

Vicerrectoría de Investigación y Extensión

Proyecto

**Funcionalización de nanotubos de carbono para la remoción de
plaguicidas en agua de consumo humano: el caso del Bromacil**

DOCUMENTO 1

Máster Noemy Quirós Bustos
Ph.D Johnny Valverde

Escuela de Química
Programa de Nanotecnología
2016

Tabla de contenido

1	Código y Título del proyecto	4
2	Autores y direcciones	4
3	Resumen	5
4	Palabras clave	5
5	Introducción	6
6	Objetivos	8
6.1	Objetivo General:	8
6.2	Objetivos Específicos:	8
7	Marco Teórico	9
8	Metodología	15
8.1	Síntesis de los nanotubos de carbono:	15
8.2	Pruebas de funcionalización de nanotubos de carbono:	15
8.3	Validación de la metodología de bromacil:	18
8.4	Preparación de “bucky papers” y determinación de porcentajes de remoción de bromacil:	23
9	Resultados y Discusión	25
9.1	Caracterización y funcionalización de nanotubos de carbono:	25
9.2	Validación de metodología para cuantificación de bromacil	29
9.3	Pruebas de remoción de bromacil utilizando buckypapers	37
10	Conclusiones	40
11	Recomendaciones	41
12	Referencias Bibliográficas	41
13	ANEXO 1	45
14	ANEXO 2	54

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química del bromacil. Tomado de http://ipmworld.umn.edu/cancelado/Spchapters/W&WherbSP.htm	7
Figura 2. Lámina de grafito arrollada como cilindro para formar un nanotubo de carbono. Tomado de http://nexfutura.com/nanotubos-carbono-miniaturizacion-circuitos-integrados/	9
Figura 3. Esquema de nanotubos de carbono con ácidos carboxílicos presentes. Tomado de Gogotsi,2009 ..	11
Figura 4 Ejemplos de diversos tipos de funcionalización covalente a partir grupos de ácidos carboxílicos. Tomado de Suárez, 2006 y Niyogi,2002.....	12
Figura 5. Imagen SEM de buckypapers formados por nanotubos de carbono monocapa. Tomado de (Sears et al, 2010).....	14
Figura 6. Nanotubos de carbono comprados al exterior. Elaboración propia.	15
Figura 7. Medición de masa de los nanotubos de carbono. Fuente: elaboración propia.	16
Figura 8. Reflujo de nanotubos de carbono en una mezcla de ácido sulfúrico y nítrico 3:1. Fuente: elaboración propia.	17
Figura 9 Nanotubos de carbono funcionalizados con ácidos carboxílicos y disueltos en una mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico.Fuente: elaboración propia.....	17
Figura 10 Proceso de elaboración de “bucky papers” a partir de nanotubos de carbono funcionalizados con grupos OH-.....	23
Figura 11. Buckypapers obtenidos a partir de nanotubos de carbono funcionalizados.....	24
Figura 12 Espectro infrarrojo de los nanotubos de carbono adquiridos en el exterior.....	26
Figura 13 Espectro Infrarrojo de los nanotubos de carbono funcionalizados con COOH.	27
Figura 14 Espectro Infrarrojo de los nanotubos de carbono funcionalizados con grupos OH-.....	28
Figura 15 Análisis termogravimétrico de los nanotubos de carbono funcionalizados con grupos OH-	29
Figura 16. Pico obtenido en cromatografía de gases-masa, identificado por el equipo como Bromacil.....	30
Figura 17. Cromatograma obtenido mediante CG-ECD para las pruebas preliminares de cuantificación de bromacil.....	31
Figura 18 Cromatograma obtenido para patrón de 400 µg/L en dos inyecciones consecutivas.	33
Figura 19.Cromatograma obtenido para Tolueno puro mediante GC-ECD.....	33
Figura 20. Cromatogramas obtenidos para una muestra de bromacil a diferentes longitudes de onda.....	35
Figura 21.Gráfico de regresión lineal obtenido para la curva de calibración del bromacil por HPLC-UV.....	36
Figura 22Cromatograma obtenido para el bromacil comercial de concentración (40,5 ±0,5) µg/L.....	38
Figura 23. Ejemplo de cromatograma obtenido al pasar un volumen de 200 mL de la muestra con bromacil por medio de los buckypapers con nanotubos de carbono funcionalizados.	39

1 Código y Título del proyecto

Funcionalización de nanotubos de carbono para la remoción de plaguicidas en agua de consumo humano: el caso del Bromacil

1460029 (5401-1460-7001)

2 Autores y direcciones

Equipo de Trabajo					
Nombres y Apellidos	Escuela/Carrera	Grado Académico	Jornada (h/semana)	Meses en el proyecto	Tipo de plaza
Noemy Quirós Bustos (coordinadora)	Química	Master	10	24	VIE
Johnny Valverde Cerdas	Química	Doctor	10	24	VIE
Andrey Caballero Chavarría	Química/Ingeniería Ambiental – Asistente Especial	Estudiante	10	18	Horas Asistente Especial
Mariana Fallas Madrigal	Química/Ingeniería Ambiental – Asistente Especial	Estudiante	10	18	Horas Asistente Especial
Mariana Madrigal García	Química/Ingeniería Ambiental – Asistente Especial	Estudiante	5	12	Horas Asistente Especial
Emanuel Campos	Química/Ingeniería Ambiental – Asistente Especial	Estudiante	10	18	Horas Asistente Especial

3 Resumen

La demanda por el acceso y consumo de agua es cada vez mayor en el ámbito mundial, por lo que su protección es un tema de interés global; sin embargo su disponibilidad ha disminuido en fuentes subterráneas y superficiales. El acceso al agua de calidad y cantidad permanente es un derecho de toda la humanidad, no obstante, en el mundo hay más de mil millones de personas sin acceso a agua segura para satisfacer sus niveles mínimos de consumo. Por medio de la nanotecnología, específicamente utilizando nanotubos de carbono se desarrolló una metodología de funcionalización utilizando nanotubos de carbono para la remoción de bromacil en agua de consumo humano. Para ello se utilizaron nanotubos de carbono funcionalizados con grupos OH-, los cuales se adquirieron en el exterior ya que no se contó con nanotubos sintetizados en el Tecnológico de Costa Rica. Estos se caracterizaron por medio de espectroscopía infrarroja y análisis termogravimétrico, donde el pico de descomposición se presentó a 640 °C aproximadamente y con un porcentaje de pureza aproximado de 95%. Por otra parte, la cuantificación de bromacil se realizó por medio de HPLC con arreglo de diodos, la que se validó obteniéndose porcentajes de recuperación de entre 80-120% en las condiciones óptimas de de corrida de 10 minutos aproximadamente, fase móvil isocrática de 70 % (disolución de ACN en agua al 10 %) 30% ACN puro, utilizando una columna Eclipse plus C18/ 3 µm; 4,6 mm x 250 mm, a una longitud de onda de 215 nm, con una inyección de 50 µL y un tiempo de retención de 7,6 minutos aproximadamente del bromacil. Posteriormente se utilizaron buckypapers hechos a partir de nanotubos de carbono funcionalizados con grupos OH- sonificados en etanol (50 mg en 300 ml de etanol) y se concluye que son efectivos para la remoción de bromacil en agua, logrando porcentajes de remoción de entre 83-92% a escala de laboratorio (volúmenes de 50-200 mL), es necesario en futuras investigaciones ampliar el número de pruebas a una escala piloto. Se recomienda en futuras investigaciones lograr contar con microscopios SEM, TEM para lograr una mejor caracterización de los nanotubos así como de los buckypaper ya que no se lograron utilizar debido a problemas internos, además se recomienda sintetizar los nanotubos de carbono en el Tecnológico para acceder a una mayor cantidad de nanotubos sin tener que esperar las compras al exterior que llegaron al finalizar el proyecto.

4 Palabras clave

Nanotubos de carbono, tratamiento de aguas, diagnóstico de aguas, Bromacil.

5 Introducción

Uno de los mayores problemas de la humanidad es el acceso al agua de calidad para el consumo humano. El volumen total de agua de la Tierra se estima en unos 1 370 millones de km³. Sin embargo, solamente de 0,5 a 1 millón corresponden a agua dulce (ríos, lagos, aguas subterráneas, etc.) y aproximadamente 25 millones a los casquetes polares. Por otra parte, la cantidad total de agua debido a precipitaciones meteorológicas es en promedio 120 km³. El consumo humano de agua se estima en unos 250 m³ por persona por día (incluyendo el consumo para uso doméstico, industrial y agrícola). Este consumo varía mucho de un país a otro, desde unos 100 m³ por persona y día en los países pobres hasta 1.500 m³ por persona y día en los países más ricos. (Mohamed, 2005). A pesar de que nuestro planeta posee una enorme cantidad de agua, la cantidad disponible para satisfacer las necesidades de la población es pequeña y a esto se suman problemas de clima variable, contaminación de origen antropogénico, falta de sensibilización de la población y una demanda creciente de agua.

Por lo anterior, la protección del agua es un tema de interés global ya que el acceso al agua de calidad y cantidad permanente es un derecho de toda la humanidad. Sin embargo, los tratamientos que deben darse al agua sufren diversos problemas, entre los que se pueden mencionar:

- ✓ Altos costos de tratamiento: Los tratamientos que se le dan al agua muchas veces implican costos muy elevados, lo cual impide implementarlos en muchos sectores. Entre los tratamientos actualmente disponibles está la remoción de materia orgánica coloidal y material húmico del agua potable -las cuales no se pueden eliminar por filtración- por ello se recurre a procesos de floculación y coagulación con sulfato de aluminio, que es muy efectivo en la remoción de contaminantes. Sin embargo, estos procesos resultan muy caros. Se estima que solamente en Costa Rica son importadas anualmente alrededor de 3000 toneladas de sulfato de aluminio, lo que equivale a medio millón de dólares por año (costo en aduanas) durante los últimos 5 años (PROCOMER, 2005) y a esto habría que sumarle otros costos como la importación de floculantes y de cloro para desinfecciones posteriores y otra serie de aspectos que elevan el costo de este tipo de tratamiento.
- ✓ Los tratamientos convencionales no retienen contaminantes químicos específicos: Otro ejemplo es el uso de carbón activado que presenta buenos resultados en la remoción de diversas sustancias, pero con una de las desventajas como lo es que requiere de mantenimiento frecuente y además genera residuos que no son de fácil disposición. En el caso de las membranas para la eliminación de contaminantes, especialmente las membranas de ósmosis estas son muy caras, se descomponen y puede haber desperdicio de agua por retro lavado. (Leal, 2010).
- ✓ Contaminación con plaguicidas: Uno de los contaminantes del agua son los plaguicidas, que son sustancias químicas usadas para combatir plagas e insectos en diversos cultivos. Su presencia en el agua ha aumentado debido al crecimiento en las actividades agrícolas a nivel mundial y una sobredosis en su aplicación en los cultivos, contaminando así fuentes de agua superficial y subterránea. En Costa Rica el uso descontrolado de agroquímicos, y el poco o nulo control sobre las actividades agrícolas, han afectado al recurso hídrico y han provocado un deterioro en su calidad. Un caso específico es el uso descontrolado del plaguicida conocido como bromacil, que ha afectado la calidad de diversas fuentes de agua en varias regiones de este país, debido principalmente al auge en cultivo de piña en los últimos años. (Salazar, 2009).

Es así como emerge la necesidad de desarrollar formas de tratamiento alternativas, innovadoras y de bajo costo para la remoción de contaminantes del agua. Una alternativa para implementar esto es el uso de nanotubos de carbono, dado que sus características son sumamente favorables para esta tarea, con estos se podría desarrollar una forma innovadora, eficiente y de bajo costo para la eliminación de contaminantes que contribuya a mejorar la calidad de agua y a evitar que se presenten efectos a la salud.

Dentro de las ventajas de utilizar los nanotubos de carbono en aplicaciones ambientales como la remoción de contaminantes del agua, se tienen:

- ✓ Pueden sintetizarse en forma de polvo o bosques, lo cual permite realizar fácilmente pruebas de laboratorio; la síntesis de bosques de nanotubos implica un alto potencial para el escalamiento del método de remoción.
- ✓ Pueden depositarse en múltiples sustratos para lograr arreglos de sensores y sustratos removedores de contaminantes que pueden adherirse a tuberías que descarguen el agua contaminada, o a las superficies de sus contenedores, para crear prototipos de sistemas descontaminantes.
- ✓ Son altamente versátiles, dado que es posible funcionalizarlos para remover un tipo específico de contaminante.
- ✓ Se ha demostrado que estos pueden ayudar a remover metales pesados como el Zinc (Chungsyng, 2006), iones metálicos divalentes de Cadmio, Cobre, Niquel y Plomo (Gadupudi, 2007), remoción de dioxinas (Watlington, K, 2005), entre otros.

Uno de los contaminantes químicos que pueden afectar la calidad del agua de consumo humano es el 5-Bromo-3-sec-butil-6-metiluracil- cuyo nombre común es bromacil, que es plaguicida de la familia de los “uracilos” utilizado en el control principalmente de hierbas no deseadas en cultivos cítricos y piña, inhibiendo la fotosíntesis de dichas hierbas. Este es un sólido blanco inodoro y químicamente estable bajo condiciones normales de almacenaje. Su estructura química se muestra en la figura 1:

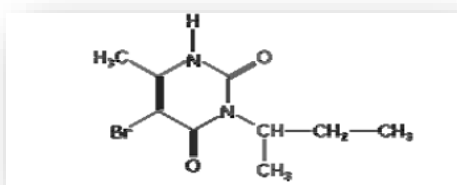


Figura 1. Estructura química del bromacil. Tomado de <http://ipmworld.umn.edu/cancelado/Spchapters/W&WherbSP.htm>

El peligro de contaminación del agua para consumo humano con bromacil radica en que es una sustancia carcinogénica, posee una vida media de 60-100 días, es altamente persistente en suelos (hasta 2 años en suelos altamente húmedos), es soluble en agua y posee una gran capacidad de lixivarse en el suelo por lo que puede desplazarse hasta llegar a contaminar aguas subterráneas (Programa para las Naciones Unidas, 1999).

Se ha estudiado la remoción de plaguicidas usando nanotubos de carbono como alternativa económica e innovadora, sin embargo estos solamente se han realizado en los del tipo organofosforados (Shaik et al,2010; Munna et al, 2010), que son de los más empleados a nivel mundial y plaguicidas como el Bromacil no han sido estudiados porque en países como Alemania, Suecia ha sido prohibido su uso. Sin embargo, en países como Costa Rica donde el cultivo de piña ha ido en aumento, es imperante la necesidad de buscar métodos alternativos de remoción de éste plaguicida en agua para consumo humano.

Es por lo anterior que se considera que la búsqueda de métodos de funcionalización de nanotubos de carbono permitirá desarrollar una forma de eliminación de bromacil del agua para consumo humano, además ampliar el conocimiento en la aplicación de los nanotubos de carbono como removedores y detectores de sustancias químicas.

Este trabajo consistió en funcionalizar nanotubos de carbono y posteriormente caracterizarlos mediante TGA e IR. Además validar una metodología para la cuantificación de bromacil y determinar si es posible remover bromacil del agua utilizando los nanotubos de carbono funcionalizados y el porcentaje de remoción respectivo.

6 Objetivos

6.1 Objetivo General:

Desarrollar una metodología innovadora para la remoción de bromacil en agua de consumo humano por medio de la funcionalización de nanotubos de carbono, para contribuir a mejorar la calidad del agua de consumo humano.

6.2 Objetivos Específicos:

1. Funcionalizar nanotubos de carbono.
2. Caracterizar los nanotubos de carbono funcionalizados.
3. Determinar la eficacia de los nanotubos de carbono funcionalizados para la remoción de bromacil en agua.

7 Marco Teórico

La nanotecnología se refiere al estudio, manejo y aplicación a escala nanométrica - de 1-100 nanómetros (nm) de rango- de la materia que incluye su manipulación a nivel atómico, molecular o supramolecular. Lo anterior ha permitido crear máquinas, sistemas, compuestos y en general los llamados nanomateriales que poseen propiedades y funciones innovadoras por la pequeña estructura que poseen. Los procedimientos que permiten la fabricación de materiales pueden clasificarse en procedimientos “*bottom-up*” donde el segundo término se refiere a la manipulación de átomos y moléculas que se van uniendo hasta construir los materiales que se requieren. Así, la nanotecnología está relacionada con procesos “*bottom-up*” que permiten el desarrollo de nanomateriales con características únicas o que vienen a mejorar las características de los ya existentes, permitiendo además su uso en distintas disciplinas como la medicina, química, biología, agricultura, ambiente, electrónica, alimentos, entre otros.

Los nanotubos son estructuras tubulares cuyo diámetro se encuentra en la escala del nanómetro y aunque existen nanotubos de diversas sustancias como silicio o boro, los más estudiados son los nanotubos hechos de carbono. Así, estos son moléculas que como se muestra en la figura 2 poseen una estructura análoga a una lámina de grafito (anillos hexagonales de átomos de carbono con hibridación sp^2) arrollada hasta formar un cilindro que en algunos casos es sellado en uno o ambos extremos por una estructura semejante a media molécula de fullereno C_{60} (por pentágonos de átomos de carbono con hibridación sp^3). (James, 1996). El diámetro de los nanotubos oscila entre 0,4-100 nanómetros pero pueden llegar a medir hasta varios centímetros de largo (Tipton, 2005).

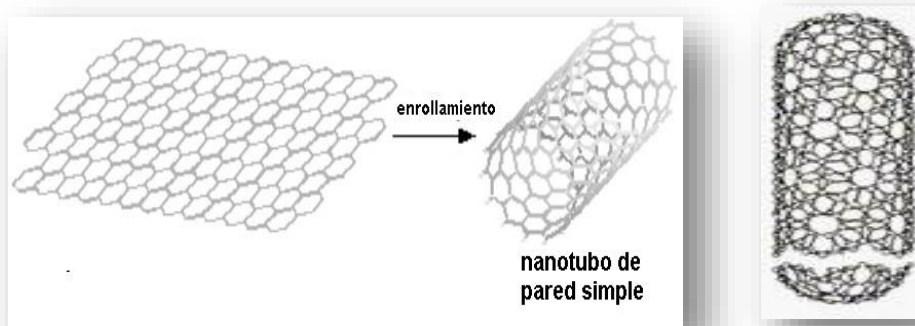


Figura 2. Lámina de grafito arrollada como cilindro para formar un nanotubo de carbono. Tomado de <http://nexusfutura.com/nanotubos-carbono-miniaturizacion-circuitos-integrados/>

Una de las formas más comunes de clasificación de los nanotubos de carbono que se observa en la figura 2 es de acuerdo al número de paredes o capas que posee el tubo, en el primer caso están constituidos por una sola capa caso en el que reciben el nombre de Nanotubos de carbono monocapa **SWNTs** (por sus siglas en inglés single wallet nanotubes) y cuyo diámetro se encuentra en el rango de unos pocos nanómetros y en el otro caso están formados por dos o más capas concéntricas conocidos como Nanotubos de carbono multicapa **MWNTs** (por sus siglas en inglés Multiwallet nanotubes) con diámetros que rondan los 100 nanómetros, cuya distancia entre capas es de aproximadamente 0,34 nanómetros (semejante a la separación de capas del carbono grafito) (Tipton, 2005).

Los nanotubos de carbono monocapa (SWNTs) han sido muy estudiados por sus sorprendentes propiedades electrónicas y mecánicas, dentro de las que cabe destacar que el enlace C-C es uno de los más fuertes en la naturaleza, por lo que los nanotubos presentan una elevada capacidad de resistir grandes tensiones con pocas deformaciones (módulo de Young=100 GPa) y se dice que poseen una alta fortaleza y flexibilidad. Además poseen gran área superficial que es muy útil en procesos catalíticos o de absorción. Por ejemplo se ha estudiado su potencial uso para almacenar energía, particularmente para almacenar hidrógeno (Steed,2007).

Sumado a lo anterior, presentan baja densidad lo que lo hace un material liviano. En cuanto a su capacidad de conducción, como se mencionó anteriormente estos pueden ser metálicos o semiconductores dependiendo de su quiralidad y diámetro del tubo. Otras propiedades que lo hacen deseable en diversas aplicaciones son su alta conductividad térmica -en el rango de 1000-6600 W/m-K de acuerdo a estudios realizados- lo que supera en un orden de magnitud a algunos de los mejores conductores térmicos metálicos convencionales (Deek,2009). Por último cabe destacar que entre menor sea el diámetro mayor es la reactividad de los nanotubos, por lo que es factible realizar modificaciones selectivas a lo largo del tubo o en sus bordes, lo cual aumenta la versatilidad de dicho nanomaterial (Steed,2007).

Estas propiedades y otras propiedades han hecho que los nanotubos de carbono se estén estudiando en muchos campos de interés como la medicina, química, ambiente, agricultura, robótica, entre muchos otros.

Una vez que se han sintetizado los nanotubos de carbono monocapa, estos pueden volverse más versátiles llevando a cabo un proceso que se conoce como funcionalización, el cual se refiere a su modificación agregando grupos funcionales diversos. Este procedimiento tiene diversas aplicaciones entre las que cabe destacar la solubilización de los nanotubos en disoluciones acuosas o la purificación de estos, además permite la variación y/o mejora de sus características reactivas, mecánicas y/o eléctricas lo que amplía la gama de posibilidades de utilización de los nanotubos en el ambiente, creación de sensores, nanocomponentes, entre muchas otras aplicaciones. Por lo anterior, la funcionalización de los nanotubos de carbono es un área que ha ido creciendo dentro de la nanotecnología y se ha logrado el desarrollo de nanotubos de carbono funcionalizados con una amplia variedad de compuestos simples hasta polímeros y biomoléculas como proteínas, ADN, entre otros.

Existe un tipo de funcionalización llamada covalente, en la que se forman enlaces covalentes por medio de reacciones químicas donde se inicia con una oxidación de los nanotubos de carbono en medio ácido que la adición de diversas sustancias que reaccionan con los ácidos carboxílicos formados durante la oxidación. Otra forma de llevar a cabo este tipo de funcionalización es por medio de una celda electroquímica donde el nanotubo de carbono puede funcionar como ánodo o cátodo que permite que permite la reducción u oxidación de moléculas pequeñas en la superficie de los nanotubos formando radicales que luego se enlazan de forma covalente (Gogotsi,2009).

En la oxidación de los nanotubos de carbono comúnmente se utilizan mezclas de ácido nítrico (HNO_3) y sulfúrico (H_2SO_4) en diferentes proporciones u otros agentes oxidantes como el H_2O_2 ó KMnO_4 . (Niyogi et al, 2002) En este proceso se pone en reflujo o se ultrasonifica los nanotubos de carbono con estas mezclas oxidantes para dar por resultado nanotubos de carbono abiertos con ácidos carboxílicos adheridos principalmente en sus extremos como se muestra en la figura 3 y además de los ácidos carboxílicos se pueden generar quinonas ($-\text{C}=\text{O}$) o grupos hidroxilo ($-\text{OH}$) que también se pueden utilizar como sitios de reacciones posteriores (Gogotsi,2009). Esta primera etapa abre las posibilidades de que los nanotubos de carbono sean sometidos a la amplia gama de posibilidades de reacciones químicas existentes, logrando una gran versatilidad en nanotubos de carbono funcionalizados para diversas aplicaciones.

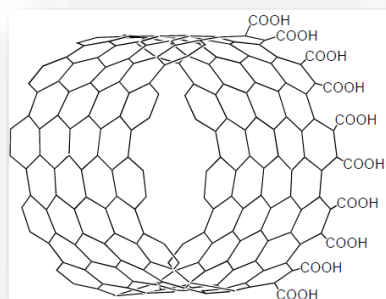


Figura 3. Esquema de nanotubos de carbono con ácidos carboxílicos presentes. Tomado de Gogotsi,2009

Una vez introducidos los ácidos carboxílicos (en las paredes o en los extremos) estos se pueden someter a reacciones de amidación, esterificación, adición de halogenuros como el flúor, ciclo adiciones así como otros tipos de reacciones más complejas que pueden llevar a la inclusión de polímeros o moléculas más complejas.

Así por ejemplo una de las rutas más utilizadas luego de la adición de los ácidos carboxílicos es el tratamiento con cloruro de tionilo (SOCl_2), el cual crea el cloruro del ácido que es una especie más reactiva que se hace reaccionar luego para producir numerosos derivados de los nanotubos de carbono. Ejemplos de esto se muestra en la figura 4. (Martín et al,2007)

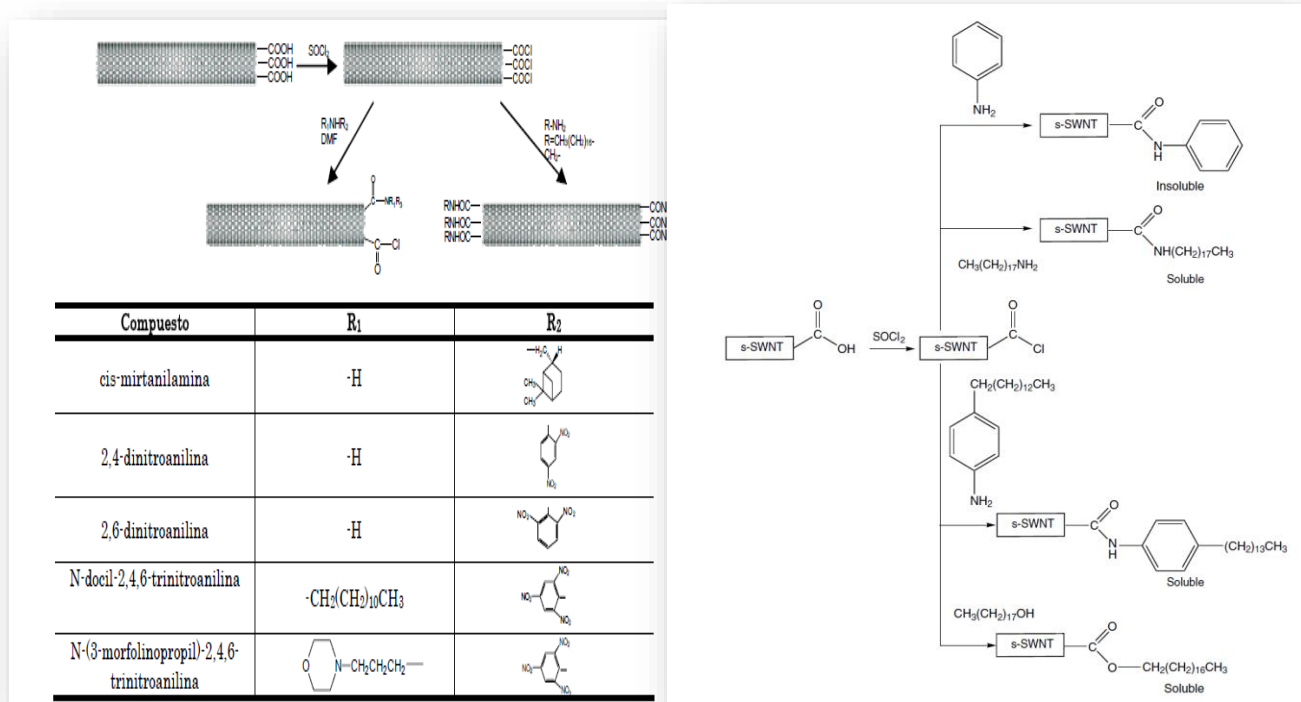


Figura 4 Ejemplos de diversos tipos de funcionalización covalente a partir grupos de ácidos carboxílicos. Tomado de Suárez, 2006 y Niyogi,2002.

Una vez que se obtienen los nanotubos de carbono funcionalizados, estos son de gran utilidad en la remoción de contaminantes químicos presentes en agua de consumo humano, por ejemplo se ha logrado demostrar que los nanotubos de carbono funcionalizados pueden ayudar a remover metales pesados como el Zinc (Chungsyng, 2006), iones metálicos divalentes de Cadmio, Cobre, Niquel y Plomo (Gadupudi,2007), remoción de dioxinas (Watlington,K, 2005), entre otros, del agua, remoción de hidrocarburos y de bacterias como E.Coli y virus de polio.(Ayajan et al,2008), entre otros.

Además, los nanotubos pueden utilizarse para la purificación de agua, con las siguientes ventajas (Gadupudi,2007):

- ✓ Se regeneran por procesos ultrasónicos, de calentamiento o de autoclave.
- ✓ Son reusables en mayor grado que los convencionales.
- ✓ Se ha probado para remoción de moléculas orgánicas e inorgánicas difíciles de remover por otros métodos tales como: toxinas, proteínas, metales pesados, enzimas, plaguicidas, antibióticos, entre otros.
- ✓ Se pueden crear membranas económicas.

Uno de los contaminantes del agua que han venido causando una serie de problema en Costa Rica es el bromacil, que es un herbicida para el control de malezas perennes y es usado en el cultivo de piña al inicio de la siembra en combinación con otros herbicidas como ametrina o diurón. En Costa rica su uso ha sido autorizado para cítricos y piña. Esta sustancia es clasificada como relativamente persistente en el suelo (la vida

media es de sesenta días), presenta una alta tendencia a la lixiviación y ha sido detectado en aguas subterráneas en otros países. (Ruepert, Castillo y Bravo, 2005). En la mayoría de los países centroamericanos su uso es permitido; excepto en Belice y en Panamá donde el uso es restringido. Otras de sus propiedades se anotan en el siguiente cuadro:

Cuadro I. Resumen de propiedades del Bromacil

Propiedad	Valor
Grupo químico	Uracilo
Características físicas	Sólido cristalino color blanco e inoloro.
Solubilidad en agua	700 mg/l a 25°C
Peso molecular:	267 g/mol
Fórmula química:	$C_9H_{13}BrN_2O_2Li$
Punto de fusión:	158 °C
Vida media:	60 días
Tasa de decaimiento	$\lambda = \ln(2)/t_{1/2} = 0,0116 \text{ día}^{-1}$
Constante de disociación	pKa = 9,1 a 25°C
Peligrosidad	Una exposición intensa o continua (pero no crónica) podría causar incapacidad temporal o posibles lesiones residuales, a menos de que se proporcione un rápido tratamiento médico.
Aplicación	2-7 Kg/Ha
La toxicidad aguda DL50/CL50 oral (ratas)	5200 mg/kg Inhalación (ratas): >4,8 mg/l aire (4h) dérmico (conejos): >5000 mg/kg.
Clasificación OMS	grupo V
Acción tóxica y síntomas	Vómitos, salivación, debilidad muscular, excitabilidad, diarrea, midriasis. Capacidad irritativa: Ocular leve. Actividad alérgica: negativa.

Fuente: Elaboración propia con datos de Avellano, 2004.

Como se observa en el cuadro anterior, la media en suelos es generalmente de 60 días, pero en ciertos casos puede llegar a ser mayor. Se une ligeramente a las partículas de suelo, por ello presenta una movilidad de moderada a muy alta en este medio. En suelos de zonas lluviosas o bajo riego intenso, se lixivian rápidamente y puede contaminar las aguas subterráneas. El contenido de materia orgánica, nitrógeno total, capacidad de intercambio catiónico y concentración soluble de sal son propiedades que se correlacionan significativamente con la persistencia del Bromacil en suelo ya que en general la volatilización, hidrólisis y fotólisis no son destinos ambientales importantes para este plaguicida, sin embargo en aguas alcalinas puede ser degradado por la luz. En los cuerpos de agua no se une a los sólidos suspendidos o sedimentos y su vida media es de 2 meses. (Avellano, 2004).

El bromacil sólo se adsorbe ligeramente a las partículas del suelo ($K_{oc} = 32 \text{ g/ml}$), es soluble en agua y su vida media en el suelo es relativamente prolongada. Por estas razones, se prevé que el bromacil se lixivie con bastante rapidez a través del suelo y pueda contaminar el agua subterránea.

Dado lo anterior, se puede llevar a cabo la remoción de contaminantes utilizando los llamados “buckypapers” que son membranas que se forman a partir de agregados macroscópicos de nanotubos de carbono los cuales se caracterizan por ser flexibles, no requieren de soportes adicionales y se han utilizado exitosamente en la remoción de materia orgánica, (Yang et al, 2013), iones (Das, R et al, 2014) y otros contaminantes (Sears et al, 2010), los procesos donde se utilizan este tipo de materiales se conocen como “procesos de contacto directo con membrana” y son utilizados como alternativos a la ósmosis u otros tipos de tratamiento.

Las características de porosidad de “buckypapers” así como su polaridad dependen del tipo de nanotubos de carbono utilizados y si estos se encuentran o no funcionalizados. (Gonzalez, 2015), en la figura 5 se observa una imagen microscópica de dichas membranas de nanotubos, hecha con nanotubos de carbono monocapa.

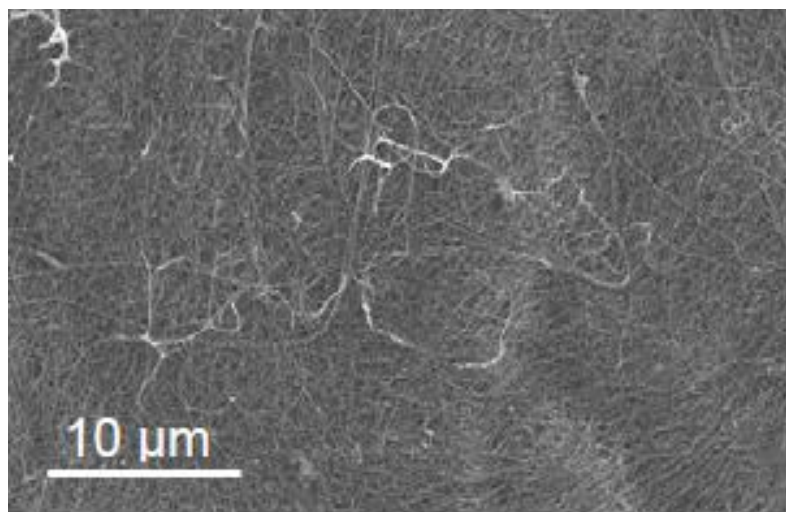


Figura 5. Imagen SEM de buckypapers formados por nanotubos de carbono monocapa. Tomado de (Sears et al, 2010)

Por todo lo anterior, lo que se pretende con este trabajo es desarrollar una metodología para la remoción de bromacil en agua para consumo humano usando nanotubos de carbono funcionalizados, que permita contribuir al mejoramiento de este valioso recurso.

