condiciones experimentales**

			MATRIZ					
			AGUA			JUGO DE CAÑA		
	FOTÓLISIS	pH	(m)	(b)	(R <sup>2</sup> )	(m)	(b)	(R <sup>2</sup> )
<b>MTU</b>	Luz	Sin modificar	1.4802	0.0186	0.9912	0.672	0.0468	0.99
		4.5	1.6074	0.1233	0.9854			
		7	1.8177	0.404	0.9674			
	Oscuridad	Sin modificar	1.6067	0.0631	0.98	0.8884	0.0271	0.9908
		4.5	1.3706	0.2443	0.976			
		7	0.9623	0.09	0.9833			

*m: pendiente; b: ordenada al origen; R<sup>2</sup>: coeficiente de correlación*

Sin embargo, tomando en cuenta que para la elaboración de las curvas de calibración no hubo una buena reproducibilidad cuando se usaban valores de concentración más distantes por las mesetas e irregularidades. Esto evitó un análisis lineal, decidiendo que, de esta manera, eran las mejores condiciones conseguidas para proseguir con el experimento, puesto que los resultados con las segundas concentraciones que se usaron mostraron una mejor linealidad y se continuó con el análisis de cada uno de ellos.

Los resultados obtenidos de las curvas de calibración podrán aportar información no sólo de la presencia de MS en muestras de jugo de caña sino que también, a medida que se pudiera observar una menor concentración del plaguicida en la muestra de interés, ayudaría a determinar si se está degradando para dar subproductos como son MA, MIT, DMTU y MTU.

### 5.3. Fotodescomposición

En la matriz de agua y de jugo de caña se adiciona el compuesto de interés (MS, MA, MITC, DMTU o MTU) en una concentración conocida y se somete a los diferentes valores de pH en el equipo descrito en el punto 4.6. La solución en estudio se retiraba y analizaba cada 2 min durante 12 min en un espectrofotómetro a la longitud de onda correspondiente a cada analito mencionadas en el punto 5.1.

La absorbancia medida se cuantificó mediante las curvas de calibración para agua y jugo de caña obtenidos en el punto 5.2, determinando la concentración de cada muestra.

### 5.3.1. Fotodescomposición en agua

Las curvas de degradación de los distintos analitos bajo las condiciones de fotólisis, pH, tiempo y matriz calculados a partir de las curvas de calibración de cada uno de ellos se muestran en el *Anexo 4*. El orden de reacción para cada una de las reacciones se determinó de acuerdo al modelo que mejor se ajustaron (orden cero, uno o dos), con base al valor del índice de correlación resultante y que fuera lo más cercano a uno.

La cinética de degradación del MS demostró ser de orden cero ( $[C_i]=[C_0]-kt$ ), lo que indica que su rapidez de degradación fue independiente de la concentración y se vio afectada principalmente por los factores a los que fue expuesto como fueron fotólisis, pH, tiempo y matriz. Al graficar la concentración ( $C_i$ ), contra el tiempo que se presenta y aplicando un análisis de regresión lineal se obtuvieron las pendientes respectivas a cada gráfica que son equivalentes a la constante de la velocidad de degradación del MS ( $k$ ) presente en la matriz.

Con la constante cinética de degradación, se calculó el tiempo que se necesita para degradar el 50% de los compuestos de interés y así obtener lo que se conoce como tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ). Las concentraciones de las curvas de degradación se muestran en el *Anexo 4* y están calculadas a partir de los datos obtenidos de las curvas de calibración para MS en donde se analizó la condición de fotólisis para diferentes valores de pH: 4.5 (Fig. A4.1), 7 (Fig. A4.2), sin modificar (Fig. A4.3); los datos de la cinética de degradación de MS bajo las combinaciones de los diferentes factores se muestran en la Tabla 24.

**Tabla 24. Cinética de degradación del MS (Metam sodio) en agua**

Experimento	Condiciones experimentales			Cinética de degradación			
	Fotólisis	C <sub>0</sub> (mg/L)	pH	% Degradación	k <sub>0</sub> (mg/Lmin)	t <sub>1/2</sub> (min)	t <sub>1/2</sub> (h)
1	Luz	0.052	4.5	94.81	0.0027	426.3	7.1
2		0.051	7	82.65	0.0079	146.3	2.4
3		0.049	---	<b>97.47</b>	<b>0.0074</b>	<b>156.2</b>	<b>2.6</b>
4	Oscuridad	0.052	4.5	94.68	0.0023	500.4	8.3
5		0.049	7	74.78	0.0021	550.5	9.1
6		0.051	---	96.82	0.0079	146.3	2.4

*C<sub>0</sub>: Concentración inicial; k<sub>0</sub>: Rapidez de degradación de orden cero; t<sub>1/2</sub>: Tiempo de vida media; min: minutos; h: hora*

Después de los 12 minutos en que se llevaron a cabo cada una de las reacciones de degradación, el MS tuvo un mayor porcentaje de degradación a partir de una concentración inicial de 0.04 mgL<sup>-1</sup> bajo las condiciones de luz y pH sin modificar de 97.47%, con un tiempo de vida media de 2.6 horas, menos de la mitad de tiempo si se compara por ejemplo con el caso de condiciones de oscuridad y pH 7 donde el tiempo de vida media fue de 9.1 horas. Lo anterior indica que hay un efecto importante de la exposición del MS a la luz sin ser una condición fundamental el ascenso o descenso de pH del agua.

Para la MA la cinética de degradación (Tabla 25), mostró ser de orden cero en las condiciones de pH 4.5 (Fig. A4.4) y sin modificar (Fig. A4.6), sin embargo las reacciones llevadas a cabo en pH 7 (Fig. A4.5) su cinética de degradación fue de segundo orden ( $1/[C]_t = kt - 1/[C]_0$ ), esto puede deberse a que la reacción se lleva a cabo más rápido en comparación con las reacciones anteriores que dependen de la concentración inicial de la MA y que probablemente debido a sus respectivas condiciones, en el medio de reacción se estén formando otros subproductos nitrosos de la degradación de la metilamina como es el caso de las nitrosaminas.

De acuerdo con los resultados experimentales obtenidos, la degradación de MA al transcurrir los 12 minutos de la reacción se determinó que tuvo un mayor

porcentaje de degradación siendo de 20.29% bajo las condiciones de oscuridad y pH 7 con un tiempo de vida media de 1.7 horas a partir de una reacción de segundo orden.

**Tabla 25. Cinética de degradación de la MA (Metilamina) en agua**

Experi- men- to	Condiciones experimentales		Cinética de degradación					
	Fotólisis	C <sub>0</sub> (Molar)	pH	% Degradación	k <sub>0</sub> (mol/Lmin)	k <sub>2</sub> (L/molmin)	t <sub>1/2</sub> (min)	t <sub>1/2</sub> (h)
1	Luz	1.55	4.5	4.72	0.0048		161.45	2.69
2		1.55	7	15.35		0.006	107.52	1.79
3		0.55	---	12.15	0.0017		161.76	2.7
4	Oscurida d	1.55	4.5	15.90	0.004		193.75	3.22
5		<b>1.55</b>	<b>7</b>	<b>20.29</b>		<b>0.0063</b>	<b>102.40</b>	<b>1.70</b>
6		0.55	---	19.36	0.0014		196.42	3.3

*C<sub>0</sub>: Concentración inicial; k<sub>0</sub>: Rapidez de degradación de orden cero; k<sub>2</sub>: Rapidez de degradación de orden dos; t<sub>1/2</sub>: Tiempo de vida media; min: minutos; h: hora*

Lo anterior se debió a que dicha reacción mediante el método gráfico demostró tener el índice de correlación más cercano a uno. La degradación de MA parece que no está fuertemente determinada por el factor luz, siendo entonces la variación de pH el factor de mayor influencia.

Para el caso del MITC la cinética de degradación (Tabla 26), mostró ser de segundo orden en las condiciones de pH 4.5 (Fig. A4.7) y de orden cero en las condiciones de pH 7 (Fig. A4.8) sin modificar (Fig. A4.9). El MITC según la ficha técnica consultada por sus características fisicoquímicas, al ser un compuesto altamente volátil, sensible a cualquier cambio de pH y altamente susceptible a descomponerse al ser expuesto a la luz, se degradó mucho más rápidamente que los compuestos anteriores.

La reacción de segundo orden llevada a cabo a pH 4.5 y oscuridad, produjo un mayor porcentaje de degradación de 77.55%, teniendo como resultado que el tiempo de vida media para este compuesto es de 4.09 minutos. En este caso

particular a medida que la reacción fue llevada a cabo transcurriendo aproximadamente 8 minutos no se observó un cambio en la absorbancia.

**Tabla 26. Cinética de degradación del MITC (Metilisotiocianato) en agua**

Experimento	Condiciones experimentales			Cinética de degradación			
	Fotólisis	C <sub>0</sub> (mg/L)	pH	% Degradación	k <sub>0</sub> (mg/Lmin)	k <sub>2</sub> (L/mgmi)	t <sub>1/2</sub> (mi)
1	Luz	0.4	4.5	47.82		0.232	10.77
2		0.4	7	84.32	0.0037		54.05
3		0.4	---	32.5	0.0057		35.08
4	Oscuridad	0.4	4.5	<b>77.55</b>		<b>0.6103</b>	<b>4.09</b>
5		0.4	7	99.75	0.0027		74.07
6		0.4	---	60.3	0.0022		90.90

*C<sub>0</sub>: Concentración inicial; k<sub>0</sub>: Rapidez de degradación de orden cero; k<sub>2</sub>: Rapidez de degradación de orden dos; t<sub>1/2</sub>: Tiempo de vida media; min: minutos; h: hora*

El MITC pudo haber sido degradado en su totalidad después de los 12 minutos que se plantean en el diseño experimental. Este subproducto del MS al tener la principal actividad biológica contra *Leuconostoc mesenteroides*, se estima que tiene un lapso de actividad relativamente rápido y que al finalizar el proceso de la obtención de azúcar de caña, por su sensibilidad a las condiciones ambientales a las que se trabaja, no se encuentra presente en el producto final.

En las condiciones de pH 4.5 (Fig. A4.10) y sin modificar (Fig. A4.12) las reacciones de fotodescomposición de la DMTU mostraron ser de orden cero, mientras que la reacción llevada a cabo en pH 7 fue de orden dos (Fig. A4.11). Los datos experimentales de la cinética de degradación de la DMTU (Tabla 27) se obtuvieron a partir de trabajar con la misma concentración inicial del analito y como se puede observar únicamente la reacción llevada a cabo en pH 7 es dependiente de la concentración. Para el caso de la DMTU su degradación muestra estar más influenciada bajo las condiciones de pH 7 y luz, con un porcentaje de degradación de 63.41%, un tiempo de vida media de 0.86 h como resultado de una reacción de segundo orden.

**Tabla 27. Cinética de degradación de la DMTU (Dimetiltiourea) en agua**

Experimento	Condiciones experimentales			Cinética de degradación				
	Fotólisis	C <sub>0</sub> (mg/L)	pH	% Degradación	k <sub>0</sub> (mg/Lmin)	k <sub>2</sub> (L/mgmin)	t <sub>1/2</sub> (min)	t <sub>1/2</sub> (h)
1	Luz	4.68	4.5	75.03	0.0045		520	8.66
2		4.68	7	<b>63.41</b>		<b>0.0041</b>	<b>52.11</b>	<b>0.86</b>
3		4.68	---	20.3	0.0019		1231.57	20.52
4	Oscuridad	4.68	4.5	75.79	0.0048		487.5	8.12
5		4.68	7	64.13		0.0035	61.05	1.01
6		4.68	---	42.1	0.0036		650	10.83

*C<sub>0</sub>: Concentración inicial; k<sub>0</sub>: Rapidez de degradación de orden cero; k<sub>2</sub>: Rapidez de degradación de orden dos; t<sub>1/2</sub>: Tiempo de vida media; min: minutos; h: hora*

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, la DMTU es un subproducto de la descomposición del MITC, el cual como se mostró anteriormente tiene un tiempo de vida media muy corto, por lo tanto la DMTU podría generarse rápidamente sin embargo sus características fisicoquímicas no la hacen susceptible a los mismos factores que influyeron en la degradación que el compuesto del que proviene.

La degradación de la MTU fue de orden cero para el caso de las reacciones a pH 7 (Fig. A4.14) y pH sin modificar (Fig. A4.15), la reacción a pH 4.5 (Fig. A4.13) fue de segundo orden. La cinética de degradación como se muestra en la Tabla 28 tiene una diferencia importante entre las reacciones de orden cero comparadas con las reacciones de segundo orden.

**Tabla 28. Cinética de degradación de MTU (Metiltiourea) en agua**

Experimento	Condiciones experimentales			Cinética de degradación				
	Fotólisis	C <sub>0</sub> (mg/L)	pH	% Degradación	k <sub>0</sub> (mg/Lmin)	k <sub>2</sub> (L/molmi)	t <sub>1/2</sub> (min)	t <sub>1/2</sub> (h)
1	Luz	5.16	4.5	<b>93.17</b>		<b>0.0327</b>	<b>5.92</b>	<b>0.09</b>
2		5.16	7	97.85	0.0041		629.2	10.4
3		5.16	---	91.36	0.0027		955.5	15.9
4	Oscuridad	5.16	4.5	93.82		0.032	6.05	0.1
5		5.16	7	89.62	0.0077		335.0	5.58
6		5.16	---	92.58	0.0027		955.5	15.9

*C<sub>0</sub>: Concentración inicial; k<sub>0</sub>: Rapidez de degradación de orden cero; k<sub>2</sub>: Rapidez de degradación de orden dos; t<sub>1/2</sub>: Tiempo de vida media; min: minutos; h: hora*

Si se tomaba en cuenta que las reacciones en pH 4.5 obedecían una cinética de orden cero tenían un resultado más cercano y parecido al resto de las demás reacciones. Sin embargo, se decidió tomar en cuenta que a pH 4.5 fue de segundo orden porque el índice de correlación mostró ser más cercano a uno en el método gráfico comparado con el orden cero para las mismas reacciones.

Los resultados muestran que la reacción a pH 4.5 y en exposición a luz provoca una mayor degradación de la MTU siendo esta descomposición del 93.17%, considerando como se mencionó anteriormente que dicha reacción es de segundo orden y el tiempo de vida media de la MTU entonces fue de 0.09 h. Esto explica que la degradación del analito en estudio se puede llevar a cabo con mayor facilidad a valores de pH bajos. Al igual que la DMTU, aunque ambas son subproductos del MITC, ninguna muestra estar directamente influenciada por los factores que determinaron la degradación de la sustancia de la que provienen.

### **5.3.2. Fotodescomposición en jugo de caña**

Las curvas de degradación elaboradas en la matriz jugo de caña se muestran en el *Anexo 4*, de acuerdo al diseño experimental planteado, estas reacciones se trabajaron con el pH propio del jugo de caña que fue de aproximadamente 5.3 y sólo fueron sometidas a la condición de fotólisis (luz u oscuridad).

Al igual que las reacciones de degradación en agua, la degradación del MS en jugo de caña también demostró ser de orden cero (Fig. A4.16) en las condiciones de luz y oscuridad. La cinética de degradación bajo las condiciones antes mencionadas en la matriz de jugo de caña se muestra en la Tabla 29. En el caso de la degradación del MS en la muestra de jugo de caña como se puede observar su degradación fue mayor bajo condiciones de oscuridad, con un tiempo de vida media de 4.77 horas. Para el caso de la exposición a la luz el tiempo de vida media fue de 1.57 horas, lo que indica que el MS al igual que en agua da una

mayor degradación bajo condiciones de luz. Dado que en este caso, al jugo de caña no se le modificó el pH, se puede inferir que no necesariamente juega un papel importante en la degradación del plaguicida. Entonces, cualquiera que pudiera ser el valor de pH la reacción va a estar favorecida y se presenta una degradación.

**Tabla 29. Cinética de degradación del MS (Metam sodio) en jugo de caña**

Experimento	Condiciones experimentales		Cinética de degradación			
	Fotólisis	C <sub>0</sub> (mg/L)	% Degradación	k <sub>0</sub> (mg/Lmin)	t <sub>1/2</sub> (min)	t <sub>1/2</sub> (h)
1	Luz	11.76	98.18	0.013	94.79	1.57
2	Oscuridad		<b>99.85</b>	<b>0.0043</b>	<b>286.59</b>	<b>4.77</b>

*C<sub>0</sub>: Concentración inicial; k<sub>0</sub>: Rapidez de degradación de orden cero; t<sub>1/2</sub>: Tiempo de vida media; min: minutos; h: hora*

Para la MA ambas condiciones de luz y oscuridad (Fig. A4.17), las reacciones resultaron ser de segundo orden como se muestra en la Tabla 30.

**Tabla 30. Cinética de degradación de la MA (Metilamina) en jugo de caña**

Experimento	Condiciones experimentales		Cinética de degradación			
	Fotólisis	C <sub>0</sub> (Molar)	% Degradación	k <sub>2</sub> (mg/Lmin)	t <sub>1/2</sub> (min)	t <sub>1/2</sub> (h)
1	Luz	1.43	7.23	0.0057	122.68	2.04
2	Oscuridad		<b>14.48</b>	<b>0.0062</b>	<b>112.79</b>	<b>1.87</b>

*C<sub>0</sub>: Concentración inicial; k<sub>2</sub>: Rapidez de degradación de orden dos; t<sub>1/2</sub>: Tiempo de vida media; min: minutos; h: hora*

La degradación de la MA fue mayormente influenciada por la condición de oscuridad siendo de 14.48% el porcentaje de degradación de la misma, con un tiempo de vida media de 1.87 h siendo un poco mayor que en el caso de la matriz agua. Lo anterior puede deberse que la MA puede reaccionar con los glucósidos presentes en el jugo de caña y generar compuestos característicos de las reacciones de Maillard siendo importante la generación de melanoidinas, mientras que en agua no hay algún otro posible sustrato con el cual pueda reaccionar.

Para MITC el orden de reacción en luz y oscuridad fue de orden cero (Fig. A4.18) como se muestra en la Tabla 31.

**Tabla 31. Cinética de degradación del MITC (Metilisotiocianato) en jugo de caña**

Experimento	Condiciones experimentales		Cinética de degradación		
	Fotólisis	C <sub>o</sub> (mg/L)	% Degradación	k <sub>0</sub> (mg/Lmin)	t <sub>1/2</sub> (min)
1	Luz	1	71.46	0.0559	8.94
2	Oscuridad		34.34	0.0892	5.61

*C<sub>o</sub>: Concentración inicial; k<sub>0</sub>: Rapidez de degradación de orden cero; t<sub>1/2</sub>: Tiempo de vida media; min: minutos; h: hora*

El MITC tuvo un mayor porcentaje de degradación en la condición de luz 71.46%, como la reacción resultó ser de orden cero quiere decir que al menos en la matriz jugo de caña la degradación no depende de la concentración inicial y su tiempo de vida media resultó ser de 8.94 min; como se puede notar el MITC por sus características fisicoquímicas vuelve a mostrar que se degrada muy rápido comparado con el resto de las analitos en estudio. En jugo de caña la DMTU tuvo una reacción de segundo orden para ambos casos: luz y oscuridad (Fig. A4.19). Como se muestra en la Tabla 32 la velocidad de degradación de la DMTU depende de la concentración inicial del analito.

**Tabla 32. Cinética de degradación de la DMTU (Dimetiltiurea) en jugo de caña**

Experimento	Condiciones experimentales		Cinética de degradación			
	Fotólisis	C <sub>o</sub> (mg/L)	% Degradación	k <sub>2</sub> (mg/Lmin)	t <sub>1/2</sub> (min)	t <sub>1/2</sub> (h)
1	Luz	1.14	60.59	0.0255	34.39	0.57
2	Oscuridad		10.78	0.0116	72.62	1.21

*C<sub>o</sub>: Concentración inicial; k<sub>2</sub>: Rapidez de degradación de orden dos; t<sub>1/2</sub>: Tiempo de vida media; min: minutos; h: hora*

Se encontró entonces que, bajo el factor luz, el porcentaje de degradación es mayor para DMTU siendo de 60.59% y un tiempo de vida media, la diferencia como se puede notar en todas las reacciones llevadas a cabo en jugo de caña es que existe una mayor concentración de reactivos en el medio de reacción,

posiblemente  $k$  en esta situación podría variar dependiendo de la superficie de contacto de los analitos con los solutos que se encuentran en el jugo de caña.

Para la MTU ambas condiciones de luz y oscuridad (Fig. A4.20), las reacciones resultaron ser de segundo orden como se muestra en la Tabla 33.

**Tabla 33. Cinética de degradación de la MTU (Metiltiourea) en jugo de caña**

Experimento	Condiciones experimentales		Cinética de degradación		
	Fotólisis	$C_0$ (mg/L)	% Degradación	$k_2$ (mg/Lmin)	$t_{1/2}$ (min)
1	Luz	0.57	14.33	0.0266	65.95
2	Oscuridad		<b>79.47</b>	<b>0.2733</b>	<b>6.41</b>

*C<sub>0</sub>: Concentración inicial; k<sub>2</sub>: Rapidez de degradación de orden dos; t<sub>1/2</sub>: Tiempo de vida media; min: minutos; h: hora*

La degradación de MTU fue mayor en la condición de oscuridad, 79.47% con una constante de degradación de segundo orden y a partir de esta se encontró que el tiempo de vida media bajo estas condiciones para la MTU es de 6.41 min. En esta y otras reacciones anteriores, respecto a la diferencia entre la velocidad de degradación bajo los distintos factores, también puede estar determinada por la energía mínima para que dichas reacciones ocurran conocida como *energía de activación*; por lo tanto a pesar de que se trate del mismo reactivo las condiciones de reacción pueden dar lugar a una reacción exotérmica o endotérmica, así dichas reacciones pueden tener distintas energías de activación que afectarán en el tiempo del transcurso de la degradación.

Las posibilidades entonces, de que el MS y sus subproductos de degradación se encuentren presentes en los subproductos del jugo de caña (miel, cachaza, melaza, etc.) se ven reducidas considerando que a nivel industrial las condiciones de trabajo son más severas.

#### 5.4. Análisis estadístico

Con el propósito de analizar los factores que tuvieron mayor efecto en la degradación de cada uno de los analitos estudiados (MS, MA, MITC, DMTU Y MTU), se realizó un análisis de varianza conocido como *ANDEVA* o *ANOVA* (por sus siglas en inglés), se tomaron como principales fuentes de variación: fotólisis, pH y tiempo. Se indicó que son significativamente diferentes de cero al 95% de nivel de confianza.

En el caso del MS (Metam sodio) los siguientes factores tienen un aporte significativo sobre la degradación como se muestra en la Tabla 34.

**Tabla 34. Análisis de varianza de la degradación de MS en agua**

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	6	1386.63	231.106	36.43	0.000
Lineal	3	1146.68	382.225	60.25	0.000
Fotólisis	1	0.67	0.670	0.11	0.748
pH	1	547.96	547.960	86.38	0.000
Tiempo	1	598.05	598.046	94.27	0.000
Interacción de 2 factores	3	330.27	110.092	17.35	0.000
Fotólisis*pH	1	0.87	0.866	0.14	0.714
Fotólisis*Tiempo	1	0.27	0.273	0.04	0.837
pH*Tiempo	1	329.14	329.136	51.88	0.000
Error	29	183.97	6.344		

De acuerdo con el valor “p” fijado se puede observar que pH y tiempo tienen un valor menor a 0.05 y por lo tanto se rechaza la hipótesis nula de que dichos factores no tienen efecto en la degradación del MS, así como la interacción entre ellos y por lo tanto son los que influyen mayormente en la degradación del analito. El efecto del pH tiene relevancia pues como se mencionó anteriormente para el caso del MS, de esto depende la formación y proporción de los principales productos de degradación que se obtendrán, además como se pudo observar en la experimentación, el tiempo de vida media en condiciones ácidas fue más rápido, lo que indica que en estas condiciones el MS y su reacción de degradación tiene

una energía de activación menor y por lo tanto rápidamente se formarán productos como el MITC, MA y disulfuro de carbono.

Para el caso de la degradación en jugo de caña (Tabla 35) como se trataba de la muestra problema, no se le modificó el pH y en este caso los factores evaluados fueron el efecto de la presencia o ausencia de luz y el tiempo.

**Tabla 35. Análisis de varianza de la degradación de MS en jugo de caña**

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	3	4119.17	1373.06	2.62	0.123
Lineal	2	4118.49	2059.25	3.93	0.065
Fotólisis	1	128.88	128.88	0.25	0.633
Tiempo	1	3989.61	3989.61	7.62	0.025
Interacción de 2 factores	1	0.68	0.68	0.00	0.972
Fotólisis*Tiempo	1	0.68	0.68	0.00	0.972
Error	8	4189.15	523.64		
Total	11	8308.32			

De acuerdo con la tabla anterior, el efecto del factor tiempo ( $p=0.025$ ) demuestra que la hipótesis nula se rechaza al obtenerse que dicho factor si influye en la degradación del MS en la matriz de jugo de caña. El análisis de varianza para la MA (Metilamina) se presenta en la Tabla 36, de acuerdo al diseño experimental en la matriz agua aplicado a cada uno de los analitos estudiados.

**Tabla 36. Análisis de varianza de la degradación de MA en agua**

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	6	116.708	19.4513	4.90	0.001
Lineal	3	92.464	30.8213	7.77	0.001
Fotólisis	1	6.093	6.0932	1.54	0.225
pH	1	5.680	5.6804	1.43	0.241
Tiempo	1	80.690	80.6902	20.34	0.000
Interacción de 2 factores	3	17.100	5.7000	1.44	0.252
Fotólisis*pH	1	5.432	5.4322	1.37	0.251
Fotólisis*Tiempo	1	0.025	0.0252	0.01	0.937
pH*Tiempo	1	11.643	11.6427	2.93	0.097
Error	29	115.063	3.9677		
Total	35	231.771			

Aunque los resultados experimentales para la degradación de MA demuestran una diferencia en cada una de las reacciones llevadas a cabo, el análisis estadístico muestra que el factor tiempo es el que principalmente influye en la degradación de

la MA, esto puede ser por el estado físico de los reactivos ya que entre más homogéneos se encuentren el tiempo de la reacción será menor y la concentración del reactivo porque al aumentar la concentración del mismo aumentan los choques entre las moléculas y por lo tanto la velocidad y tiempo en que se lleva a cabo la reacción será mayor. A continuación se muestra el análisis estadístico para la MA en la matriz jugo de caña (Tabla 37), de acuerdo con el diseño experimental en la matriz problema los factores que se evaluaron fueron fotólisis y tiempo.

**Tabla 37. Análisis de varianza de la degradación de MA en jugo de caña**

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	3	83.6648	27.8883	21.87	0.000
Lineal	2	83.6642	41.8321	32.80	0.000
Fotólisis	1	4.4292	4.4292	3.47	0.099
Tiempo	1	79.2350	79.2350	62.13	0.000
Interacción de 2 factores	1	0.0005	0.0005	0.00	0.984
Fotólisis*Tiempo	1	0.0005	0.0005	0.00	0.984
Error	8	10.2032	1.2754		
Total	11	93.8679			

Al igual que la evaluación en la matriz agua, en el jugo de caña el factor de mayor influencia para la degradación de MA es el tiempo. En la Tabla 38 se presenta el ANOVA de MITC (Metilisotiocianato) en la matriz agua.

**Tabla 38. Análisis de varianza de la degradación de MITC en agua**

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	6	3479.15	579.86	407.09	0.000
Lineal	3	3393.66	1131.22	794.18	0.000
Fotólisis	1	606.05	606.05	425.48	0.000
pH	1	2711.24	2711.24	1903.44	0.000
Tiempo	1	76.37	76.37	53.62	0.000
Interacción de 2 factores	3	143.22	47.74	33.52	0.000
Fotólisis*pH	1	133.83	133.83	93.95	0.000
Fotólisis*Tiempo	1	7.77	7.77	5.46	0.027
pH*Tiempo	1	1.62	1.62	1.14	0.294
Error	29	41.31	1.42		
Total	35	3520.46			

Para el MITC se obtuvo que los tres factores tienen una influencia significativa en la degradación del mismo, por lo tanto se rechaza la hipótesis nula de que dichos factores no son importantes en la degradación de MITC, así como la interacción de los factores fotólisis\*pH, lo que nos da información de que sin importar el pH al que se encuentre en disolución el analito, éste se va a degradar a sus subproductos como son la DMTU y MTU. A diferencia de los resultados obtenidos para la degradación de éste mismo analito en la matriz jugo de caña que se muestran en la Tabla 39.

**Tabla 39. Análisis de varianza de la degradación de MITC en jugo de caña**

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	3	5427.37	1809.12	13.07	0.002
Lineal	2	5330.39	2665.19	19.26	0.001
Fotólisis	1	3486.59	3486.59	25.19	0.001
Tiempo	1	1843.80	1843.80	13.32	0.006
Interacción de 2 factores	1	96.99	96.99	0.70	0.427
Fotólisis*Tiempo	1	96.99	96.99	0.70	0.427
Error	8	1107.21	138.40		
Total	11	6534.58			

El efecto fotólisis y tiempo de manera individual tienen una influencia significativa en la degradación de MITC, no así con la interacción de los mismos factores de acuerdo a lo que se muestra en la tabla anterior ya que el valor de “p” es mayor que la probabilidad de 0.05 establecida.

Para la DMTU (Dimetiltiourea) el análisis estadístico de resultados obtenidos se muestra en la Tabla 40, donde se obtuvo que los factores fotólisis y pH tuvieron una influencia en la degradación de la misma, aunado a lo anterior también la interacción de dichos factores fotólisis\*pH, lo que quiere decir que ya sea bajo exposición o no a la luz de la DMTU, ésta se puede degradar y el pH puede provocar un cambio de la energía cinética de las moléculas lo que podría hacer alcanzar más rápidamente o no la energía de activación que se ve reflejado en los resultados del tiempo de vida media la DMTU en la matriz agua.

## CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 40. Análisis de varianza de la degradación de DMTU en agua**

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	6	14675.6	2445.9	13.69	0.000
Lineal	3	12428.8	4142.9	23.19	0.000
Fotólisis	1	2233.4	2233.4	12.50	0.001
pH	1	10136.3	10136.3	56.73	0.000
Tiempo	1	59.1	59.1	0.33	0.570
Interacción de 2 factores	3	2760.9	920.3	5.15	0.006
Fotólisis*pH	1	2740.5	2740.5	15.34	0.001
Fotólisis*Tiempo	1	1.2	1.2	0.01	0.936
pH*Tiempo	1	19.2	19.2	0.11	0.745
Error	29	5181.7	178.7		
Total	35	19857.3			

A diferencia del mismo analito estudiado en la matriz problema jugo de caña el factor fotólisis y tiempo, así como su interacción fotólisis\*tiempo tienen un efecto importante en la degradación de la DMTU como se muestra en la Tabla 41.

**Tabla 41. Análisis de varianza de la degradación de DMTU en jugo de caña**

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	3	8179.63	2726.54	3394.47	0.000
Lineal	2	8162.79	4081.40	5081.23	0.000
Fotólisis	1	8059.54	8059.54	10033.90	0.000
Tiempo	1	103.25	103.25	128.55	0.000
Interacción de 2 factores	1	16.84	16.84	20.96	0.002
Fotólisis*Tiempo	1	16.84	16.84	20.96	0.002
Error	8	6.43	0.80		
Total	11	8186.05			

En análisis de varianza para la MTU (Metiltiurea) se muestra en la Tabla 42:

**Tabla 42. Análisis de varianza de la degradación de MTU en agua**

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	6	306.81	51.135	0.79	0.588
Lineal	3	135.11	45.038	0.69	0.564
Fotólisis	1	67.48	67.482	1.04	0.317
pH	1	16.55	16.546	0.25	0.618
Tiempo	1	51.09	51.086	0.79	0.383
Interacción de 2 factores	3	142.75	47.582	0.73	0.541
Fotólisis*pH	1	138.77	138.770	2.13	0.155
Fotólisis*Tiempo	1	0.53	0.529	0.01	0.929
pH*Tiempo	1	3.45	3.447	0.05	0.819
Error	29	1885.28	65.010		
Total	35	2192.09			

De acuerdo con la tabla anterior se aceptaría la hipótesis nula de que los factores fotólisis, pH y tiempo no influyen en la degradación de la MTU. Sin embargo, como se obtuvo en la parte de resultados de la degradación de este analito, dichos factores si provocaron la degradación del mismo, la diferencia es evidente a medida en que se varía el pH de acuerdo a la Tabla 28. Por el contrario en la matriz jugo de caña los factores fotólisis y tiempo se demuestra de acuerdo con la Tabla 43 que tienen una influencia significativa para la degradación de MTU, sin embargo su interacción Fotólisis\*Tiempo no representa un factor de interés para la degradación del mismo.

**Tabla 43. Análisis de varianza de la degradación de MTU en jugo de caña**

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	3	13468.8	4489.6	6191.88	0.000
Lineal	2	13465.4	6732.7	9285.48	0.000
Fotólisis	1	13288.7	13288.7	18327.26	0.000
Tiempo	1	176.7	176.7	243.69	0.000
Interacción de 2 factores	1	3.4	3.4	4.69	0.062
Fotólisis*Tiempo	1	3.4	3.4	4.69	0.062
Error	8	5.8	0.7		
Total	11	13474.6			

Se cumplió con el objetivo general de la presente investigación de evaluar la velocidad de fotodescomposición del MS y sus subproductos de degradación como fueron MA, MITC, DMTU y MTU, bajo diferentes condiciones de pH, fotólisis y matriz acuosa (agua y jugo de caña), considerando que las condiciones establecidas en el laboratorio asemejan lo que ocurre a nivel industrial en la producción de azúcar.

Se logró obtener resultados de los objetivos particulares sobre conocer a profundidad la técnica analítica de espectrofotometría y sus aplicaciones para la cuantificación de la concentración de un analito, determinar la longitud máxima de absorción de MS, MA, MITC, DMTU y MTU en la región del UV-Visible del espectro electromagnético mediante la técnica analítica de espectrofotometría e identificar a los factores que contribuyen en mayor proporción con la degradación de los mismos, determinar los parámetros de la cinética química de los analitos estudiados en las matrices y condiciones estudiadas. Para la hipótesis planteada por la que el factor luz, pH, matriz y tiempo no produce efectos de degradación sobre el metam de sodio (MS) por lo que no se forman los productos metilamina (MA), metilisotiocianato (MITC), metiltiourea (MTU) y dimetiltiourea (DMTU), se tienen las siguientes conclusiones:

- Se evaluó la degradación del metam de sodio bajo las condiciones de pH (4.5, 7 y sin modificar), fotólisis (luz y oscuridad), tiempo (0 a 12min) donde los factores de mayor importancia fueron pH y tiempo en la matriz agua y el factor tiempo para la matriz jugo de caña.
- El factor de mayor importancia en la degradación de MA en la matriz agua y jugo de caña fue el tiempo.
- Para la MA el factor tiempo tiene la mayor influencia en la degradación de MA, éste factor también tiene la misma consecuencia en la matriz jugo de caña.