8 Metodología

8.1 Síntesis de los nanotubos de carbono:

Los nanotubos de carbono no pudieron sintetizarse en el ITCR debido a problemas técnicos que se presentaron con el reactor, por lo que las pruebas realizadas se llevaron a cabo con la ayuda de nanotubos de carbono que se adquirieron desde el exterior. (ver figura 6).



Figura 6. Nanotubos de carbono comprados al exterior. Elaboración propia.

Estos se caracterizaron por medio de pruebas IR y la información del fabricante.

8.2 Pruebas de funcionalización de nanotubos de carbono:

Se llevaron a cabo la usando los nanotubos de carbono descritos en el apartado anterior. Para ello se pesaron 20 mg de nanotubos de carbono en balanza analítica (ver figura 7).



Figura 7. Medición de masa de los nanotubos de carbono. Fuente: elaboración propia.

Estos se sometieron al reflujo en una mezcla de 15 mL de ácido sulfúrico y 5 mL de ácido nítrico. A pesar de que la literatura recomendaba 3 horas de reflujo, se observó que la reacción luego de tres horas no había concluido por lo que se llevó a cabo por dos horas adicionales, para un total de 5 horas de reflujo.

Durante la reacción, se observó la liberación del gas N_2O debido a la presencia de vapores color naranja observados (ver figura 8) y además conforme avanzó la reacción, se observó la solubilización de los nanotubos de carbono en la mezcla de ácidos.



Figura 8. Reflujo de nanotubos de carbono en una mezcla de ácido sulfúrico y nítrico 3:1. Fuente: elaboración propia.

De esta forma, tal como se había mencionado en la literatura (Gogotsi, 2004) se logró la obtención de una disolución incolora luego del tiempo de reflujo (ver figura 9). En esta disolución se encuentran los nanotubos de carbono oxidados y donde los enlace C-C se han transformado en $-COOH$ en las esquinas de los nanotubos (ver figura 9).

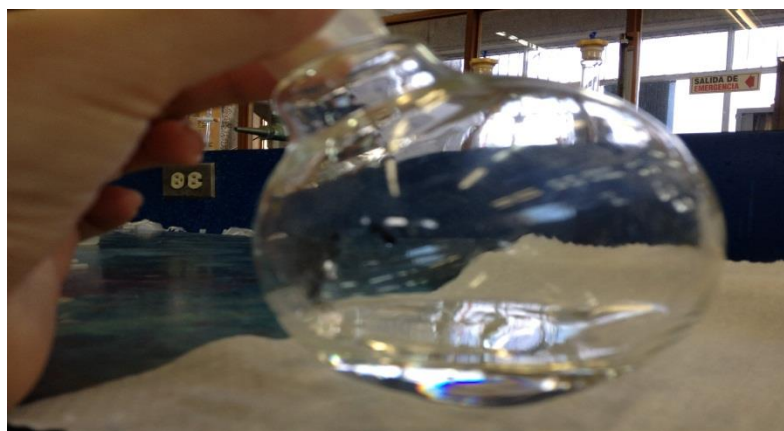


Figura 9 Nanotubos de carbono funcionalizados con ácidos carboxílicos y disueltos en una mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico. Fuente: elaboración propia.

En la disolución anterior se procedió a evaporar el disolvente y a partir de ahí neutralizar la disolución y purificar los nanotubos de carbono funcionalizados.

Una vez que se llevó a cabo la evaporación y obtención de los nanotubos de carbono funcionalizados con ácido carboxílicos, se caracterizaron por medio de técnicas IR y TGA.

Dado que no fue posible la obtención de nanotubos sintetizados en el TEC, también se procedió a comprar nanotubos de carbono funcionalizados con grupos OH-, los cuales aumentan la hidrofiliidad de los mismos y por ende su capacidad de remoción según Yang et al, 2013.

8.3 Validación de la metodología de bromacil:

Se llevó a cabo la cuantificación y posterior validación de bromacil en agua, desarrollando la siguiente técnica:

Materiales.

- ✓ Balón aforado de 100 ml para la preparación de la disolución madre de bromacil.
- ✓ Balón aforado de 250 ml para la elaboración de la disolución intermedia.
- ✓ Balones de 5 ml para los patrones.
- ✓ Pipetas graduadas tipo A de 1, 2 y 5 ml.
- ✓ Probeta de 50 o 100 ml.
- ✓ Cartuchos Supelco Carb.
- ✓ Viales
- ✓ Tubos de ensayo.
- ✓ Jeringa de 100 uL
- ✓ Filtro de 0.45 um

Reactivos

- ✓ Agua desionizada.
- ✓ Metanol grado HPLC.
- ✓ Bromacil reactivo 98,5% pureza (patrón primario).
- ✓ Ácido acético al 2%.
- ✓ Mezcla de diclorometano-metanol 4:1.

- ✓ Acetonitrilo al 10% (70%) y Acetonitrilo puro (30%) como fase móvil.
- ✓ Mezcla de metanol-agua en proporción de 1:1

Equipo

- ✓ HPLC con detector de arreglo de diodos
- ✓ Lazo de 50 uL
- ✓ Columna cromatográfica eclipse plus C18, 25 cm largo, 4,6 mm de diámetro y 5 um de tamaño de partícula.
- ✓ Inyector Septum de 6 puertos

Procedimiento

- a. Preparación de patrones
 1. Se pesó 0,0050 g de bromacil reactivo 98,5% pureza en balanza analítica.
 2. Se trasvasó cuantitativamente a un balón de 100 ml, se agregan 20 ml de metanol y se aforó con agua des ionizada.
 3. Después se colocó la disolución madre en baño sónico por 5 min para que el bromacil se pueda diluir por completo.
 4. Se tomó una alícuota de 1mL de la disolución madre y transfirió a un balón de 250 ml.
 5. Luego se agregó 10 ml de metanol grado HPLC y se aforó con agua desionizada.
 6. En balones de 5 mL para la preparación de los patrones se agregan los volúmenes proporcionados en el cuadro 1 de la disolución intermedia para cada uno de las concentraciones de la curva. Se aforó con una disolución de agua-metanol 1:1.

En el cuadro 1 se puede visualizar las concentraciones de los patrones de bromacil, mismas concentraciones que se emplea para determinar la curva de mejor ajuste de dicho procedimiento analítico.

Cuadro II. Volumen agregado de disolución intermedia para obtener la concentración de los patrones.

Patrón	Volumen intermedia (mL)	Concentración de Bromacil (ug/L)
1	0,50	20
2	1,20	48
3	2,00	80
4	3,00	120
5	4,00	160
6	Disolución intermedia	200

b. Inyección de patrones

1. Se corrobora que el lazo de inyección y la columna correspondan a la utilizada. Además, se debe verificar que exista suficiente cantidad de las fases móviles en este caso los recipientes A (disolución de acetonitrilo al 10%) y C (acetonitrilo puro) para el período que se va a operar el equipo, ya que de lo contrario se debe preparar y llenar las fases móviles.
2. Si se realiza el llenado de las fases móviles, se procede a verificar que al encender la bomba no existan burbujas de aire en la tubería; de lo contrario se procede a purgar el equipo hasta que estas burbujas desaparezcan. Además, si se va a llenar las fases móviles se debe indicar en el software que se realizó el llenado indicando el nuevo volumen; para esto se debe dar click derecho en la ventana que indica la bomba, bottle fillings, se cambia el volumen en A y C según corresponda y se presiona “Ok”.
3. Se procede a encender la computadora, la bomba, la columna y el detector.
4. Se presiona doble click en ícono “instrument online”.
5. Se carga método en el equipo.
6. Se verifica en el método, haciendo click derecho en el icono- Method: a) Fases móviles A: 70% y C: 30 % b) Temperatura de la columna 25 °C. c) Longitud de onda del detector 215 nm.
7. Se procede a encender la bomba, la columna y el detector. Click derecho en el icono - control - on - ok)

8. Espere hasta que se establezca la presión, debe controlar que no existan fugas y verificar en la línea base de la señal no se formen picos en el tiempo. (la línea base del detector debe estar estable cuando se realice cualquier inyección) Se debe esperar como mínimo 20 minutos.
9. Realice cambios de observaciones y directorio donde se desea guardar el programa. Esto se realiza haciendo click derecho en el símbolo de la muestra y se cambian los datos que correspondan.
10. Se pone el equipo en posición para inyectar la muestra, haciendo click en “Single Sample”
11. Utilizando la jeringa de 100 uL, se le hace un lavado con agua destilada, se ambienta con la muestra a inyectar, y posteriormente se llena.
12. Se coloca el inyector en posición “Load” y se inyecta el líquido lentamente
13. Se gira el inyector hacia la posición “Inject” y se deja al equipo aplicar el método durante los 10 minutos que éste tiene programados.
14. Se repiten los pasos 10, 11, 12 y 13 con cada muestra.
15. Una vez que se hayan realizado las inyecciones y se desee apagar el equipo, se debe cambiar la fase móvil a un 100% acetonitrilo puro, esto se aplica en “Click derecho”-”Method”-Seleccionar 100% C-, por al menos 15 min para que se limpie, al mismo tiempo que se apaga la lámpara para que se enfríe.
16. Se procede a apagar cada uno de los componentes y se cierran las ventanas.
17. Se apaga el detector, columna y bomba (en el hardware).
18. Se apaga la computadora.

c. Extracción en fase sólida

Materiales y reactivos: Bomba, equipo de extracción en fase sólida, cartuchos, metanol grado HPLC, disolución 4:1 diclorometano- metanol y ácido acético al 2%.

Preparación de disolución 4:1 diclorometano-metanol

En una probeta de 1L, se miden 800 ml de diclorometano y 200 ml de metanol. Se almacena en una botella ámbar en el cuarto de cromatografía.

Preparación de disolución de ácido acético al 2%

Se diluyen 10 ml de ácido acético en 500 ml de agua destilada. Se almacena en una botella ámbar en el cuarto de cromatografía.

A) Acondicionamiento del cartucho

1. Se hacen pasar 4 mL de la disolución de diclorometano- metanol.
2. Se pasan 6 mL de metanol
3. Se pasan 10 mL de ácido acético.

B) Extracción de la muestra

1. Se pasan 250 mL de muestra a través del cartucho.
2. Se pasan 10 mL de agua.
3. Se deja secar el cartucho por 5 minutos.

C) Elución del analito.

- 1) Se enciende el recirculador y la bomba.
- 2) Se enciende el rotavapor y se coloca a una temperatura de 42 °C hasta que se estabilice.
- 3) Se pasa 1 mL de metanol puro.
- 4) Se pasa dos veces 2 mL de diclorometano- metanol.

D) Concentración de la muestra

- 1) La muestra se concentra a un 1 mL mediante un rotavapor luego de la elución.
- 2) Se agrega aproximadamente 2 mL de metanol con un gotero.
- 3) Se concentra a 0,5 mL.
- 4) La muestra se diluye a 1 mL con metanol utilizando un tubo cónico graduado especialmente para este método como referencia, y se inyecta.

8.4 Preparación de “bucky papers” y determinación de porcentajes de remoción de bromacil:

Se tomaron 50 mg de los nanotubos de carbono funcionalizados con grupos OH-, se agregaron 300 ml de etanol y se procedieron a sonificar durante un periodo de 10 minutos. Esto de acuerdo a la metodología propuesta por Yang et al, 2013. Estos se procedieron a filtrar y obtener “bucky papers de diámetros aproximados de 8 cm. La figura 8 muestra los pasos que se llevaron a cabo para este fin:



Figura 10 Proceso de elaboración de “bucky papers” a partir de nanotubos de carbono funcionalizados con grupos OH-.

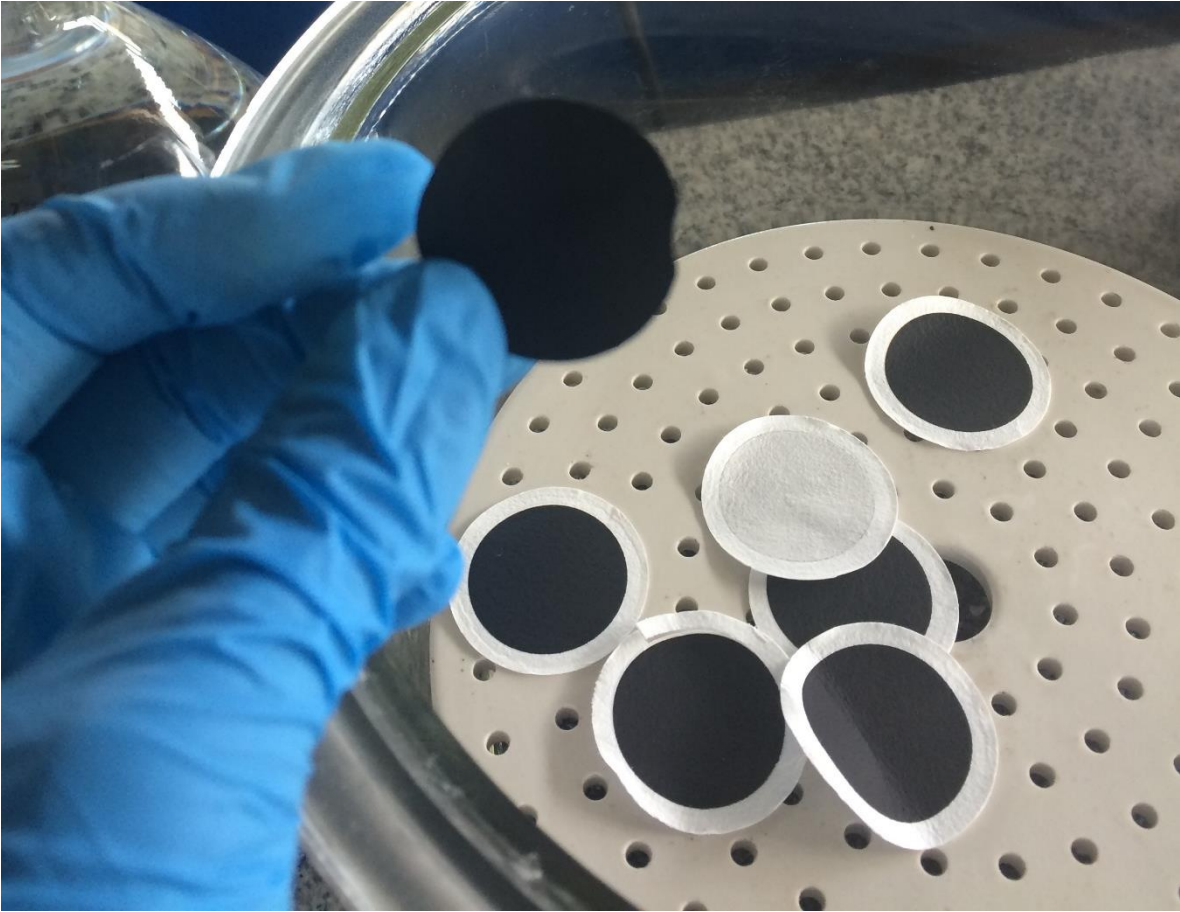


Figura 11. Buckypapers obtenidos a partir de nanotubos de carbono funcionalizados.

9 Resultados y Discusión

9.1 Caracterización y funcionalización de nanotubos de carbono:

Los nanotubos de carbono utilizados para la funcionalización con grupos -COOH, poseen las siguientes características que se mencionan en el cuadro II, de acuerdo a la información del fabricante:

Cuadro III. Características de los nanotubos de carbono sin funcionalizar utilizados en las pruebas de laboratorio.

Propiedad	Valor
Diámetro	1-2 nm
Longitud	5-30 μ m
Pureza	Mayor del 90 %
Contenido de cenizas	Menor del 1,5%

Fuente: Hoja de seguridad de los nanotubos adquiridos por medio de www.cheaptubes.com

Como se observa en el cuadro anterior, estos nanotubos de carbono poseen elevada pureza por lo que no fue necesaria una purificación adicional de los mismos para las pruebas que se llevaron a cabo.

Adicionalmente para su caracterización, se llevó a cabo un análisis usando espectroscopia infrarroja. De esta forma se obtuvo el espectro que se observa en la figura 12:

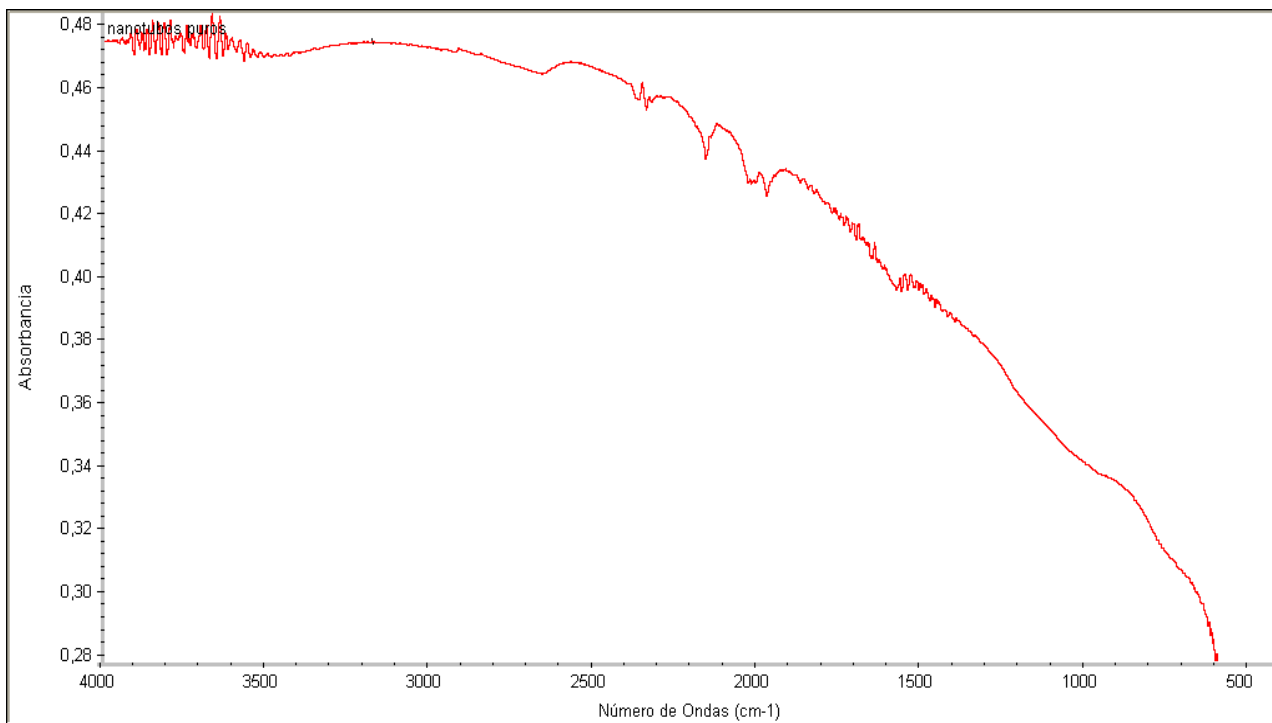


Figura 12 Espectro infrarrojo de los nanotubos de carbono adquiridos en el exterior

Como se observa en esta figura aparece en la región situada entre los $2000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ los picos característicos de carbonos aromáticos como los que se encuentran en los nanotubos de carbono. Estos picos se conocen como sobretonos, además no se observa la presencia de enlaces C-O, C=O, O-H ni otro tipo de enlace presente aparte de los sobretonos mencionados. Por ello además se puede indicar que efectivamente estos nanotubos poseen alta pureza.

Posteriormente se realizó la oxidación de los nanotubos de carbono, de acuerdo a la metodología mencionada anteriormente. Este procedimiento de funcionalización se pensó inicialmente para nanotubos sintetizados en el Tecnológico, sin embargo, como no fue posible este proceso y el proceso de funcionalización es caro y complejo, se decidió comprar nanotubos de carbono funcionalizados. Sin embargo, sí se logró comprobar la funcionalización de dichos nanotubos, de acuerdo al espectro infrarrojo obtenido en la figura 13. El espectro de estos nanotubos de carbono funcionalizados se presenta a continuación:

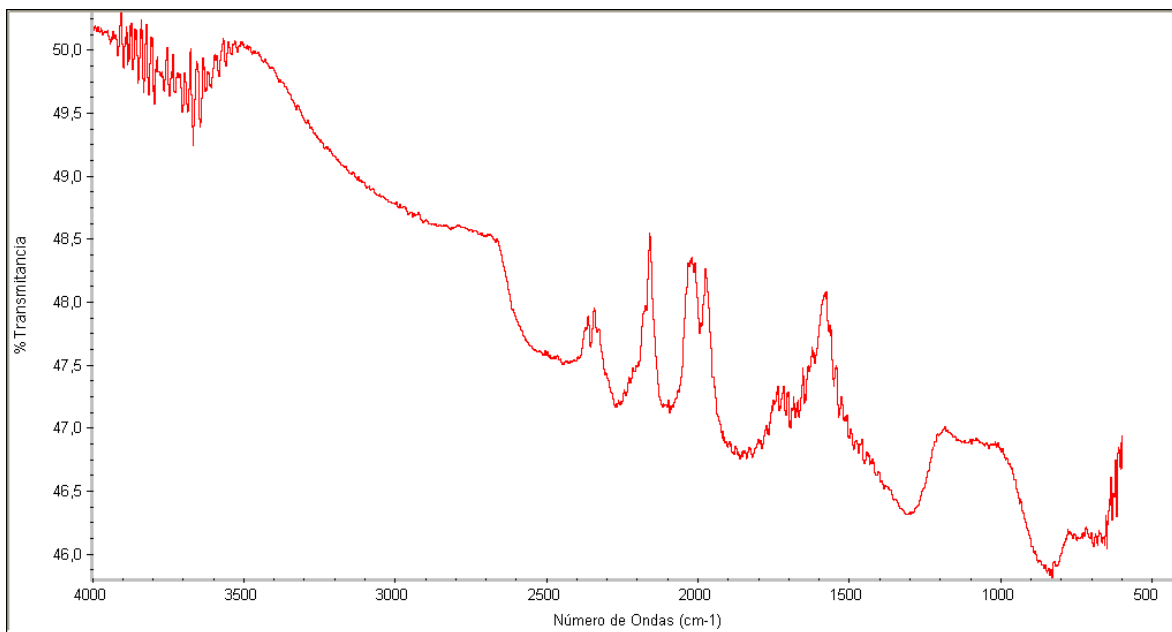


Figura 13 Espectro Infrarrojo de los nanotubos de carbono funcionalizados con COOH.

Como se observa en la figura 13 estos nanotubos de carbono poseen bandas características del grupo C=O que se encuentran a 1800 cm^{-1} aproximadamente. Esta banda por lo general es más aguda en un COOH sin embargo el ensanchamiento se puede deber a que los ácidos carboxílicos se añaden en la funcionalización en diversos sectores. La banda O-H que se esperaba obtener a 3500 cm^{-1} sin embargo es probable que los grupos COOH formaran puentes de hidrógeno entre sí, por lo tanto no se observa, este fenómeno es congruente con lo esperado para nanotubos de carbonos funcionalizados con grupos COOH. (Gonzalez, 2015).

De estudios previos de remoción de contaminantes (Yang et al, 2013) se indica que los nanotubos de carbono funcionalizados con grupos hidroxilo han dado buenos resultados y además debido a que el bromacil se remueve mejor en medio básico (Avellano,2004), se decide utilizar este tipo de funcionalización de grupos hidroxilo. (OH-).

Cuadro IV. Características de los nanotubos de carbono funcionalizados con grupos OH- utilizados en las pruebas de laboratorio.

Propiedad	Valor
Diámetro	2-3 nm
Longitud	10-30 μm
Pureza	Mayor del 90 %
Contenido de cenizas	Menor del 1,5%

Fuente: Hoja de seguridad de los nanotubos adquiridos por medio de www.cheaptubes.com

El espectro infrarrojo de estos nanotubos de carbono funcionalizados se presenta en la figura 14:

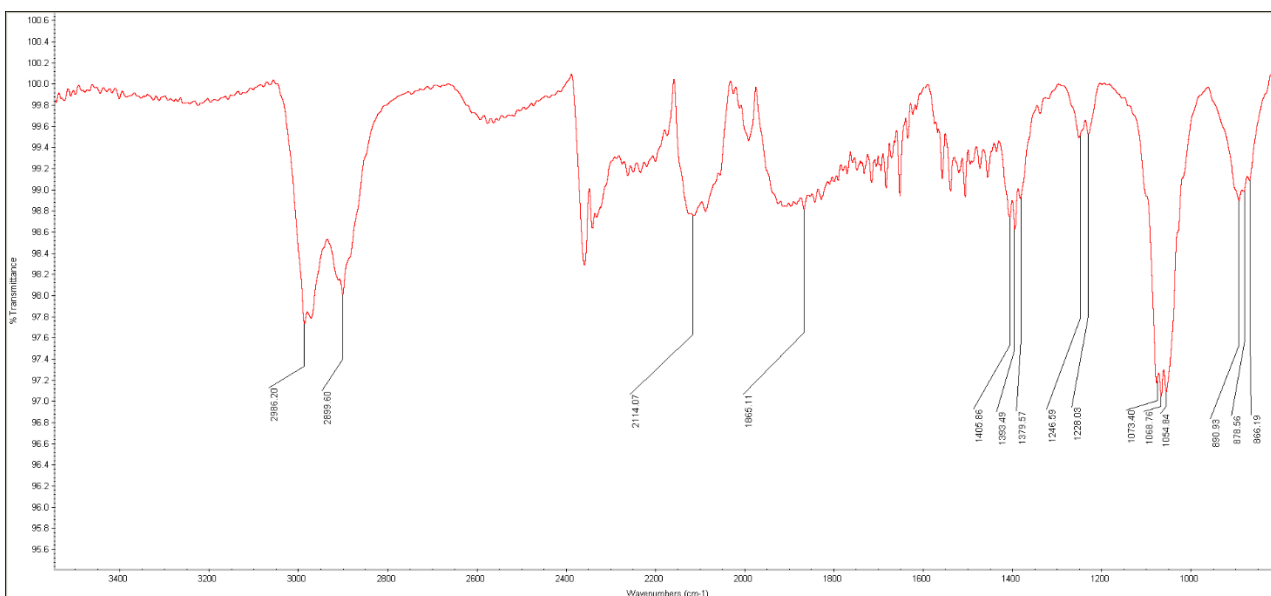


Figura 14 Espectro Infrarrojo de los nanotubos de carbono funcionalizados con grupos OH-.

Como se observa en la figura 14 estos nanotubos de carbono poseen los sobretonos característicos de los nanotubos a 2000-2500 cm^{-1} , al igual que para la funcionalización con grupos COOH la banda O-H que se esperaba obtener a 3500 cm^{-1} no es apreciable, debido nuevamente a formación de puentes de hidrógeno entre sí. (Gonzalez, 2015). Sí se observa entre 1000-1200 cm^{-1} la presencia del enlace C-O, que se esperaba debido a la funcionalización.

Además se realizó un análisis Termogravimétrico (TGA) a los nanotubos funcionalizados con grupos OH-, cuyo resultado se observa en la figura 15:

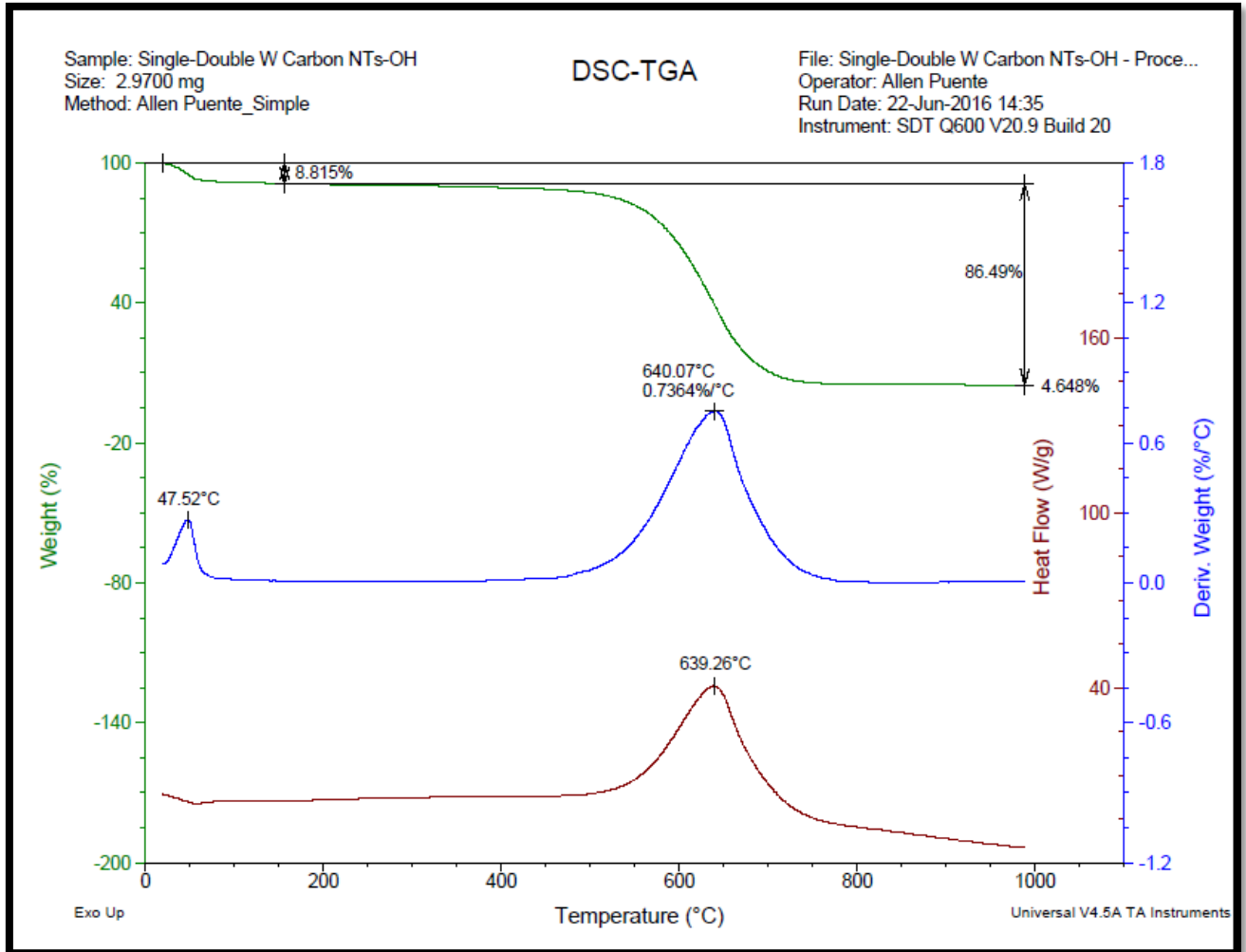


Figura 15 Análisis termogravimétrico de los nanotubos de carbono funcionalizados con grupos OH-

El análisis con TGA en aire muestra que efectivamente los nanotubos poseen alrededor de un 95% de pureza, donde las impurezas presentes se pueden deber a subproductos de su síntesis, los cuales requieren de estudios adicionales para su medición. La pérdida de peso se realiza alrededor de los 640 °C y la pureza es de un 95% aproximadamente y puede deberse a la oxidación de los nanotubos de carbono. Esto es congruente con lo reportado en la literatura (Gogotsi, 2004).

9.2 Validación de metodología para cuantificación de bromacil

Por otra parte, se llevó a cabo el montaje y validación de una metodología para cuantificar bromacil. Para ello se probaron diferentes métodos estandarizado, iniciando con la cromatografía de gases masas con trampa de iones.

Los patrones fueron preparados a partir de patrón primario de bromacil, con una pureza del 98,5 %. La identificación cualitativa de bromacil se realizó mediante el uso de un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas. El pico obtenido fue identificado como bromacil por la biblioteca interna del software del equipo utilizado, como consta en la figura 2. El equipo utilizado es de marca Varian modelo 450-GC mientras que el detector fue el 220-MS de la misma marca. Se utilizó una corrida de 28 minutos con dos rampas de temperatura, en un columna de 95 % dimetilsiloxano.

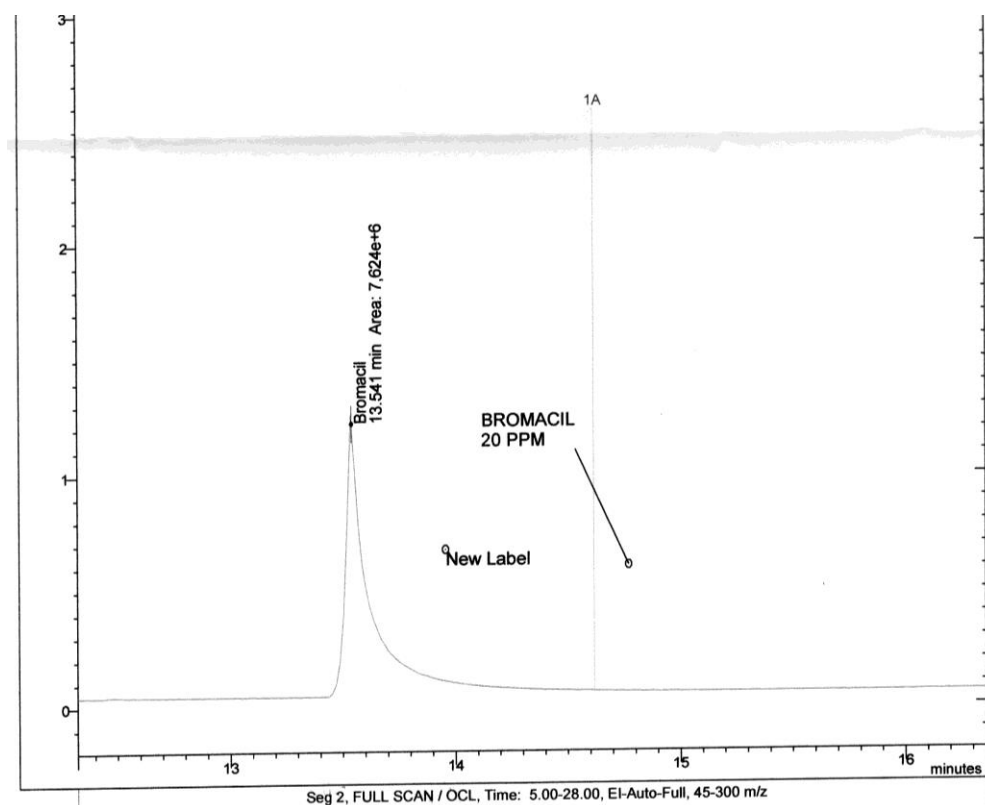


Figura 16. Pico obtenido en cromatografía de gases-masa, identificado por el equipo como Bromacil.

Los patrones fueron preparados en tolueno, con el fin de realizar la determinación mediante cromatografía de gases con detector de captura electrónica. El inyector se mantuvo en 250 °C y el detector en 350 °C. La columna utilizada fue similar a la usada en la prueba cualitativa descrita anteriormente, con el mismo relleno y una longitud de 30 m, con diámetro interno de 0,25 µm. Se probaron diferentes rampas para la óptima separación de las señales. Las pruebas preliminares usaron la configuración de rampa mostrada en el cuadro I.

Cuadro V. Rampas de temperatura utilizada en las pruebas preliminares de cromatografía de gases

Gradiente (°C/min)	Temperatura final (°C)	Tiempo (min)
0	100	2
30	180	1
3	220	7
20	290	5

Con inyecciones de patrones de concentraciones 20 µg/L, 50 µg/L y 100 µg/L; se determinó que el tiempo de retención para estas condiciones fue de 28,9 min. Sin embargo, la línea base al momento de salida del bromacil en el cromatograma, es demasiado plana según lo esperado para el detector ECD. En la figura 17 se muestra el cromatograma obtenido para el patrón de 100 µg/L.

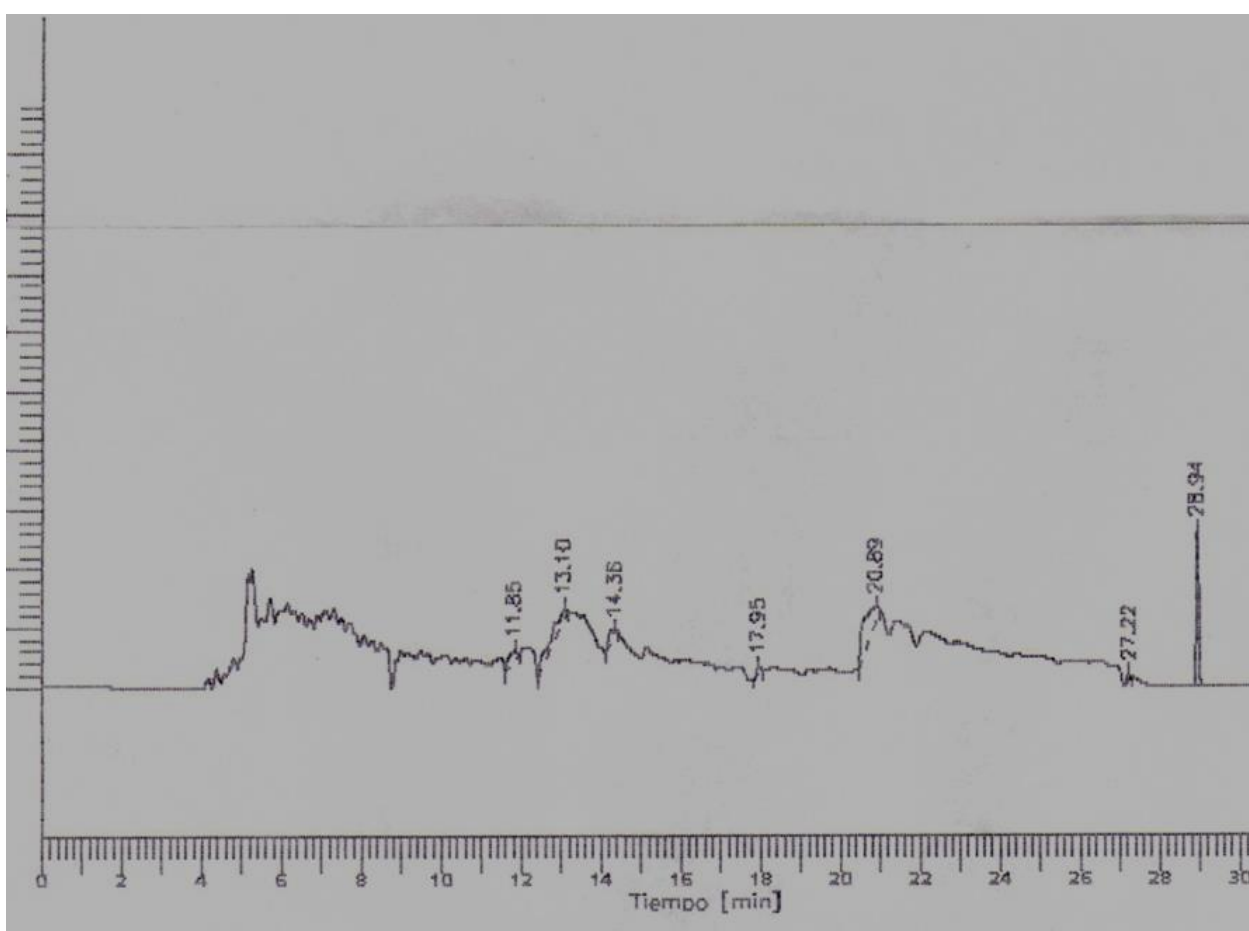


Figura 17. Cromatograma obtenido mediante CG-ECD para las pruebas preliminares de cuantificación de bromacil.

El tiempo de corrida (30 min) bajo las condiciones anteriores se consideró muy alto tomando en cuenta que se tiene solamente un compuesto, de modo que la separación de picos no es necesaria y esto se volvería impráctico a nivel de mediciones. Cabe destacar que en los primeros 26 min de cromatograma, se tiene una

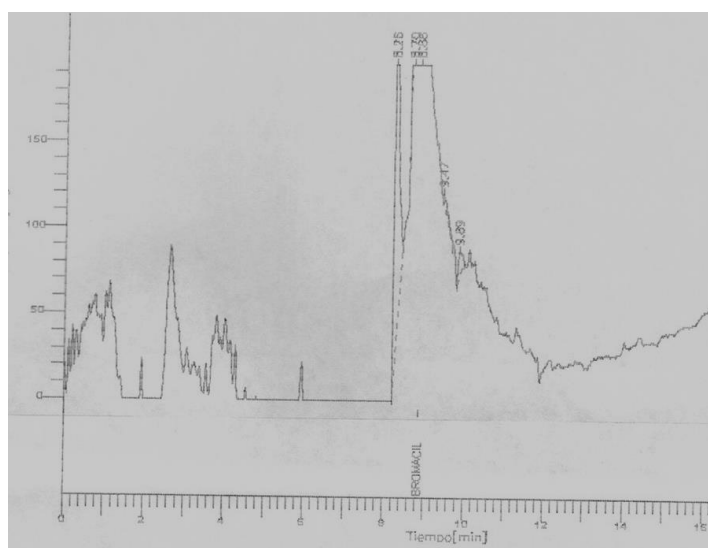
gran cantidad de ruido, a pesar de que en la muestra únicamente se encuentra presente el bromacil de alta pureza.

Con el fin de reducir el tiempo de análisis, se cambiaron las rampas de temperatura. Estas se muestran en el cuadro VI.

Cuadro VI. Rampa de temperatura utilizada en la determinación de bromacil mediante CG-ECD

Gradiente (°C/min)	Temperatura final (°C)	Tiempo (min)
0	150	1
15	200	1
10	290	5

Bajo estas condiciones, se realizaron inyecciones de 2 μ L, en modo “Split on 1 min”. Se realizaron gran cantidad de inyecciones, incluso algunas en modo splitless, sin embargo no se logró alcanzar una buena sensibilidad, ni respetabilidad en las señales obtenidas. La gran cantidad de ruido que se presentó en los cromatogramas, impidió algunas veces la correcta resolución de las señales, además de que no se logró obtener una línea base satisfactoria. Mediante el uso de patrones de alta concentración, se logró determinar que el tiempo de retención de la molécula de bromacil, mediante el método descrito en el cuadro VI, fue de alrededor de 9,2 min. El nivel de ruido en algunos casos interfería con la señal del analito, e incluso llegaba a opacar la misma. Otro problema serio que se tuvo con el método, es el hecho de que el ruido presente en los diferentes cromatogramas, incluso en aquellos obtenidos en inyecciones consecutivas de un mismo patrón, no era repetible, e incluso parece ser completamente independiente de la muestra inyectada. En la figura 18, pueden observarse de modo comparativo, el resultado obtenido para dos inyecciones realizadas en las mismas condiciones y de manera consecutiva. Observe que el nivel de la señal obtenida para el bromacil es significativamente diferente, además las señales obtenidas durante el resto de la corrida no se repiten en los cromatogramas.



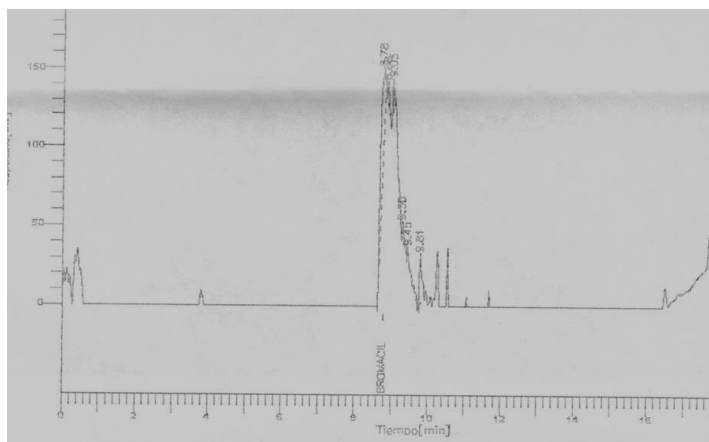


Figura 18 Cromatograma obtenido para patrón de 400 µg/L en dos inyecciones consecutivas.

Con el fin de obtener mejor resultados, al equipo se le hicieron corridas de “Back ground” esperando corregir con esto la línea base, sin embargo la variabilidad de las señales que se presentaban se mantuvo. Por otro lado se realizaron inyecciones de tolueno de grado CG de pureza, obteniéndose del mismo modo, una gran cantidad de señales. Esta se aprecia en la figura 19. Incluso se realizó un corrida sin llevar a cabo la inyección, de modo que lo único que pasa por el detector, sería el gas de arrastre. En esta prueba también se tuvo una gran cantidad de señales, con lo que se puede determinar que los problemas que se presentaban eran ajenos a los patrones usados.

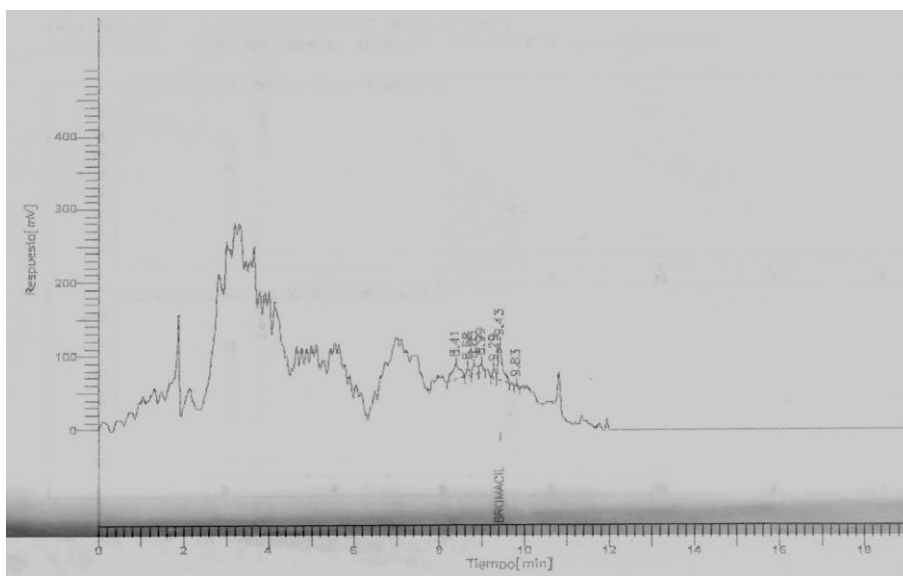


Figura 19. Cromatograma obtenido para Tolueno puro mediante GC-ECD.

En vista de que la determinación cuantitativa de bromacil fue virtualmente imposible bajo las condiciones en que se puede realizar el análisis, se decidió probar la posibilidad de realizar la determinación, mediante HPLC, con detector U.V. con arreglo de diodos.

En la pruebas para observar si el bromacil era detectado en el equipo HPLC-UV, se inyectaron muestras de alta concentración (490 µg/L) y se realizaron las corridas usando cuatro diferentes longitudes de onda, 280 nm, 238 nm, 215 nm, 210 nm. Por comparación se observó que la mejor longitud de onda por señal, y posibilidad de interferencias, fue la de 215 nm, como puede observarse en la figura 20. En el cuadro VII, se exponen las condiciones del método utilizado en el cromatógrafo para la determinación de bromacil.

Cuadro VII. Condiciones cromatográficas utilizadas en la determinación de bromacil mediante HPLC-UV

Tiempo de Corrida	10 min + 1 min “post run”
Fase móvil	70 % (disolución de ACN en agua al 10 %) 30% ACN puro
Columna	Eclipse plus C18/ 3 µm
Temperatura	25 °C
Gradiente	Isocrática
Longitud de Onda	215 nm
Ancho de banda	4 nm
Tiempo de retención	~7,5 min
Volumen de inyección	50 µL

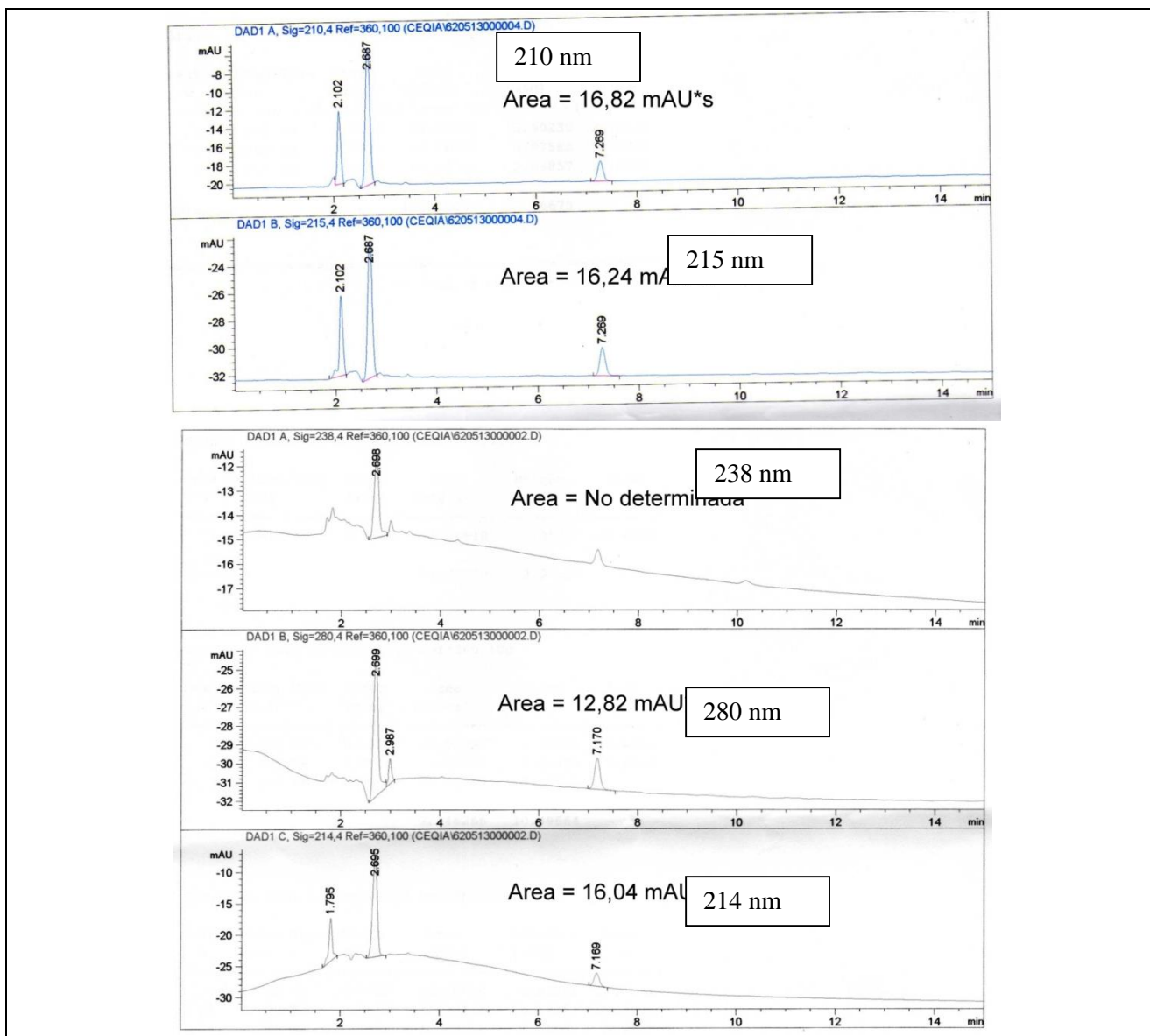


Figura 20. Cromatogramas obtenidos para una muestra de bromacil a diferentes longitudes de onda.

Una vez que las pruebas para determinar la factibilidad de este método en la cuantificación de bromacil fueron positivas, se procedió a realizar una curva de calibración para observar la correlación entre la concentración de los patrones y la señal obtenida. Aquí fue posible observar la relación lineal que existe entre estos datos (ver figura 21), de modo que se procedió a evaluar la repetibilidad del análisis realizando cinco inyecciones de cada patrón. En el cuadro VIII se pueden observar los promedios de las áreas obtenidas para cada concentración, así como los porcentajes de variación de estos grupos de datos. Aquí se puede observar como el porcentaje de variación es aceptable, de modo que las medidas obtenidas serán bastante repetibles. Los patrones fueron preparados en una mezcla de metanol: agua en proporción 1 : 3.

Cuadro VIII. Resultados obtenidos de la evaluación de la repetibilidad del método para determinación de bromacil por HPLC-UV.

Concentración (µg/L)	Área promedio (mAU*s)	% variación
5,88	0,63086	9,6
9,8	0,95706	7,7
19,6	1,86884	5,5
49,0	4,81531	2,9
98,0	9,29967	4,4
196,0	18,74158	1,6
294,0	28,88834	1,9
392,0	37,45632	0,4

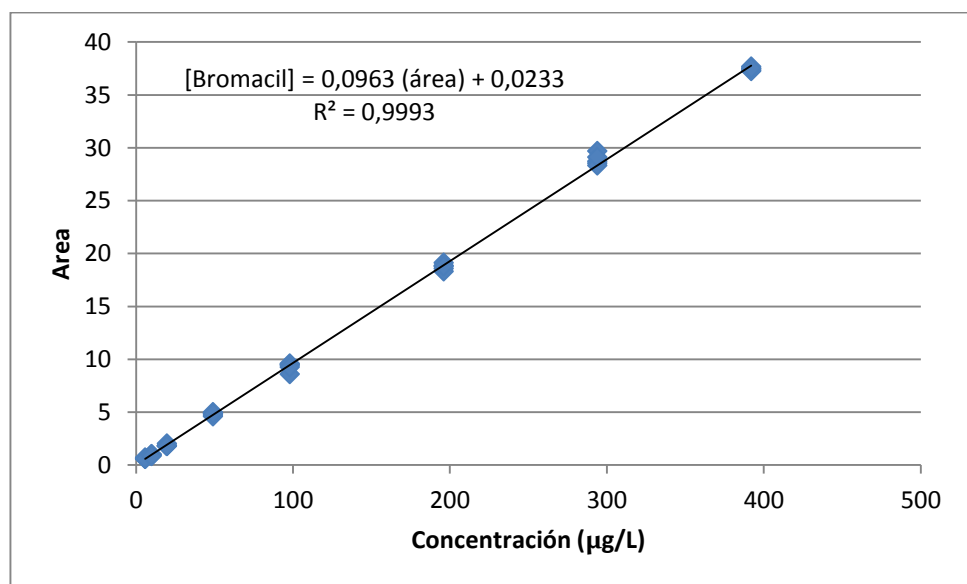


Figura 21. Gráfico de regresión lineal obtenido para la curva de calibración del bromacil por HPLC-UV.

Luego de determinar la correlación existente entre la concentración de analito y la señal obtenida, mostrada en la figura 21, se procedió con ensayos a fin de elaborar un método que permita la lectura de muestras reales, con cantidades de bromacil por debajo de 1 µg/L, mediante la implementación de la técnica de extracción fase sólida. Para esta se utilizaron cartuchos de extracción SUPELCLEAN ENVI-CARB 3mL. En la metodología se describió el método utilizado para realizar la extracción. Este procedimiento permite una concentración de las muestras de 200 veces. Debido a que en Costa Rica la legislación sobre el Bromacil es ambigua ya que se indica solamente un No detectable (ND), se ha tomado un dato basado en muestras encontradas a nivel nacional (Avellano, 2004) 0,6 µg/L, para determinar las concentraciones a las que se

probara la funcionalidad del método mediante la determinación de porcentajes de recuperación. Se usaron concentraciones con un $\pm 30\%$ a partir del dato anterior. Los resultados obtenidos se muestran en el cuadro IX. En este puede observarse que los resultados obtenidos son bastante consistentes y los porcentajes de recuperación se encuentran entre los límites esperados de (80 – 120) %

Con lo anterior, se concluye que el método se encuentra listo para ser utilizado en la cuantificación de muestras de bromacil en agua.

Cuadro IX. Resultados obtenidos de la evaluación de los porcentajes de recuperación del método para determinación de bromacil.

Muestras	Señal (mAU*s)	Concentración Conocida ($\mu\text{g/L}$)	Concentración Calculada Con los dos patrones ($\mu\text{g/L}$)	% de recuperación
A,1	18,13088	1,029	0,947	92
A,2	17,53625	1,029	0,915	89
A,3	16,80491	1,029	0,876	85
B,1	6,90464	0,343	0,344	100
B,2	7,97291	0,343	0,401	117

En el anexo 1 y 2 se encuentran los cálculos y Cromatogramas obtenidos en el proceso de validación de bromacil por HPLC.

9.3 Pruebas de remoción de bromacil utilizando buckypapers

Una vez con el método validado, se procedió a realizar las pruebas para determinar si los Buckypapers de nanotubos de carbono funcionalizado (ver figura 11) que se realizaron, remueven bromacil del agua.

Para ello se realizaron disoluciones de concentración de $(40,5 \pm 0,5) \mu\text{g/L}$ a partir de una disolución de bromacil comercial al 80%. Esto se realizó de esta manera para simular los plaguicidas que se aplican en las correspondientes piñeras. La funcionalización con grupos OH- a los nanotubos hace que estos aumenten su hidrofiliidad, lo cual es una característica adecuada para remover bromacil del agua, esto ya que este plaguicida presenta afinidad por compuestos hidrofílicos. Esto se debe a que la pKa es 9, por lo que presenta carga una positiva a pH bajos, realizando una atracción electrostática con los grupos funcionalizados de carga negativa que se encuentran en los buckypapers.

con la polaridad del compuesto y el valor de su constante de polaridad K_{oc} que es baja para compuestos hidrofóbicos y alto para compuestos hidrófilos. Para el bromacil el valor reportado de K_{oc} es de 72 g/ml (Avellano, 2009) por lo que se considera que este es un compuesto hidrofílico ya que el valor reportado es elevado. Dada esta premisa es que se realizan las pruebas con los buckypapers.

En primera instancia se inyectaron las disoluciones del bromacil comercial marca Hyvar ® X80 WP preparadas, el área obtenida y el correspondiente cromatograma se muestra a continuación:

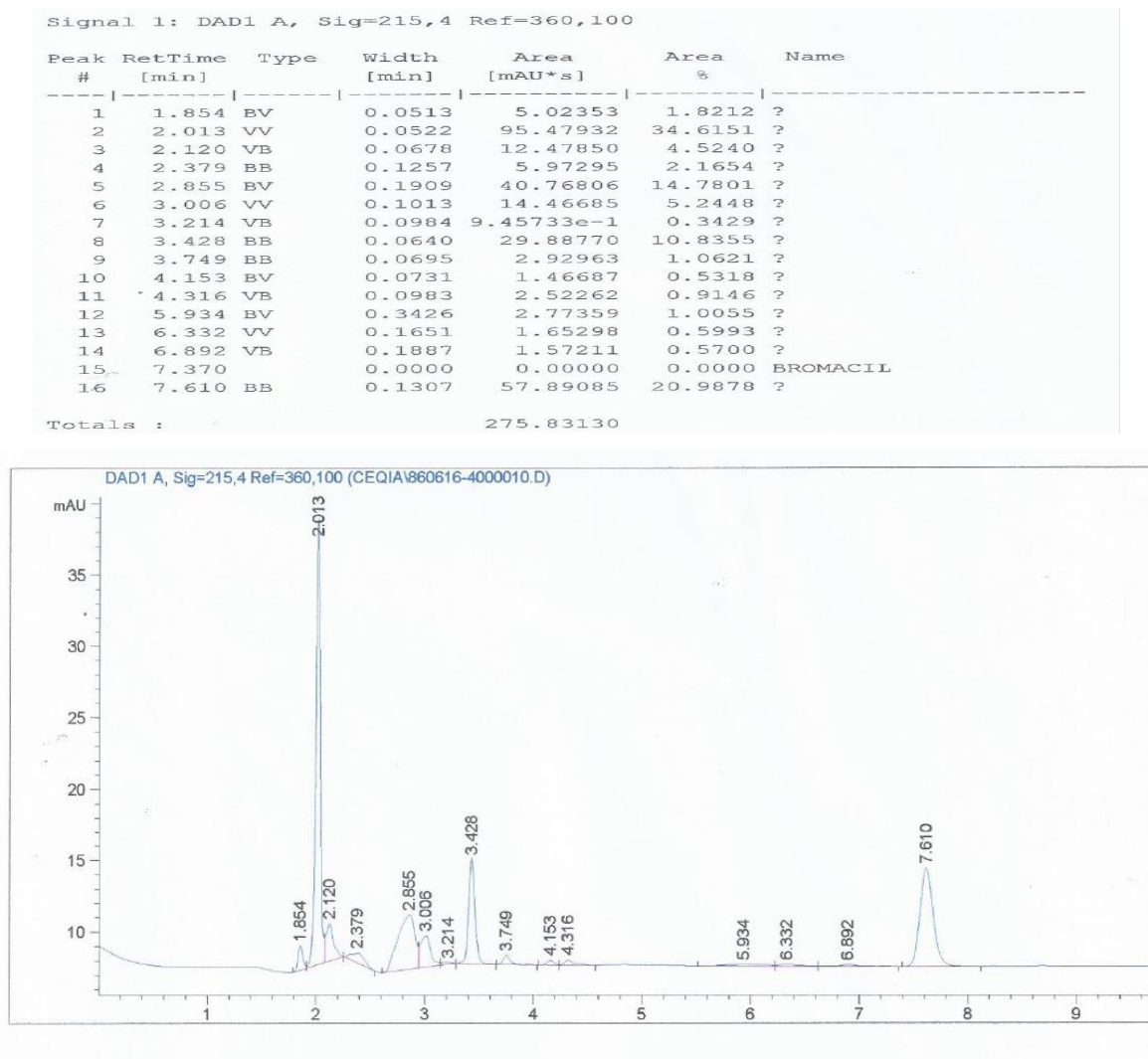


Figura 22 Cromatograma obtenido para el bromacil comercial de concentración $(40,5 \pm 0,5) \mu\text{g/L}$

Como se observa en la figura anterior, la señal del bromacil aparece a los 7,610 minutos, conforme a lo esperado en el método validado, por lo que corresponde al pico número 16 del cromatograma de la figura 22.

Posteriormente, se procedió a poner en contacto diferentes disoluciones de esta misma concentración con los “buckypapers”, se dejó 1 minuto de reposo en contacto y posteriormente se procedió a filtrarlas a través de los nanotubos. Se hicieron pasara diferentes volúmenes de 50,100, 150 y 200 mL. Tal como se mencionó en la metodología, los buckpapers preparados poseen un diámetro de 8 cm.

La concentración final de bromacil se determinó de igual forma realizando la determinación cromatográfica por HPLC. (ver ejemplo de cromatograma en la figura 23)

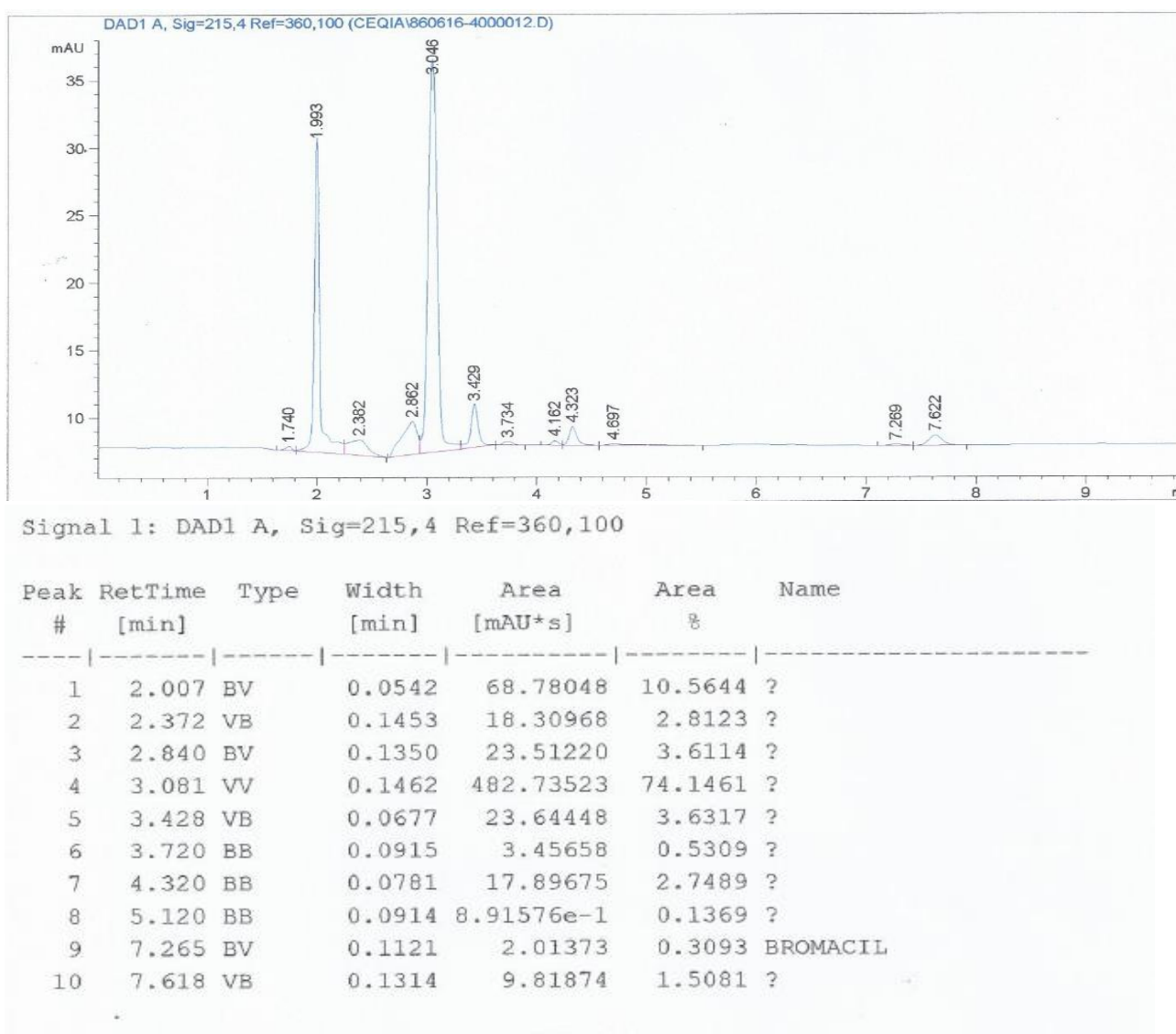


Figura 23. Ejemplo de cromatograma obtenido al pasar un volumen de 200 mL de la muestra con bromacil por medio de los buckypapers con nanotubos de carbono funcionalizados.

Como se puede notar el área del pico de bromacil disminuye circunstancialmente, pasando de 57,89 a 9,82, lo que corresponde a un 83% de remoción de bromacil, donde su concentración disminuye a $(6,9 \pm 0,2) \mu\text{g/L}$.

Como se mencionaba anteriormente la legislación actual no es clara en cuanto al límite máximo permitido de bromacil, sin embargo se ha obtenido un porcentaje de remoción aceptable.