- En la degradación de MITC los tres factores pH, fotólisis y tiempo, así como la interacción fotólisis\*pH tienen mayor influencia en esta reacción en la matriz agua, en la matriz jugo de caña los factores fotólisis y tiempo tienen influencia significativa para la degradación de MITC.
- En el caso de DMTU los factores fotólisis y pH son los de mayor influencia en la degradación de esta tiourea así como la interacción de los mismos factores para la matriz agua, mientras que en la matriz jugo de caña fueron fotólisis y tiempo y su interacción fotólisis\*tiempo
- Para la MTU no se obtuvo un factor de mayor influencia en su degradación en la matriz agua, pero en la matriz jugo de caña los factores que tienen influencia significativa sobre su degradación fueron fotólisis y tiempo
- Se alcanzó el objetivo general, ya que la degradación del MS si se lleva a cabo en las condiciones trabajadas en el laboratorio siendo esta de hasta 99.85% y ya que las condiciones en los ingenios azucareros son más severas y drásticas, es casi 100% que se alcance su total degradación así como la de sus subproductos en condiciones reales
- Se utilizó la metodología propuesta por Harris, D., 2003; para realizar la identificación y cuantificación de MS, MA, MITC, DMTU y MTU en las muestras de agua y jugo de caña, sin embargo se tuvieron que realizar modificaciones principalmente en las concentraciones tomadas en cuenta para la elaboración de las curvas de calibración
- Las condiciones en las que menos se degrada el MS en la matriz agua es a pH 7 y condiciones de oscuridad siendo el porcentaje de degradación de 74.78%, para MA a pH 4.5 y luz, MITC pH 4.5 y luz, DMTU pH 4.5 y luz, pero tomando en cuenta como se mencionó anteriormente de que las condiciones de producción en los ingenios azucareros son más severas y aunque la velocidad de degradación haya sido menor, no se considera que el compuesto pueda persistir durante todo el proceso de la elaboración de azúcar de caña

- La degradación del MS y sus subproductos en el jugo de caña, puede dar lugar a otras reacciones ya que pueden interaccionar con otros compuestos del jugo de caña como lo son en su mayoría los hidratos de carbono, dando como posible resultado reacciones de Maillard las cuales se ven favorecidas por el efecto del aumento de la temperatura, para este estudio no se consideró la temperatura como una de los factores de degradación, sin embargo deberá ser corroborado en investigaciones posteriores
- La metodología empleada además de cuantificar la presencia de MS, MA, MITC, DMTU y MTU, es una herramienta para la determinación de la calidad del jugo de caña y pudiera ser aplicada para realizar inspecciones que permitan asegurar la inocuidad de los productos provenientes de los ingenios azucareros.

Con la información obtenida de la presente investigación se rechaza la hipótesis nula ( $H_0$ ) la cual menciona que los factores de luz, pH, matriz y tiempo no influyen en la degradación del MS y sus subproductos; bajo todas las posibles condiciones establecidas en el diseño experimental se demostró que los factores planteados sí influyen en la degradación del plaguicida.

- Anónimo. 2016. [Documento en línea]. Masa y peso. Dirección electrónica (última consulta el 11 de noviembre de 2016): <http://www.profesorenlinea.com.mx/fisica/masaypeso.htm>
- Bonilla-Vidal, F. 2013. Efecto de algunos factores de proceso sobre la degradación de la metilamina, uno de los subproductos del ditiocarbamato de sodio utilizado como agente biocida contra *Leuconostoc mesenteroides* en los ingenios azucareros mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR). Tesis profesional de Química de Alimentos. Facultad de Química, UNAM. México D.F.
- Calahorra, C. V. 1995. Química general. Introducción a la química teórica. Vol. 55. Universidad de Salamanca. Salamanca, España. Pp. 274-276.
- Calero, L. M., Gil, N., Daza, Z. T., Socarrás, J., Peredo, S., Barrientos, D., Erazo, V. 2009. Factores que inciden en las pérdidas indeterminadas del proceso de elaboración del azúcar. En Memorias del VIII Congreso Colombiano de la Asociación de Técnicos de la Caña de Azúcar. Bogotá, Colombia. Pp. 664-679.
- Cárdenas, E. 1990. Historia económica de México. Fondo de Cultura Económica. Ciudad de México, México. P. 120.
- Churchill, K. y Lowell, K. 1979. Effects of ametryn [2-(ethylamino)-4-(isopropylamino)-6-(methylthio)-s-triazine] on nitrate reductase activity and nitrite content of wheat (*Triticum aestivum* L.). Pesticide Biochemistry and Physiology, 12(2), Pp. 156-162.
- CICOPLAFEST. 2004. Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de los Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas. Catálogo de plaguicidas, SAGARPA. Ciudad de México, México.
- CONADESUCA. 2016. [Documento en línea]. Producción mundial de azúcar de caña. Dirección electrónica (última consulta el 15 de julio de 2016): <http://www.conadesuca.gob.mx/politica%20comercial/balances/Balances%20mundiales%20do%20Trimestre%202016.pdf>

- Cremllyn, R. J. 1991. Agrochemicals, preparation and mode of action. Editorial John Wiley & Sons, N.Y., EEUU. Pp. 164-167.
- Crespo, H. 1988. Historia del azúcar en México. Centro Fondo de Cultura Económica S.A. de C.V. Ciudad de México, México. Pp. 11-12, 27.
- Cuddihy, J.A., Porro, M.E., Rauh, J.S. 1998. [Documento en línea]. The presence of total polysaccharides in sugar production and methods of reducing their negative effects. Midland Research Laboratories, Inc. Dirección electrónica (última consulta el 28 de julio de 2016): <http://www.midlandresearchlabsinc.com/doclib/polysach.pdf>
- Cuervo, M. R. A., Ángel, L., Durán, V. J. A., Argote, V.F.E. 2010. Isolation and microbiological control of *Leuconostoc mesenteroides*, in sugar refinery to optimize the performance of sugar and ethanol. Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial, 8(2), Pp. 31-40.
- FIRA. 2009. Competitividad de la Industria del Azúcar en México. Dirección electrónica (última consulta el 28 de julio de 2016): <http://www.fira.gob.mx/InfEspDtoXML/TemasUsuario.jsp>
- Franck, M., Kolar, V., Eremin, S. A. 1995. Enzyme immunoassays for s-triazine herbicides and their application in environmental and food analysis. Analytica Chimica Acta, 311(3), Pp. 349-356.
- Giacomazzi, S., Cochet, N. 2004. Environmental impact of diuron transformation: a review. Chemosphere, 56(11), Pp. 1021-1032.
- Harris, D.C. 2003. Análisis químico cuantitativo. 6ª Edición. Editorial Reverté, S.A. de C.V. Barcelona. Pp. 407-425, 499-581.
- Hernández, H., Hernández, F. J. 2013. La caña de azúcar en su contexto histórico. Fondo de Cultura Económica. Ciudad de México, México.
- Herrera, F. 2002. Portal del futuro. Senado de la República. México D.F. P. 170.
- Herrero, R. 2014. [Documento en línea]. Diario electrónico "Triple enlace". La química de los ingenios azucareros. Dirección electrónica (última consulta el 28 de julio de 2016): <http://triplenlace.com/2014/03/01/la-quimica-de-un-ingenio-azucarero/>

- Hocking, A. D., Pitt, J. I. 1997. Fungi and food spoilage. Blackie Academic & Professional. Londres, Reino Unido. Pp. 36, 467 y 502.
- ICMSF. 1998. Microbial ecology of food commodities. Blackie Academic & Professional. Vol. 6. Londres, Reino Unido. P. 418.
- IMSA. 1991. [Documento en línea]. Proceso de obtención de azúcar de caña. Dirección electrónica (última consulta el 21 de julio de 2016): [http://imsa.com.gt/sitio/proceso\\_azucar.pdf](http://imsa.com.gt/sitio/proceso_azucar.pdf)
- INAZUCAR. 2004. [Documento en línea]. Obtención de azúcar. Dirección electrónica (última consulta el 15 de julio de 2016): [http://www.inazucar.gov.do/obtension\\_azucar.htm](http://www.inazucar.gov.do/obtension_azucar.htm)
- Kaneko, C., Sugimoto, A., Tanaka, S. 1974. A facile one-step synthesis of cis-2-cyclopentene-and cis-2-cyclohexene-1, 4-diols from the corresponding cyclodienes. *Synthesis*, 1974(12). Pp. 876-877.
- Koketsu, M., Kobayashi, C., Ishihara, H. 2003. Synthesis of N-aryl S-alkylthiocarbamates. *Heteroatom Chemistry*, 14(4). Pp. 374-378.
- Koohpaei, A. R., Shahtaheri, S. J., Ganjali, M. R., Forushani, A. R., Golbabaee, F. 2009. Optimization of solid-phase extraction using developed modern sorbent for trace determination of ametryn in environmental matrices. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2), Pp. 1247-1255.
- Kotz, J. C., Treichel, P. M., Harman, P. A. 2003. Chemistry and chemical reactivity. Thomson Learning. California, EE.UU. Pp. 499-582.
- Kumar, D., Kum, S., Gowri, S., Chandra, N., Bala, S., 2011. Determination of aliphatic amines by gas chromatography-mass spectrometry after insyringe derivation with pentafluorobenzoyl chloride. *Journal of Chromatography A*. Bophal, India. Pp. 5683-5687.
- Laidler, K.J., Meiser, J.H. 2007. Fisicoquímica. Grupo Editorial Patria. Massachusetts, EE.UU. Pp. 603-623.
- LAINCO. 2010. [Documento en línea]. Lainco, S.A. de C.V. Dirección electrónica (última consulta el 28 de julio de 2016): <http://www.lainco.es/files/pdf/9132%20LAISOL.pdf>

- Lam, W. W., Kim, J. H., Sparks, S. E., Quistad, G. B., Casida, J. E. 1993. Metabolism in rats and mice of the soil fumigants metham, methyl isothiocyanate, and dazomet. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41(9). Pp. 1497-1502.
- Larrahondo, J. E. 1995. Calidad de la caña de azúcar. El cultivo de la caña en la zona azucarera de Colombia. Eds. Cassalett, C. Pp. 337-354. Bogotá, Colombia.
- Leistra, M., Crum, S. J. H. 1990. Emission of methyl isothiocyanate to the air after application of metham-sodium to greenhouse soil. *Water, Air, and Soil Pollution*, 50(1-2). Pp. 109-121.
- Lloret, S. M., Legua, C. M., Falco, P. C. 2002. Preconcentration and dansylation of aliphatic amines using C 18 solid-phase packings: Application to the screening analysis in environmental water samples. *Journal of Chromatography A*, 978(1). Pp. 59-69.
- Matthiessen, J. N., Kirkegaard, J. A. 2006. Biofumigation and enhanced biodegradation: opportunity and challenge in soilborne pest and disease management. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 25(3). Pp. 235-265.
- Maturana, S. 1970. El azúcar, problema de México. Centro de investigaciones Agrarias. Ciudad de México, México. P. 37.
- Medina, C. 2004. Epilepsia, aspectos clínicos y psicosociales. Editorial Médica Panamericana. Ciudad de México, México. P.131.
- Melville, R., Melville, R. 1979. Crecimiento y rebelión: el desarrollo económico de las haciendas azucareras en Morelos, 1880-1910. Ed. Nueva Imagen. Ciudad de México, México. P. 19.
- Menéndez, F. V. M. 2004. Estudio de la degradación de p-clorofenol en agua con reactivo de Fenton empleando un sistema fotocatalítico. Tesis Maestría en Ingeniería (Ambiental). Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México, México.

- Mertschenk, B., Beck, F., Bauer, W. 1995. Thiourea and thiourea derivatives. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, Alemania. Pp.70-88
- MINSA. 2009. [Documento en línea]. Norma sanitaria aplicable a los azúcares y jarabes destinados al consumo humano (prepublicada mediante rmn 684-2005/MINSA el 14 de septiembre de 2005); Dirección General de Salud Ambiental "DIGESA". Lima, Perú. Dirección electrónica (última consulta el 24 de agosto de 2016); <http://www.minsa.gob.pe/portal/p2005/documentos/digesa/NormaSanitariaAJDCH.pdf>
- Mora, A. 1994. Estudio de la microflora contaminante de los jugos de caña durante la etapa de la molienda. Tesis profesional de Biología. Universidad del Valle. Cali, Colombia.
- Nollet, L. M. L. 1996. Handbook of food analysis. V. 1. Physical characterization and nutrient analysis. V. 2. Residues and other food component analysis. Food science and technology Ed. Marcel Dekker Inc.. Nueva York, EE.UU. Pp. 1483-1485
- Okay, O. S., Gaines, A. 1996. Toxicity of 2,4-D acid to phytoplankton. Water Research, 30(3). Pp. 688-696.
- OMS. 1982. FAO/OMS. Food and Agriculture Organization of the United Nations/Organización Mundial de la Salud. Residuos de plaguicidas en los alimentos. Estudio FAO: Producción y Protección Vegetal N° 37. Informe de la Reunión Conjunta 1981 del Cuadro de Expertos de la FAO en Residuos de Plaguicidas y el Medio Ambiente y el Grupo de Expertos de la OMS en Residuos de Plaguicidas. Roma, Italia.
- Parmeggiani, L. 1989. Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo: Volumen 1 AE, Volumen 2 FO, Volumen 3 PZ. Ministerio de Trabajo y Seguridad Social. Madrid, España. P.1078.
- Pino, F.; Pérez, D. 1983. Aplicaciones de la espectrofotometría UV-visible a los métodos cinéticos de análisis. En Análisis de elementos traza por

- espectrofotometría de absorción molecular UV-visible. Pino, F., ed. Publicaciones de la Universidad de Sevilla y Monte de Piedad y Caja de Ahorros de Córdoba. Córdoba, España. Pp. 297-299.
- Praxair, 2008. [Documento en línea]. Ficha de datos de seguridad. Dirección electrónica (última consulta el 20 de agosto de 2016): [http://www.praxair.com/eu/es/fseg\\_vig.nsf/AllContent/C125704B0032C2B2C12570CD00610088/%\\$File/082.pdf](http://www.praxair.com/eu/es/fseg_vig.nsf/AllContent/C125704B0032C2B2C12570CD00610088/%$File/082.pdf)
- PubChem. 2014. [Documento en línea]. PubChem compound. Dirección electrónica (última consulta el 20 de agosto de 2016): <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=6329>
- Reynoso-J., I. 2006. [Documento en línea]. El azúcar en América Latina y el Caribe. México. Senado de la República. Dirección electrónica (última consulta el 9 de julio de 2016) [http://www.academia.edu/1123109/Hacienda\\_y\\_azucar\\_en\\_Morelos\\_examen\\_de\\_investigaciones\\_y\\_debates\\_Irving\\_Reynoso\\_Jaime.com](http://www.academia.edu/1123109/Hacienda_y_azucar_en_Morelos_examen_de_investigaciones_y_debates_Irving_Reynoso_Jaime.com)
- Rokich, D. P., Harma, J., Turner, S. R., Sadler, R. J., Tan, B. H. 2009. Fluazifop-p-butyl herbicide: Implications for germination, emergence and growth of Australian plant species. *Biological conservation*, 142(4). Pp. 850-869.
- SAGARPA. 2009. [Documento en línea] Proyecciones para el Sector Agropecuario en México. Dirección electrónica (última consulta el 28 de julio de 2016): <http://www.sagarpa.gob.mx/agronegocios/Documents/EBespa%F1ol300909.pdf>
- SAGARPA. 2012. [Documento en línea]. Importancia de la agroindustria de la caña de azúcar. Dirección electrónica (última consulta el 15 de julio de 2016): <http://www.sagarpa.gob.mx/agricultura/Documents/Cultivos%20Agroindustriales/Impactos%20Ca%C3%B1a.pdf>
- Sandoval, F. B. 1951. La industria del azúcar en Nueva España. Fondo de Cultura Económica. Ciudad de México, México.

- Sano, D. 2010. Analysis of US-Mexico sugar trade: Impacts of the North American Free Trade Agreement (NAFTA) and projections for the future. Universal Publishers. Boca Raton, Florida.
- Sarikaya, R., Selvi, M. 2005. Investigation of acute toxicity of (2,4-dichlorophenoxy) acetic acid (2,4-D) herbicide on larvae and adult Nile tilapia (*Oreochromis niloticus* L.). Environmental Toxicology and Pharmacology, 20(2), 264-268.
- SE. 2012. Análisis de la Situación Económica, Tecnológica y de Política Comercial del Sector Edulcorantes en México. Secretaría de Economía, Poder Ejecutivo Federal. México.
- SIAP. 2014. [Documento en línea]. Producción de caña de azúcar en 2014. Dirección electrónica (última consulta el 29 de julio de 2015): <http://www.siap.gob.mx/cierre-de-la-produccion-agricola-por-estado/>
- Sigma-Aldrich. 2014a. [Documento en línea]. Ficha de datos de seguridad N-Methylthiourea. Dirección electrónica (última consulta el 22 de agosto de 2016):<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/PleaseWaitMSDSPage.do?language=&country=MX&brand=ALDRICH&productNumber=M84607&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3DNMethylthiourea%26interface%3DProduct%2520Name%26N%3D0%2B%26mode%3Dmode%2520matchpartialmax%26lang%3Des%26region%3DMX%26focus%3DproductN%3D0%2520220003048%2520219853286%2520219853196>
- Sigma-Aldrich. 2014b. [Documento en línea]. Ficha de datos de seguridad N,N'-Dimethylthiourea. Dirección electrónica (última consulta el 22 de agosto de 2016):<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=MX&language=es&productNumber=D188700&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3Ddimethylthiourea%26interface%3DAI%26N%3D0%26mode%3Dmatch%2520partialmax%26lang%3Des%26region%3DMX%26focus>

- Sigma-Aldrich, 2016a. [Documento en línea]. Ficha de datos de seguridad Metil isotiocianato. Dirección electrónica (última consulta el 22 de agosto de 2016):<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=MX&language=es&productNumber=N12382&brand=SUPELCO&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3Dmetam%2Bsodium%26interface%3DAI%26N%3D0%26mode%3Dmatch%2520partialmax%26lang%3Des%26region%3DMX%26focus%3Dproduct>
- Sigma-Aldrich. 2016b. [Documento en línea]. Ficha de datos de seguridad Metam sodio. Dirección electrónica (última consulta el 4 de noviembre de 2016):  
<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/PleaseWaitMSDSPage.do?language=&country=MX&brand=SIAL&productNumber=45570&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3DMetam%2Bsodium%26interface%3DProduct%2520Name%26N%3D0%26B%26mode%3Dmode%2520matchpartialmax%26lang%3Des%26region%3DMX%26focus%3DproductN%3D0%2520220003048%2520219853286%2520219853196>
- Silliker, J. H., Chairman, R. P. A. Bryan, J.H.B. Christian, D.S., Clark, J. C., Olson, Jr. T.A. 1980. Ecología microbiana de los alimentos. 2. Productos alimenticios. Elliott (Editorial Coordinator). Zaragoza, España.
- Singh, D. K., Sanghi, S. K., Gowri, S., Chandra, N., Sanghi, S. B. 2011. Determination of aliphatic amines by gas chromatography–mass spectrometry after in-syringe derivatization with pentafluorobenzoyl chloride. *Journal of Chromatography A*, 1218(33). Pp. 5683-5687.
- Smelt, J. H., Crum, S. J. H., Teunissen, W. 1989. Accelerated transformation of the fumigant methyl isothiocyanate in soil after repeated application of metham-sodium. *Journal of Environmental Science & Health Part B*, 24(5). Pp. 437-455.