Posteriormente se procede a realizar el experimento para cinco réplicas, a cuatro diferentes volúmenes de disolución, cuyos resultados se muestran en el cuadro X.

Cuadro X. Resultados obtenidos en la remoción de bromacil usando buckypapers de nanotubos funcionalizados con grupos OH-

volumen de muestra de bromacil (mL)	Área final	Porcentaje de remoción (%)	Valor de bromacil final ($\mu\text{g/L}$)
200,00	9,81874	83,0	6,9
150,00	8,14114	85,9	5,7
100,00	6,43497	88,9	4,5
50,00	4,82309	91,7	3,4

Del cuadro anterior se deduce que esta es una metodología viable para a remoción de bromacil en las condiciones probadas, se debe verificar los porcentajes de remoción para volúmenes mayores ya que como se observa, la remoción disminuye al hacer pasar un mayor volumen de muestra.

10 conclusiones

El bromacil es un herbicida soluble en agua, es persistente (vida media de más de 60 días), su remoción se favorece en medio básico y a nivel nacional la legislación vigente de agua potable no es clara en cuanto a los límites máximos que permite de dicho contaminante.

Se comprobó por medio de espectroscopía infraroja la funcionalización hecha a los nanotubos de carbono por medio de la oxidación ácida, para la inclusión de grupos COOH-.

Los buckypapers hechos a partir de nanotubos de carbono funcionalizados con grupos OH- sonificados en etanol son efectivos para la remoción de bromacil en agua, logrando porcentajes de remoción de entre 83-92% a escala de laboratorio.

Es posible llevar a cabo la determinación de bromacil en agua por medio de HPLC con arreglo de diodos, obteniéndose un tiempo de corrida de 10 minutos aproximadamente, fase móvil isocrática de 70 % (disolución de ACN en agua al 10 %) 30% ACN puro, utilizando una columna Eclipse plus C18/ 3 μm ; 4,6 mm x 250 mm, a una longitud de onda de 215 nm, con una inyección de 50 μL y un tiempo de retención de 7,6 minutos aproximadamente del bromacil.

11 Recomendaciones

Los nanotubos de carbono son un nano material con excelentes propiedades para la remoción de contaminantes, por lo que se recomienda seguir trabajando en lograr la síntesis de dichos Nanotubos en el ITCR.

Los nanotubos funcionalizados con OH- requieren de un estudio a nivel de microscopía electrónica (SEM, TEM) para lograr una mejor caracterización de los mismos.

Se debe realizar un estudio a nivel de microscopía electrónica (SEM, TEM) que permita determinar el tamaño de poro de los buckypaper obtenidos así como antes y después de la filtración para determinar si al variar cómo afecta el tamaño de poro al porcentaje de remoción.

El laboratorio de Nanotecnología del ITCR debe de ser más abierto para permitir a los investigadores el uso total de los equipos con que se cuentan.

Es posible llevar a cabo pruebas con otros tipos de plaguicidas u otro tipo de contaminantes químicos como metales pesados, para determinar si también es factible su remoción con los buckypapers obtenidos.

Se deben realizar pruebas a una escala mayor para determinar la efectividad de los buckypapers a nivel de una posible planta de tratamiento de agua potable.

Es necesario verificar cómo afecta la efectividad de los buckypapers el tiempo de sonificación y la cantidad de disolvente agregado.

12 Referencias Bibliográficas

Alzate,G. (2010). “Producción Y Simulacion De Nanotubos De Carbono Crecidos Por La Técnica Deposición Química De Vapores Optimizada Por Plasma Pe Cvd”. Tesis para optar por el grado de Master en Física. Universidad Nacional de Colombia.

Arellano,F et al (2009). “Estudio hidrogeológico para la caracterización y delimitación de las zonas de recarga de las fuentes Milano y el Cairo”. Instituto Costarricense de Acueductos y alcantarillados.

Ashby,M. P. Ferreira y D. Schodek (2009). *Nanomaterials, nanotechnologies and design: an introduction for engineers and architects*. Elsevier,

Ashish Kumar Mishra and S. Ramaprabhu (2010). *J. Phys. Chem. C*, 114 (6), pp 2583–2590

Atienzar,P (2007). Síntesis, Propiedades Fotofísicas y Aplicaciones de Nanotubos de Carbono de Pared única funcionalizados. Tesis Doctoral universidad Politécnica de Valencia.

Benavides, J. Patentes US. 6 740 224 B1, US. 700 8605, US. 2006 004 2927.

Boeglin, N. (2009). Nivel de cumplimiento de decisiones judiciales en materia ambiental relativas a la protección del recurso hídrico San José: Décimo sexto informe de Estado de la Nación.

Changlun Chen and Xiangke Wang. (2006) “Adsorption of Ni(II) from Aqueous Solution Using Oxidized Multiwall Carbon Nanotubes”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 9144-9149.

Chungsyng, Lu; Huantsung Chiu, and Chunti Liu. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, 45 (8), pp 2850–2855.

Chunlong, Z. (2007) *Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis*. Wiley-Interscience. Universidad de Houston-Clear Lake.

Cruz,V.J; Ávila,C;Pérez,O;García,M; Comparán,V;Medellín,F (2011). “Funcionalización de nanotubos de carbono para la preparación de Nanocompuestos poliméricos”.En: *Ide@s CONCYTEG* 6(72).675-692.

Das,R; Bee,S; Hamid,A; Ramakrishna,S; Ismail,F; Eaqub,M. (2014). Multifunctional carbon nanotubes in water treatment: The present, past and future. *Desalination* 354.pp160–179

Deek,C. “Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization, and Applications”. Tesis doctoral de la Universidad de California, San Diego. 2009.

Environmental Protection Agency & Environmental Criteria and Assessment Office. (1983). Health and Environmental Effects Profile for Bromacil.

Feliu, “Caracterización Química De Nanosuperficies. Introducción a la Espectroscopia Fotoelectrónica De Rayos X (Xps)”. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), Madrid. Tomado de <https://www.serina.es/escaparete/verpagina.cgi?idpagina=20585323>. Consultado diciembre del 2011.

Gadupudi, Purnachadra, Raoa, Chungsyng Lu y Fengsheng Su (2007) .Separation and Purification Technology. Volume 58, Pages 224-231

Gogotsi, Y. “Nanomaterials Handbook”, informa Taylor&Francis, 1 edición. 2006.

Gong, J et al. “Diamond nanorods from carbón nanotubes”. En: *Ad.Mater.*, 16, No.20, Octubre, 2004.

Gonzalez, V. Nanomateriales de Carbono, síntesis, funcionalización y aplicaciones. Tesis doctoral. Departamento ciencia e ingeniería de los materiales e ingeniería química, 2015.

Harris, D. (2007). Análisis Químico Cuantitativo. Barcelona: Editorial Reverté.

Merino, L. (2010). Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: Aspectos generales sobre la validación de métodos. Santiago: Chile.

Mohamed Khayet Souhaimi, M. P. Godino, J. I. Mengual. Ingeniería química. ISSN 0210-2064, N°. 420, 2005, pags. 184-195

Morales, J. C. (26 de Mayo de 2009). Laboratorios de la UNA comprobaron contaminación de piñera. Semanario Universidad.

Muller, Y; Bunz, H, 2007 . “*Funtional Organic materials*”. Editorial Willey. USA: 2007

Munna S . Thakur , Raghuraj S . Chouhan and Aaydha C . Vinayaka (2010). “Biosensors in Food Processing, Safety, and Quality Control”. CRC Press.

Nanowire nanosensors. Patolsky, F. y Lieber, C. *Materials Today*, Abril 2005, pp 20-28.

Niyogi, S; M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis, And R. C. Haddon. “Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes”. En *Acc. Chem. Res.* 2002, 35, 1105-1113.

- O'Connell, M.2006. "Carbon nanotubes: Properties and Applications." Taylor and Francis.
- Pastor, O. "Nanotubos de carbono: Preparação e caracterização". Tomado de <http://lqes.iqm.unicamp.br/>. Consultado 15 de diciembre del 2011.
- PROCOMER, Ministerio de Hacienda. 2005. Datos de importaciones proporcionados por Oficina de Estadísticas de Aduanas.
- Programa de las Naciones Unidas para el medio ambiente. "Bromacil". Disponible en <http://www.pic.int/Portals/5/incs/INC6/6b%29/Spanish/6-A2S.PDF>. 1999
- Quintana,B; Romero,G;Mendoza,A; Sotelo,R. "Nanotubos de carbono y Bionanotecnología". Revista Interciencia.mayo 2008. Vol 33(005). 331-336
- Ruepert, C., Castillo, L., Bravo, V. & Fallas, J. (2005). Vulnerabilidad de las aguas subterráneas a la contaminación por plaguicidas en Costa Rica. Manuscrito no publicado.
- Saito, R., Dresselhaus, G. y Dresselhaus, M. „Physical properties of carbon nanotubes“. Imperial College Press, 1998.
- Sears,K; Dumée,L; Schütz,J; Huynh,Ch; Hawkins,S; Gray,S. 2010.Recent Developments in Carbon Nanotube Membranes for Water Purification and Gas Separation. Materials , 3, 127-149; doi:10.3390/ma3010127.
- Shaik Firdozb, Fang Maa, Xiuli Yuea, Zhifei Daia,*, Anil Kumarb,c,*, Bin Jianga. (2010) "A novel amperometric biosensor based on single walled carbon nanotubes with acetylcholine esterase for the detection of carbaryl pesticide in water". En Talanta 83 269–273.
- Steed,J;Turner,D;Wallace,K. (2007).Core concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry. Wiley,
- Suárez,F. Tesis Doctoral del Departamento de Ciencias Químicas de la Universidad de Córdoba. 2006
- Tipton,D.2005. "Localized Synthesis, Assembly and Applications of Carbon Nanotubes". Tesis doctoral de la Universidad de California, Berkeley.
- Villabos,R.2008. Seminario "La responsabilidad compartida de los gobiernos, las empresas de energía y la sociedad civil con el cambio climático". Panel sobre agua y forestación: Gestión para el Desarrollo Sostenible.
- Vollath,D. Nanomaterials: An introduction to synthesis, properties and application. Wiley-VC, 2008.

Watlington,K, 2005. “Emerging Nanotechnologies for Site Remediation and Wastewater Treatment”. North Carolina State University. 5 pp.

Waksmundzka, M., Sherma, J. (2010) High Performance Liquid Chromatography in Phytochemical Analysis. CRC Press. Chromatographic Science Series. Volumen 102.

Yang,X et al. (2013). Removal of natural organic matter in water using functionalised carbon nanotube buckypaper. Carbon. 59. 160–166 pp.

13 ANEXO 1

Incertidumbres calculadas para las determinaciones de Bromacil

Cálculos de incertidumbres.

Cálculos de la incertidumbre de la disolución madre.

Cálculo para concentración.

$$C_n = \frac{\text{masa (mg)}}{\text{volumen (L)}} * \text{pureza}$$
$$\frac{0,0050 \text{ g}}{100 \text{ mL}} \cdot 0,985 \cdot \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 49,25 \text{ mg/L}$$

Componentes.

Equipo o componente	Dato	Tolerancia	Repetibilidad.
Balanza analítica	0,0050 g	0,0001 g	0,0001 g
Balón de aforo	100 mL	0,1 mL	0,15 mL

Incertidumbre de la balanza analítica.

1. Escala: 0,001 g

$$\frac{0,0001}{\sqrt{3}} = 0,0001g$$

2. Repetibilidad: 0,0001 g

$$u_{\text{equipo}} = \sqrt{(0,0001)^2 + (0,0001)^2} = \pm 0,0001 g$$

Incertidumbre para el balón de 100 mL.

Componentes.

1. Temperatura. $u_t = \frac{\pm(V*3C*2,1x10^{-4}C^{-1})}{1,96} = \frac{\pm(100*3C*2,1x10^{-4}C^{-1})}{1,96} = \pm 0,03 mL$

2. Tolerancia: $u_t = 0,10 mL$

$$\frac{\text{tolerancia}}{\sqrt{6}} = \frac{0,10 mL}{\sqrt{6}} = \pm 0,04 mL$$

3. Repetibilidad: $u_r = 0,15 mL$

$$u_v = \sqrt{(0,03)^2 + (0,04)^2 + (0,15)^2} = \pm 0,2 mL$$

Incertidumbre de la pureza

$$u_p = \frac{\text{dato}}{\sqrt{3}} = \frac{0,001}{\sqrt{3}} = 0,001$$

$$(0,985 \pm 0,001)$$

Incertidumbre de la masa molar. $C_9H_{13}BrN_2O_2$ con MM= 261 g/mol

Elemento	Masa atómica	U según IUPAC	U estándar (U IUPAC/ $\sqrt{3}$)	Cantidad de elemento	Contribución total a la incertidumbre.
		\pm			

C	12,0107	0,0008	0,00046	9	0,00414
H	1,00794	0,00007	0,000040	13	0,00052
O	15,9994	0,0003	0,00017	2	0,00034
Br	79,904	0,0001	0,000057	1	0,000057
N	14,0067	0,0001	0,000057	2	0,0001

$$u_{MM} = \sqrt{(0,00414)^2 + (0,00052)^2 + (0,00034)^2 + (0,000057)^2 + (0,0001)^2} = 0,004 \frac{g}{mol}$$

$$(261,000 \pm 0,004) \frac{g}{mol}$$

Incertidumbre de la disolución madre.

$$u_p = \sqrt{\left(\frac{\text{Incertidumbre}}{\text{Masa}}\right)^2 + \left(\frac{\text{Incertidumbre}}{\text{Volumen dsl Madre}}\right)^2 + \left(\frac{\text{Incertidumbre}}{MM}\right)^2 + \left(\frac{\text{Incertidumbre}}{\text{Pureza}}\right)^2} \\ * Cn_{dsl \text{ Madre}}$$

$$u_p = \sqrt{\left(\frac{0,0001}{0,0050}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,004}{261}\right)^2 + \left(\frac{0,001}{0,985}\right)^2} * 49,25 \text{ mg/L}$$

$$u_p = 1,0 \text{ mg/L}$$

Al 95% de confianza la incertidumbre corresponde a $U_p = \pm 2,0 \text{ mg/L}$, el dato corresponde a $(49,3 \pm 2,0) \text{ mg/L}$

Cálculos de incertidumbre para la disolución intermedia.

Concentración.

$$Cn_{dsl \text{ intermedia}} = Cn_{dsl \text{ madre}} \cdot \frac{\text{alícuota mL}}{\text{volumen mL}}$$

$$Cn_{dsl \text{ intermedia}} = \frac{49,25 \text{ mg/L} \cdot 1 \text{ mL}}{250 \text{ mL}} = 0,197 \text{ mg/L}$$

1-Componentes para la pipeta de 1mL.

1. Temperatura. $u_t = \frac{\pm(V*3C*2,1x10^{-4}C^{-1})}{1,96} = \frac{\pm(1*3C*2,1x10^{-4}C^{-1})}{1,96} = \pm 0,0003 \text{ mL}$
2. Tolerancia: $u_t = 0,01 \text{ mL}$

$$\frac{\text{tolerancia}}{\sqrt{6}} = \frac{0,01 \text{ mL}}{\sqrt{6}} = \pm 0,004 \text{ mL}$$

3. Repetibilidad: $u_r = 0,01 \text{ mL}$

$$u_v = \sqrt{(0,0003)^2 + (0,004)^2 + (0,01)^2} = \pm 0,01 \text{ mL}$$

Dato $(1,00 \pm 0,01) \text{ mL}$

2-Componentes del volumen para un balón de aforo de 250 mL

1. Temperatura. $u_t = \frac{\pm(V*3C*2,1x10^{-4}C^{-1})}{1,96} = \frac{\pm(250*3C*2,1x10^{-4}C^{-1})}{1,96} = \pm 0,1 \text{ mL}$
2. Tolerancia: $u_t = 0,15 \text{ mL}$

$$\frac{\text{tolerancia}}{\sqrt{6}} = \frac{0,15 \text{ mL}}{\sqrt{6}} = \pm 0,06 \text{ mL}$$

3. Repetibilidad: $u_r = 0,12 \text{ mL}$

$$U_v = \sqrt{(0,1)^2 + (0,06)^2 + (0,12)^2} = \pm 0,2 \text{ mL}$$

Dato $(250,0 \pm 0,2) \text{ mL}$

Incertidumbre de la disolución intermedia.

$$u_p = \sqrt{\left(\frac{\text{Incertidumbre}}{Cn_{dsl \text{ madre}}}\right)^2 + \left(\frac{\text{Incertidumbre}}{\text{Volumen dsl intermedia}}\right)^2 + \left(\frac{\text{Incertidumbre}}{\text{Alícuota}}\right)^2} * Cn_{dsl \text{ intermedia}}$$

$$u_p = \sqrt{\left(\frac{1,0}{49,25}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{250}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{1}\right)^2} * 0,197 \text{ mg/L}$$

$$u_p = 0,02 \text{ mg/L}$$

Al 95% de confianza la incertidumbre corresponde a $U_p = \pm 0,04 \text{ mg/L}$

La concentración de la disolución intermedia corresponde a $(0,20 \pm 0,04) \text{ mg/L}$

Incertidumbres para patrones.

Concentración.

$$Cn_{\text{patrón}} = Cn_{\text{dsl intermedia}} \cdot \frac{\text{alícuota mL}}{\text{volumen mL}}$$

$$Cn_{\text{dsl intermedia}} = \frac{0,197 \text{ mg/L} \cdot 0,5 \text{ mL}}{5,0 \text{ mL}} = 0,02 \text{ mg/L}$$

1- Componentes del balón de aforo de 5,0 mL

1. Temperatura. $u_t = \frac{\pm(V*3C*2,1x10^{-4}C^{-1})}{1,96} = \frac{\pm(5*3C*2,1x10^{-4}C^{-1})}{1,96} = \pm 0,002 \text{ mL}$

2. Tolerancia: $u_t = 0,025 \text{ mL}$

$$\frac{\text{tolerancia}}{\sqrt{6}} = \frac{0,025 \text{ mL}}{\sqrt{6}} = \pm 0,01 \text{ mL}$$

3. Repetibilidad: $u_r = 0,02 \text{ mL}$

$$U_v = \sqrt{(0,001)^2 + (0,01)^2 + (0,02)^2} = \pm 0,02 \text{ mL}$$

Dato $(5,00 \pm 0,03) \text{ mL}$

2- Componentes para la pipeta de 1mL.

1. Temperatura. $u_t = \frac{\pm(V*3C*2,1x10^{-4}C^{-1})}{1,96} = \frac{\pm(1*3C*2,1x10^{-4}C^{-1})}{1,96} = \pm 0,0003 \text{ mL}$

2. Tolerancia: $u_t = 0,01 \text{ mL}$

$$\frac{\text{tolerancia}}{\sqrt{6}} = \frac{0,01 \text{ mL}}{\sqrt{6}} = \pm 0,004 \text{ mL}$$

3. Repetibilidad: $u_r = 0,01 \text{ mL}$

$$U_v = \sqrt{(0,0003)^2 + (0,004)^2 + (0,01)^2} = \pm 0,01 \text{ mL}$$

Dato $(1,00 \pm 0,01) \text{ mL}$

Incertidumbre de del patrón 1.

$$u_p = \sqrt{\left(\frac{\text{Incertidumbre}}{Cn_{dsl \text{ intermedia}}}\right)^2 + \left(\frac{\text{Incertidumbre}}{\text{Volumen dsl patrón}}\right)^2 + \left(\frac{\text{Incertidumbre}}{\text{Alícuota}}\right)^2} * Cn_{\text{patrón}}$$

$$u_p = \sqrt{\left(\frac{0,02}{0,20}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{5}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{0,5}\right)^2} * 0,02 \text{ mg/L}$$

$$u_p = 0,002 \text{ mg/L}$$

Al 95% de confianza la incertidumbre corresponde a $U_p = \pm 0,004 \text{ mg/L}$, el valor de la concentración del primer patrón es $(0,020 + 0,004) \text{ mg/L}$

Cuadro1. Datos de volúmenes de patrones, tomados de la disolución intermedia.

Patrón	Volumen intermedia (ml)	Concentración de Bromacil (mg/L) al 95 % confianza
1	0,5	(0,02 ± 0,004)
2	1,2	(0,05 ± 0,01)
3	2	(0,08 ± 0,01)
4	3	(0,12 ± 0,02)
5	4	(0,16 ± 0,04)
6	La misma disolución intermedia	(0,20 ± 0,04)

Cálculos de incertidumbres para la muestra.

Concentración.

$$Cn_{\text{muestra}} = Cn_{dsl \text{ patrón}} \cdot \frac{\text{alícuota mL} \cdot 1000 \mu\text{g}}{\text{volumen mL} \cdot 1\text{g}}$$

$$Cn_{dsl \text{ intermedia}} = \frac{0,020 \text{ mg/L} \cdot 1 \text{ mL} \cdot 1000 \mu\text{g}}{250,0 \text{ mL} \cdot 1\text{g}} = 0,08 \mu\text{g/L}$$

1- **Componentes del balón de aforo de 250,0 mL**

2- Temperatura. $u_t = \frac{\pm(V*3C*2,1x10^{-4}C^{-1})}{1,96} = \frac{\pm(250*3C*2,1x10^{-4}C^{-1})}{1,96} = \pm 0,1 \text{ mL}$

3- Tolerancia: $u_t = 0,15 \text{ mL}$

$$\frac{\text{tolerancia}}{\sqrt{6}} = \frac{0,15 \text{ mL}}{\sqrt{6}} = \pm 0,1 \text{ mL}$$

4- Repetibilidad: $u_r = 0,12 \text{ mL}$

$$U_v = \sqrt{(0,1)^2 + (0,1)^2 + (0,12)^2} = \pm 0,2 \text{ mL}$$

Dato $(250,0 \pm 0,2) \text{ mL}$

2- **Componentes para la pipeta de 1mL.**

• Temperatura. $u_t = \frac{\pm(V*3C*2,1x10^{-4}C^{-1})}{1,96} = \frac{\pm(1*3C*2,1x10^{-4}C^{-1})}{1,96} = \pm 0,0003 \text{ mL}$

• Tolerancia: $u_t = 0,01 \text{ mL}$

$$\frac{\text{tolerancia}}{\sqrt{6}} = \frac{0,01 \text{ mL}}{\sqrt{6}} = \pm 0,004 \text{ mL}$$

• Repetibilidad: $u_r = 0,01 \text{ mL}$

$$U_v = \sqrt{(0,0003)^2 + (0,004)^2 + (0,01)^2} = \pm 0,01 \text{ mL}$$

Dato $(1,00 \pm 0,01) \text{ mL}$

Incertidumbre de la muestra.

$$u_p = \sqrt{\left(\frac{\text{Incertidumbre}}{Cn_{\text{patrón}}}\right)^2 + \left(\frac{\text{Incertidumbre}}{\text{Volumen muestra}}\right)^2 + \left(\frac{\text{Incertidumbre}}{\text{Alícuota}}\right)^2} * Cn_{\text{muestra}}$$

$$u_p = \sqrt{\left(\frac{0,002}{0,020}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{250}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{1}\right)^2} * 0,08 \mu\text{g}/L$$

$$u_p = 0,008 \mu\text{g}/L$$

Al 95% de confianza la incertidumbre corresponde a $U_p = \pm 0,02 \mu\text{g}/\text{L}$, la concentración para la primer muestra es $(0,08 \pm 0,02) \mu\text{g}/\text{L}$

Cuadro 2. Datos de volúmenes de muestras, tomados de cada patrón

Patrón	Volumen del patrón (ml)	Incertidumbre de la muestra ($\mu\text{g}/\text{L}$) 95%
1	1	$(0,08 \pm 0,02)$
2	1	$(0,19 \pm 0,04)$
3	1	$(0,32 \pm 0,04)$
4	1	$(0,48 \pm 0,01)$
5	1	$(0,64 \pm 0,10)$
6	La misma disolución intermedia	$(0,80 \pm 0,10)$

Cuadro 3. Resumen general de datos de incertidumbres al 95% de confianza.

Disolución madre	Disolución intermedia
$(49,3 \pm 2,0) \text{mg}/\text{L}$	$(0,20 \pm 0,04) \text{mg}/\text{L}$

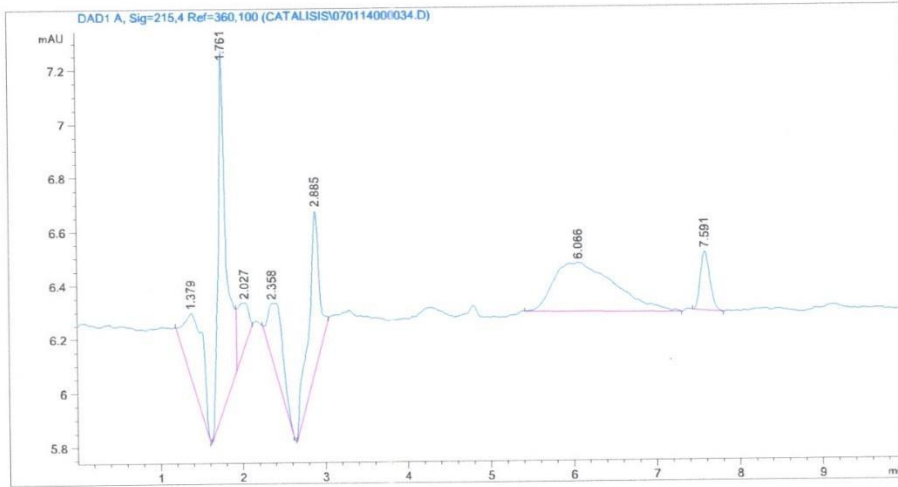
Cromatogramas de las validaciones y determinaciones de bromacil antes y después del paso por los bucky papers.

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\070114000034.D
Sample Name: M1.1

Recuperaciones

(No extracción)

=====
Acq. Operator : ECV
Acq. Instrument : Instrument 1 Location : Vial 1
Injection Date : 1/29/2014 1:08:47 PM Inj Volume : Manually
Acq. Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed : 1/29/2014 1:08:00 PM by ECV
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed : 1/29/2014 10:51:08 AM by ECV
(modified after loading)
Sample Info : Bromacil para recuperaciones
=====



=====
Area Percent Report
=====

Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : 10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Sample Amount : 50.00000 [ug/lit] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	1.379	BB	0.2243	4.18567	12.2683	?
2	1.761	BV	0.0931	9.02721	26.4590	?
3	2.027	VB	0.1644	1.74226	5.1066	?
4	2.358	BB	0.1794	2.94475	8.6312	?

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\070114000034.D
Sample Name: M1.1

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
5	2.885	BB	0.1261	5.28836	15.5003	?
6	6.066	BB	0.6212	9.17951	26.9054	?
7	7.370		0.0000	0.00000	0.0000	BROMACIL
8	7.591	BB	0.1255	1.74997	5.1292	?

Totals : 34.11774

1 Warnings or Errors :

Warning : Calibrated compound(s) not found

=====
*** End of Report ***

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\070114000035.D
Sample Name: M1.2 16,192 ug/L

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
5	2.889	BB	0.1295	5.49541	26.6197	?
6	7.370		0.0000	0.00000	0.0000	BROMACIL
7	7.599	BB	0.1200	1.63761	7.9326	?

Totals : 20.64417

1 Warnings or Errors :

Warning : Calibrated compound(s) not found

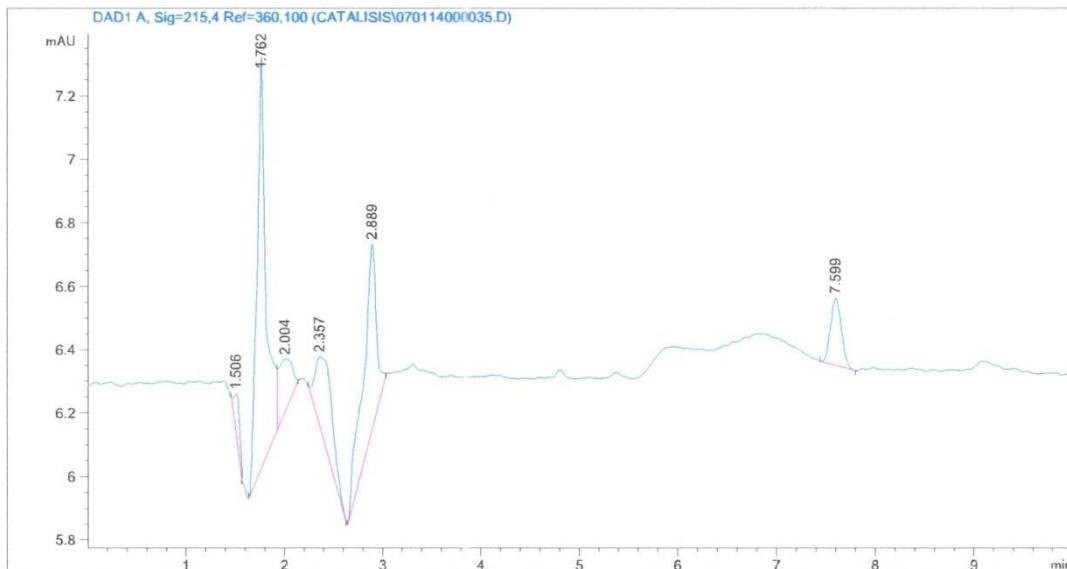
=====
*** End of Report ***

DATA FILE C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\070114000035.D
 Sample Name: M1.2 16,192 ug/L

```

=====
Acq. Operator   : ECV
Acq. Instrument : Instrument 1           Location : Vial 1
Injection Date  : 1/29/2014 1:19:17 PM
                                           Inj Volume : Manually

Acq. Method     : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 1/29/2014 1:18:49 PM by ECV
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 1/29/2014 10:51:08 AM by ECV
                                           (modified after loading)
Sample Info     : Bromacil para recuperaciones
  
```



Area Percent Report

```

=====
Sorted By      : Signal
Calib. Data Modified : 10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Sample Amount  : 50.00000 [ug/lt] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
  
```

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

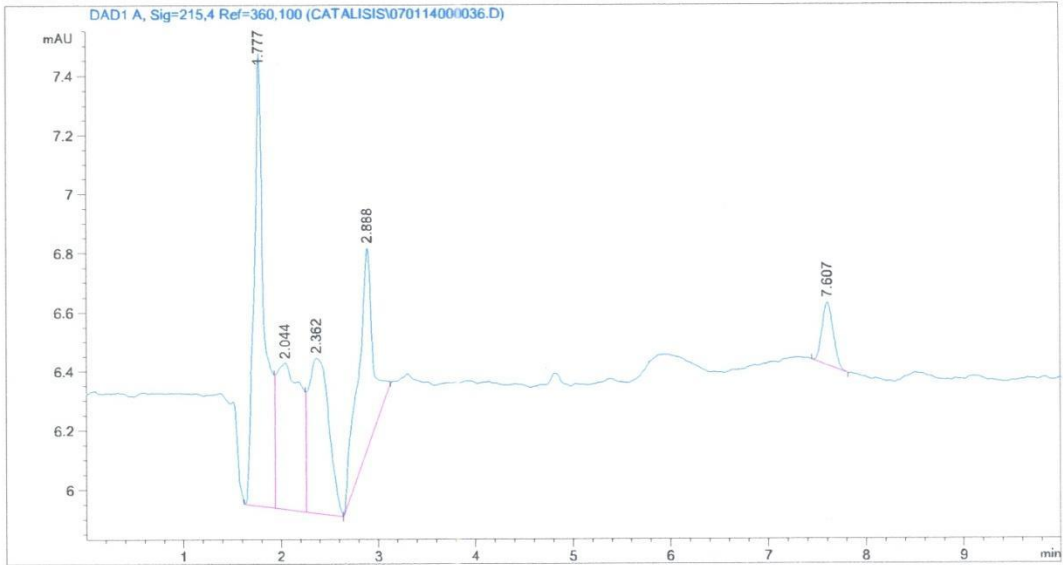
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	1.506	BB	0.0646	5.09390e-1	2.4675	?
2	1.762	BV	0.0896	8.41208	40.7480	?
3	2.004	VB	0.1229	1.55632	7.5388	?
4	2.357	BB	0.1743	3.03336	14.6935	?

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\070114000036.D
 Sample Name: M1.3 16,192 ug/L

```

=====
Acq. Operator   : ECV
Acq. Instrument : Instrument 1          Location : Vial 1
Injection Date  : 1/29/2014 1:29:33 PM
                                           Inj Volume : Manually

Acq. Method     : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 1/29/2014 1:29:19 PM by ECV
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 1/29/2014 10:51:08 AM by ECV
                  (modified after loading)
Sample Info     : Bromacil para recuperaciones
  
```



=====
 Area Percent Report
 =====

```

Sorted By       : Signal
Calib. Data Modified : 10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier      : 1.0000
Dilution        : 1.0000
Sample Amount    : 50.00000 [ug/l] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
  
```

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	1.777	BV	0.1012	11.70192	31.7290	?
2	2.044	VV	0.2208	8.58239	23.2706	?
3	2.362	VB	0.1868	7.57710	20.5448	?
4	2.888	BB	0.1459	7.32185	19.8527	?

Instrument 1 1/29/2014 1:40:37 PM ECV

Page 1 of 2

DATA FILE C:\NEMO2\1\DATA\DATA1\1513\070114000000.D
Sample Name: M1.3 16,192 ug/L

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
5	7.370		0.0000	0.00000	0.0000	BROMACIL
6	7.607	BB	0.1246	1.69761	4.6030	?