- Speck, M. L. 1992. Compendium of methods for the microbiological examination of foods. APHA Technical Committee on Microbiological Methods for Foods. Washington D.C., EE.UU. Pp. 250, 487, 541 y 546.
- Statgraphics, 2011. [Documento en línea]. ANOVA multifactorial. Dirección electrónica (última consulta el 15 de noviembre de 2016): <http://www.statgraphics.net/wpcontent/uploads/2011/12/tutoriales/ANOVA%20Multifactorial.pdf>
- STPS. 1999. NOM-010-STPS-1999. Condiciones de seguridad e higiene en los centros de trabajo donde se manejen, transporten, procesen o almacenen sustancias químicas capaces de generar contaminación en el medio ambiente laboral. Diario Oficial de la Federación. Secretaría del Trabajo y Previsión social. Poder Ejecutivo Federal. Ciudad de México, México.
- Turner, N. J., Corden, M. E. 1963. Decomposition of sodium N-methylthiocarbamate in soil. *Phytopathology*, 53(12). Pp. 1388-1394.
- Unión Europea. 2009. [Documento en línea]. Base de datos de pesticidas. Dirección electrónica (última consulta el 24 de agosto de 2016): [http://ec.europa.eu/sanco\\_pesticides/public/index.cfm?event=substance.resultat&s=1](http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm?event=substance.resultat&s=1)
- USDA. 2013. Sugar and Sweeteners Outlook. Economic Research Service, USDA. Washington, D.C., EE.UU. Pp. 10 y 11.
- Van den Berg, F. 1993. Measured and computed concentrations of methyl isothiocyanate in the air around fumigated fields. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27(1). Pp. 63-71.
- Van den Berg, F., Smelt, J. H., Boesten, J., Teunissen, W. 1999. Volatilization of methyl isothiocyanate from soil after application of metam-sodium with two techniques. *Journal of Environmental Quality*, 28(3). Pp. 918-928.
- van der Werf, H. M., Zimmer, C. 1998. An indicator of pesticide environmental impact based on a fuzzy expert system. *Chemosphere*, 36(10). Pp. 2225-2249.

- Varona-Uribe, M., Groot-de-Restrepo, H., Torres-Rey, C.H., Patiño, R.I. 2006. Determinación de la exposición al glifosato y otros plaguicidas y evaluación del daño en el ADN en trabajadores que laboran en cultivos de caña de azúcar en el Valle del Cauca. *Medicina. Revista MEDICINA*, 28(1). Pp. 72-78.
- Vasudevan, D. M., Sreekumari, S., Vaidyanathan, K. 2010. *Textbook of biochemistry for medical students*. Jaypee Brothers Publishers. Philadelphia, EE.UU. P. 241.
- Verma, K. 1999. Determination of ammonia and aliphatic amines in environmental aqueous samples utilizing pre-column derivatization to their phenylthioureas and high performance liquid chromatography. *Analyst*, 124(7). Pp. 1017-1021.
- Vilanova, E., Sogorb, M. A. 2004. *Técnicas analíticas de contaminantes químicos: aplicaciones toxicológicas, medioambientales y alimentarias*. Ediciones Díaz de Santos. Ciudad de México, México. Pp. 77-79.
- Villa, M. D. 2008. Efectos de microbicidas y antagonistas microbianos sobre microorganismos causales del deterioro poscosecha de caña y su impacto en las pérdidas de sacarosa en el ingenio. Tesis de Maestría en Tecnología Avanzada. Instituto Politécnico Nacional. Tlaxcala, México. P. 93.
- Wales, P. 2002. *Pesticide Regulation of California*. California Environmental Protection Agency. Sacramento, EE.UU.
- Wales, P.C. 2000. Evaluation of methyl isothiocyanate as a toxic air contaminant. California Environmental Protection Agency. Sacramento, EE.UU.
- Zafranet. 2016. [Documento en línea]. Precios del azúcar, análisis de mercados, energía, etanol, zafra. Dirección electrónica (última consulta el 24 de agosto de 2016): <https://www.zafranet.com/>
- Zheng, W., Yates, S. R., Papiernik, S. K., Guo, M. 2004. Effect of combined application of methyl isothiocyanate and chloropicrin on their transformation. *Journal of Environmental Quality*, 33(6). Pp. 2157-2164.

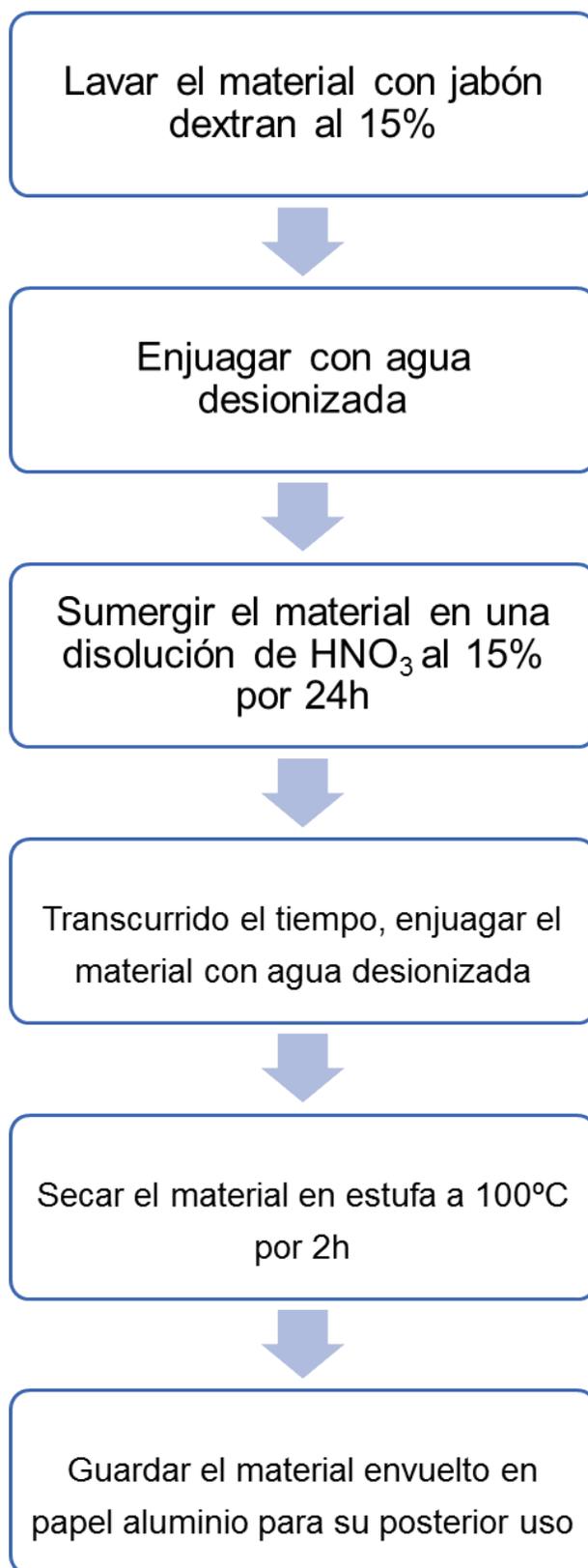
## CAPÍTULO 8. RECOMENDACIONES

---

---

De acuerdo con la investigación realizada en este estudio se recomienda continuar con los siguientes puntos.

- Realizar una metodología para llevar a cabo el experimento pero mediante alguna otra técnica analítica, lo que permita comparar si existe una diferencia en los resultados de acuerdo al método empleado
- Incluir el factor Temperatura en la metodología para poder analizar su contribución en la degradación del plaguicida metam sodio (MS) y sus subproductos de degradación (MA, MITC, DMTU y MTU)
- Realizar las determinaciones de las propiedades fisicoquímicas de la dimetitiourea (DMTU) y metiltiourea (MTU) ya que en la bibliografía consultada y las hojas de seguridad proporcionadas por el proveedor hace falta reportar datos que podrían ayudar a explicar o predecir mejor la reactividad de estos compuestos.
- Cuantificar la formación de los subproductos de la metilamina (MA) que no fueron estudiados en este proyecto como nitrosaminas o melanoidinas en función de la concentración de la MA en jugo de caña, con el fin de ampliar la información sobre la posible presencia de dichos compuestos cancerígenos en los subproductos del jugo de caña.



## ANEXO 2. ESPECTROS DE ABSORCIÓN UV-VISIBLE

---

---

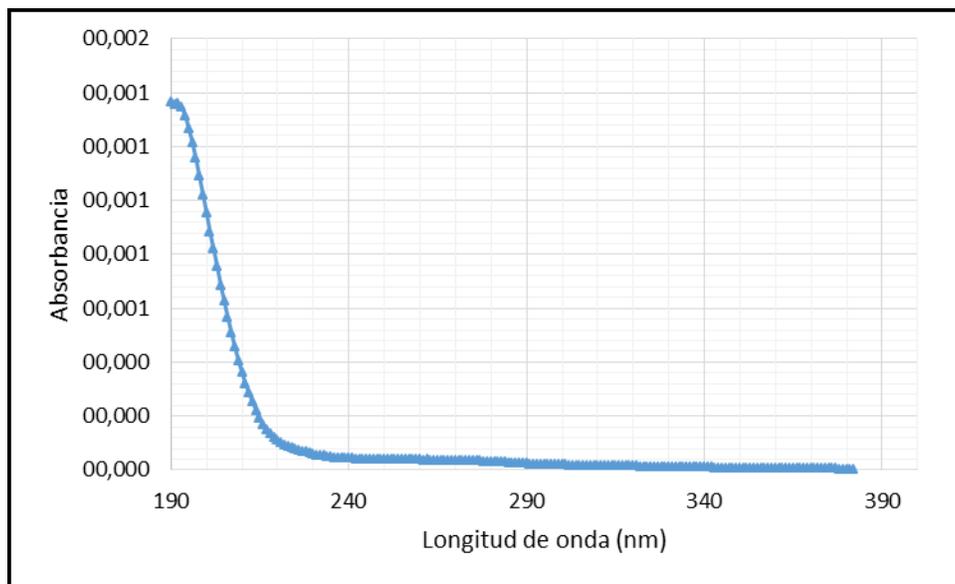


Fig.A2.1. Barrido de 200 a 400nm MS

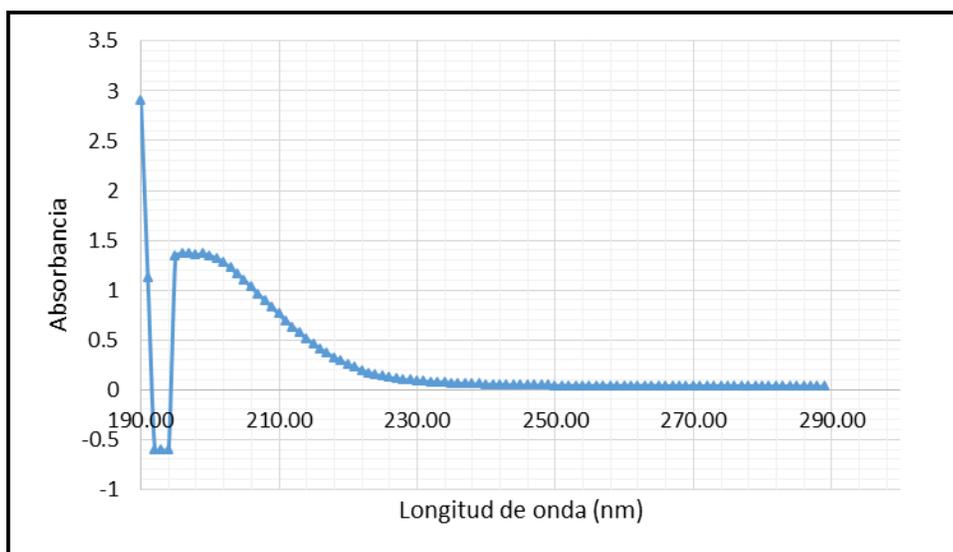


Fig. A2.2. Barrido de 200 a 300nm MS

## ANEXO 2. ESPECTROS DE ABSORCIÓN UV-VISIBLE

---

---

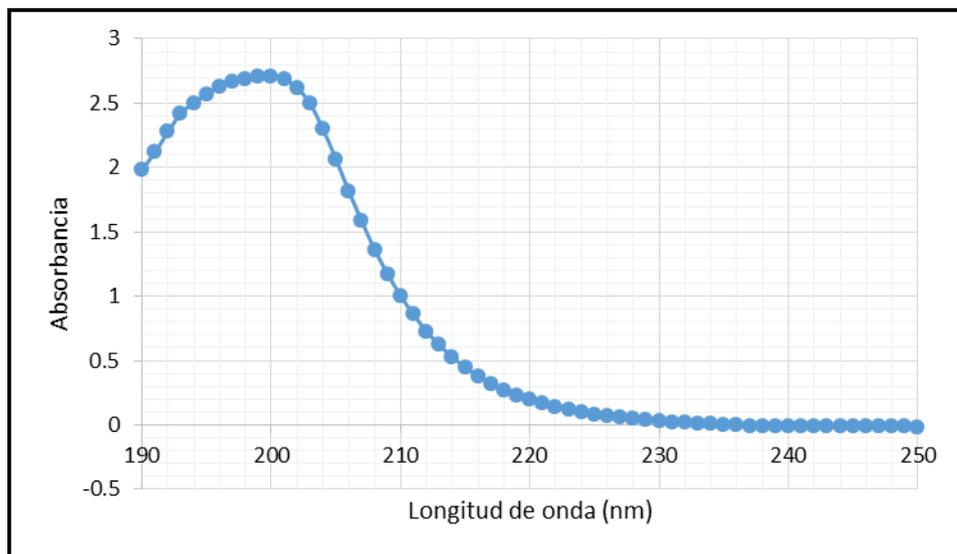


Fig. A2.3. Barrido de 190 a 250nm MA

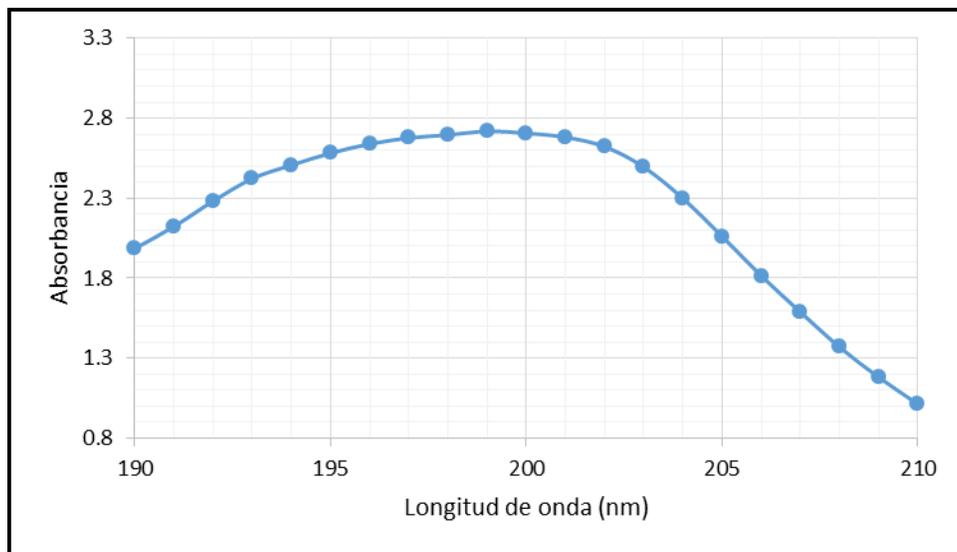


Fig. A2.4. Barrido de 190 a 210nm MA

## ANEXO 2. ESPECTROS DE ABSORCIÓN UV-VISIBLE

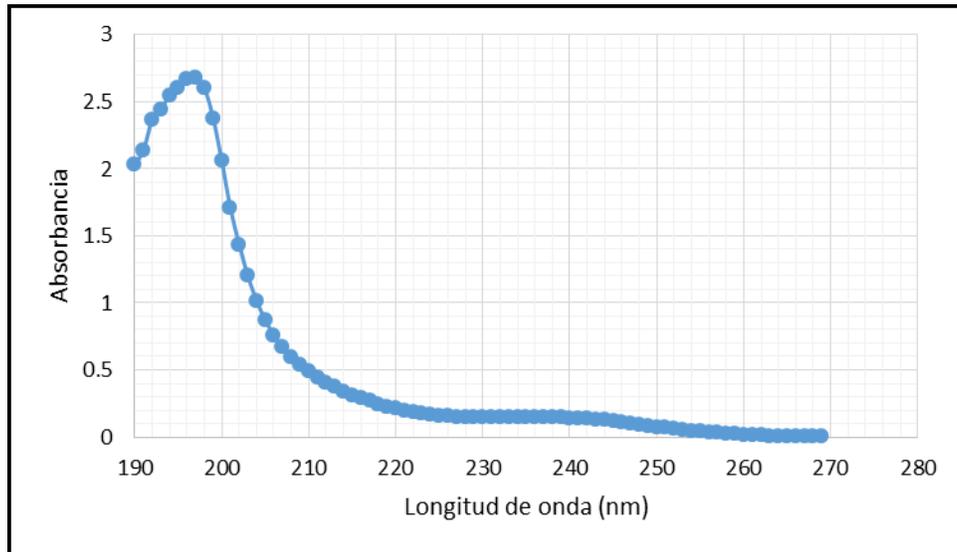


Fig. A2.5. Barrido 190 a 300nm MITC

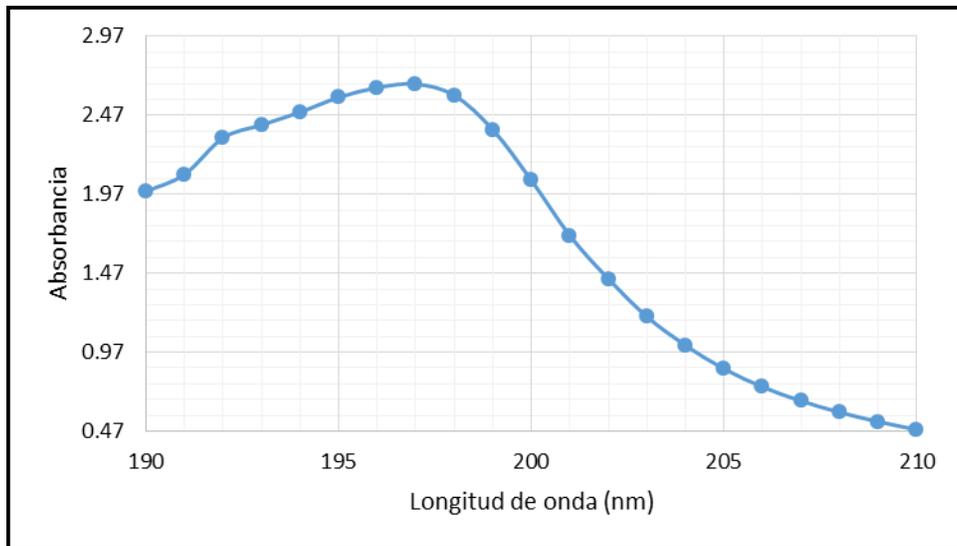


Fig. A2.6. Barrido 190 a 210nm MITC

## ANEXO 2. ESPECTROS DE ABSORCIÓN UV-VISIBLE

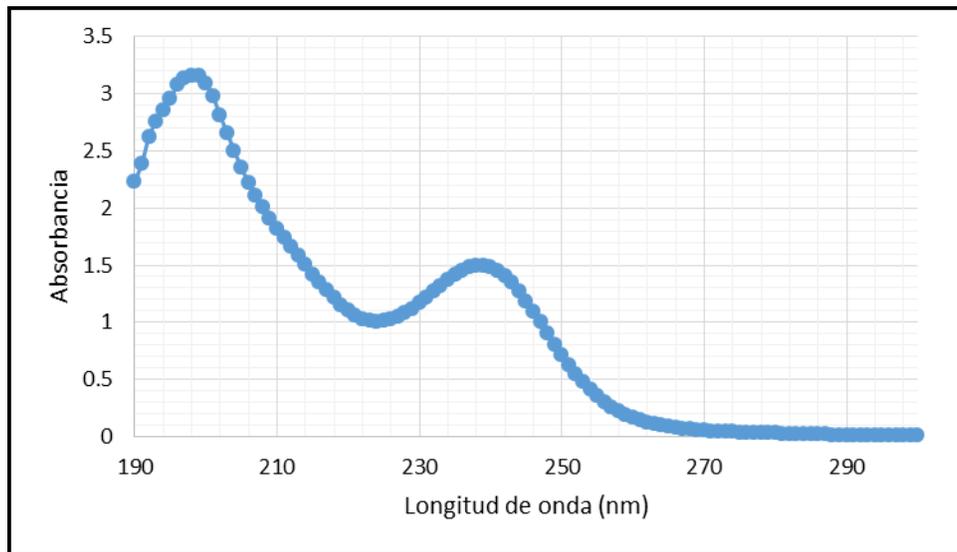


Fig. A2.7. Barrido 200 a 300nm DMTU

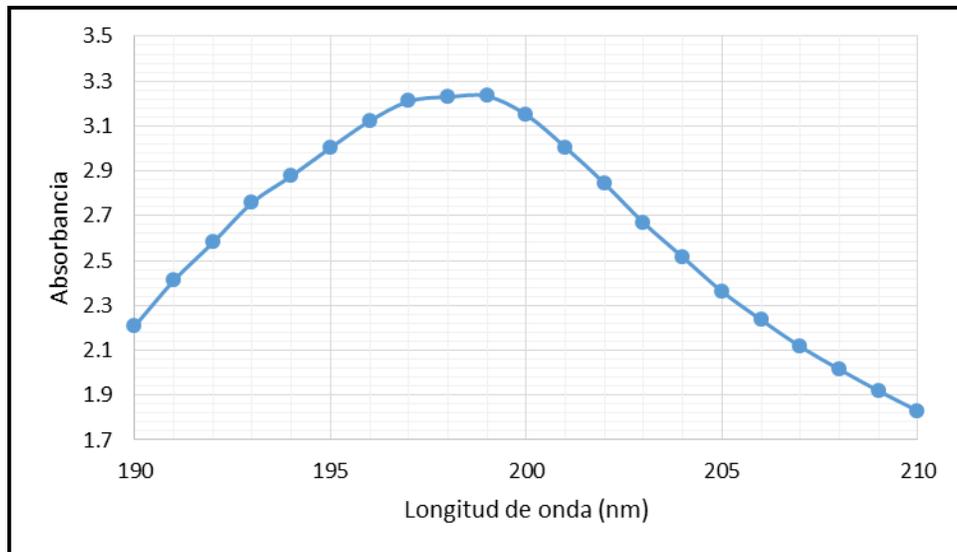


Fig. A2.8. Barrido 190 a 210nm DMTU

## ANEXO 2. ESPECTROS DE ABSORCIÓN UV-VISIBLE

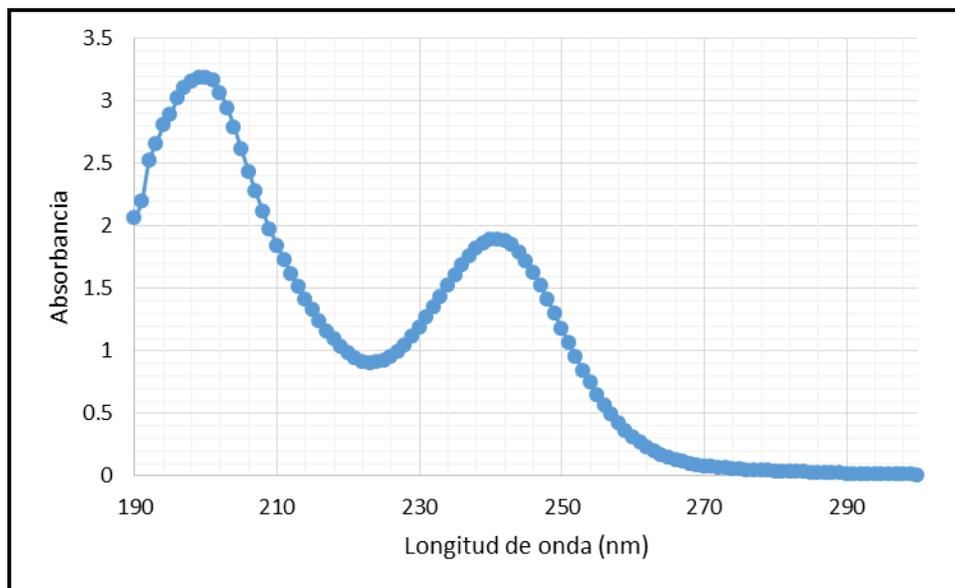


Fig. A2.9. Barrido 190 a 300nm MTU

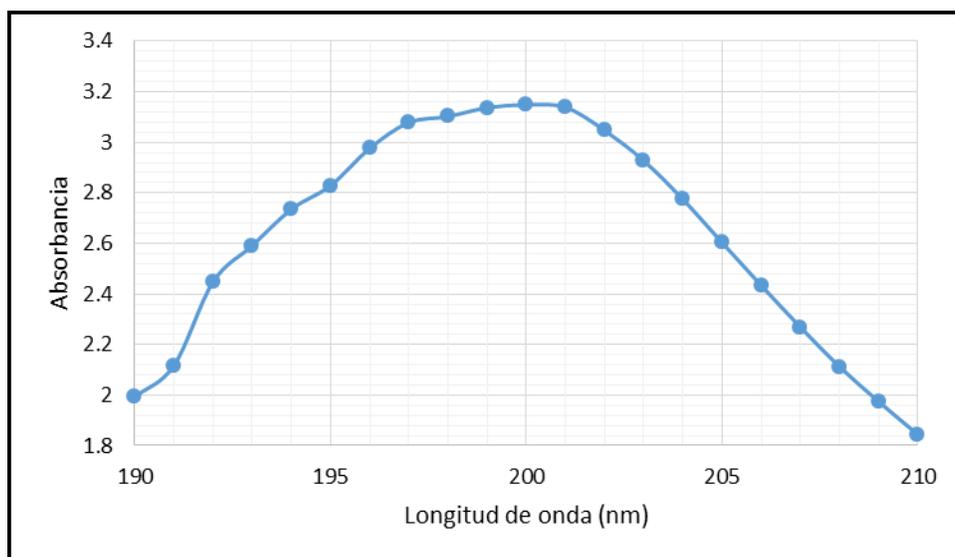


Fig. A2.10. Barrido 190 a 210nm MTU

## ANEXO 3. CURVAS DE CALIBRACIÓN

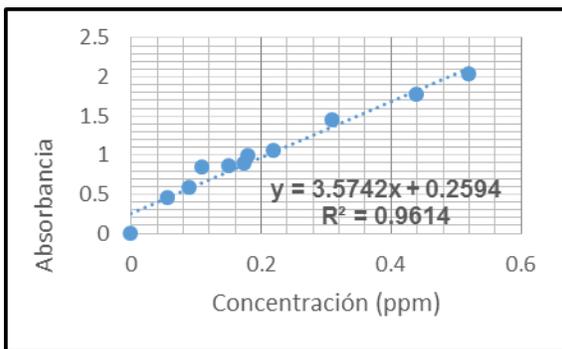


Fig. A3.1. Curva de calibración MS en agua pH 4.5 y luz

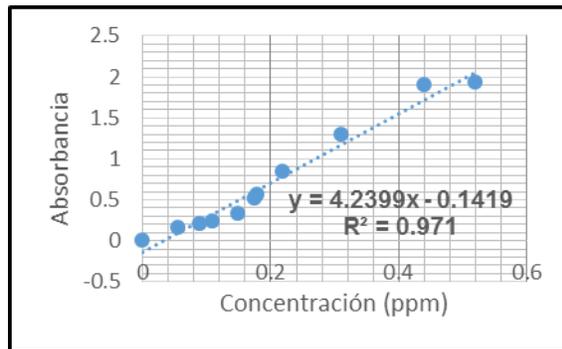


Fig. A3.2. Curva de calibración MS en agua pH 4.5 y oscuridad

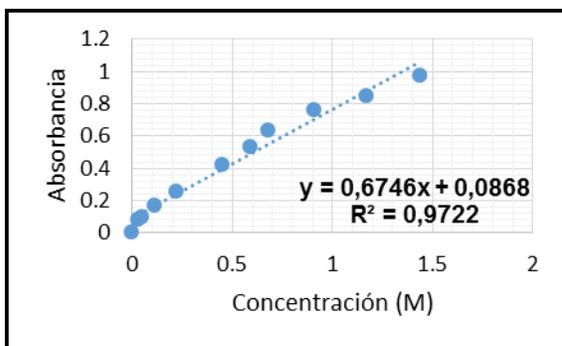


Fig. A3.3. Curva de calibración MA en agua pH 4.5 y luz

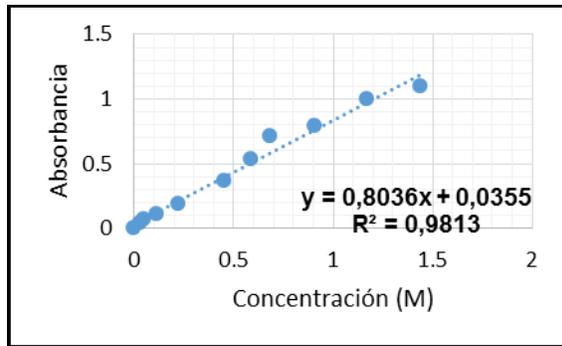


Fig. A3.4. Curva de calibración MA en agua pH 4.5 y oscuridad

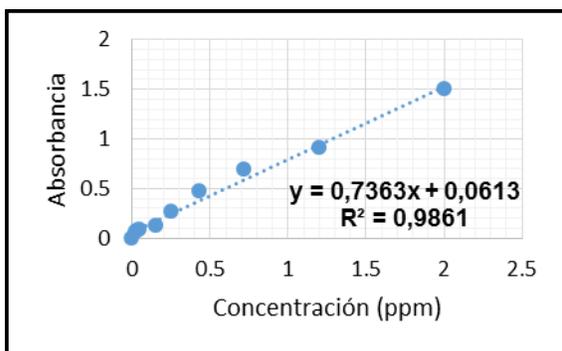


Fig. A3.5. Curva de calibración MITC en agua pH 4.5 y luz

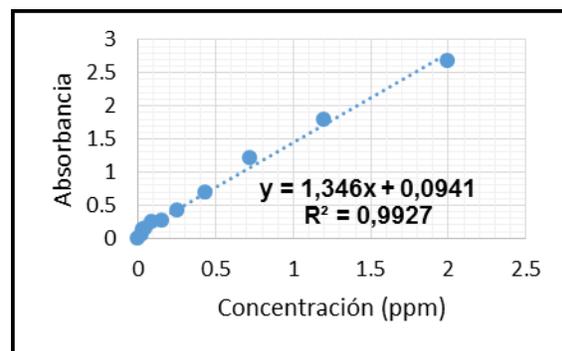


Fig. A3.6. Curva de calibración MITC en agua pH 4.5 y oscuridad

## ANEXO 3. CURVAS DE CALIBRACIÓN

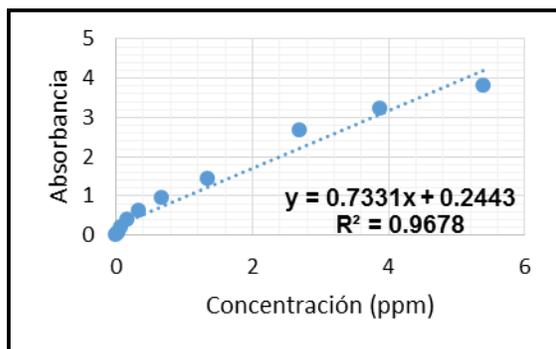


Fig. A3.7. Curva de calibración DMTU en agua pH 4.5 y luz

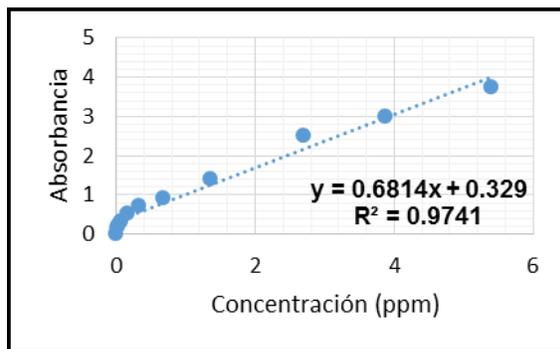