Totals : 36.88086

1 Warnings or Errors :

Warning : Calibrated compound(s) not found

=====
*** End of Report ***

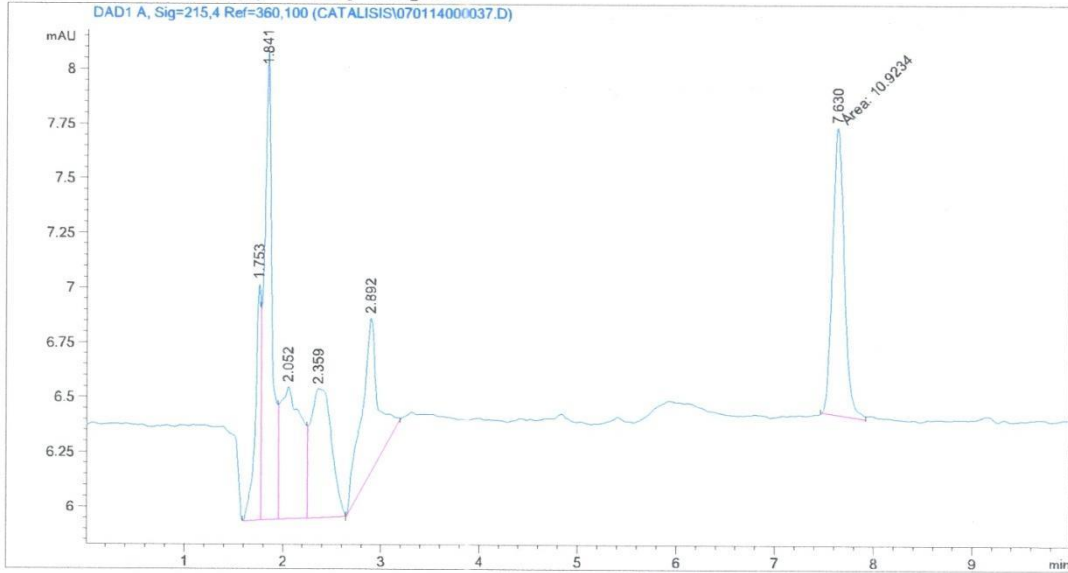
Sample Name: M2.1 101,2 ug/L

```

=====
Acq. Operator   : ECV
Acq. Instrument : Instrument 1           Location : Vial 1
Injection Date  : 1/29/2014 1:40:07 PM
                                           Inj Volume : Manually

Acq. Method    : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed   : 1/29/2014 1:39:35 PM by ECV
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed   : 1/29/2014 10:51:08 AM by ECV
                                           (modified after loading)
Sample Info    : Bromacil para recuperaciones
  
```

Additional Info : Peak(s) manually integrated



Area Percent Report

```

=====
Sorted By       : Signal
Calib. Data Modified : 10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier      : 1.0000
Dilution        : 1.0000
Sample Amount   : 50.00000 [ug/lit] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
  
```

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	1.753	BV	0.0576	4.40446	8.2457	?
2	1.841	VV	0.0797	12.08147	22.6179	?
3	2.052	VV	0.1887	9.13314	17.0983	?

Instrument 1 1/29/2014 2:05:11 PM ECV

Page 1 of 2

Data File C:\CHEM24\DATA\CHEM1515\070114000037.D
Sample Name: M2.1 101,2 ug/L

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
4	2.359	VB	0.1908	8.70924	16.3047	?
5	2.892	BB	0.1531	8.16375	15.2835	?
6	7.370		0.0000	0.00000	0.0000	BROMACIL
7	7.630	MM	0.1384	10.92341	20.4499	?

Totals : 53.41548

1 Warnings or Errors :

Warning : Calibrated compound(s) not found

=====
*** End of Report ***

Data File C:\CHEM52\1\DATA\CATALIS13\070114000059.D

Sample Name: M2.2 101,2 ug/L

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
4	2.358	VB	0.1904	8.66385	16.6892	?
5	2.893	BB	0.1262	5.30187	10.2130	?
6	5.934	BB	0.3259	2.16048	4.1617	?
7	7.370		0.0000	0.00000	0.0000	BROMACIL
8	7.634	MM	0.1371	10.82851	20.8590	?

Totals : 51.91294

1 Warnings or Errors :

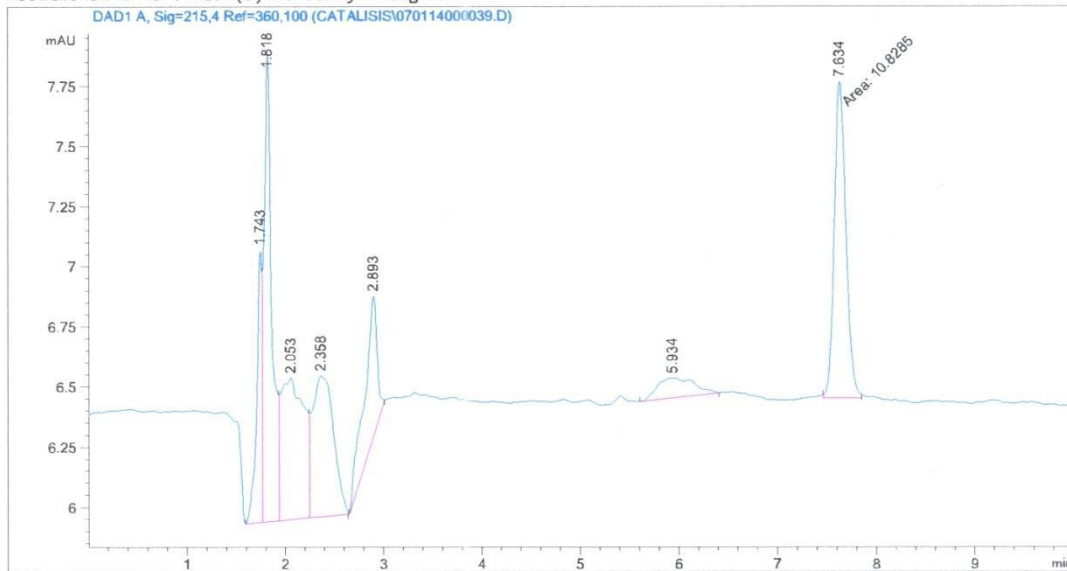
Warning : Calibrated compound(s) not found

=====
*** End of Report ***

Sample Name: M2.2 101,2 ug/L

=====
Acq. Operator : ECV
Acq. Instrument : Instrument 1 Location : Vial 1
Injection Date : 1/29/2014 1:50:38 PM
Inj Volume : Manually
Acq. Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed : 1/29/2014 1:50:10 PM by ECV
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed : 1/29/2014 10:51:08 AM by ECV
(modified after loading)
Sample Info : Bromacil para recuperaciones

Additional Info : Peak(s) manually integrated



=====
Area Percent Report
=====

Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : 10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Sample Amount: : 50.00000 [ug/lit] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

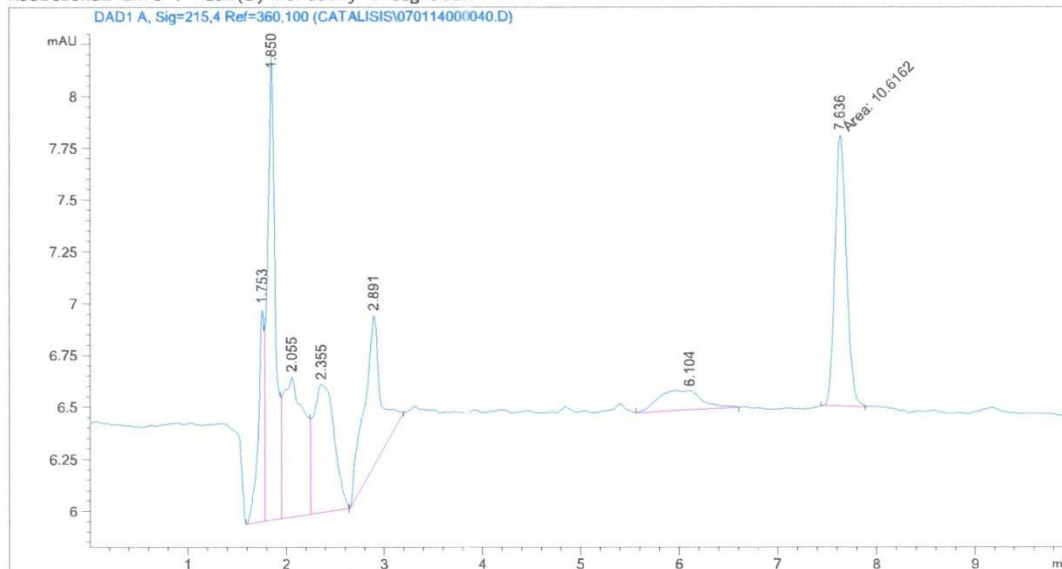
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	1.743	BV	0.0548	4.35447	8.3880	?
2	1.818	VV	0.0797	10.95387	21.1005	?
3	2.053	VV	0.2049	9.64990	18.5886	?

Sample Name: M2.3 101,2 ug/L

=====
Acq. Operator : ECV
Acq. Instrument : Instrument 1 Location : Vial 1
Injection Date : 1/29/2014 2:00:55 PM Inj Volume : Manually

Acq. Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed : 1/29/2014 2:00:41 PM by ECV
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed : 1/29/2014 10:51:08 AM by ECV
 (modified after loading)
Sample Info : Bromacil para recuperaciones

Additional Info : Peak(s) manually integrated



=====
Area Percent Report
=====

Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : 10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Sample Amount: : 50.00000 [ug/l] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	1.753	BV	0.0613	4.34599	7.4464	?
2	1.850	VV	0.0803	12.71034	21.7779	?
3	2.055	VV	0.1896	10.17638	17.4362	?

Data File C:\NEMO2\1\DATA\DATA1515\070114000040.D
Sample Name: M2.3 101,2 ug/L

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
4	2.355	VB	0.1862	9.03199	15.4754	?
5	2.891	BB	0.1594	8.64507	14.8125	?
6	6.104	BB	0.4016	2.83745	4.8617	?
7	7.370		0.0000	0.00000	0.0000	BROMACIL
8	7.636	MM	0.1353	10.61617	18.1898	?

Totals : 58.36338

1 Warnings or Errors :

Warning : Calibrated compound(s) not found

=====
*** End of Report ***

ta File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\790114000011.D
mple Name: A1_80,96_RECUP

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	1.896	BV	0.1188	94.61452	23.6240	?
2	2.242	VB	0.2341	105.91342	26.4452	?
3	2.805	BV	0.1303	87.84306	21.9333	?
4	2.972	VV	0.1425	67.46464	16.8450	?
5	3.679	VB	0.1659	3.57629	0.8930	?
6	4.661	BV	0.0814	5.56926	1.3906	?
7	4.764	VB	0.0842	3.44787	0.8609	?
8	5.348	BB	0.1869	1.48686	0.3712	?
9	5.904	BV	0.1054	18.56696	4.6359	?
10	6.459	VB	0.1274	9.51978e-1	0.2377	?
11	7.180	BB	0.1164	9.05758e-1	0.2262	?
12	7.536	BB	0.1331	7.14019	1.7828	BROMACIL
13	8.562	BB	0.1484	3.02077	0.7542	?

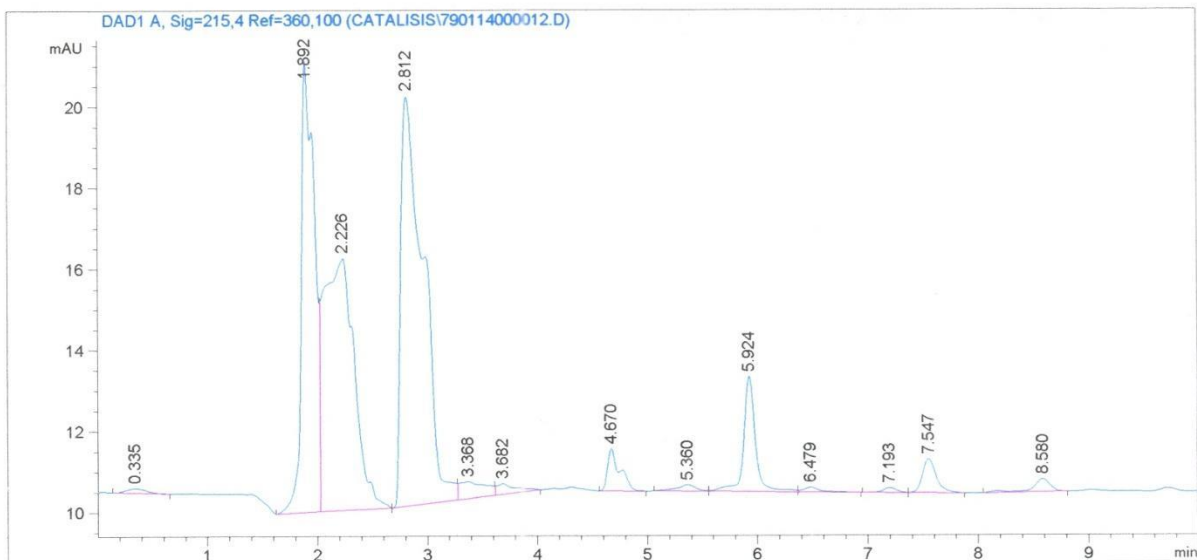
Totals : 400.50157

=====
*** End of Report ***

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\79011400012.D
Sample Name: A2_80,96_RECUP

```
=====
Acq. Operator   : HMN
Acq. Instrument : Instrument 1           Location : Vial 1
Injection Date  : 2/18/2014 3:07:01 PM
                                           Inj Volume : Manually

Acq. Method     : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 2/18/2014 3:04:39 PM by HMN
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 2/18/2014 3:17:03 PM by HMN
Sample Info     : BROMACIL
=====
```



```
=====
                          Area Percent Report
=====
```

```
Sorted By      :      Signal
Calib. Data Modified :    10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier     :      1.0000
Dilution       :      1.0000
Sample Amount: :      50.00000 [ug/l] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

DATA FILE C:\CHEM2\1\DATA\ORIGINALS\0911180001.D
Sample Name: A2_80,96_RECUP

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

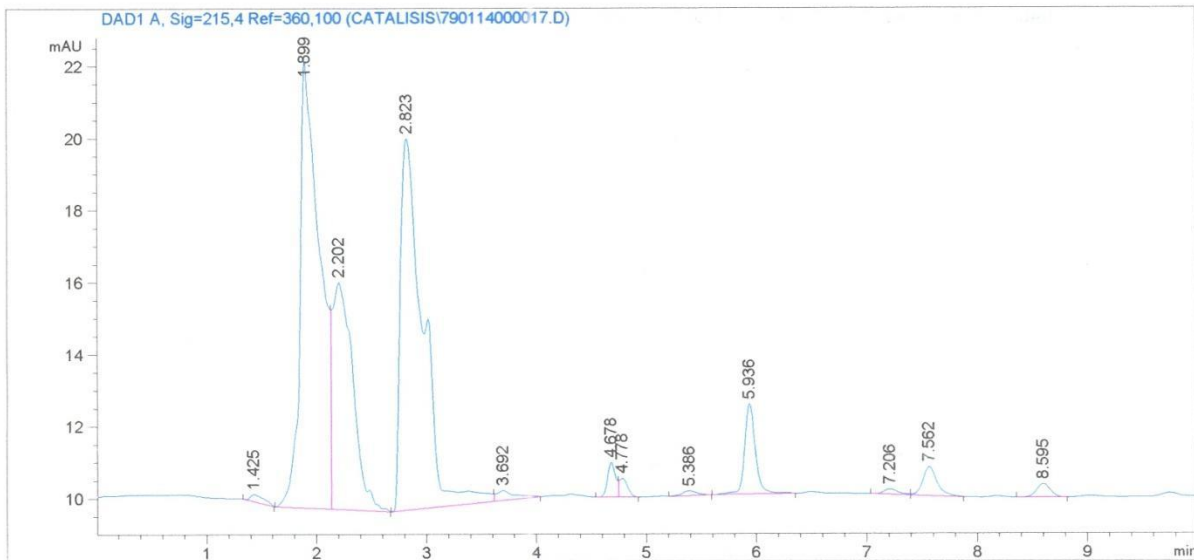
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	0.335	BB	0.1913	1.39559	0.3384	?
2	1.892	BV	0.1144	94.28064	22.8617	?
3	2.226	VB	0.2518	119.46878	28.9694	?
4	2.812	BV	0.2008	143.02010	34.6803	?
5	3.368	VV	0.2080	6.97284	1.6908	?
6	3.682	VB	0.1536	3.04594	0.7386	?
7	4.670	BB	0.1072	8.14858	1.9759	?
8	5.360	BV	0.1713	1.87659	0.4550	?
9	5.924	VV	0.1114	21.19805	5.1402	?
10	6.479	VB	0.1515	1.24593	0.3021	?
11	7.193	BV	0.1244	1.03434	0.2508	BROMACIL
12	7.547	VB	0.1337	7.29431	1.7688	?
13	8.580	BB	0.1621	3.41422	0.8279	?

Totals : 412.39590

=====
*** End of Report ***

Sample Name: A2.1_80,96_RECUP

=====
Acq. Operator : ECV
Acq. Instrument : Instrument 1 Location : Vial 1
Injection Date : 2/18/2014 4:07:12 PM
Inj Volume : Manually
Acq. Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed : 2/18/2014 4:05:20 PM by ECV
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed : 2/18/2014 4:17:16 PM by ECV
Sample Info : BROMACIL



=====
Area Percent Report
=====

Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : 10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Sample Amount: : 50.00000 [ug/lt] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\790114000017.D
Sample Name: A2.1_80,96_RECUP

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	1.425	BB	0.1652	1.79364	0.4191	?
2	1.899	BV	0.1660	157.22173	36.7380	?
3	2.202	VB	0.1746	81.31424	19.0007	?
4	2.823	BV	0.2063	146.86905	34.3189	?
5	3.692	VB	0.1505	3.03636	0.7095	?
6	4.678	BV	0.0818	5.08200	1.1875	?
7	4.778	VB	0.0797	2.68158	0.6266	?
8	5.386	BB	0.1427	1.17734	0.2751	?
9	5.936	BB	0.1041	17.18075	4.0146	?
10	7.206	BV	0.1324	1.24271	0.2904	BROMACIL
11	7.562	VB	0.1360	7.08696	1.6560	?
12	8.595	BB	0.1370	3.26741	0.7635	?

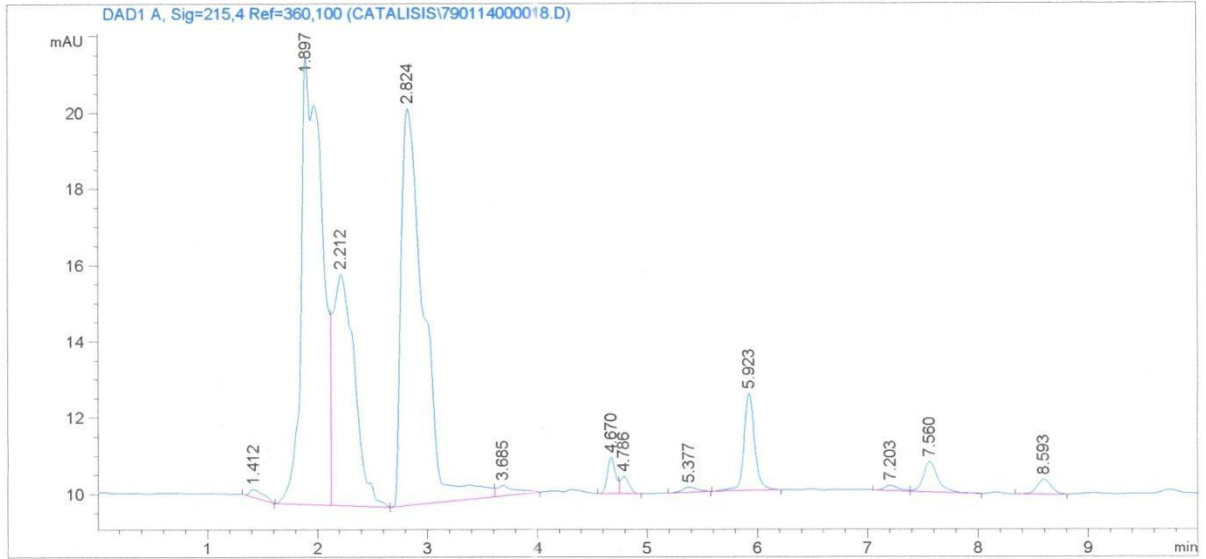
Totals : 427.95375

=====
*** End of Report ***

FILE C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\790114000018.D
Sample Name: A2.2_80,96_RECUP

```
=====
Acq. Operator   : ECV
Acq. Instrument : Instrument 1           Location : Vial 1
Injection Date  : 2/18/2014 4:18:07 PM
                                           Inj Volume : Manually

Acq. Method     : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 2/18/2014 4:17:17 PM by ECV
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 2/18/2014 4:28:09 PM by ECV
Sample Info     : BROMACIL
=====
```



```
=====
                          Area Percent Report
=====
```

```
Sorted By      :      Signal
Calib. Data Modified :    10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier     :      1.0000
Dilution       :      1.0000
Sample Amount:      :      50.00000 [ug/lt]   (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

data file C:\CHEM2\1\DATA\01000001\001100001.D
Sample Name: A2.2_80,96_RECUP

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	1.412	BB	0.1697	1.89217	0.4417	?
2	1.897	BV	0.1725	155.42249	36.2832	?
3	2.212	VB	0.1871	82.63703	19.2915	?
4	2.824	BV	0.2102	148.07562	34.5681	?
5	3.685	VB	0.1535	3.12301	0.7291	?
6	4.670	BV	0.0807	4.90396	1.1448	?
7	4.786	VB	0.0847	2.45389	0.5729	?
8	5.377	BB	0.1537	1.24620	0.2909	?
9	5.923	BB	0.1029	17.11927	3.9965	?
10	7.203	BV	0.1301	1.11608	0.2605	BROMACIL
11	7.560	VB	0.1366	7.04580	1.6448	?
12	8.593	BB	0.1380	3.32329	0.7758	?

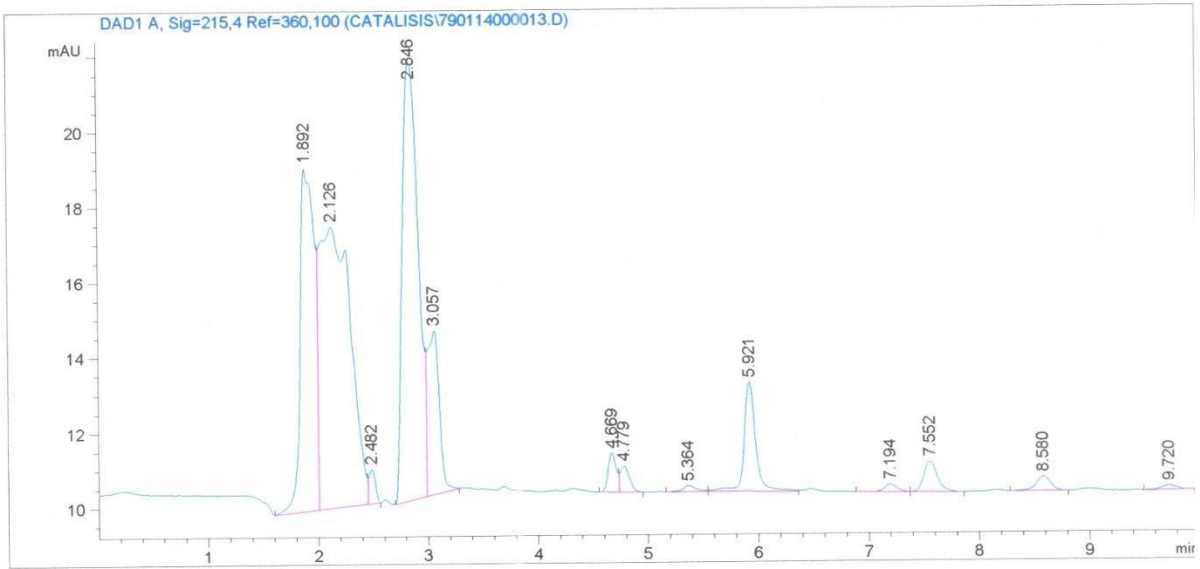
Totals : 428.35881

=====
*** End of Report ***

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\790114000013.D
Sample Name: Bl.1_80,96_RECUP

```
=====
Acq. Operator   : ECV
Acq. Instrument : Instrument 1
Injection Date  : 2/18/2014 3:19:33 PM
Location       : Vial 1
Inj Volume     : Manually

Acq. Method    : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed   : 2/18/2014 3:17:04 PM by HMN
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed   : 2/18/2014 3:29:35 PM by ECV
Sample Info    : BROMACIL
=====
```



```
=====
                          Area Percent Report
=====
```

```
Sorted By      : Signal
Calib. Data Modified : 10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Sample Amount   : 50.00000 [ug/lt] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\790114000013.D
Sample Name: Bl.1_80,96_RECUP

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	1.892	BV	0.1244	84.69604	19.7578	?
2	2.126	VV	0.2463	144.92267	33.8074	?
3	2.482	VB	0.0620	3.61705	0.8438	?
4	2.846	BV	0.1591	118.77612	27.7079	?
5	3.057	VB	0.0998	31.24773	7.2894	?
6	4.669	BV	0.0803	5.35964	1.2503	?
7	4.779	VB	0.0873	4.02262	0.9384	?
8	5.364	BV	0.1264	1.35002	0.3149	?
9	5.921	VV	0.1100	21.40989	4.9945	?
10	7.194	BV	0.1241	1.67611	0.3910	BROMACIL
11	7.552	VB	0.1315	6.97570	1.6273	?
12	8.580	BB	0.1426	3.49269	0.8148	?
13	9.720	BBA	0.1496	1.12554	0.2626	?

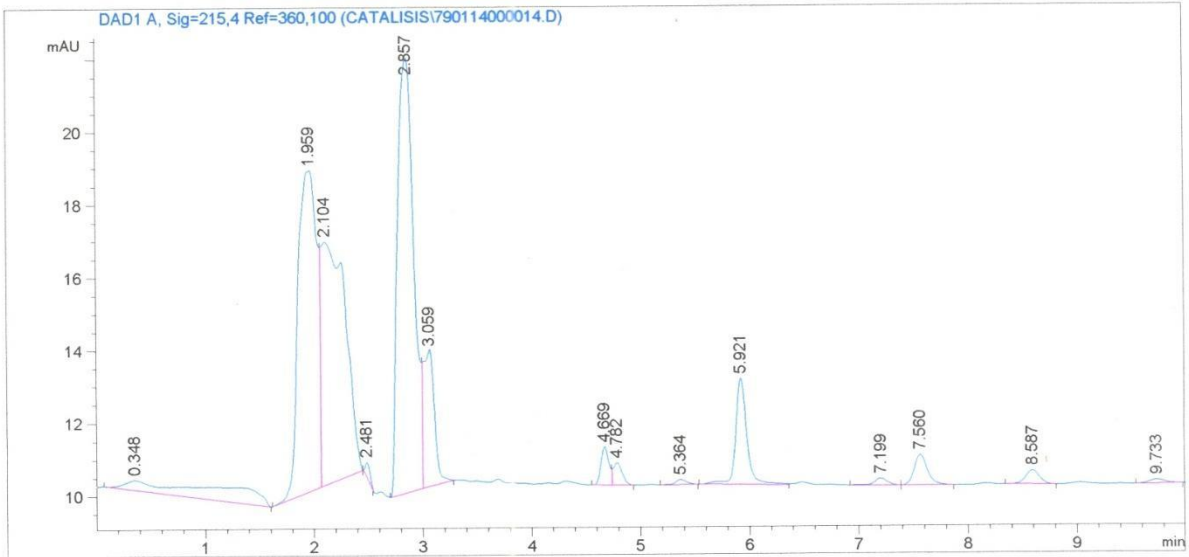
Totals : 428.67181

=====
*** End of Report ***

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\790114000014.D
Sample Name: B1.2_80,96_RECUP

```
=====
Acq. Operator   : ECV
Acq. Instrument : Instrument 1                Location : Vial 1
Injection Date  : 2/18/2014 3:31:57 PM
                                           Inj Volume : Manually

Acq. Method     : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 2/18/2014 3:29:36 PM by ECV
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 2/18/2014 3:41:59 PM by ECV
Sample Info     : BROMACIL
=====
```



```
=====
                          Area Percent Report
=====
```

```
Sorted By      :      Signal
Calib. Data Modified :      10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier     :      1.0000
Dilution       :      1.0000
Sample Amount  :      50.00000 [ug/lt] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\790114000014.D
Sample Name: B1.2_80,96_RECUP

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	0.348	BB	1.0572	23.33717	5.4448	?
2	1.959	BV	0.1950	107.91877	25.1788	?
3	2.104	VB	0.2071	102.42717	23.8975	?
4	2.481	BB	0.0523	1.27993	0.2986	?
5	2.857	BV	0.1734	124.13484	28.9622	?
6	3.059	VB	0.1151	25.67858	5.9911	?
7	4.669	BV	0.0809	5.48478	1.2797	?
8	4.782	VB	0.0862	3.41525	0.7968	?
9	5.364	BB	0.1088	9.70052e-1	0.2263	?
10	5.921	BV	0.1078	20.91030	4.8786	?
11	7.199	BB	0.1243	1.51142	0.3526	BROMACIL
12	7.560	BB	0.1311	7.05827	1.6468	?
13	8.587	BB	0.1387	3.41349	0.7964	?
14	9.733	BBA	0.1590	1.07022	0.2497	?

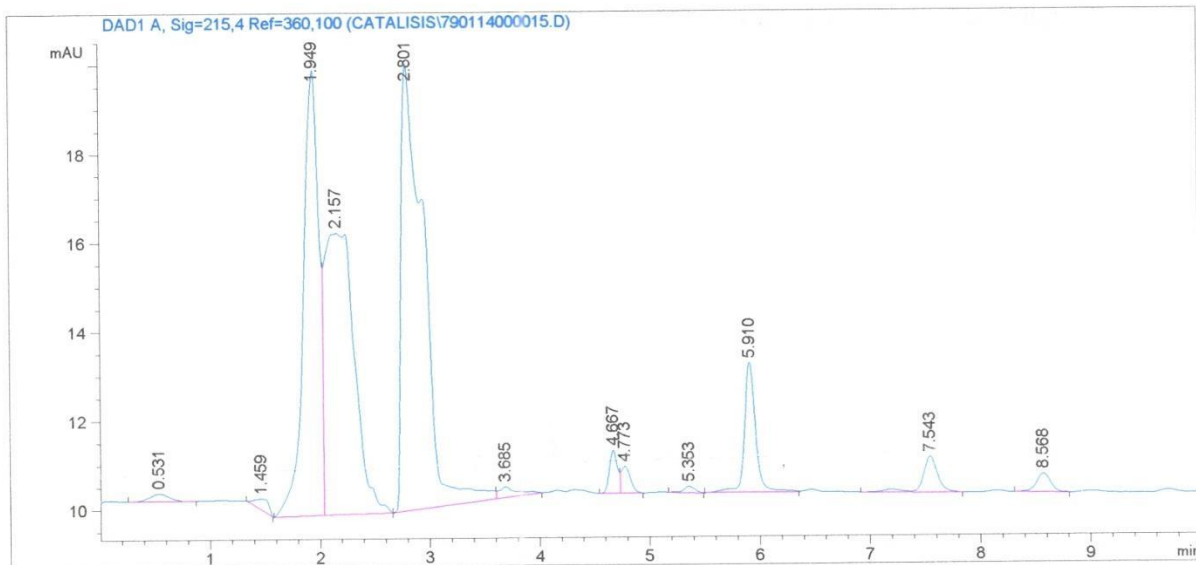
Totals : 428.61024

=====
*** End of Report ***

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\790114000015.D
Sample Name: B2.1_80,96_RECUP

```
=====
Acq. Operator   : ECV
Acq. Instrument : Instrument 1           Location : Vial 1
Injection Date  : 2/18/2014 3:44:12 PM
                                           Inj Volume : Manually

Acq. Method     : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 2/18/2014 3:42:00 PM by ECV
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 2/18/2014 3:54:14 PM by ECV
Sample Info     : BROMACIL
=====
```



```
=====
                          Area Percent Report
=====
```

```
Sorted By           :      Signal
Calib. Data Modified :      10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier          :      1.0000
Dilution            :      1.0000
Sample Amount       :      50.00000 [ug/lt] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\790114000015.D
Sample Name: B2.1_80,96_RECUP

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	0.531	BB	0.1895	2.08545	0.5090	?
2	1.459	BB	0.1523	2.17296	0.5303	?
3	1.949	BV	0.1536	101.18800	24.6953	?
4	2.157	VB	0.2555	116.87434	28.5236	?
5	2.801	BV	0.1940	143.04602	34.9109	?
6	3.685	VB	0.1531	2.78488	0.6797	?
7	4.667	BV	0.0806	5.03453	1.2287	?
8	4.773	VB	0.0861	3.41065	0.8324	?
9	5.353	BB	0.1059	9.42972e-1	0.2301	?
10	5.910	BV	0.1068	20.75803	5.0661	?
11	7.543	BB	0.1443	7.72257	1.8847	BROMACIL
12	8.568	BB	0.1392	3.72616	0.9094	?

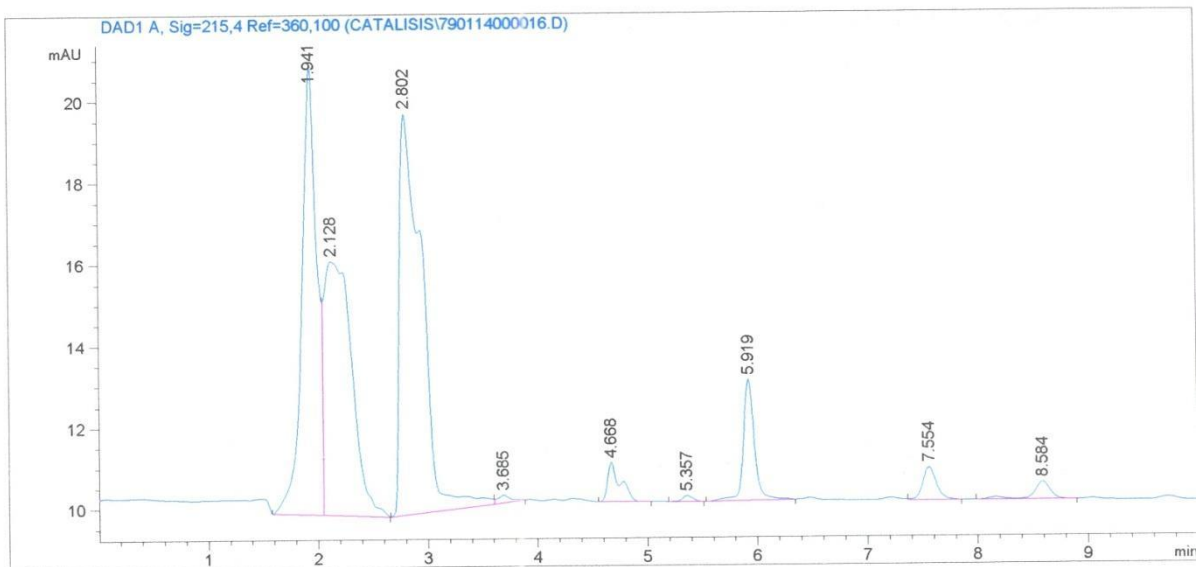
Totals : 409.74656

=====
*** End of Report ***

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\790114000016.D
Sample Name: B2.2_80,96_RECUP

```
=====
Acq. Operator   : ECV
Acq. Instrument : Instrument 1
Injection Date  : 2/18/2014 3:55:17 PM
Location       : Vial 1
Inj Volume     : Manually

Acq. Method    : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed   : 2/18/2014 3:54:14 PM by ECV
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed   : 2/18/2014 4:05:19 PM by ECV
Sample Info    : BROMACIL
=====
```



```
=====
Area Percent Report
=====
```

```
Sorted By      : Signal
Calib. Data Modified : 10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Sample Amount  : 50.00000 [ug/lt] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\790114000016.D
Sample Name: B2.2_80,96_RECUP

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	1.941	BV	0.1439	105.60306	26.6664	?
2	2.128	VB	0.2408	109.24683	27.5865	?
3	2.802	BV	0.1927	138.91972	35.0793	?
4	3.685	VB	0.1146	1.48508	0.3750	?
5	4.668	BB	0.1135	7.68871	1.9415	?
6	5.357	BB	0.1022	9.76692e-1	0.2466	?
7	5.919	BB	0.1054	20.65271	5.2151	?
8	7.554	VB	0.1318	6.89925	1.7422	BROMACIL
9	8.584	BB	0.1600	4.54383	1.1474	?