Fig. A3.8. Curva de calibración DMTU en agua pH 4.5 y oscuridad

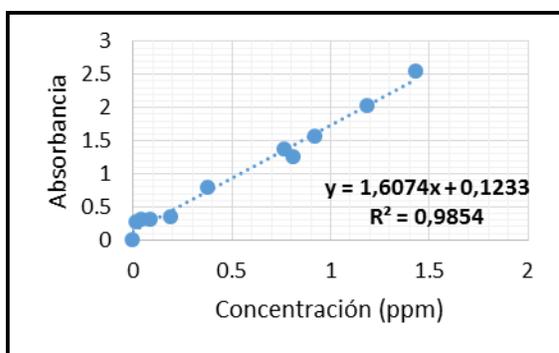


Fig. A3.9. Curva de calibración MTU en agua pH 4.5 y luz

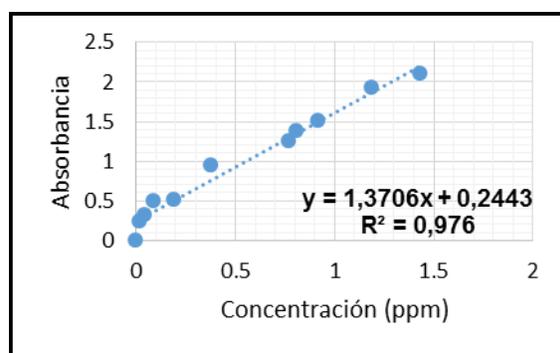


Fig. A3.10. Curva de calibración MTU en agua pH 4.5 y oscuridad

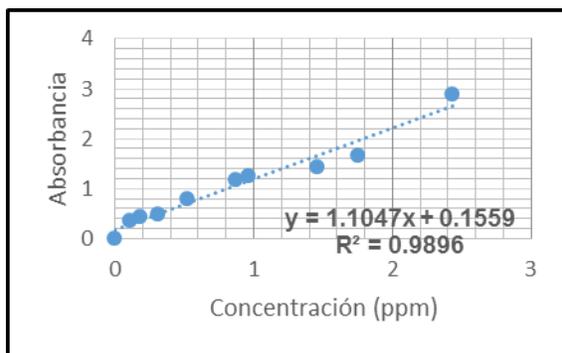


Fig. A3.11. Curva de calibración MS en agua pH=7 y luz

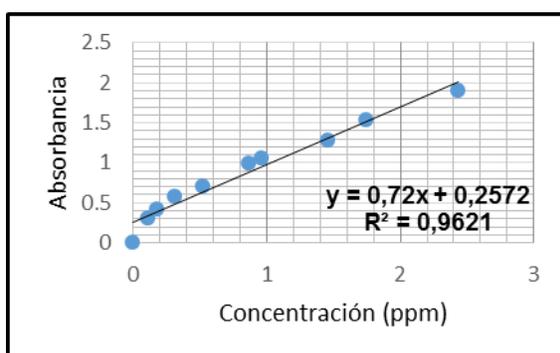


Fig. A3.12. Curva de calibración MS en agua pH=7 y oscuridad

## ANEXO 3. CURVAS DE CALIBRACIÓN

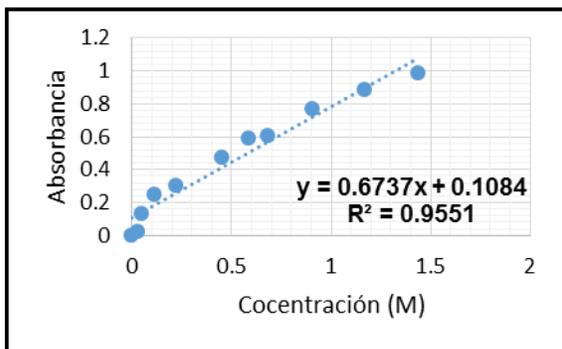


Fig. A3.13. Curva de calibración MA en agua pH 7 y luz

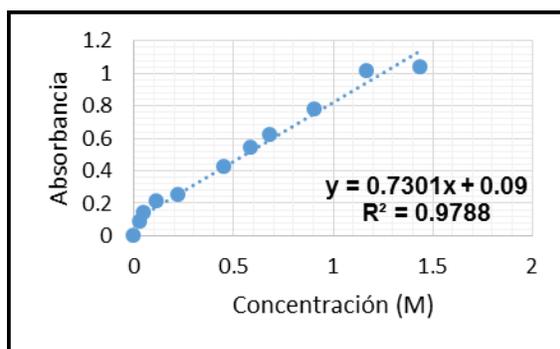


Fig. A3.14. Curva de calibración MA en agua pH 7 y oscuridad

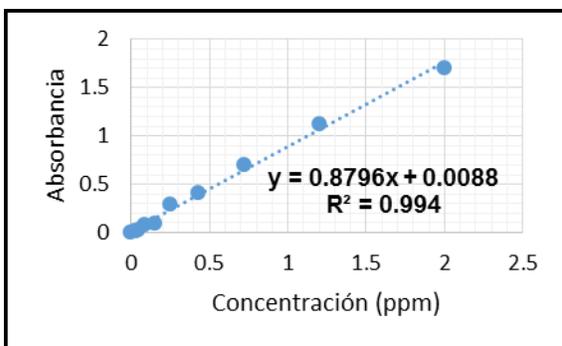


Fig. A3.15. Curva de calibración MITC en agua pH 7 y luz

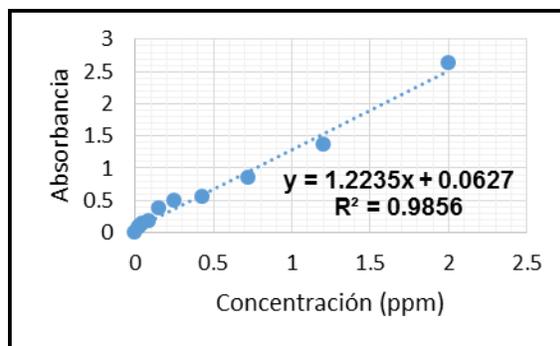


Fig. A3.16. Curva de calibración MITC en agua pH 7 y oscuridad

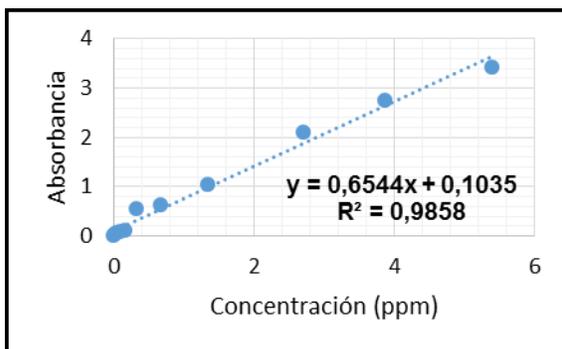


Fig. A3.17. Curva de calibración DMTU en agua pH 7 y luz

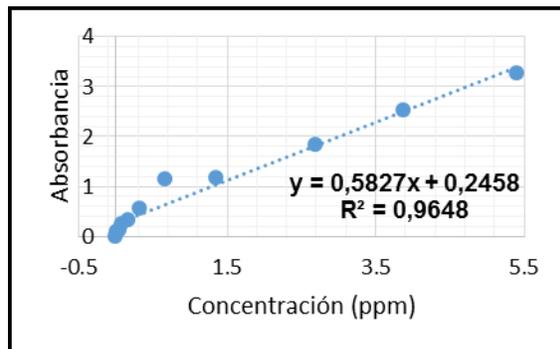


Fig. A3.18. Curva de calibración DMTU en agua pH 7 y oscuridad

## ANEXO 3. CURVAS DE CALIBRACIÓN

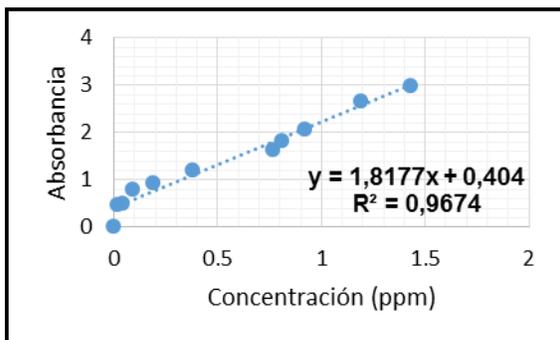


Fig. A3.19. Curva de calibración MTU en agua pH 7 y luz

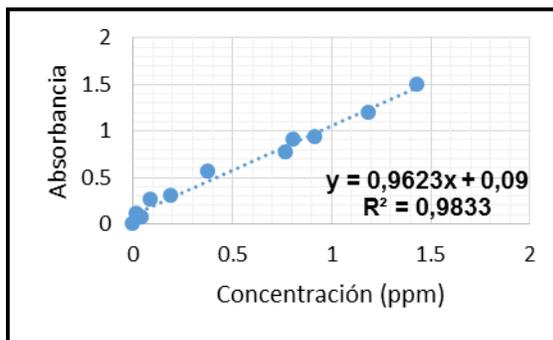


Fig. A3.20. Curva de calibración MTU en agua pH 7 y oscuridad

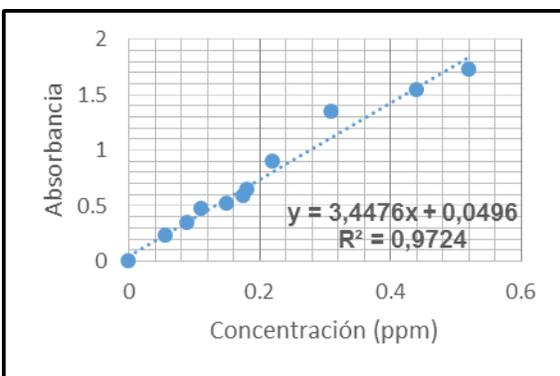


Fig. A3.21. Curva de calibración MS en agua pH sin modificar y luz

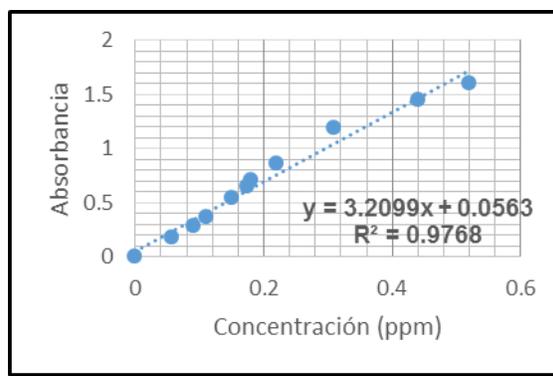


Fig. A3.22. Curva de calibración MS en agua pH sin modificar y oscuridad

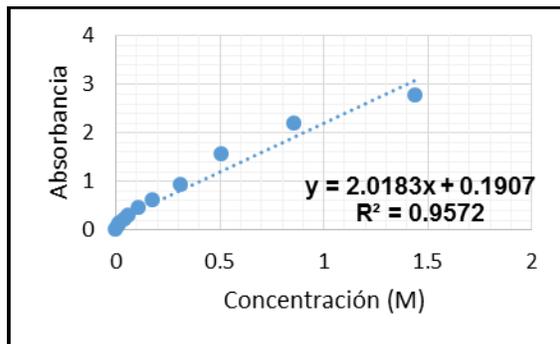


Fig. A3.23. Curva de calibración MA en agua pH sin modificar y luz

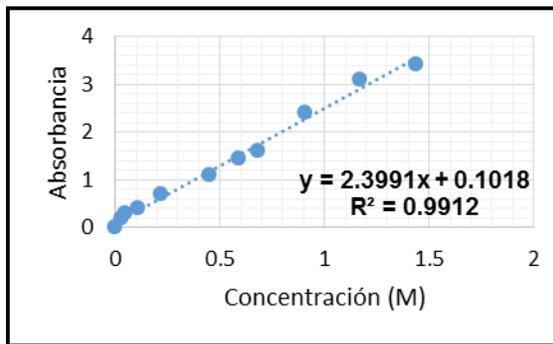


Fig. A3.24. Curva de calibración MA en agua pH sin modificar y oscuridad

## ANEXO 3. CURVAS DE CALIBRACIÓN

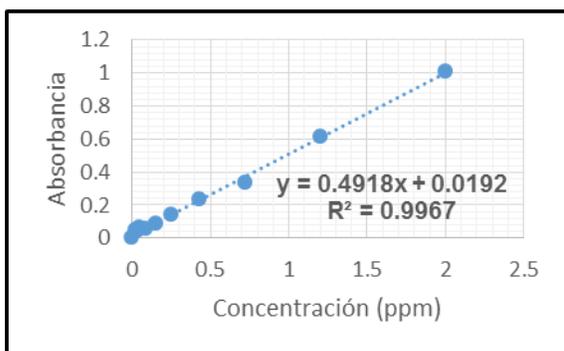