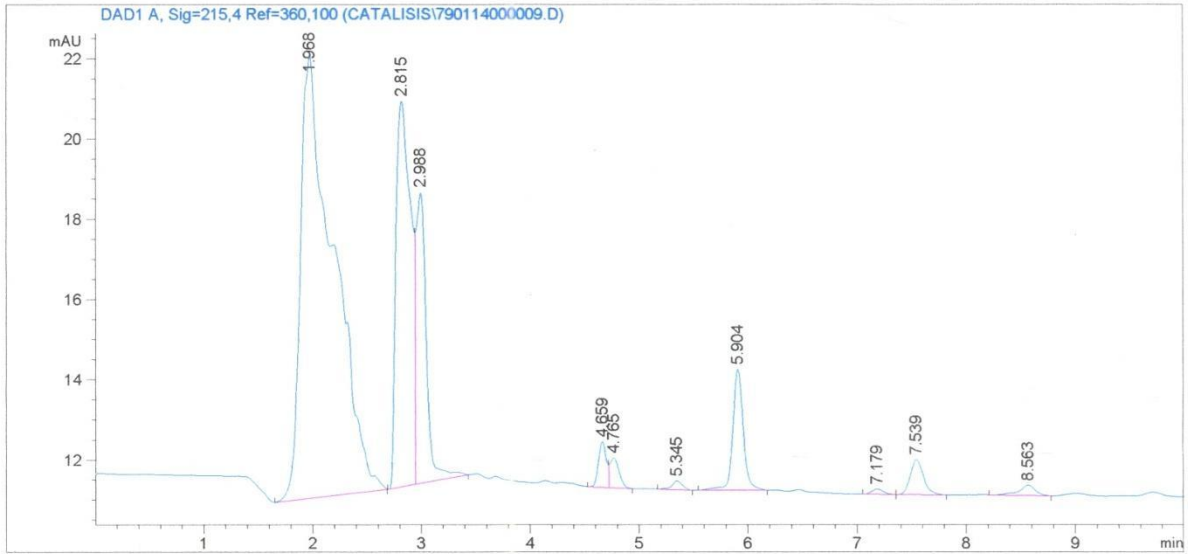
Totals : 396.01589

=====
*** End of Report ***

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\790114000009.D
Sample Name: c 80,96RECUP

```
=====
Acq. Operator   : HMN
Acq. Instrument : Instrument 1           Location : Vial 1
Injection Date  : 2/18/2014 2:27:40 PM
                                           Inj Volume : Manually

Acq. Method     : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 2/18/2014 2:01:40 PM by HMN
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 2/18/2014 2:37:44 PM by HMN
Sample Info     : BROMACIL
=====
```



```
=====
                          Area Percent Report
=====
```

```
Sorted By      :      Signal
Calib. Data Modified :      10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier     :      1.0000
Dilution       :      1.0000
Sample Amount  :      50.00000 [ug/lt] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\790114000009.D
Sample Name: c 80,96RECUP

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	1.968	BB	0.2788	233.33205	56.0689	?
2	2.815	BV	0.1428	91.24628	21.9262	?
3	2.988	VB	0.1023	48.70215	11.7030	?
4	4.659	BV	0.0766	5.89236	1.4159	?
5	4.765	VB	0.0863	4.26541	1.0250	?
6	5.345	BB	0.1015	1.44207	0.3465	?
7	5.904	BB	0.1026	20.32095	4.8831	?
8	7.179	BB	0.1173	9.81413e-1	0.2358	?
9	7.539	BB	0.1305	7.43124	1.7857	BROMACIL
10	8.563	BB	0.1515	2.53866	0.6100	?

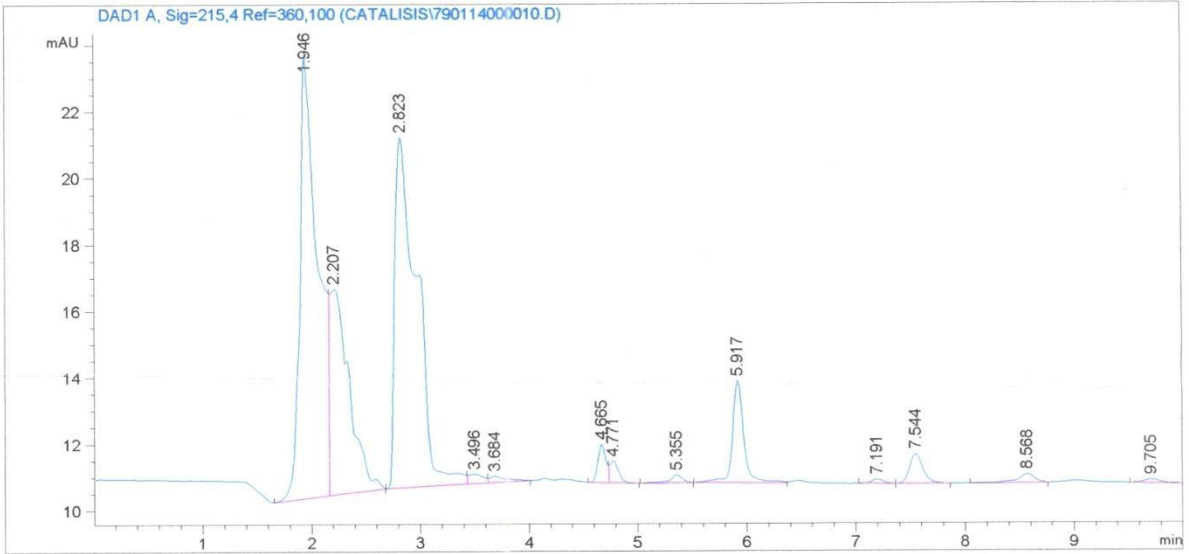
Totals : 416.15258

=====
*** End of Report ***

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\790114000010.D
Sample Name: c2_80,96_RECUP

```
=====
Acq. Operator   : HMN
Acq. Instrument : Instrument 1           Location : Vial 1
Injection Date  : 2/18/2014 2:41:57 PM
                                           Inj Volume : Manually

Acq. Method     : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 2/18/2014 2:37:45 PM by HMN
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 2/18/2014 2:51:59 PM by HMN
Sample Info     : BROMACIL
=====
```



=====
Area Percent Report
=====

```
Sorted By      : Signal
Calib. Data Modified : 10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Sample Amount   : 50.00000 [ug/lt] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\790114000010.D
Sample Name: c2_80,96_RECUP

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	1.946	BV	0.1628	154.71442	35.9955	?
2	2.207	VB	0.1713	75.90968	17.6609	?
3	2.823	BV	0.1964	148.08397	34.4528	?
4	3.496	VV	0.1315	2.69459	0.6269	?
5	3.684	VB	0.1431	2.05726	0.4786	?
6	4.665	BV	0.0810	6.00041	1.3960	?
7	4.771	VB	0.0843	3.55841	0.8279	?
8	5.355	BB	0.1212	1.87128	0.4354	?
9	5.917	BV	0.1095	22.45474	5.2243	?
10	7.191	BB	0.1188	9.97860e-1	0.2322	?
11	7.544	BB	0.1315	7.62560	1.7742	BROMACIL
12	8.568	BB	0.1615	2.75682	0.6414	?
13	9.705	BBA	0.1503	1.09153	0.2540	?

Totals : 429.81656

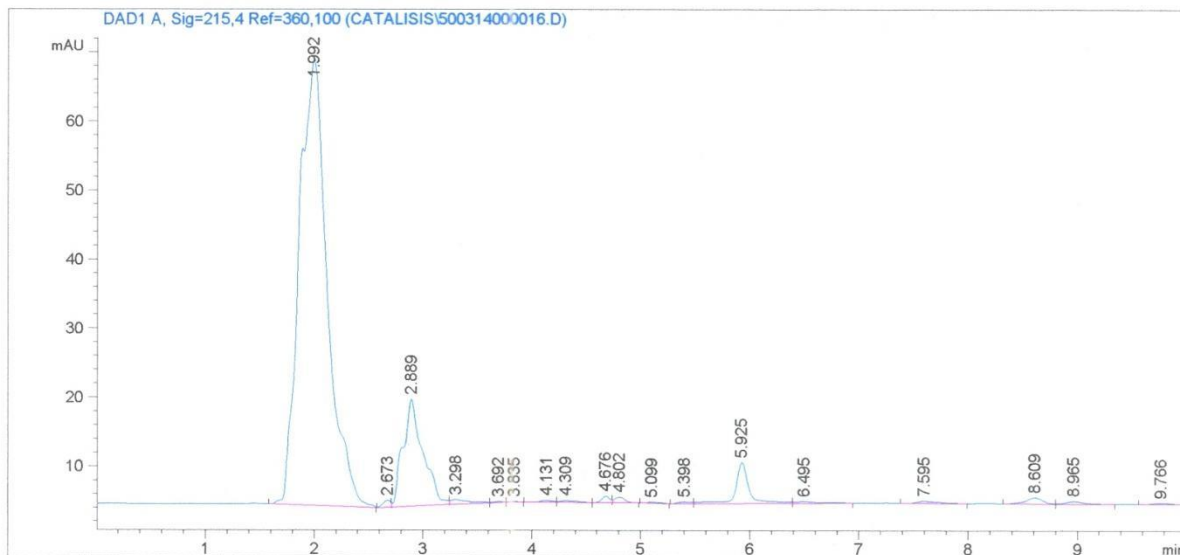
=====
*** End of Report ***

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\500314000016.D
Sample Name: Recup20ugA1

Exp 2

```
=====
Acq. Operator   : ECV
Acq. Instrument : Instrument 1           Location : Vial 1
Injection Date  : 3/21/2014 3:22:16 PM
                                           Inj Volume : Manually

Acq. Method     : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 3/21/2014 3:01:11 PM by ECV
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 3/21/2014 3:32:20 PM by ECV
Sample Info     : RECUPERACION BROMACIL
=====
```



```
=====
                          Area Percent Report
=====
```

```
Sorted By      :      Signal
Calib. Data Modified :      10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier     :      1.0000
Dilution       :      1.0000
Sample Amount:   :      50.00000 [ug/lit]   (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\500314000016.D
Sample Name: Recup20ugA1

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	1.992	BB	0.2383	1162.24500	79.3266	?
2	2.673	BV	0.0771	4.82106	0.3291	?
3	2.889	VV	0.1694	198.22406	13.5294	?
4	3.298	VV	0.1520	8.15456	0.5566	?
5	3.692	VB	0.0818	7.77491e-1	0.0531	?
6	3.835	BB	0.0679	4.58531e-1	0.0313	?
7	4.131	BV	0.1257	2.00848	0.1371	?
8	4.309	VB	0.1468	2.52657	0.1724	?
9	4.676	BV	0.0786	4.55700	0.3110	?
10	4.802	VB	0.0912	4.80831	0.3282	?
11	5.099	BB	0.1295	1.30125	0.0888	?
12	5.398	BV	0.1360	2.20447	0.1505	?
13	5.925	VV	0.1228	50.08335	3.4183	?
14	6.495	VB	0.1927	3.57676	0.2441	?
15	7.370		0.0000	0.00000	0.0000	BROMACIL
16	7.595	BB	0.1907	4.11717	0.2810	?
17	8.609	BV	0.1523	9.21319	0.6288	?
18	8.965	VB	0.1724	4.26257	0.2909	?
19	9.766	BBA	0.1531	1.79954	0.1228	?

Totals : 1465.13938

1 Warnings or Errors :

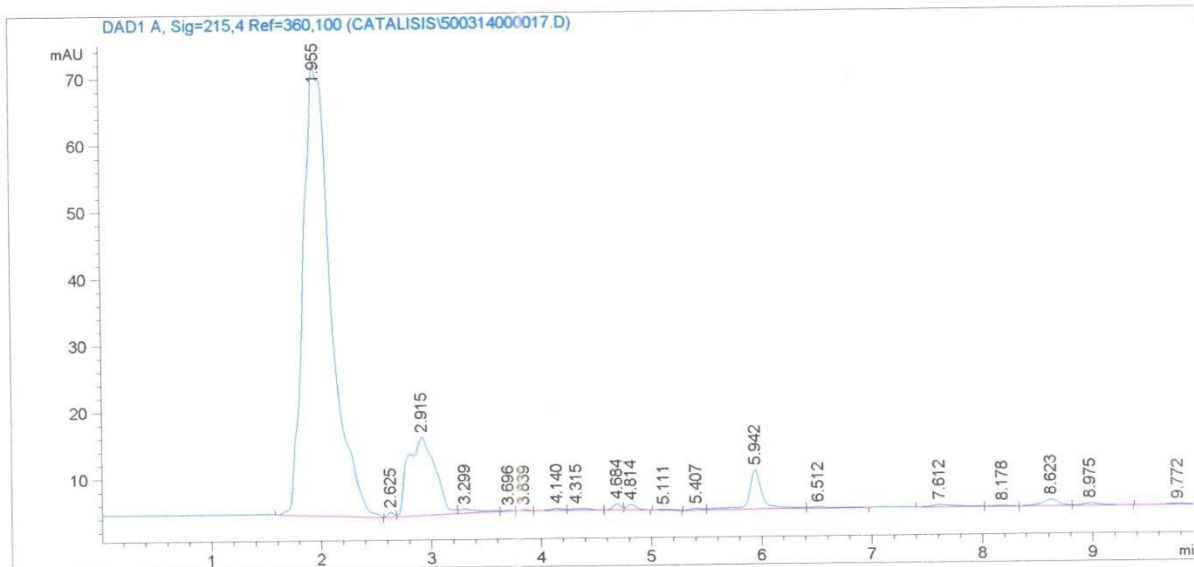
Warning : Calibrated compound(s) not found

=====
*** End of Report ***

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\500314000017.D
Sample Name: Recup20ugA2

```
=====
Acq. Operator   : ECV
Acq. Instrument : Instrument 1
Injection Date  : 3/21/2014 3:34:50 PM
Location       : Vial 1
Inj Volume     : Manually

Acq. Method    : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed   : 3/21/2014 3:32:21 PM by ECV
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed   : 3/21/2014 3:44:52 PM by ECV
Sample Info    : RECUPERACION BROMACIL
=====
```



=====
Area Percent Report
=====

```
Sorted By           : Signal
Calib. Data Modified : 10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier          : 1.0000
Dilution            : 1.0000
Sample Amount       : 50.00000 [ug/lt] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\500314000017.D
Sample Name: Recup20ugA2

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	1.955	BB	0.2209	1180.32166	79.3519	?
2	2.625	BV	0.0626	2.81797	0.1894	?
3	2.915	VV	0.2214	202.07784	13.5855	?
4	3.299	VV	0.1551	8.21492	0.5523	?
5	3.696	VB	0.0806	7.84840e-1	0.0528	?
6	3.839	BV	0.0712	5.08940e-1	0.0342	?
7	4.140	VV	0.1327	2.27608	0.1530	?
8	4.315	VB	0.1562	2.72426	0.1831	?
9	4.684	BV	0.0791	4.55349	0.3061	?
10	4.814	VB	0.0945	4.82497	0.3244	?
11	5.111	BB	0.1231	1.24612	0.0838	?
12	5.407	BV	0.1359	2.23962	0.1506	?
13	5.942	VV	0.1263	49.78363	3.3469	?
14	6.512	VB	0.1878	3.13108	0.2105	?
15	7.370		0.0000	0.00000	0.0000	BROMACIL
16	7.612	BV	0.2005	4.59493	0.3089	?
17	8.178	VV	0.1655	1.28479	0.0864	?
18	8.623	VV	0.1603	9.93837	0.6681	?
19	8.975	VB	0.1806	4.23899	0.2850	?
20	9.772	BBA	0.1569	1.88952	0.1270	?

Totals : 1487.45200

1 Warnings or Errors :

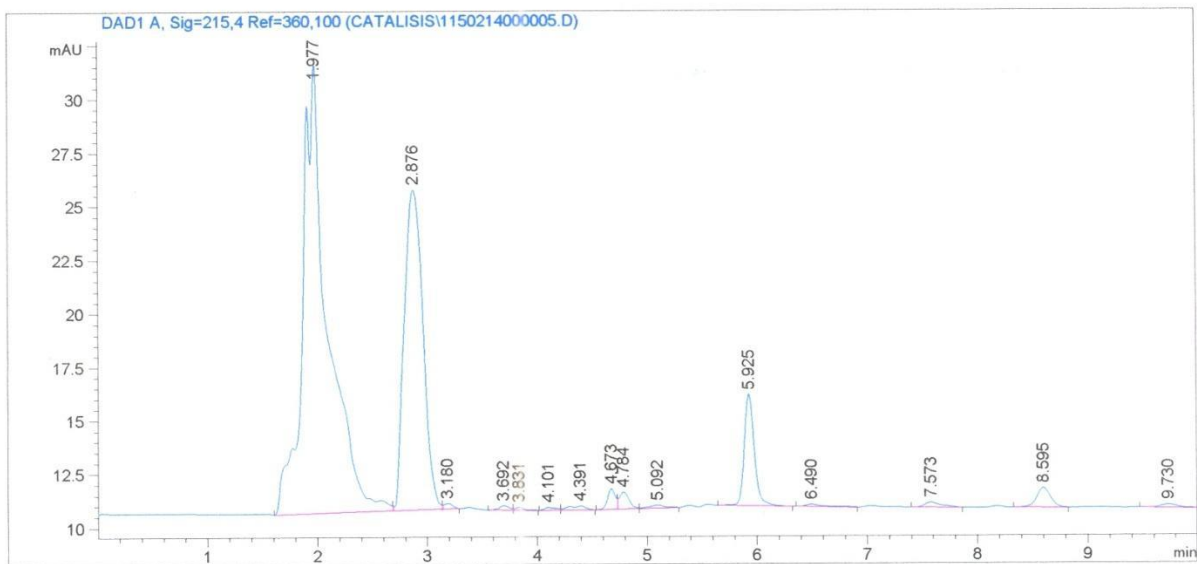
Warning : Calibrated compound(s) not found

=====
*** End of Report ***

Sample Name: RECUP20ugL *B₁*

```

=====
Acq. Operator   : ECV
Acq. Instrument : Instrument 1           Location : Vial 1
Injection Date  : 3/14/2014 3:16:28 PM
                                           Inj Volume : Manually
Method          : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed   : 3/5/2014 1:33:45 PM by HMN
Sample Info    : BROMACIL
=====
    
```



=====
 Area Percent Report
 =====

```

Sorted By      : Signal
Calib. Data Modified : 10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Sample Amount  : 20.00000 [ug/lt] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
    
```

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	1.977	BV	0.2031	335.80054	58.1914	?
2	2.876	VV	0.1907	177.72052	30.7975	?

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\1150214000005.D
Sample Name: RECUP20ugL

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
3	3.180	VB	0.0825	1.40688	0.2438	?
4	3.692	BV	0.0950	1.32063	0.2289	?
5	3.831	VB	0.0766	6.87837e-1	0.1192	?
6	4.101	BV	0.1068	9.16082e-1	0.1587	?
7	4.391	VB	0.1393	1.95951	0.3396	?
8	4.673	BV	0.0747	4.76485	0.8257	?
9	4.784	VV	0.0898	4.63699	0.8036	?
10	5.092	VB	0.1289	1.26119	0.2186	?
11	5.925	BB	0.0986	33.16543	5.7473	?
12	6.490	BB	0.1484	1.21034	0.2097	?
13	7.370		0.0000	0.00000	0.0000	BROMACIL
14	7.573	BB	0.1524	2.55183	0.4422	?
15	8.595	BB	0.1396	7.99972	1.3863	?
16	9.730	BBA	0.1612	1.65955	0.2876	?

Totals : 577.06187

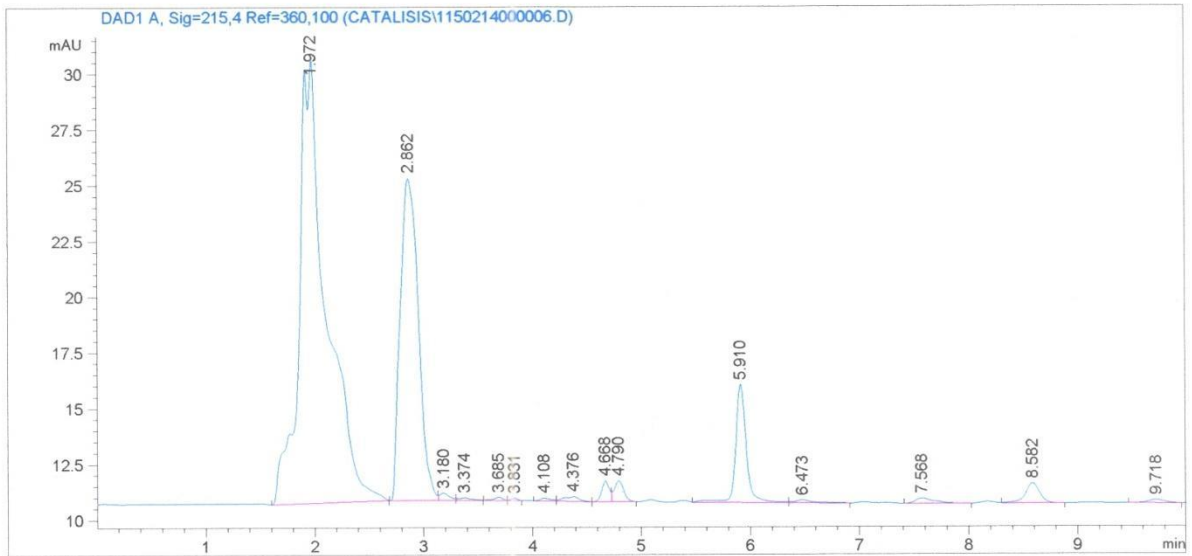
1 Warnings or Errors :

Warning : Calibrated compound(s) not found

=====
*** End of Report ***

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\1150214000006.D
Sample Name: RECUP20ugL2 B2

=====
Acq. Operator : ECV
Acq. Instrument : Instrument 1 Location : Vial 1
Injection Date : 3/14/2014 3:29:51 PM
Inj Volume : Manually
Acq. Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed : 3/14/2014 3:26:31 PM by ECV
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed : 3/14/2014 3:39:53 PM by ECV
Sample Info : BROMACIL



=====
Area Percent Report
=====

Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : 10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Sample Amount : 20.00000 [ug/lt] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\1150214000006.D
Sample Name: RECUP20ugL2

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	1.972	BB	0.2204	348.90198	59.7414	?
2	2.862	BV	0.1830	167.19014	28.6275	?
3	3.180	VV	0.0930	2.04113	0.3495	?
4	3.374	VB	0.1112	8.92979e-1	0.1529	?
5	3.685	BV	0.0821	7.48571e-1	0.1282	?
6	3.831	VB	0.0622	4.33357e-1	0.0742	?
7	4.108	BV	0.1077	9.31916e-1	0.1596	?
8	4.376	VB	0.1289	2.14803	0.3678	?
9	4.668	BV	0.0733	4.56950	0.7824	?
10	4.790	VB	0.0953	5.70335	0.9766	?
11	5.910	VV	0.1039	36.08118	6.1781	?
12	6.473	VB	0.1528	1.45355	0.2489	?
13	7.370		0.0000	0.00000	0.0000	BROMACIL
14	7.568	BV	0.1679	2.82601	0.4839	?
15	8.582	VB	0.1420	8.54774	1.4636	?
16	9.718	BBA	0.1565	1.55052	0.2655	?

Totals : 584.01995

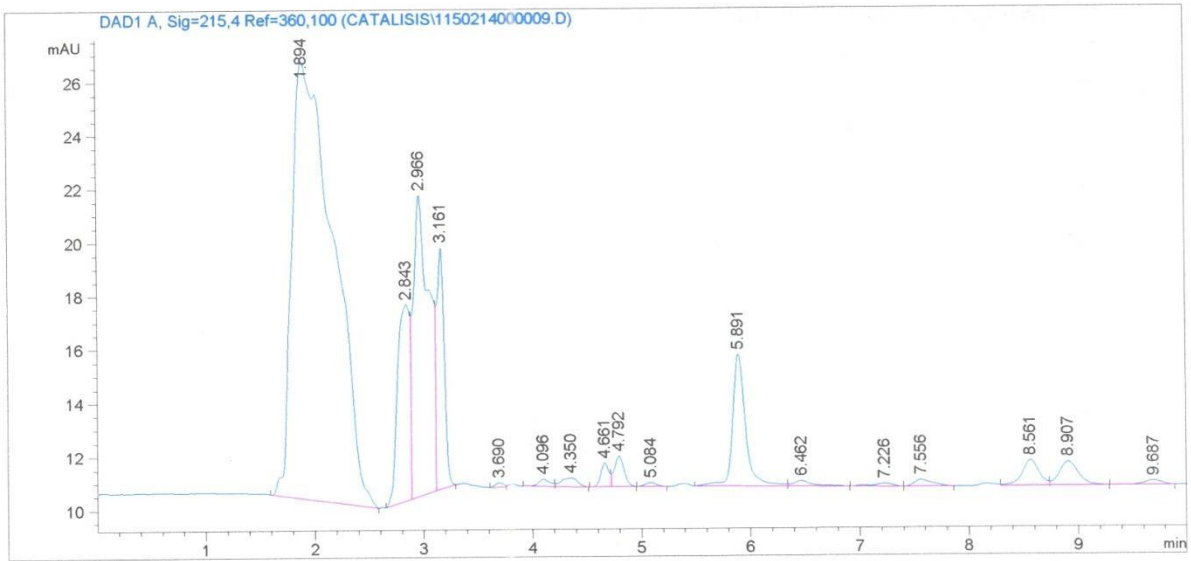
1 Warnings or Errors :

Warning : Calibrated compound(s) not found

=====
*** End of Report ***

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\1150214000009.D
Sample Name: RECUP20ugL.C1

=====
Acq. Operator : ECV
Acq. Instrument : Instrument 1 Location : Vial 1
Injection Date : 3/14/2014 4:34:08 PM Inj Volume : Manually
Acq. Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed : 3/14/2014 4:24:51 PM by ECV
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed : 3/14/2014 4:44:10 PM by ECV
Sample Info : BROMACIL
=====



=====
Area Percent Report
=====

Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : 10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Sample Amount: : 50.00000 [ug/lit] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\1150214000009.D
Sample Name: RECUP20ugL.C1

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	1.894	BB	0.3397	436.06638	58.8196	?
2	2.843	BV	0.1288	58.22137	7.8533	?
3	2.966	VV	0.1403	115.63037	15.5970	?
4	3.161	VB	0.0708	42.40620	5.7200	?
5	3.690	BV	0.0784	7.82722e-1	0.1056	?
6	4.096	BV	0.1092	1.93082	0.2604	?
7	4.350	VB	0.1676	3.34714	0.4515	?
8	4.661	BV	0.0811	4.62447	0.6238	?
9	4.792	VB	0.0967	7.03185	0.9485	?
10	5.084	BB	0.1080	9.61655e-1	0.1297	?
11	5.891	BV	0.1240	40.43550	5.4542	?
12	6.462	VB	0.1606	2.34606	0.3165	?
13	7.226	BB	0.1818	1.41051	0.1903	BROMACIL
14	7.556	BB	0.1641	2.84402	0.3836	?
15	8.561	VV	0.1636	10.46049	1.4110	?
16	8.907	VB	0.1910	10.94750	1.4767	?
17	9.687	BBA	0.1672	1.91506	0.2583	?