Fig. A3.25. Curva de calibración MITC en agua pH sin modificar y luz

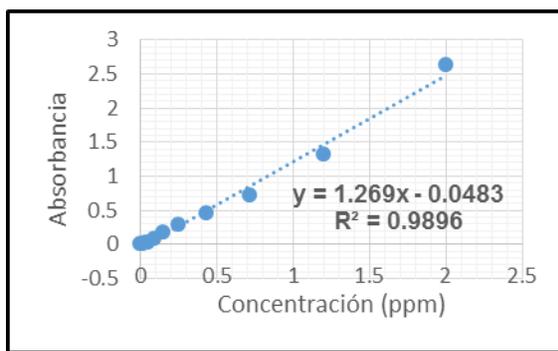


Fig. A3.26. Curva de calibración MITC en agua pH sin modificar y oscuridad

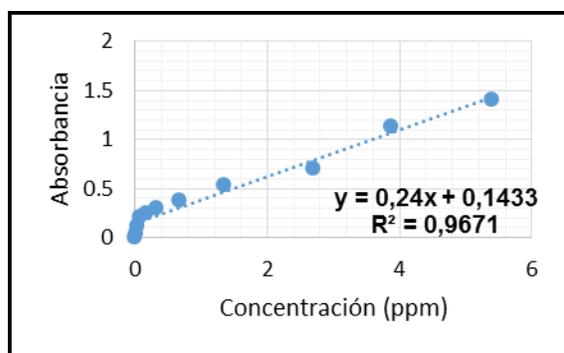


Fig. A3.27. Curva de calibración DMTU en agua pH sin modificar y luz

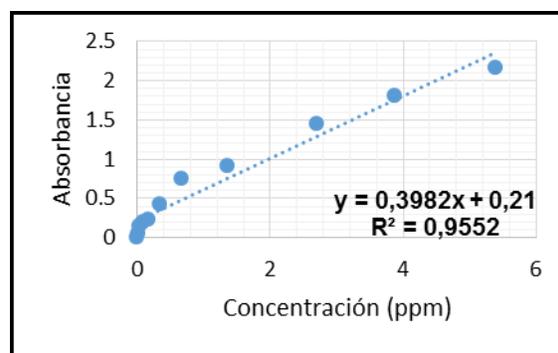


Fig. A3.28. Curva de calibración DMTU en agua pH sin modificar y oscuridad

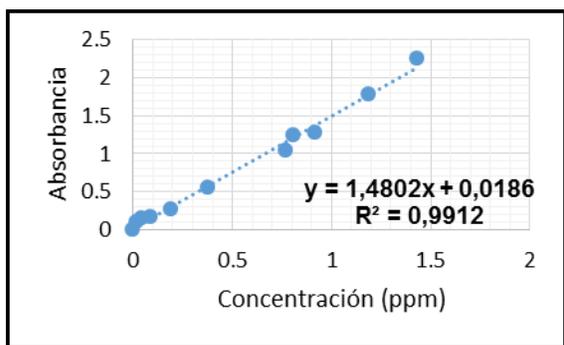


Fig. A3.29. Curva de calibración MTU en agua pH sin modificar y luz

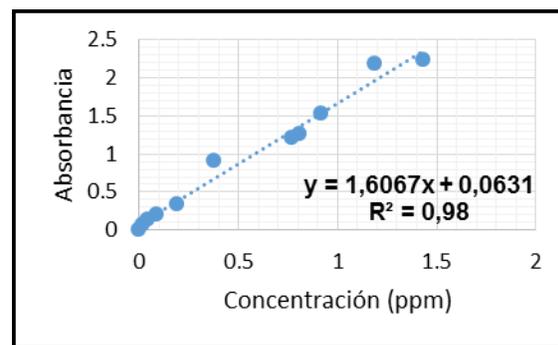


Fig. A3.30. Curva de calibración MTU en agua pH sin modificar y oscuridad

### ANEXO 3. CURVAS DE CALIBRACIÓN

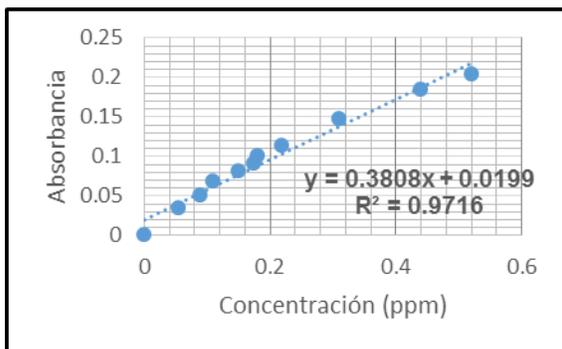


Fig. A3.31. Curva de calibración MS en jugo de caña y luz

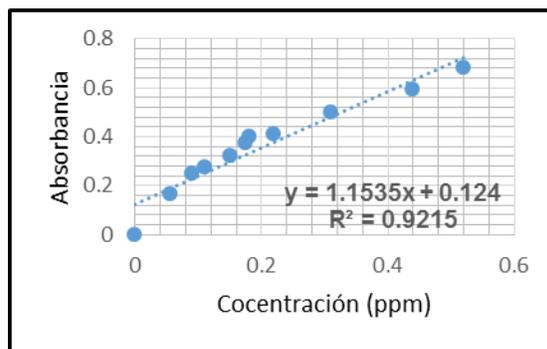


Fig. A3.32. Curva de calibración MS en jugo de caña y oscuridad

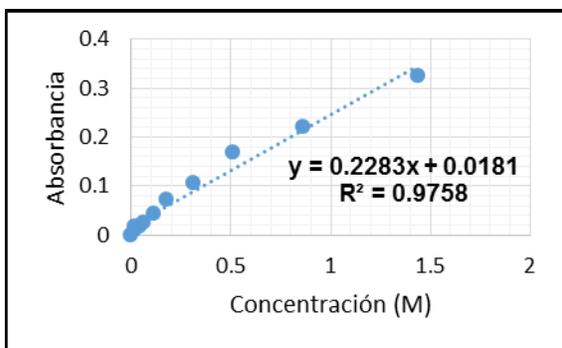


Fig. A3.33. Curva de calibración MA en jugo de caña y luz

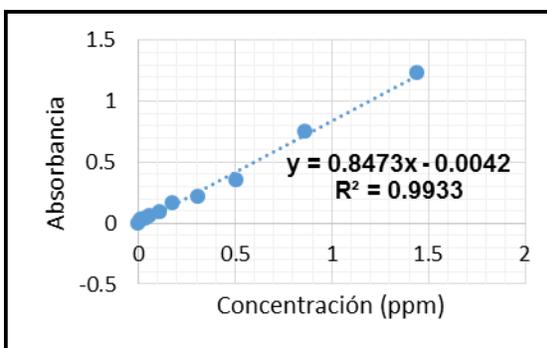


Fig. A3.34. Curva de calibración MA en jugo de caña y oscuridad

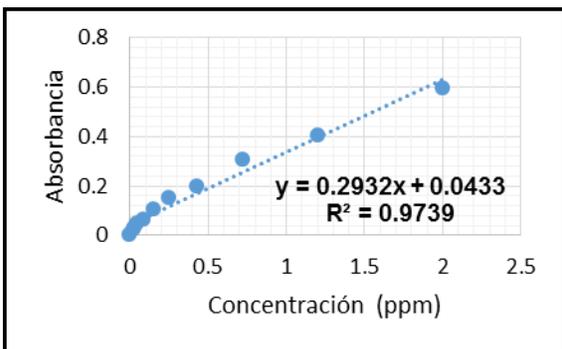


Fig. A3.35. Curva de calibración MITC en jugo de caña y luz

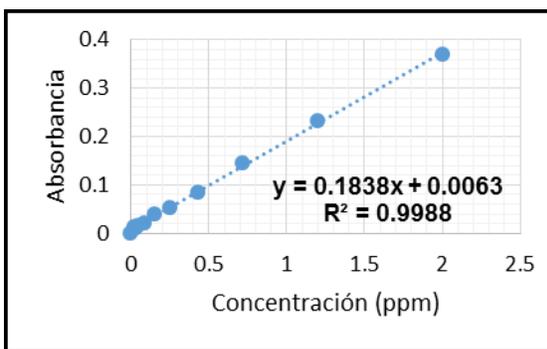


Fig. A3.36. Curva de calibración MITC en jugo de caña y oscuridad

## ANEXO 3. CURVAS DE CALIBRACIÓN

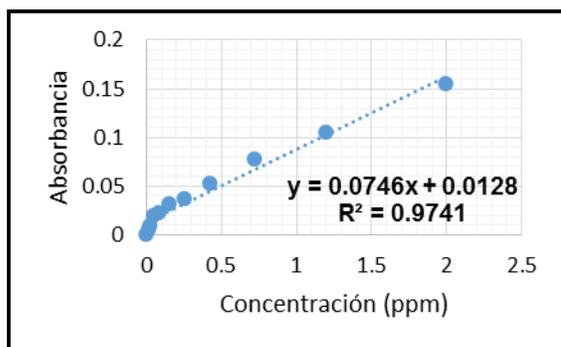


Fig. A3.37. Curva de calibración DMTU en jugo de caña y luz

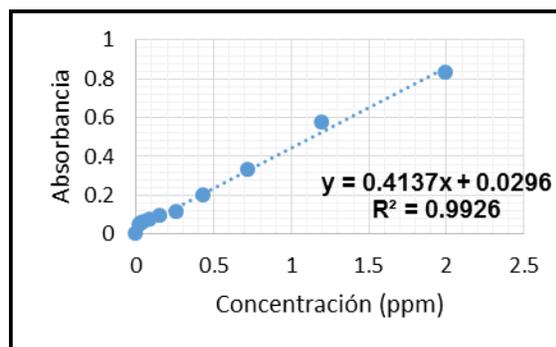


Fig. A3.38. Curva de calibración DMTU en jugo de caña y oscuridad

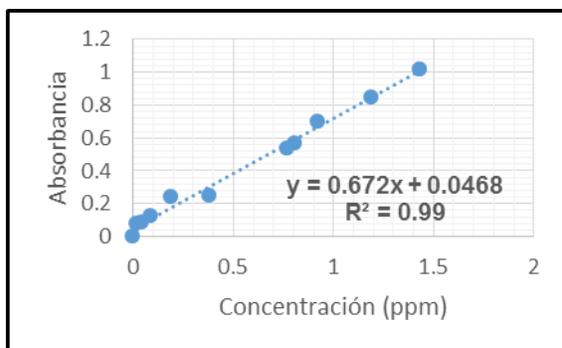


Fig. A3.39. Curva de calibración MTU en jugo de caña y luz

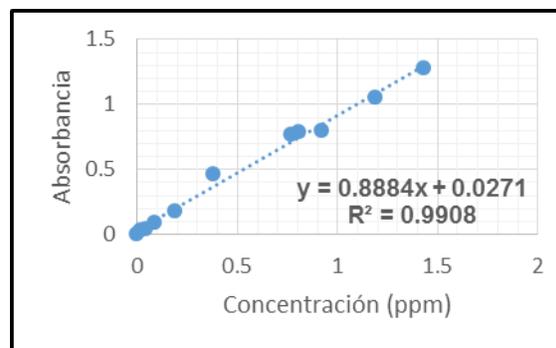
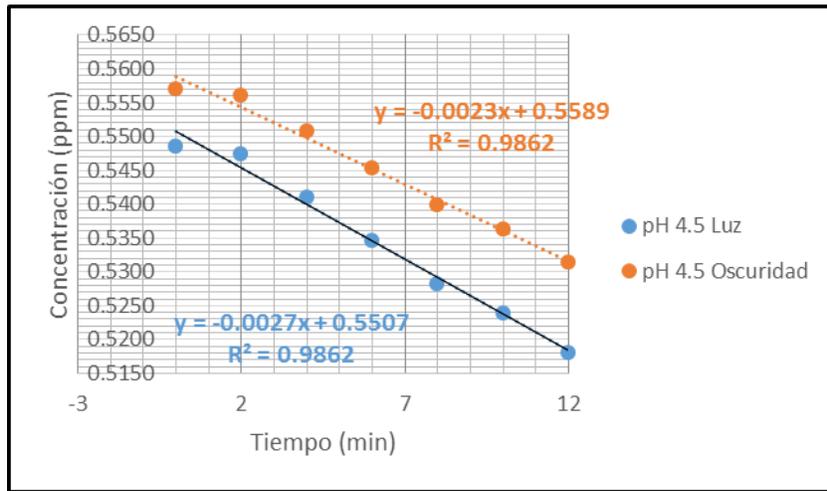


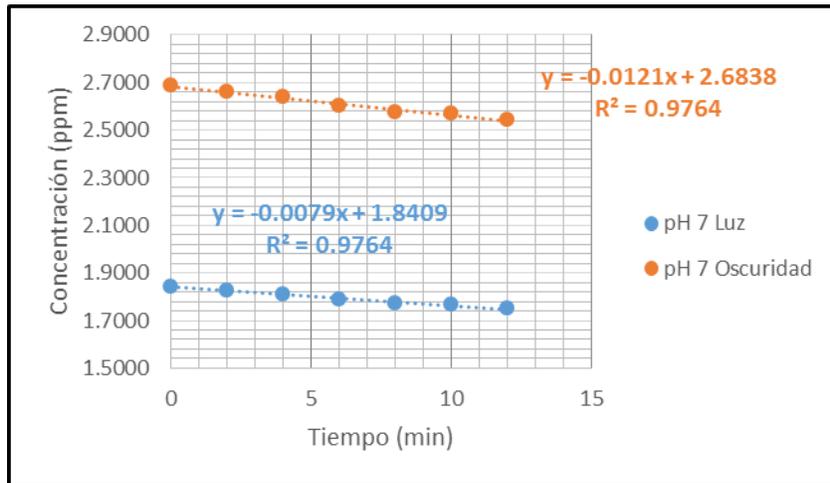
Fig. A3.40. Curva de calibración MTU en jugo de caña y oscuridad