Totals : 741.36212

=====
*** End of Report ***

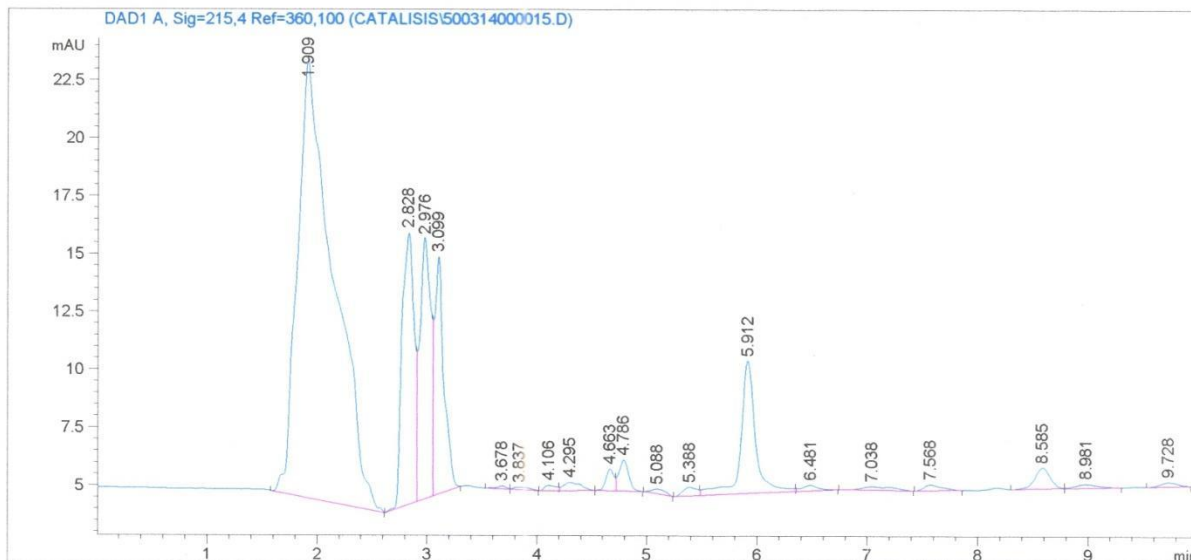
Sample Name: Recup20ugC2

```

=====
Acq. Operator   : ECV
Acq. Instrument : Instrument 1
Injection Date  : 3/21/2014 2:51:05 PM
Location        : Vial 1
Inj Volume     : Manually

Acq. Method    : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed   : 3/14/2014 4:59:14 PM by ECV
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed   : 3/21/2014 3:01:10 PM by ECV
Sample Info    : RECUPERACION BROMACIL
=====

```



```

=====
                          Area Percent Report
=====

```

```

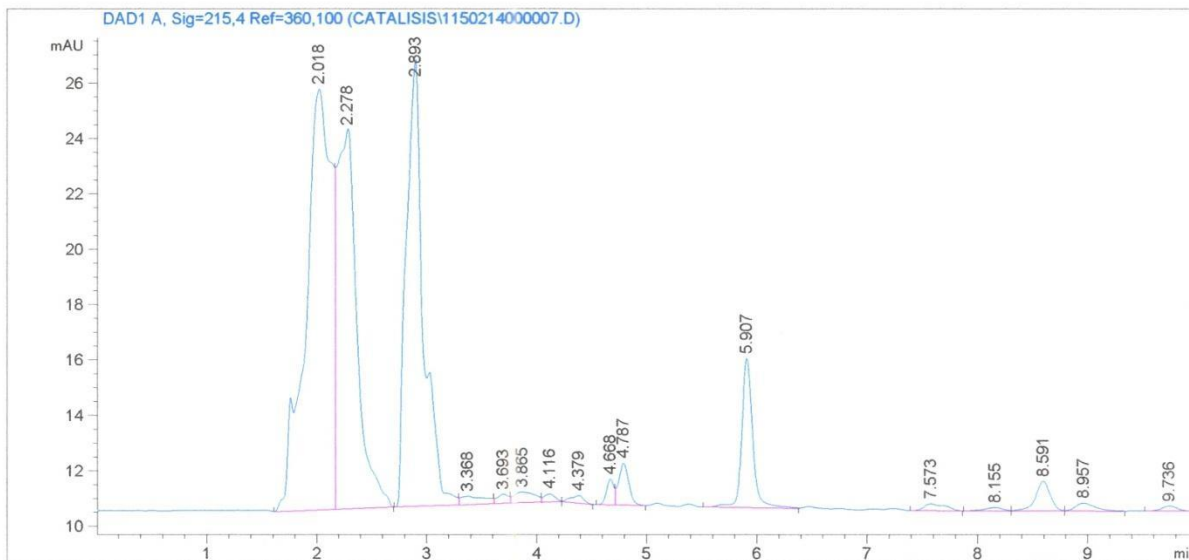
Sorted By       : Signal
Calib. Data Modified : 10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier      : 1.0000
Dilution        : 1.0000
Sample Amount   : 50.00000 [ug/lt] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

```

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\1150214000007.D
Sample Name: RECUP20ugL.E1

```
=====
Acq. Operator   : ECV
Acq. Instrument : Instrument 1                Location : Vial 1
Injection Date  : 3/14/2014 4:01:19 PM
                                           Inj Volume : Manually

Acq. Method     : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 3/14/2014 3:39:53 PM by ECV
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 3/14/2014 4:11:21 PM by ECV
Sample Info     : BROMACIL
=====
```



```
=====
                          Area Percent Report
=====
```

```
Sorted By           :      Signal
Calib. Data Modified :      10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier          :      1.0000
Dilution            :      1.0000
Sample Amount       :      50.00000 [ug/lt] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\1150214000007.D
Sample Name: RECUP20ugL.E1

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	2.018	BV	0.2281	250.17937	36.4221	?
2	2.278	VB	0.1715	172.65465	25.1358	?
3	2.893	BV	0.1523	175.90979	25.6097	?
4	3.368	VV	0.2083	4.69854	0.6840	?
5	3.693	VV	0.1028	2.38663	0.3475	?
6	3.865	VV	0.2165	5.09019	0.7411	?
7	4.116	VB	0.1038	1.94545	0.2832	?
8	4.379	BB	0.1171	2.13530	0.3109	?
9	4.668	BV	0.0749	4.33654	0.6313	?
10	4.787	VV	0.0989	9.69481	1.4114	?
11	5.907	BV	0.1054	37.51926	5.4622	?
12	7.370		0.0000	0.00000	0.0000	BROMACIL
13	7.573	BB	0.1863	3.30896	0.4817	?
14	8.155	BV	0.1843	1.52355	0.2218	?
15	8.591	VV	0.1459	10.12067	1.4734	?
16	8.957	VB	0.1897	3.64210	0.5302	?
17	9.736	BBA	0.1448	1.74219	0.2536	?

Totals : 686.88799

1 Warnings or Errors :

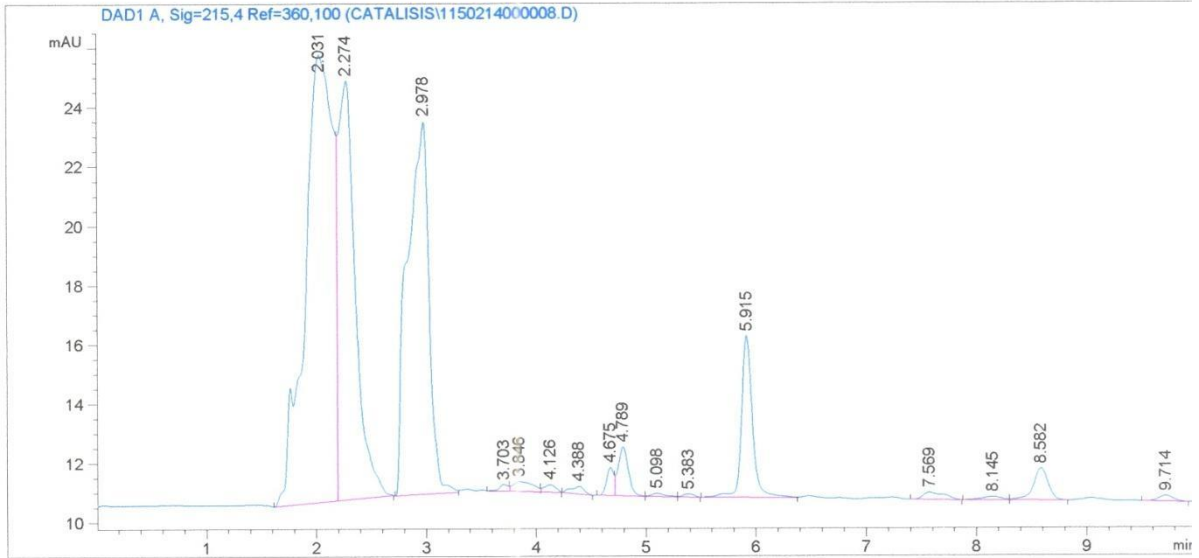
Warning : Calibrated compound(s) not found

=====
*** End of Report ***

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\1150214000008.D
Sample Name: RECUP20ugL.E2

```
=====
Acq. Operator   : ECV
Acq. Instrument : Instrument 1           Location : Vial 1
Injection Date  : 3/14/2014 4:14:49 PM
                                           Inj Volume : Manually

Acq. Method    : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed   : 3/14/2014 4:11:21 PM by ECV
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed   : 3/14/2014 4:24:51 PM by ECV
Sample Info    : BROMACIL
=====
```



```
=====
Area Percent Report
=====
```

```
Sorted By       : Signal
Calib. Data Modified : 10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier      : 1.0000
Dilution        : 1.0000
Sample Amount:   : 50.00000 [ug/lt] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\1150214000008.D
Sample Name: RECUP20ugL.E2

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	2.031	BV	0.2699	271.01230	40.1583	?
2	2.274	VB	0.1544	153.03404	22.6764	?
3	2.978	BV	0.1739	170.08604	25.2031	?
4	3.703	BV	0.0861	1.22817	0.1820	?
5	3.846	VV	0.1674	4.18345	0.6199	?
6	4.126	VB	0.1108	1.74148	0.2581	?
7	4.388	BB	0.1152	1.99878	0.2962	?
8	4.675	BV	0.0706	4.40479	0.6527	?
9	4.789	VV	0.0994	10.58910	1.5691	?
10	5.098	VV	0.1179	8.91420e-1	0.1321	?
11	5.383	VB	0.1081	7.44832e-1	0.1104	?
12	5.915	BV	0.1056	37.97955	5.6278	?
13	7.370		0.0000	0.00000	0.0000	BROMACIL
14	7.569	BB	0.1826	3.39430	0.5030	?
15	8.145	BV	0.1847	1.48647	0.2203	?
16	8.582	VB	0.1458	10.13581	1.5019	?
17	9.714	VB	0.1485	1.94976	0.2889	?

Totals : 674.86031

1 Warnings or Errors :

Warning : Calibrated compound(s) not found

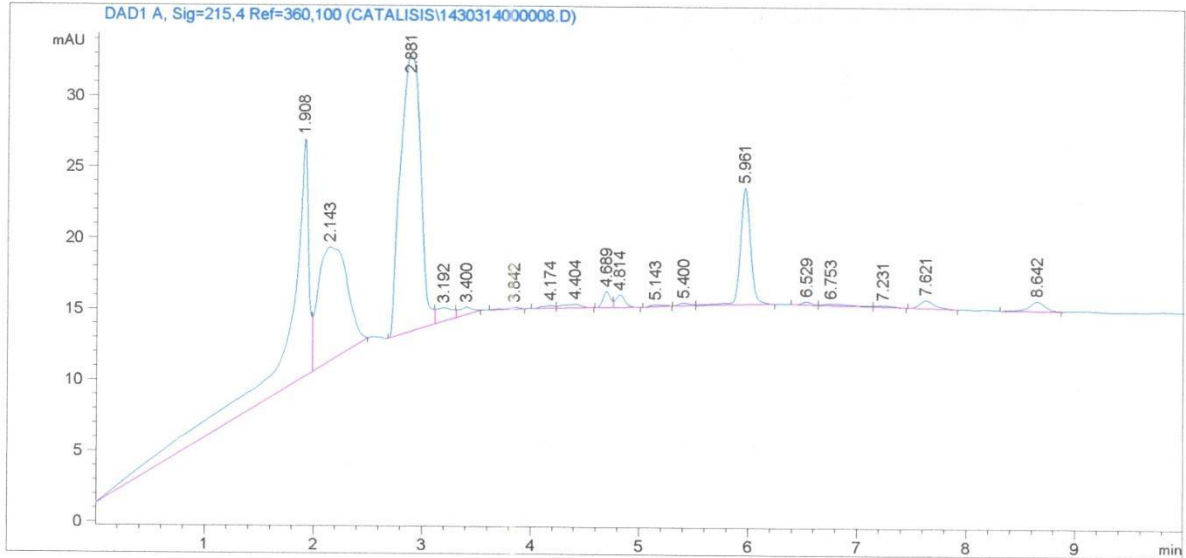
=====
*** End of Report ***

Sample Name: A.40ugl

Exp 3

```
=====
Acq. Operator   : HMN
Acq. Instrument : Instrument 1           Location : Vial 1
Injection Date  : 4/22/2014 2:19:08 PM
                                           Inj Volume : Manually

Acq. Method     : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 3/21/2014 4:50:14 PM by ECV
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 4/22/2014 2:29:13 PM by HMN
Sample Info     : 22 abril 2014
=====
```



=====
Area Percent Report
=====

```
Sorted By           :      Signal
Calib. Data Modified :      10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier          :      1.0000
Dilution            :      1.0000
Sample Amount       :      50.00000 [ug/lt] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\1430314000008.D
Sample Name: A.40ugl

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	1.908	BV	0.1681	218.01443	30.2315	?
2	2.143	VB	0.2560	148.35463	20.5720	?
3	2.881	BV	0.2074	251.81120	34.9180	?
4	3.192	VV	0.1428	9.80010	1.3590	?
5	3.400	VB	0.1245	4.63026	0.6421	?
6	3.842	BB	0.1049	9.79210e-1	0.1358	?
7	4.174	BV	0.1126	1.45071	0.2012	?
8	4.404	VB	0.1628	2.96874	0.4117	?
9	4.689	BV	0.0777	5.46671	0.7581	?
10	4.814	VB	0.0907	5.17341	0.7174	?
11	5.143	BB	0.1194	1.17267	0.1626	?
12	5.400	BV	0.1050	1.43597	0.1991	?
13	5.961	VB	0.1003	53.66776	7.4420	?
14	6.529	BV	0.0934	1.22666	0.1701	?
15	6.753	VV	0.2457	2.12370	0.2945	?
16	7.231	VB	0.1420	1.05053	0.1457	BROMACIL
17	7.621	BB	0.1428	5.36323	0.7437	?
18	8.642	BB	0.1507	6.45986	0.8958	?

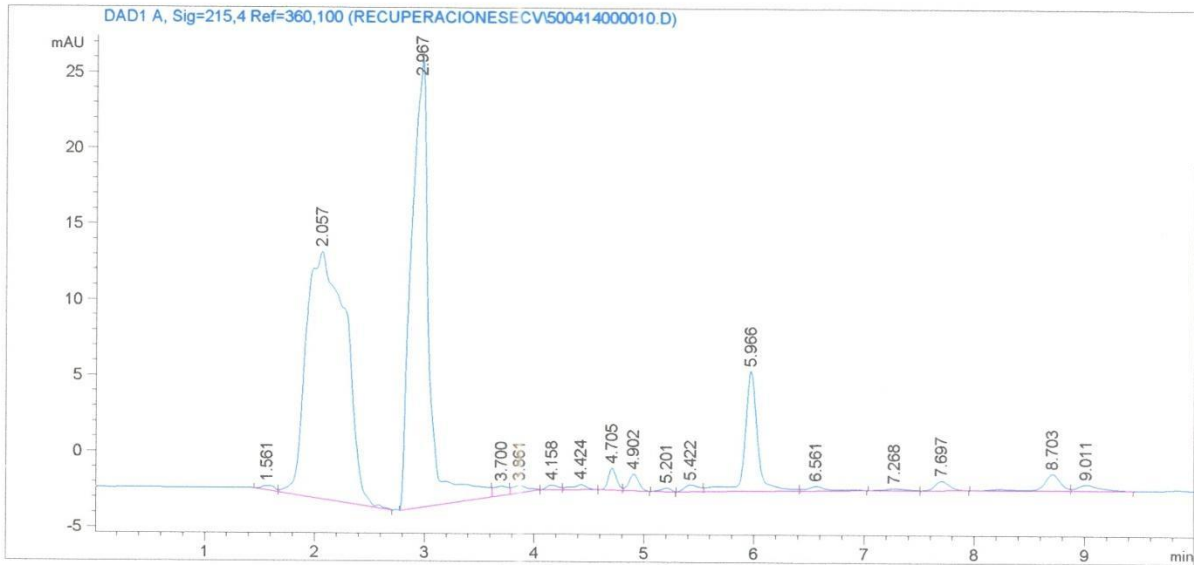
Totals : 721.14978

*** End of Report ***

Data File C:\CHEM32\1\DATA\RECUPERACIONESECV\500414000010.D
Sample Name: 48UG

```
=====
Acq. Operator   : ECV
Acq. Instrument : Instrument 1
Injection Date  : 5/6/2014 3:19:49 PM
Location       : Vial 1
Inj Volume     : Manually

Acq. Method    : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed   : 5/6/2014 3:08:35 PM by ECV
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed   : 5/6/2014 3:29:51 PM by ECV
Sample Info    : bromacil
=====
```



```
=====
Area Percent Report
=====
```

```
Sorted By       : Signal
Calib. Data Modified : 10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier      : 1.0000
Dilution        : 1.0000
Sample Amount:   : 50.00000 [ug/lit] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```


Data File C:\CHEM32\1\DATA\RECUPERACIONESECV\500414000010.D
Sample Name: 48UG

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	1.561	BV	0.1366	2.23574	0.2553	?
2	2.057	VB	0.3098	410.04068	46.8244	?
3	2.967	BV	0.1881	334.71207	38.2223	?
4	3.700	VV	0.1252	5.54733	0.6335	?
5	3.861	VB	0.1398	4.80902	0.5492	?
6	4.158	BV	0.1195	2.30851	0.2636	?
7	4.424	VB	0.1377	3.19679	0.3651	?
8	4.705	BV	0.0818	7.62367	0.8706	?
9	4.902	VB	0.1004	6.71195	0.7665	?
10	5.201	BB	0.0997	1.54047	0.1759	?
11	5.422	BV	0.1395	4.24103	0.4843	?
12	5.966	VV	0.1190	64.39587	7.3537	?
13	6.561	VB	0.1656	3.56996	0.4077	?
14	7.268	BB	0.1533	1.38212	0.1578	BROMACIL
15	7.697	BB	0.1377	5.55147	0.6339	?
16	8.703	BV	0.1664	12.05278	1.3764	?
17	9.011	VB	0.2052	5.77904	0.6599	?

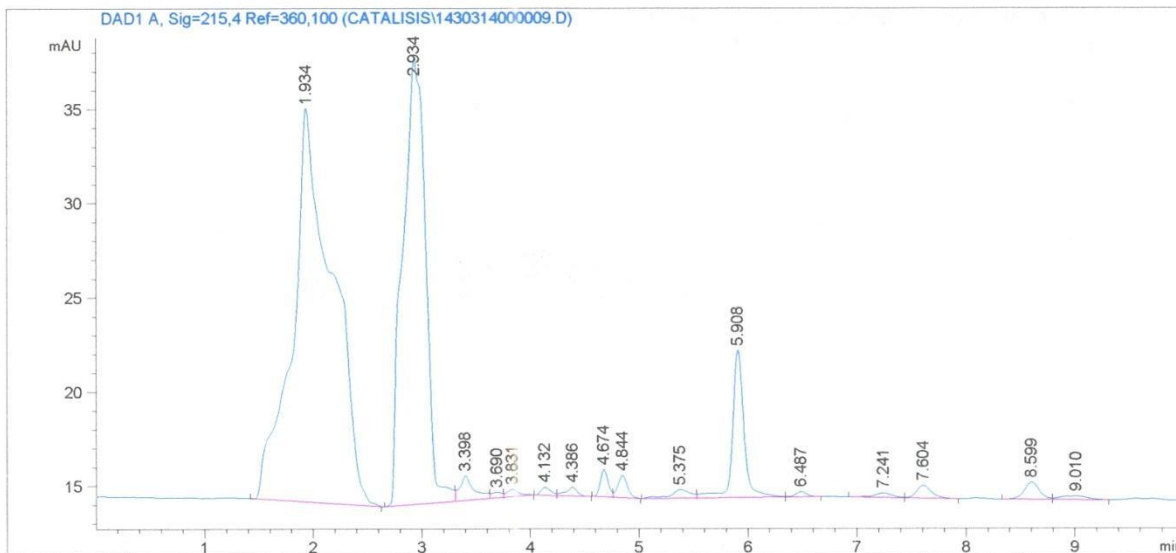
Totals : 875.69851

=====
*** End of Report ***

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\1430314000009.D
Sample Name: C.40ugl

```
=====
Acq. Operator   : HMN
Acq. Instrument : Instrument 1           Location : Vial 1
Injection Date  : 4/22/2014 2:38:26 PM
                                           Inj Volume : Manually

Acq. Method     : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 4/22/2014 2:29:13 PM by HMN
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 4/22/2014 2:48:28 PM by HMN
Sample Info     : 22 abril 2014
=====
```



```
=====
                          Area Percent Report
=====
```

```
Sorted By           : Signal
Calib. Data Modified : 10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier          : 1.0000
Dilution            : 1.0000
Sample Amount       : 50.00000 [ug/lt] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\1430314000009.D
Sample Name: C.40ugl

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	1.934	BB	0.3225	532.52673	53.2269	?
2	2.934	BV	0.1908	344.15384	34.3987	?
3	3.398	VV	0.1240	12.08480	1.2079	?
4	3.690	VV	0.0963	2.07225	0.2071	?
5	3.831	VB	0.1108	2.97559	0.2974	?
6	4.132	BV	0.0996	2.63407	0.2633	?
7	4.386	VB	0.1054	3.24415	0.3243	?
8	4.674	BV	0.0790	7.31598	0.7312	?
9	4.844	VB	0.0908	7.12701	0.7124	?
10	5.375	BV	0.1861	5.50190	0.5499	?
11	5.908	VV	0.1098	57.31921	5.7291	?
12	6.487	VB	0.1113	1.96284	0.1962	?
13	7.241	BV	0.1723	2.96587	0.2964	BROMACIL
14	7.604	VB	0.1439	6.50129	0.6498	?
15	8.599	BV	0.1498	8.87415	0.8870	?
16	9.010	VB	0.2410	3.22442	0.3223	?

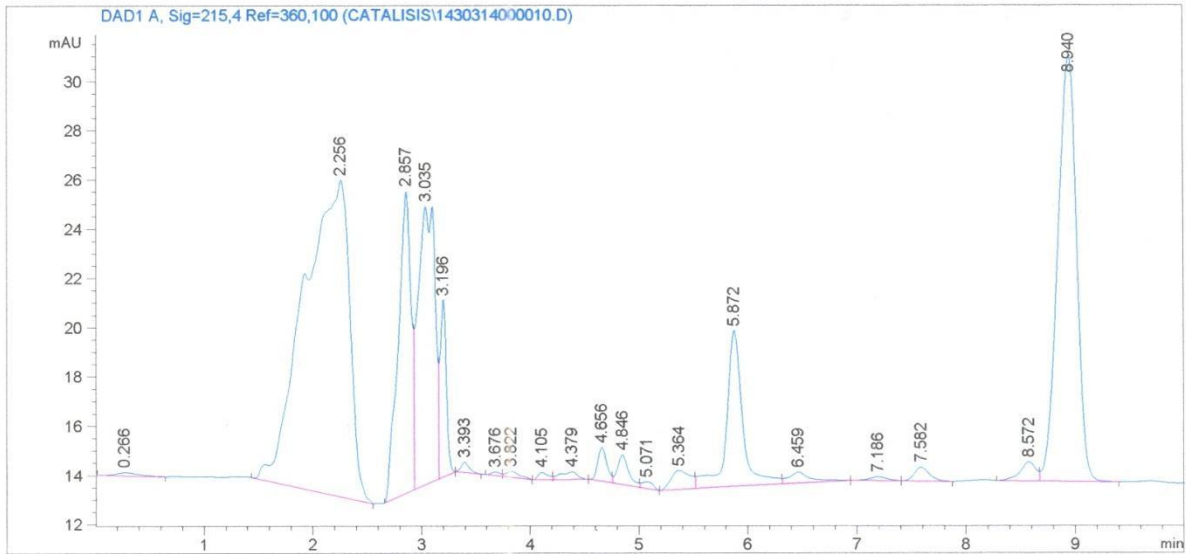
Totals : 1000.48410

=====
*** End of Report ***

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\1430314000010.D
Sample Name: D.40ugl

```
=====
Acq. Operator   : HMN
Acq. Instrument : Instrument 1           Location : Vial 1
Injection Date  : 4/22/2014 2:53:25 PM
                                           Inj Volume : Manually

Acq. Method     : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 4/22/2014 2:48:28 PM by HMN
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 4/22/2014 3:03:27 PM by HMN
Sample Info     : 22 abril 2014
=====
```



```
=====
                          Area Percent Report
=====
```

```
Sorted By           :      Signal
Calib. Data Modified :      10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier          :      1.0000
Dilution            :      1.0000
Sample Amount       :      50.00000 [ug/lt] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\1430314000010.D
Sample Name: D.40ugl

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	0.266	BB	0.2337	1.87797	0.1949	?
2	2.256	BB	0.3712	373.15503	38.7208	?
3	2.857	BV	0.1171	101.96104	10.5801	?
4	3.035	VV	0.1435	123.27741	12.7920	?
5	3.196	VB	0.0622	28.27622	2.9341	?
6	3.393	BB	0.0805	2.13189	0.2212	?
7	3.676	BV	0.0890	7.93547e-1	0.0823	?
8	3.822	VB	0.1235	2.08301	0.2161	?
9	4.105	BV	0.0972	1.98415	0.2059	?
10	4.379	VB	0.1564	3.48759	0.3619	?
11	4.656	BV	0.0940	8.20908	0.8518	?
12	4.846	VV	0.1073	8.53016	0.8851	?
13	5.071	VB	0.1091	1.83760	0.1907	?
14	5.364	BV	0.1790	9.33908	0.9691	?
15	5.872	VV	0.1536	65.78043	6.8258	?
16	6.459	VB	0.1907	6.26782	0.6504	?
17	7.186	BV	0.1721	1.73842	0.1804	BROMACIL
18	7.582	VB	0.1491	5.47358	0.5680	?
19	8.572	BV	0.1544	7.84009	0.8135	?
20	8.940	VB	0.1934	209.66241	21.7558	?

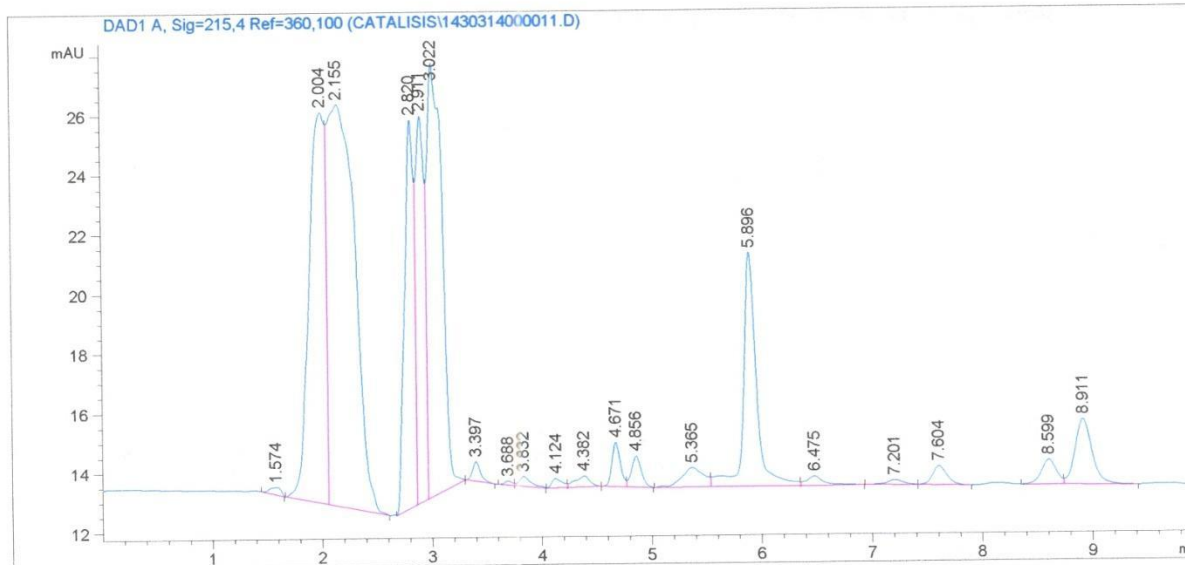
Totals : 963.70654

=====
*** End of Report ***

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CATALISIS\1430314000011.D
Sample Name: E.40ugl

=====
Acq. Operator : HMN
Acq. Instrument : Instrument 1 Location : Vial 1
Injection Date : 4/22/2014 3:12:07 PM Inj Volume : Manually

Acq. Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed : 4/22/2014 3:03:28 PM by HMN
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed : 4/22/2014 3:22:09 PM by HMN
Sample Info : 22 abril 2014



=====
Area Percent Report
=====

Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : 10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Sample Amount: : 50.00000 [ug/l] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Sample Name: E.40ugl

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	1.574	BB	0.1174	1.66060	0.2091	?
2	2.004	BV	0.1589	138.22095	17.4007	?
3	2.155	VB	0.2175	228.20766	28.7292	?
4	2.820	BV	0.0887	81.01151	10.1986	?
5	2.911	VV	0.0737	68.44576	8.6167	?
6	3.022	VB	0.1246	135.15273	17.0145	?
7	3.397	BB	0.0751	3.29632	0.4150	?
8	3.688	BV	0.0781	6.01560e-1	0.0757	?
9	3.832	VB	0.1042	2.33556	0.2940	?
10	4.124	BV	0.1038	2.04781	0.2578	?
11	4.382	VB	0.1316	3.27525	0.4123	?
12	4.671	BV	0.0828	7.92594	0.9978	?
13	4.856	VB	0.0964	6.45735	0.8129	?
14	5.365	BV	0.1981	9.02076	1.1356	?
15	5.896	VV	0.1233	63.96235	8.0523	?
16	6.475	VB	0.1534	3.38552	0.4262	?
17	7.201	BV	0.1551	1.80406	0.2271	BROMACIL
18	7.604	VB	0.1389	5.87796	0.7400	?
19	8.599	BV	0.1443	7.99443	1.0064	?
20	8.911	VB	0.1663	23.65552	2.9780	?

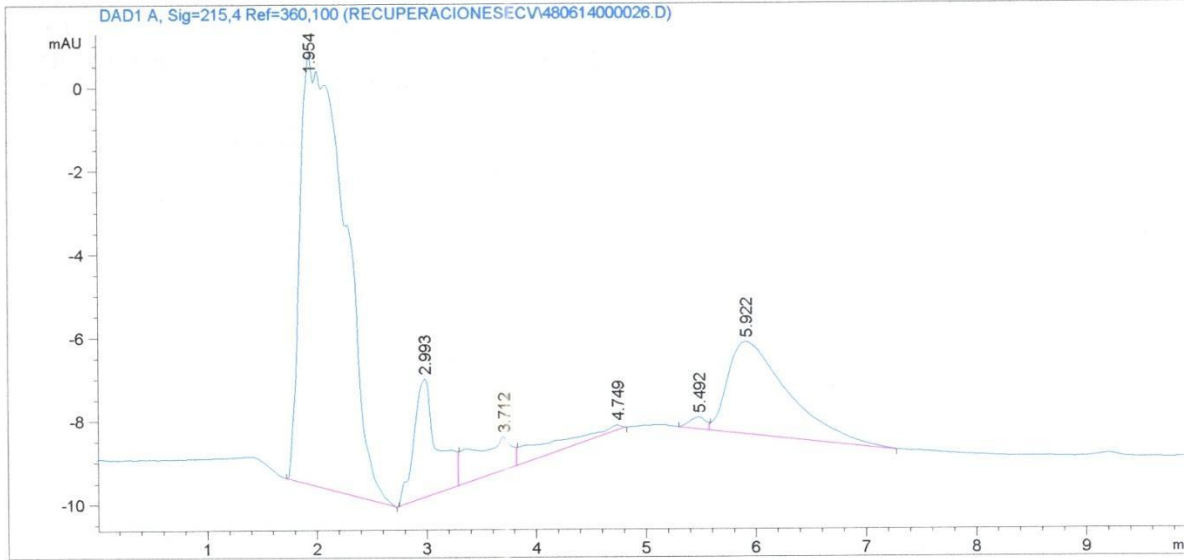
Totals : 794.33957

=====
*** End of Report ***

Data File C:\CHEM32\1\DATA\RECUPERACIONESECV\480614000026.D
Sample Name: X.METANOL

Exp 5 *Corregir*
"Exp. 4" en inform

=====
Acq. Operator : ECV
Acq. Instrument : Instrument 1 Location : Vial 1
Injection Date : 7/23/2014 2:28:44 PM
Inj Volume : Manually
Acq. Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed : 7/23/2014 2:21:00 PM by ECV
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed : 7/23/2014 5:30:10 PM by ECV
Sample Info : BROMACIL
=====



=====
Area Percent Report
=====

Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : 10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Sample Amount: : 50.00000 [ug/lt] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Data File C:\CHEM32\1\DATA\RECUPERACIONESECV\480614000026.D
Sample Name: X.METANOL

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	1.954	BB	0.3636	292.34601	64.2326	?
2	2.993	BV	0.2194	42.56378	9.3519	?
3	3.712	VV	0.3407	21.52558	4.7295	?
4	4.749	VB	1.2690	12.43653	2.7325	?
5	5.492	BV	0.1588	2.79092	0.6132	?
6	5.922	VB	0.5670	83.47338	18.3403	?
7	7.370		0.0000	0.00000	0.0000	BROMACIL

Totals : 455.13620

1 Warnings or Errors :

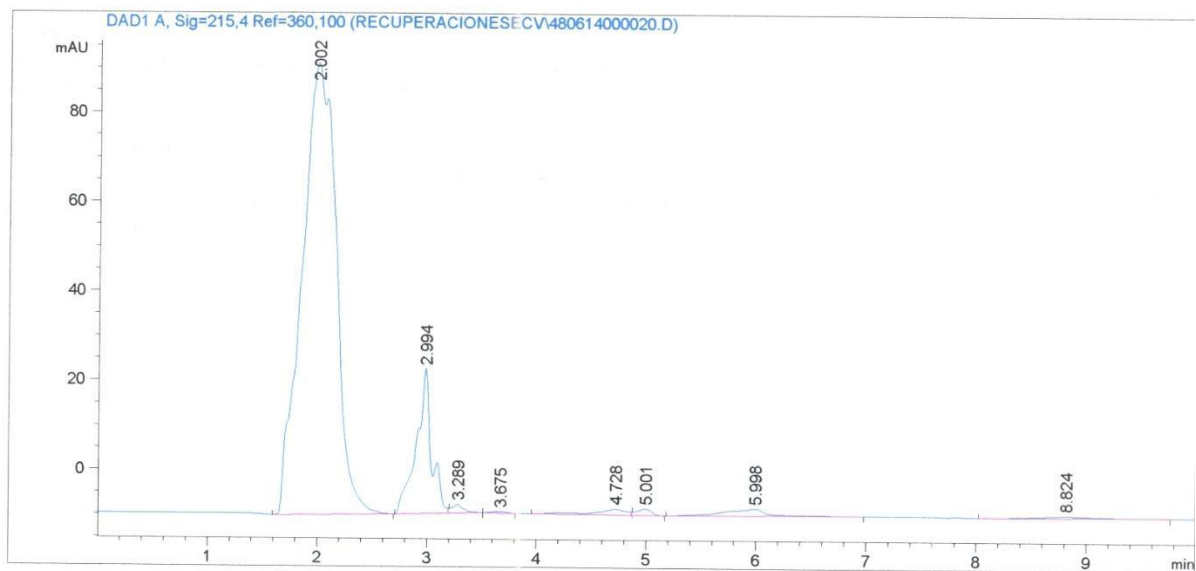
Warning : Calibrated compound(s) not found

=====
*** End of Report ***

Data File C:\CHEM32\1\DATA\RECUPERACIONESECV\480614000020.D
Sample Name: X.1

```
=====
Acq. Operator   : ECV
Acq. Instrument : Instrument 1           Location : Vial 1
Injection Date  : 7/23/2014 11:32:28 AM
                                           Inj Volume : Manually

Acq. Method     : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 7/23/2014 11:04:49 AM by ECV
                  (modified after loading)
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 7/23/2014 5:30:10 PM by ECV
Sample Info     : BROMACIL
=====
```



```
=====
                          Area Percent Report
=====
```

```
Sorted By           :      Signal
Calib. Data Modified :      10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier          :      1.0000
Dilution            :      1.0000
Sample Amount:      :      50.00000 [ug/lt] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Data File C:\CHEM32\1\DATA\RECUPERACIONESECV\480614000020.D
Sample Name: X.1

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	2.002	BB	0.2914	2177.26611	83.5493	?
2	2.994	BV	0.1299	314.94977	12.0857	?
3	3.289	VB	0.1005	13.94465	0.5351	?
4	3.675	BB	0.1517	2.34999	0.0902	?
5	4.728	BV	0.2629	24.95877	0.9578	?
6	5.001	VB	0.1330	12.85259	0.4932	?
7	5.998	BB	0.3627	44.62690	1.7125	?
8	7.370		0.0000	0.00000	0.0000	BROMACIL
9	8.824	BB	0.5180	15.01587	0.5762	?

Totals : 2605.96465

1 Warnings or Errors :

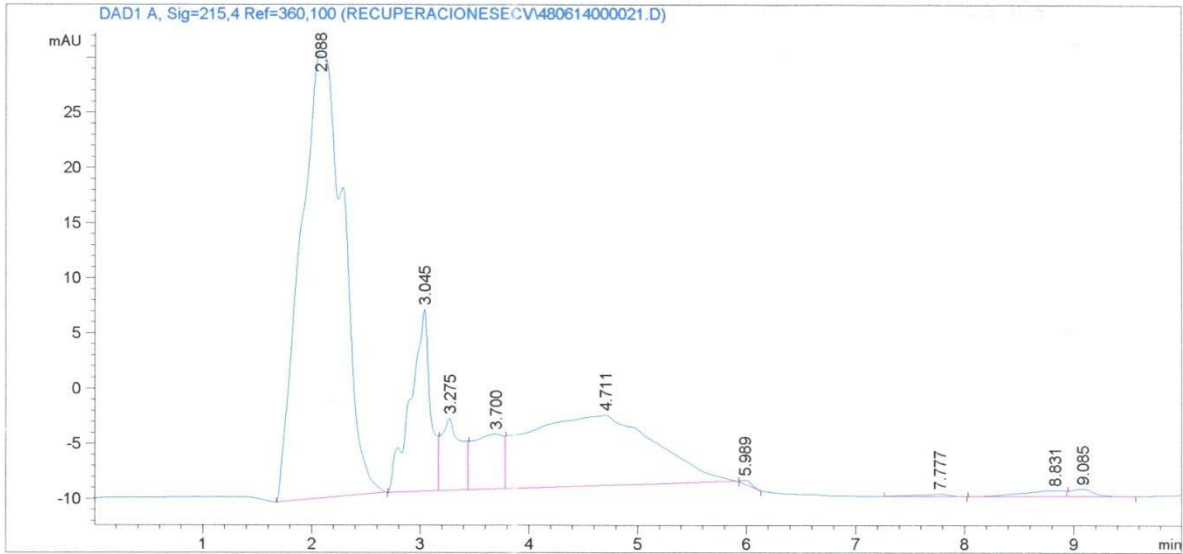
Warning : Calibrated compound(s) not found

=====
*** End of Report ***

Data File C:\CHEM32\1\DATA\RECUPERACIONESECV\480614000021.D
Sample Name: X.2

```
=====
Acq. Operator   : ECV
Acq. Instrument : Instrument 1           Location : Vial 1
Injection Date  : 7/23/2014 12:06:58 PM
                                           Inj Volume : Manually

Acq. Method    : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed   : 7/23/2014 11:44:28 AM by ECV
                (modified after loading)
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed   : 7/23/2014 5:30:10 PM by ECV
Sample Info    : BROMACIL
=====
```



```
=====
Area Percent Report
=====
```

```
Sorted By           : Signal
Calib. Data Modified : 10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier          : 1.0000
Dilution            : 1.0000
Sample Amount       : 50.00000 [ug/lt] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Data File C:\CHEM32\1\DATA\RECUPERACIONESECV\480614000021.D
Sample Name: X.2

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	2.088	BB	0.3425	1097.84106	53.8198	?
2	3.045	BV	0.1632	207.88069	10.1910	?
3	3.275	VV	0.1663	84.30046	4.1327	?
4	3.700	VV	0.2746	96.61047	4.7362	?
5	4.711	VB	0.9867	522.25317	25.6026	?
6	5.989	BB	0.1193	2.25066	0.1103	?
7	7.370		0.0000	0.00000	0.0000	BROMACIL
8	7.777	BB	0.2663	4.23627	0.2077	?
9	8.831	BV	0.3624	14.66106	0.7187	?
10	9.085	VB	0.2153	9.81383	0.4811	?