# ANEXO 4.

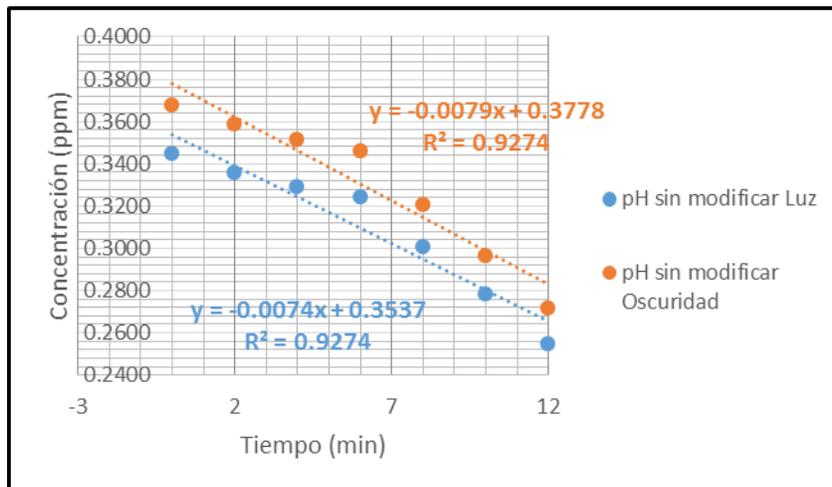
## CURVAS DE FOTODEGRADACIÓN



**Fig. A4.1. Curvas de degradación MS pH 4.5**



**Fig. A4.2. Curvas de degradación MS pH 7**



**Fig. A4.3. Curvas de degradación MS pH sin modificar**

# ANEXO 4.

## CURVAS DE FOTODEGRADACIÓN

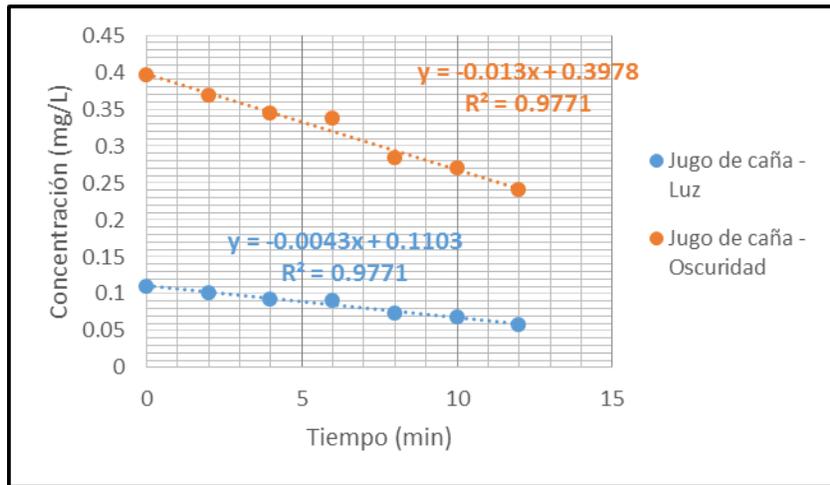


Fig. A4.4. Curvas de degradación MS en jugo de caña

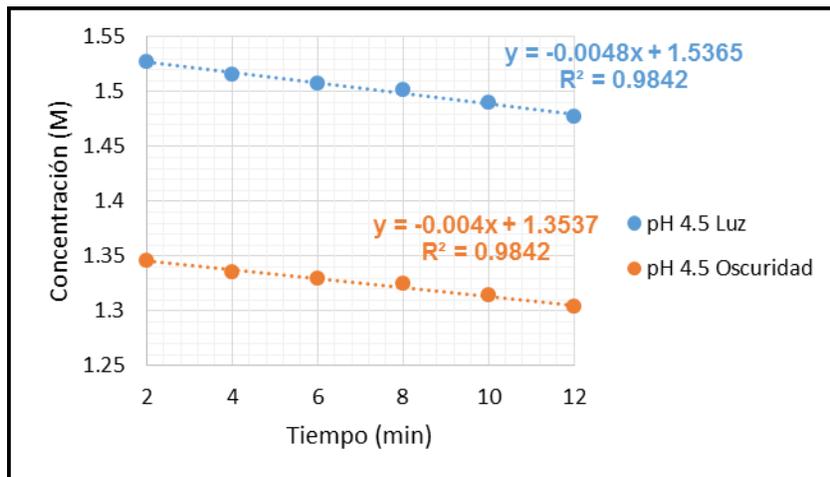


Fig. A4.5. Curvas de degradación MA pH 4.5

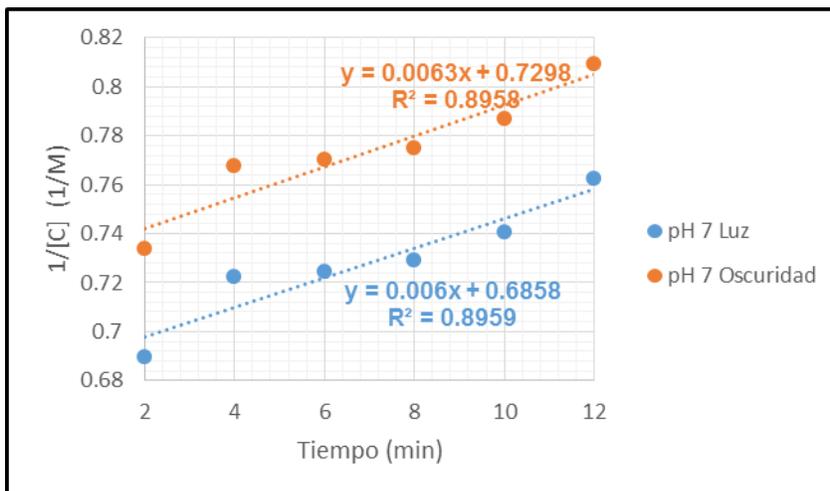


Fig. A4.6. Curvas de degradación MA pH 7

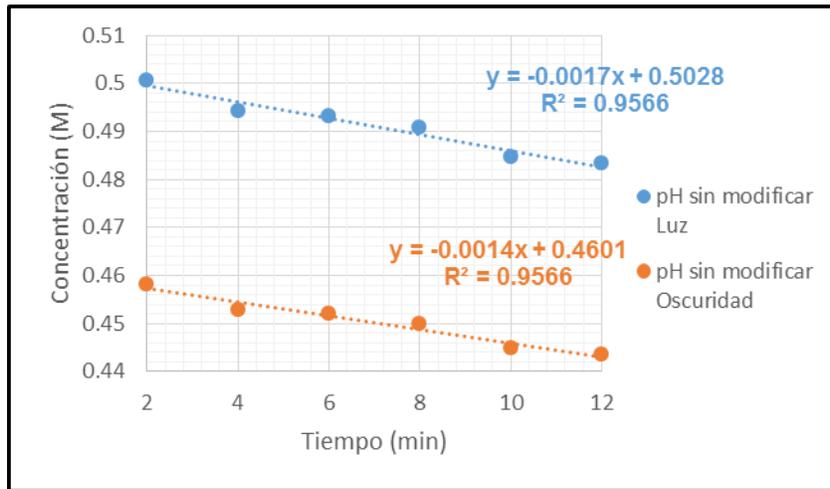


Fig. A4.7. Curvas de degradación MA pH sin modificar

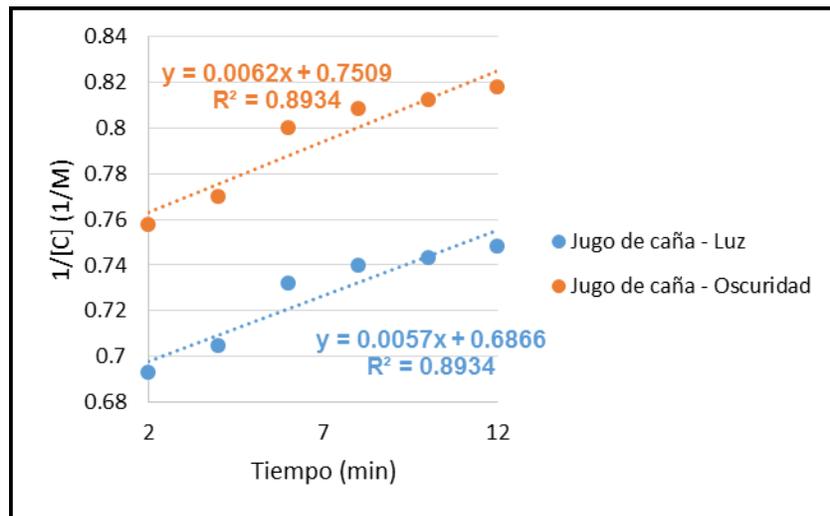


Fig. A4.8. Curvas de degradación MA en jugo de caña

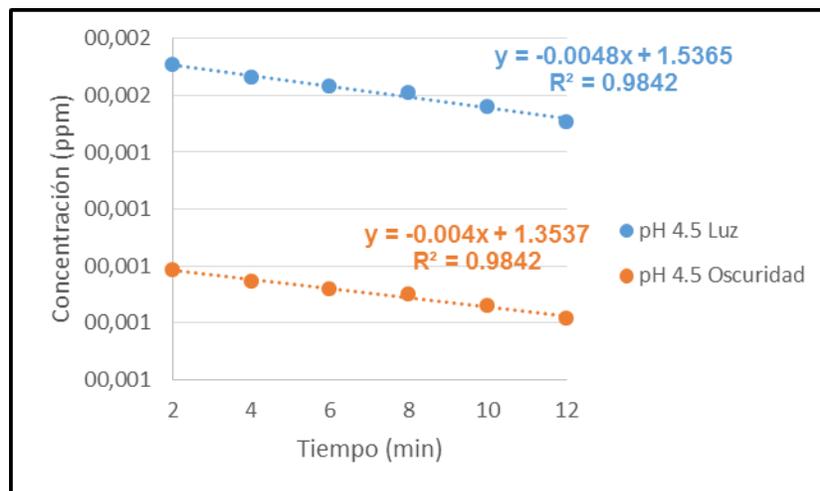


Fig. A4.9. Curvas de degradación MITC pH 4.5

## ANEXO 4.

## CURVAS DE FOTODEGRADACIÓN

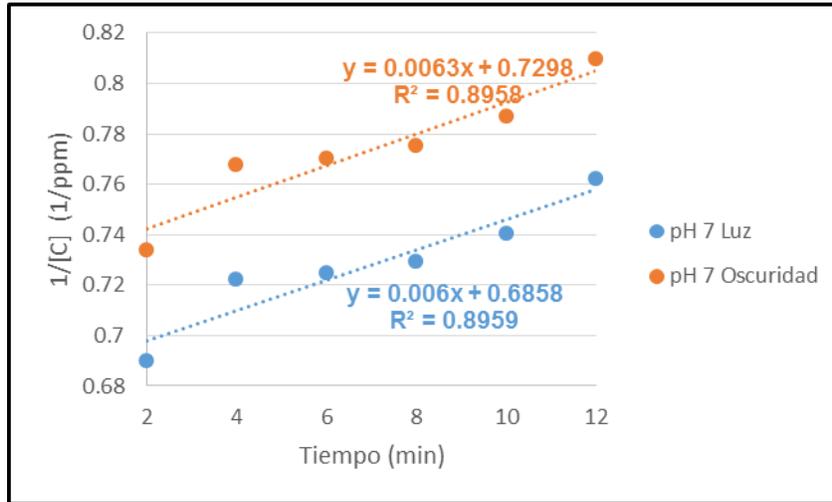


Fig. A4.10. Curvas de degradación MITC pH 7

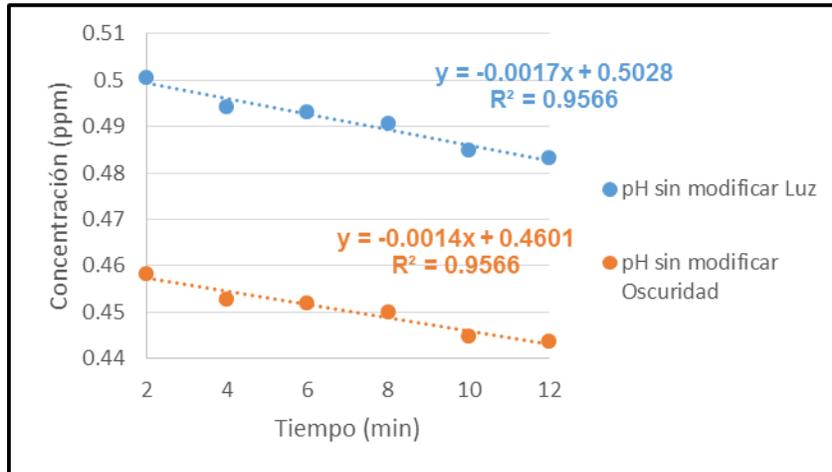


Fig. A4.11. Curvas de degradación MITC pH sin modificar

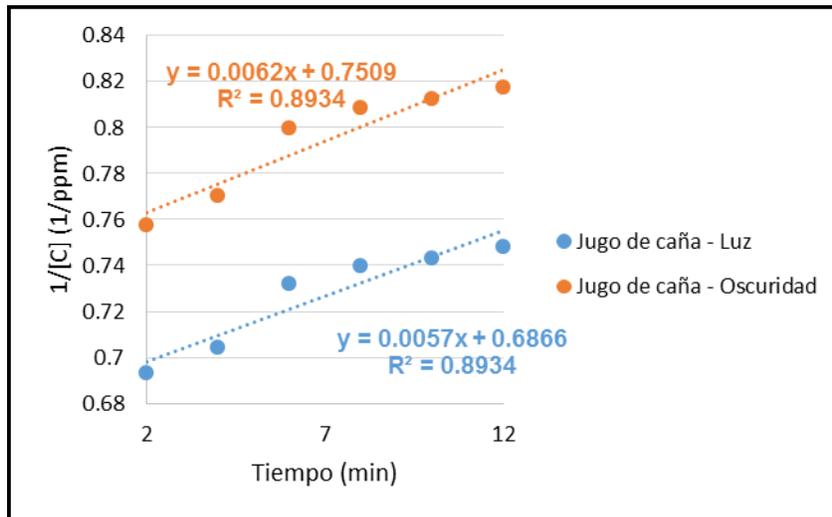


Fig. A4.12. Curvas de degradación MITC en jugo de caña

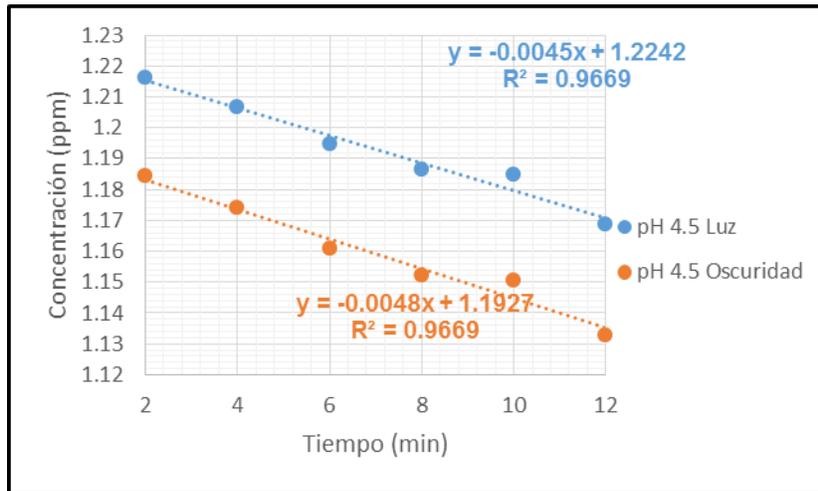


Fig. A4.13. Curvas de degradación DMTU pH 4.5

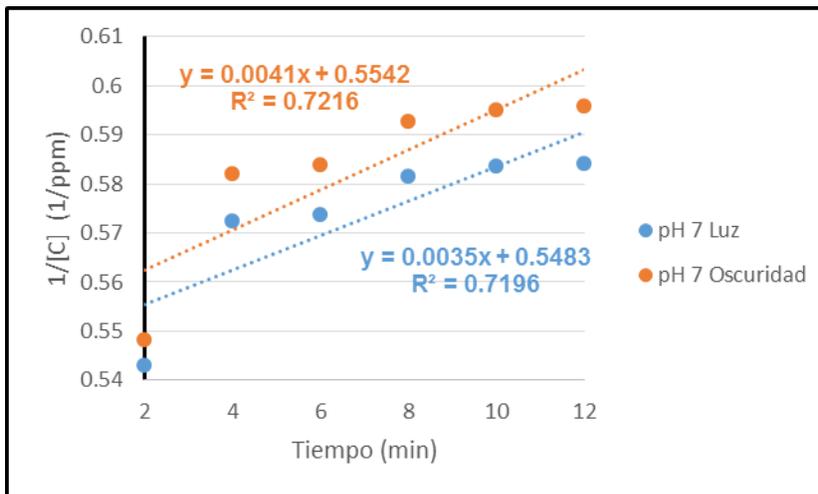


Fig. A4.14. Curvas de degradación DMTU pH 7

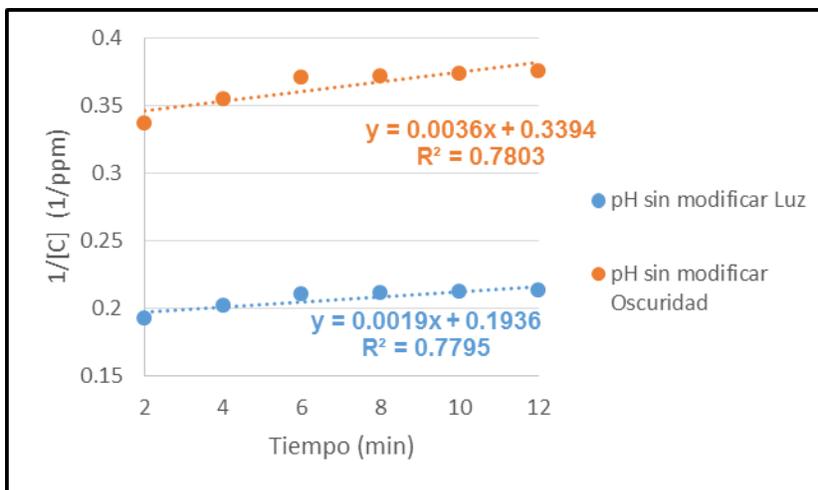


Fig. A4.15. Curvas de degradación DMTU pH sin modificar

# ANEXO 4.

## CURVAS DE FOTODEGRADACIÓN

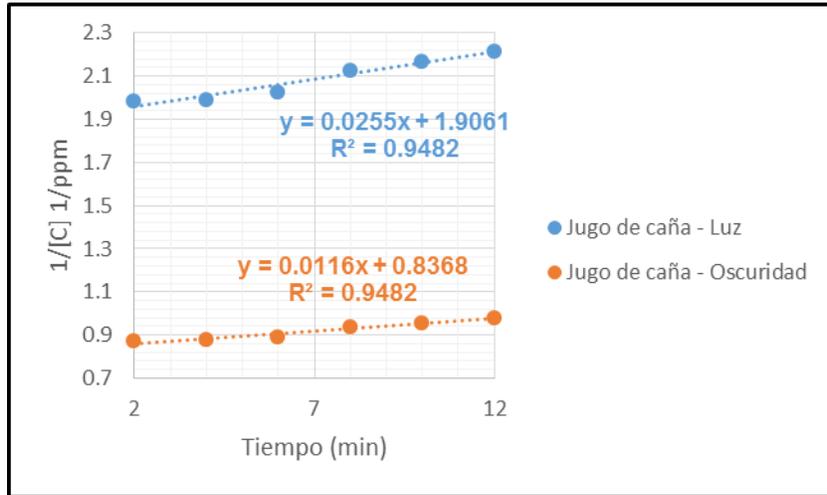


Fig. A4.16. Curvas de degradación DMTU en jugo de caña

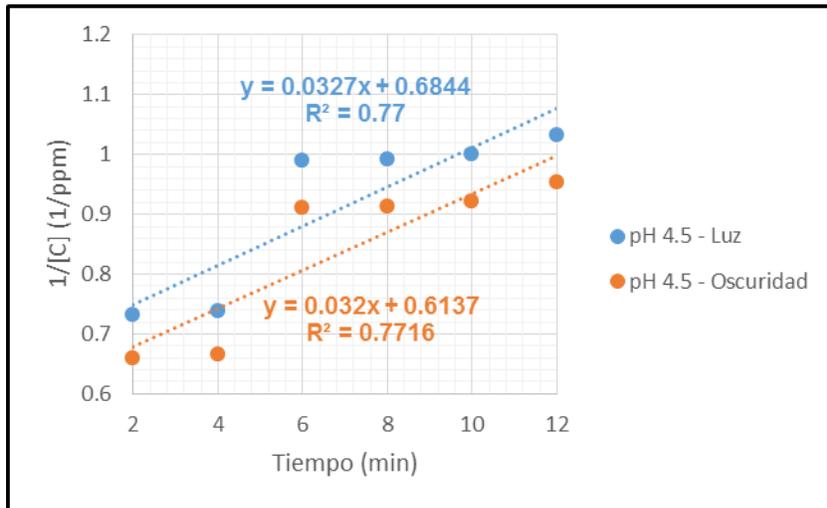


Fig. A4.17. Curvas de degradación MTU pH 4.5

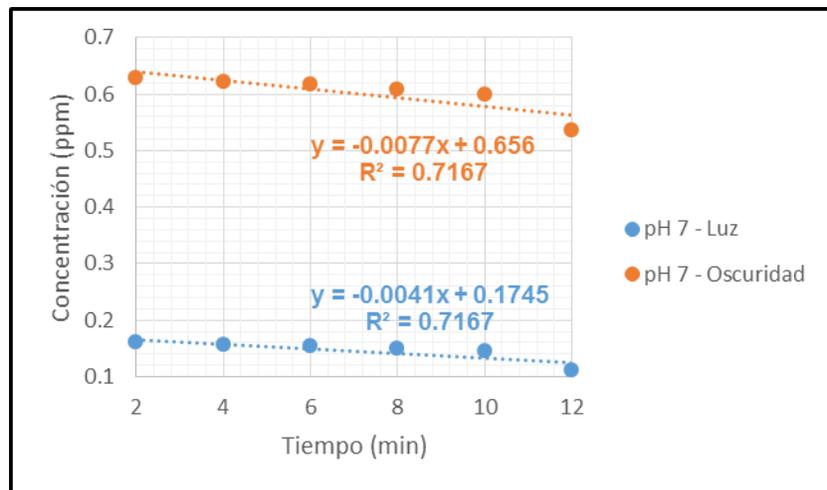


Fig. A4.18. Curvas de degradación MTU pH 7

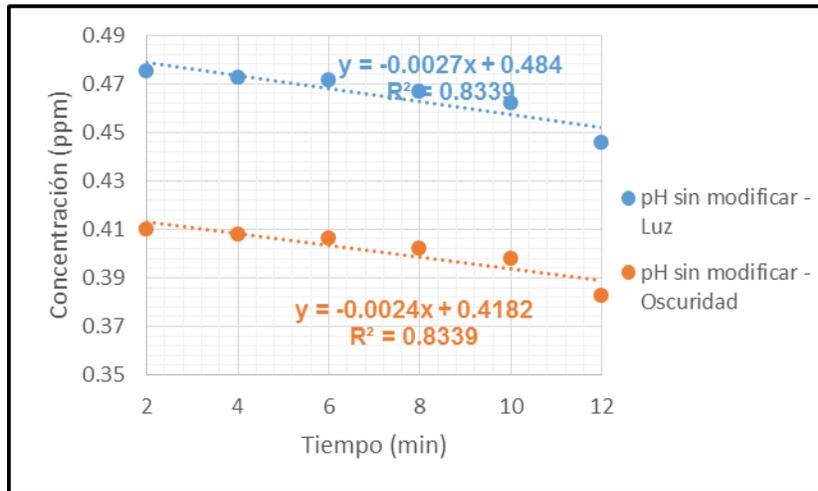


Fig. A4.19. Curvas de degradación MTU pH sin modificar

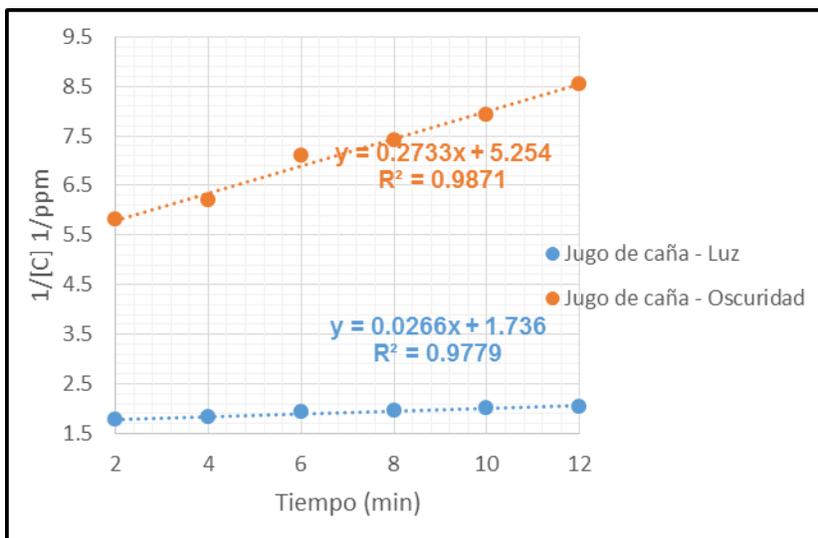
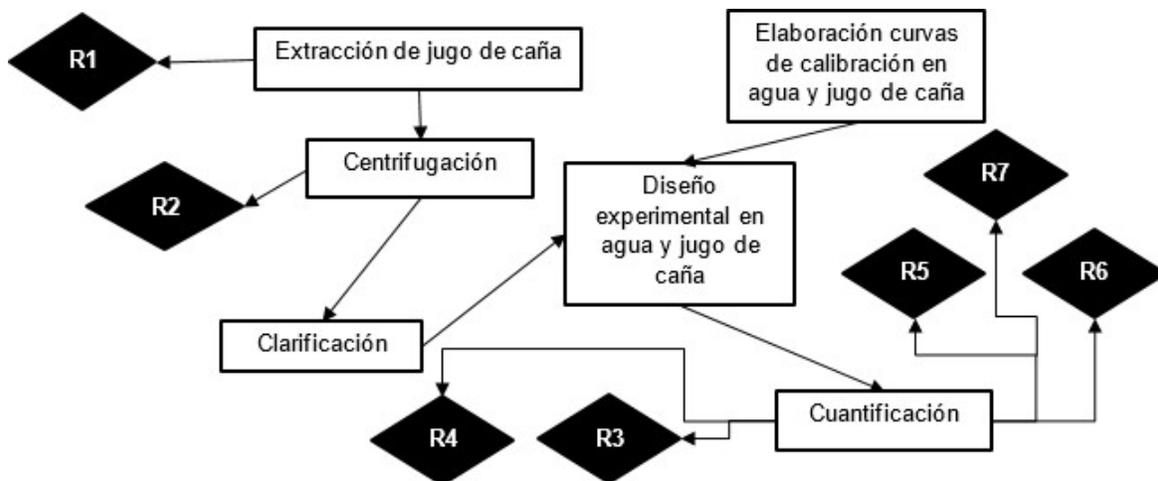


Fig. A4.20. Curvas de degradación MTU en jugo de caña



**R1:** Corresponde a los desechos orgánicos de la extracción de jugo de caña: la cáscara, el bagazo y demás materia orgánica.

**R2:** Corresponde al bagazo restante que se obtiene mediante el proceso de centrifugación.

**R3:** Corresponde a la mezcla de los puntos de las curvas de calibración y degradación de MS en jugo de caña y agua, hidróxido de amonio y ácido fosfórico.

**R4:** Corresponde a la mezcla de los puntos de las curvas de calibración y degradación de MA en jugo de caña y agua, hidróxido de amonio y ácido fosfórico.

**R5:** Corresponde a la mezcla de los puntos de las curvas de calibración y degradación de MITC en jugo de caña y agua, hidróxido de amonio y ácido fosfórico.

**R6:** Corresponde a la mezcla de los puntos de las curvas de calibración y degradación de DMTU en jugo de caña y agua, hidróxido de amonio y ácido fosfórico.

**R7:** Corresponde a la mezcla de los puntos de las curvas de calibración y degradación de MTU en jugo de caña y agua, hidróxido de amonio y ácido fosfórico.

RESIDUO	TRATAMIENTO
R1	Se desecha con los residuos orgánicos enviados a la Unidad de Gestión Ambiental, UGA, de la Facultad de Química
R2	Se desecha con los residuos orgánicos enviados a la Unidad de Gestión Ambiental, UGA, de la Facultad de Química
R3	Se coloca en envase de plástico, es etiquetado con la información correspondiente a su concentración, características físicas y químicas de acuerdo. Se entregan a la Unidad de Gestión Ambiental, UGA, de la Facultad de Química.
R5	
R6	
R6	
R7	