Totals : 2039.84768

1 Warnings or Errors :

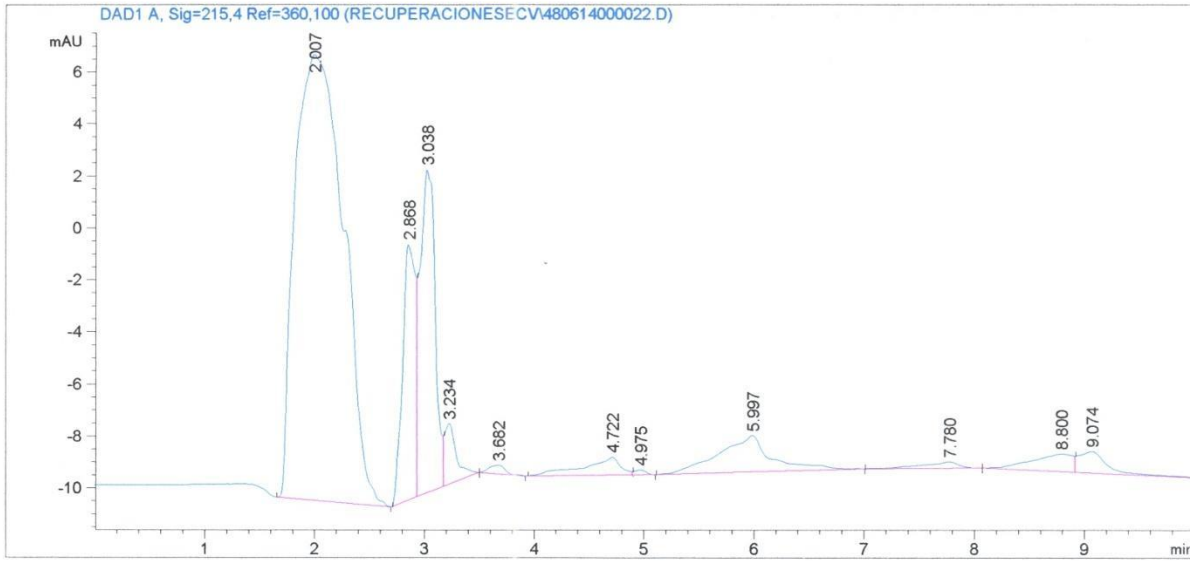
Warning : Calibrated compound(s) not found

=====
*** End of Report ***

Data File C:\CHEM32\1\DATA\RECUPERACIONESECV\480614000022.D
Sample Name: X.3

```
=====
Acq. Operator   : ECV
Acq. Instrument : Instrument 1
Injection Date  : 7/23/2014 12:26:01 PM
Location       : Vial 1
Inj Volume     : Manually

Acq. Method    : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed   : 7/23/2014 12:18:55 PM by ECV
                (modified after loading)
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed   : 7/23/2014 5:30:10 PM by ECV
Sample Info    : BROMACIL
=====
```



```
=====
Area Percent Report
=====
```

```
Sorted By           : Signal
Calib. Data Modified : 10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier          : 1.0000
Dilution            : 1.0000
Sample Amount       : 50.00000 [ug/lt] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Data File C:\CHEM32\1\DATA\RECUPERACIONESECV\480614000022.D
Sample Name: X.3

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	2.007	BB	0.4182	525.90112	62.1045	?
2	2.868	BV	0.1173	78.75073	9.2998	?
3	3.038	VV	0.1444	119.74792	14.1412	?
4	3.234	VB	0.1126	17.72084	2.0927	?
5	3.682	BB	0.1617	3.37742	0.3988	?
6	4.722	BV	0.3039	16.12733	1.9045	?
7	4.975	VB	0.1119	1.33638	0.1578	?
8	5.997	BB	0.4193	46.59498	5.5025	?
9	7.370		0.0000	0.00000	0.0000	BROMACIL
10	7.780	BB	0.3030	5.34823	0.6316	?
11	8.800	BV	0.3389	17.08416	2.0175	?
12	9.074	VBA	0.2528	14.81090	1.7490	?

Totals : 846.80001

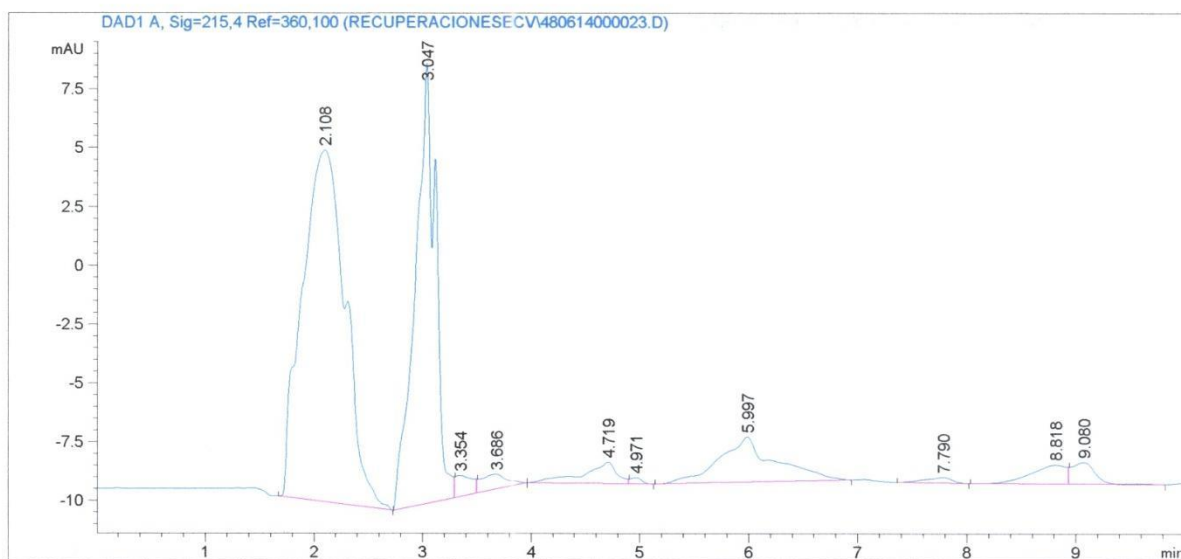
1 Warnings or Errors :

Warning : Calibrated compound(s) not found

=====
*** End of Report ***

Sample Name: X.4

```
=====
Acq. Operator   : ECV
Acq. Instrument : Instrument 1                Location : Vial 1
Injection Date  : 7/23/2014 1:27:11 PM
                                           Inj Volume : Manually
Acq. Method     : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 7/23/2014 12:37:59 PM by ECV
                  (modified after loading)
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 7/23/2014 5:30:10 PM by ECV
Sample Info     : BROMACIL
=====
```



```
=====
Area Percent Report
=====
```

```
Sorted By           : Signal
Calib. Data Modified : 10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier          : 1.0000
Dilution            : 1.0000
Sample Amount       : 50.00000 [ug/lt] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```


Data File C:\CHEM32\1\DATA\RECUPERACIONESECV\480614000023.D
Sample Name: X.4

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	2.108	BB	0.4049	411.25870	51.3642	?
2	3.047	BV	0.1645	244.03818	30.4792	?
3	3.354	VV	0.1477	9.42308	1.1769	?
4	3.686	VB	0.2452	10.76335	1.3443	?
5	4.719	BV	0.2768	19.41431	2.4248	?
6	4.971	VB	0.1092	1.89558	0.2367	?
7	5.997	BB	0.4440	67.82693	8.4713	?
8	7.370		0.0000	0.00000	0.0000	BROMACIL
9	7.790	BB	0.2355	4.01798	0.5018	?
10	8.818	BV	0.3149	18.11399	2.2623	?
11	9.080	VB	0.2181	13.91940	1.7385	?

Totals : 800.67149

1 Warnings or Errors :

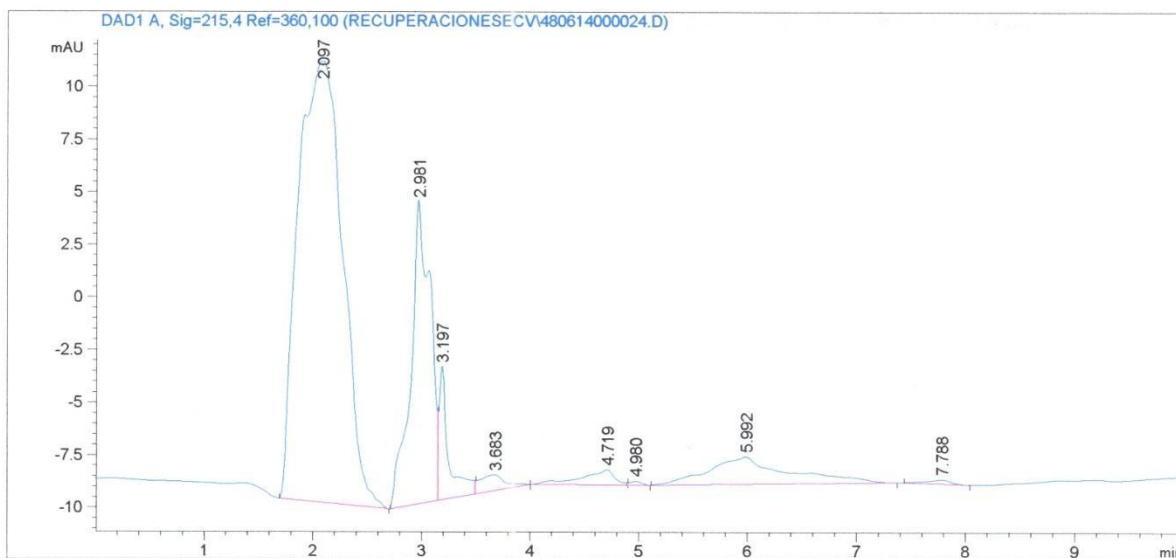
Warning : Calibrated compound(s) not found

=====
*** End of Report ***

Data File C:\CHEM32\1\DATA\RECUPERACIONESECV\480614000024.D
Sample Name: X.5

```
=====
Acq. Operator   : ECV
Acq. Instrument : Instrument 1           Location : Vial 1
Injection Date  : 7/23/2014 1:41:31 PM
                                           Inj Volume : Manually

Acq. Method     : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 7/23/2014 1:39:09 PM by ECV
                  (modified after loading)
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 7/23/2014 5:30:10 PM by ECV
Sample Info     : BROMACIL
=====
```



```
=====
Area Percent Report
=====
```

```
Sorted By       : Signal
Calib. Data Modified : 10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier      : 1.0000
Dilution        : 1.0000
Sample Amount:   : 50.00000 [ug/l] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Data File C:\CHEM32\1\DATA\RECUPERACIONESECV\480614000024.D
Sample Name: X.5

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	2.097	BB	0.3766	597.65094	65.4112	?
2	2.981	BV	0.1621	179.71297	19.6691	?
3	3.197	VV	0.0883	39.09940	4.2793	?
4	3.683	VB	0.2387	12.28417	1.3445	?
5	4.719	BV	0.2735	14.78317	1.6180	?
6	4.980	VB	0.1131	1.22623	0.1342	?
7	5.992	BB	0.6196	65.84371	7.2064	?
8	7.370		0.0000	0.00000	0.0000	BROMACIL
9	7.788	BB	0.2215	3.08187	0.3373	?

Totals : 913.68247

1 Warnings or Errors :

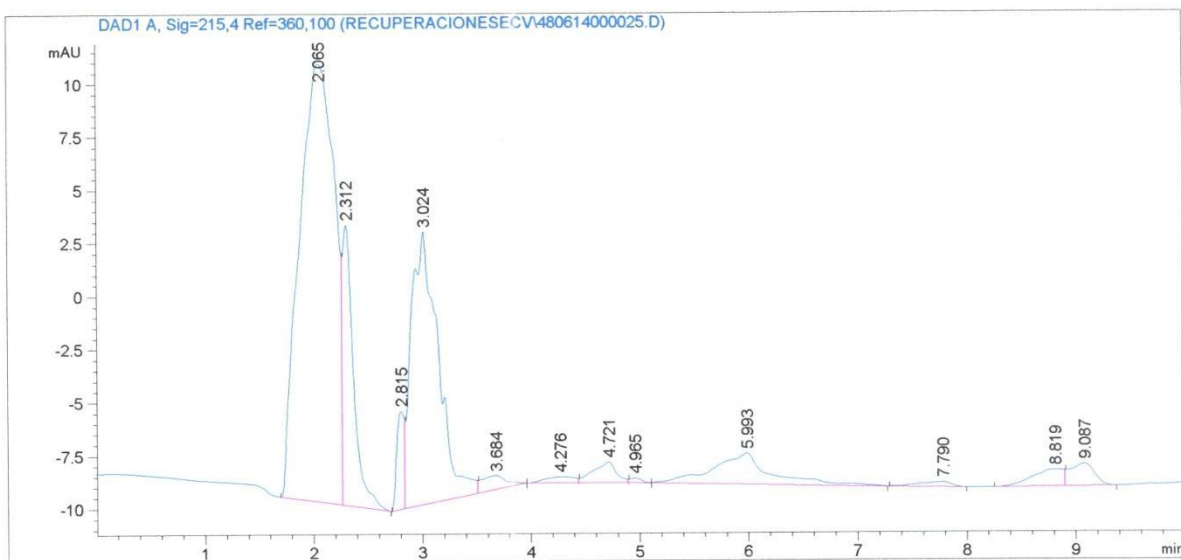
Warning : Calibrated compound(s) not found

=====
*** End of Report ***

Data File C:\CHEM32\1\DATA\RECUPERACIONESECV\480614000025.D
Sample Name: X.6

```
=====
Acq. Operator   : ECV
Acq. Instrument : Instrument 1           Location : Vial 1
Injection Date  : 7/23/2014 1:54:40 PM
                                           Inj Volume : Manually

Acq. Method     : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 7/23/2014 1:53:28 PM by ECV
                 (modified after loading)
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\HUMBERTO.M
Last changed    : 7/23/2014 5:30:10 PM by ECV
Sample Info     : BROMACIL
=====
```



```
=====
Area Percent Report
=====
```

```
Sorted By      : Signal
Calib. Data Modified : 10/9/2013 4:07:00 PM
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Sample Amount   : 50.00000 [ug/lt] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Data File C:\CHEM32\1\DATA\RECUPERACIONESECV\480614000025.D
Sample Name: X.6

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	2.065	BV	0.3079	466.19974	50.5576	?
2	2.312	VB	0.1012	91.87325	9.9633	?
3	2.815	BV	0.0752	21.84386	2.3689	?
4	3.024	VV	0.2141	222.15680	24.0921	?
5	3.684	VB	0.2443	10.81877	1.1733	?
6	4.276	BV	0.2596	5.45973	0.5921	?
7	4.721	VV	0.1976	14.13596	1.5330	?
8	4.965	VB	0.1071	1.51273	0.1641	?
9	5.993	BB	0.4453	51.79680	5.6172	?
10	7.370		0.0000	0.00000	0.0000	BROMACIL
11	7.790	BB	0.2541	4.56553	0.4951	?
12	8.819	BV	0.2676	15.50517	1.6815	?
13	9.087	VB	0.2225	16.24778	1.7620	?

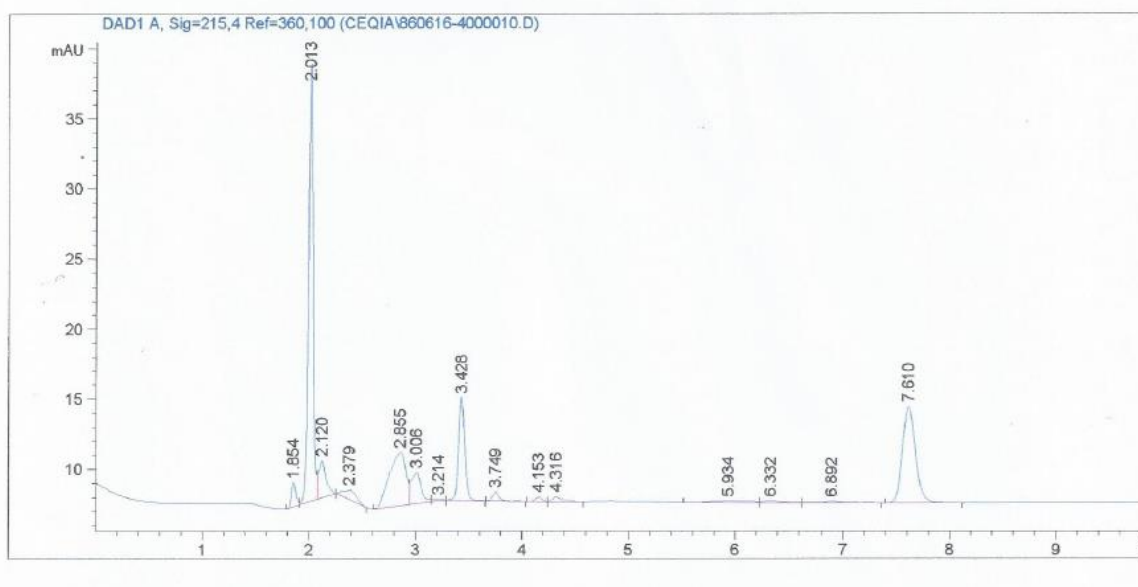
Totals : 922.11612

1 Warnings or Errors :

Warning : Calibrated compound(s) not found

=====
*** End of Report ***

Antes de buckypapers:

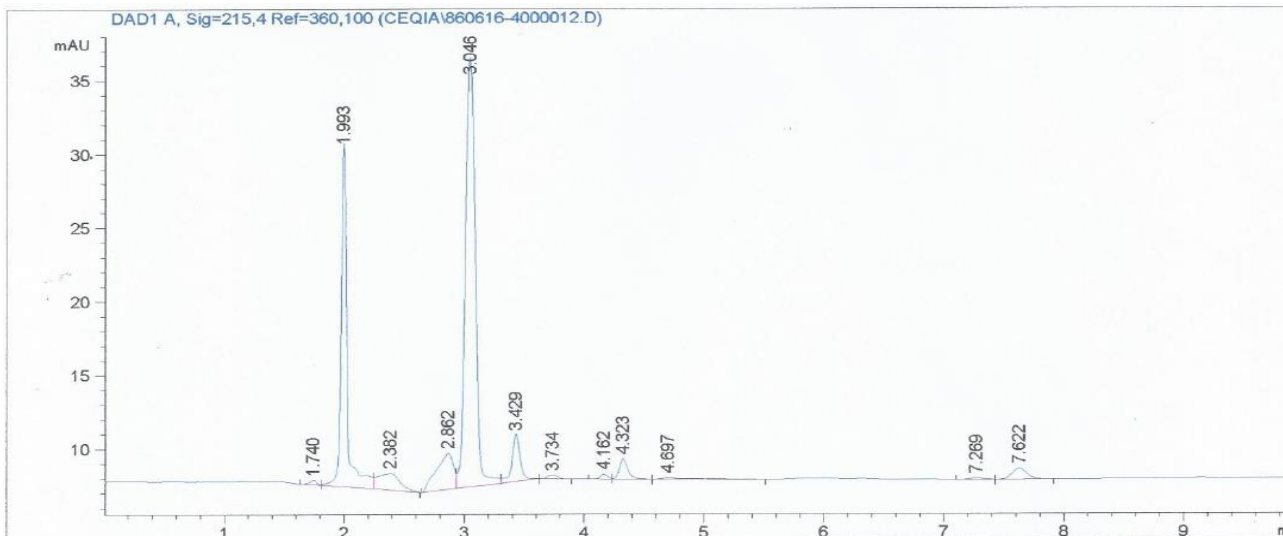


Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	1.854	BV	0.0513	5.02353	1.8212	?
2	2.013	VV	0.0522	95.47932	34.6151	?
3	2.120	VB	0.0678	12.47850	4.5240	?
4	2.379	BB	0.1257	5.97295	2.1654	?
5	2.855	BV	0.1909	40.76806	14.7801	?
6	3.006	VV	0.1013	14.46685	5.2448	?
7	3.214	VB	0.0984	9.45733e-1	0.3429	?
8	3.428	BB	0.0640	29.88770	10.8355	?
9	3.749	BB	0.0695	2.92963	1.0621	?
10	4.153	BV	0.0731	1.46687	0.5318	?
11	4.316	VB	0.0983	2.52262	0.9146	?
12	5.934	BV	0.3426	2.77359	1.0055	?
13	6.332	VV	0.1651	1.65298	0.5993	?
14	6.892	VB	0.1887	1.57211	0.5700	?
15	7.370		0.0000	0.00000	0.0000	BROMACIL
16	7.610	BB	0.1307	57.89085	20.9878	?

Totals : 275.83130

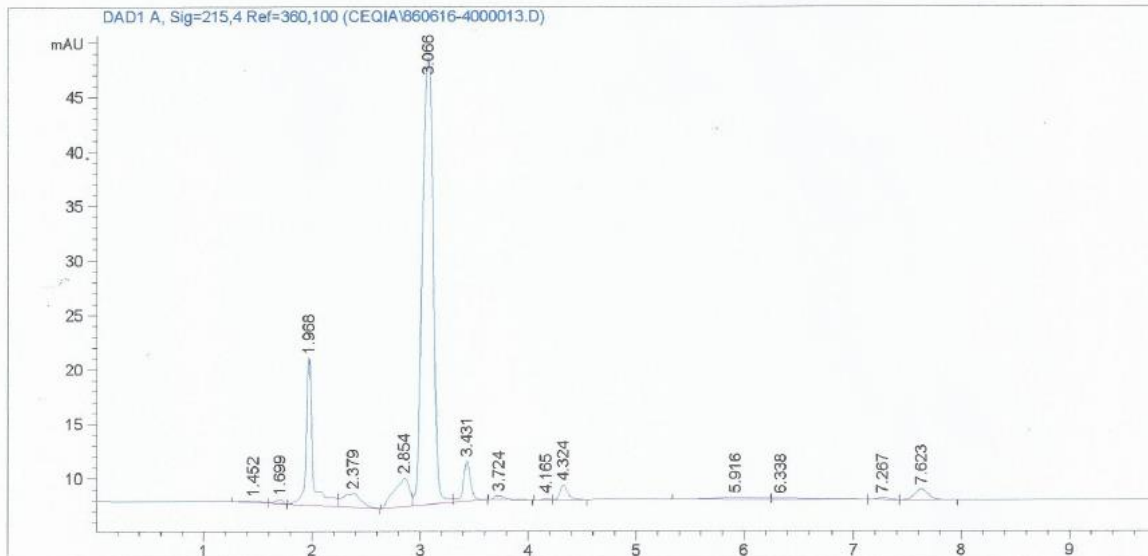
Después de 200 ml de buckypapers:



Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	2.007	BV	0.0542	68.78048	10.5644	?
2	2.372	VB	0.1453	18.30968	2.8123	?
3	2.840	BV	0.1350	23.51220	3.6114	?
4	3.081	VV	0.1462	482.73523	74.1461	?
5	3.428	VB	0.0677	23.64448	3.6317	?
6	3.720	BB	0.0915	3.45658	0.5309	?
7	4.320	BB	0.0781	17.89675	2.7489	?
8	5.120	BB	0.0914	8.91576e-1	0.1369	?
9	7.265	BV	0.1121	2.01373	0.3093	BROMACIL
10	7.618	VB	0.1314	9.81874	1.5081	?

Para 150 mL



Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	1.452	BV	0.1735	1.65276	0.3784	?
2	1.699	VB	0.0774	2.06894	0.4737	?
3	1.968	BV	0.0616	57.31673	13.1223	?
4	2.379	VB	0.1605	14.91052	3.4137	?
5	2.854	BV	0.1354	25.57557	5.8553	?
6	3.066	VV	0.1182	289.33490	66.2411	?
7	3.431	VB	0.0715	17.45054	3.9952	?
8	3.724	BB	0.1036	2.27759	0.5214	?
9	4.165	BV	0.0742	5.75513e-1	0.1318	?
10	4.324	VB	0.0798	6.72604	1.5399	?
11	5.916	BV	0.4039	4.97374	1.1387	?
12	6.338	VV	0.4000	4.43801	1.0161	?
13	7.267	VB	0.1200	1.34835	0.3087	BROMACIL
14	7.623	BB	0.1308	8.14114	1.8639	?

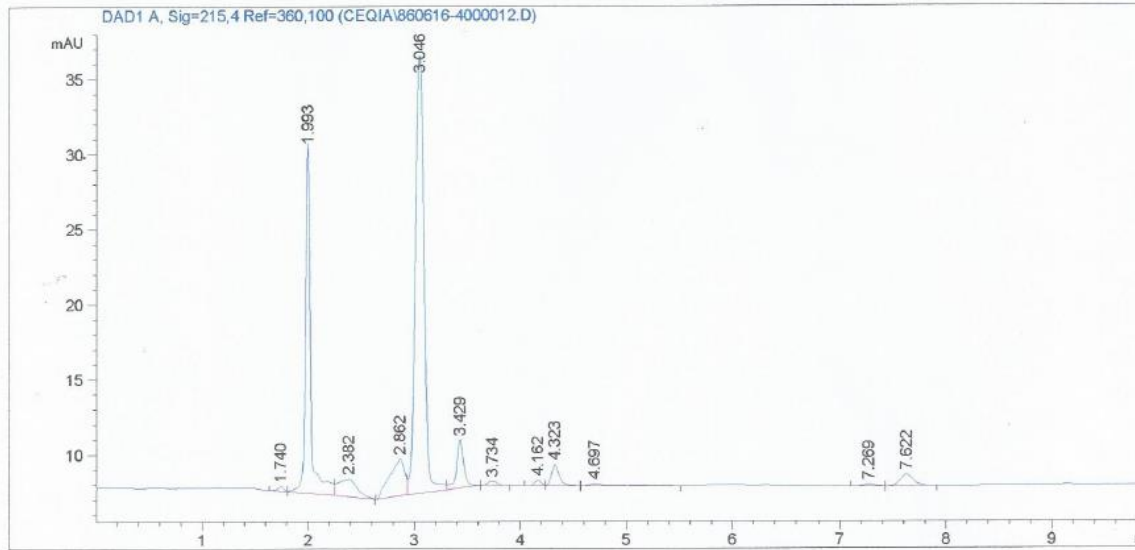
Totals : 436.79035

Para 100 mL

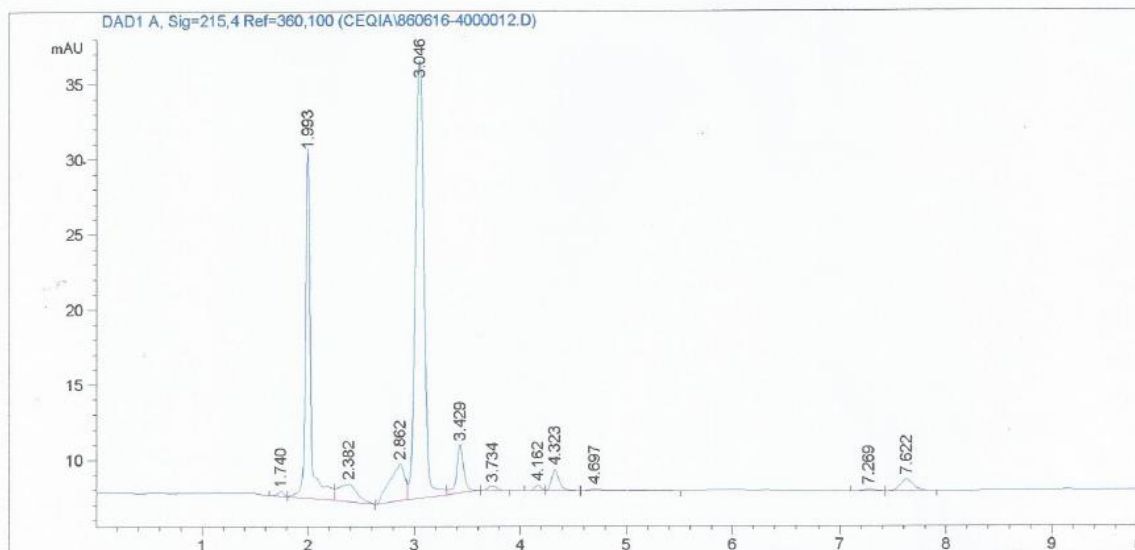
Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	1.740	BV	0.0607	1.18547	0.3674	?
2	1.993	VV	0.0529	80.42286	24.9238	?
3	2.382	VB	0.1700	14.47721	4.4866	?
4	2.862	BV	0.1359	24.16765	7.4898	?
5	3.046	VV	0.0915	168.13528	52.1066	?
6	3.429	VB	0.0729	15.36168	4.7607	?
7	3.734	BB	0.0968	1.50319	0.4659	?
8	4.162	BV	0.0680	1.44225	0.4470	?
9	4.323	VB	0.0746	6.83995	2.1198	?
10	4.697	BB	0.1832	1.89291	0.5866	?
11	7.269	BV	0.1088	8.12131e-1	0.2517	BROMACIL
12	7.622	VB	0.1357	6.43497	1.9943	?

Totals : 322.67555



Para 50 mL:



Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Area %	Name
1	1.990	BV	0.0537	128.93416	54.2013	?
2	2.358	VB	0.1873	15.18631	6.3840	?
3	2.865	BV	0.1873	41.95720	17.6380	?
4	3.572	VV	0.3494	13.96713	5.8715	?
5	3.801	VB	0.1587	7.60914	3.1987	?
6	5.479	BB	0.6976	25.40308	10.6789	?
7	7.370		0.0000	0.00000	0.0000	BROMACIL
8	7.604	BB	0.1355	4.82309	2.0275	?