



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE YUCATÁN
FACULTAD DE INGENIERÍA
UNIDAD DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

**“REMOCIÓN DE PARAQUAT EN AGUA, MEDIANTE FENTON
HETEROGÉNEO.”**

TESIS

PRESENTADA POR

ING. GEOL. MIRIAM MARES VÁZQUEZ

EN OPCIÓN AL GRADO DE

MAESTRA EN INGENIERÍA

OPCIÓN AMBIENTAL

MERIDA, YUCATÁN, MÉXICO

2019

“Aunque este trabajo hubiere servido para el Examen de Grado y hubiera sido aprobado por el sínodo, sólo el autor es responsable de las doctrinas emitidas en él.”

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y a la Universidad Autónoma de Yucatán, por su apoyo y patrocinio para la realización de este proyecto de tesis.

RESUMEN

El consumo y la dependencia de insumos sintéticos en la agricultura han aumentado en los últimos 50 años, debido a su intensificación en la búsqueda de un mayor retorno económico, contribuyendo así al deterioro del medio ambiente. Los plaguicidas son productos químicos que se utilizan para combatir plagas, enfermedades o malezas que pueden afectar los cultivos agrícolas. A pesar de que existen varios métodos de control de plagas, el control químico es el más extensamente utilizado debido a su rapidez de acción, garantizando así una mayor producción de alimentos, pero a un alto costo ambiental y de salud pública. Los plaguicidas más utilizados en el estado de Yucatán son los que contienen el ingrediente activo Paraquat. Es un herbicida de rápida acción que actúa en las hojas por contacto directo. Clasificado como sustancia de gran toxicidad tras su ingestión y por tal motivo su uso está prohibido en algunos países, principalmente de Europa. Debido a que su remoción no puede ser efectuada en una planta de tratamiento común, en el presente estudio se evaluó la eficiencia de remoción en agua del plaguicida Paraquat mediante Fenton Heterogéneo con carbón mineral como soporte.

Se realizaron experimentos previos en pruebas de jarras para determinar las dosis óptimas y al final, una columna de adsorción con las condiciones óptimas establecidas.

Las dosis óptimas seleccionadas se basaron en el análisis de varianza entre los tratamientos propuestos donde el tratamiento más efectivo tuvo una remoción de 97% de Paraquat. La concentración de peróxido usada fue de 5 g/l y el pH óptimo de 3.5 con un tiempo de contacto óptimo de 150 minutos.

En la columna de adsorción diseñada con una altura de 90 cm por 4.5 cm de diámetro, alimentada con un flujo ascendente y constante, empacada con 84 cm de carbón activado modificado se probaron las dosis óptimas obtenidas, y se obtuvo un 97.9% de remoción del Paraquat.

ABSTRACT.

The consumption and dependence of synthetic inputs in agriculture have increased in the last 50 years, due to its intensification in the search for a greater economic return, thus contributing to the deterioration of the environment. Pesticides are chemical products that are used to fight pests, diseases or weeds that can affect agricultural crops. Although there are several methods of pest control, such as biological control, for example, chemical control is the most widely used due to its rapid action, thus guaranteeing greater food production, but at a high environmental and public health cost. The most used pesticides in the state of Yucatan are those that contain the active ingredient Paraquat. It is a fast-acting herbicide that acts on leaves by direct contact. It is classified as a highly toxic substance after ingestion and for this reason its use is prohibited in the United States and in some European countries. Due to the fact that their removal cannot be done in a common treatment plant, advanced oxidation processes become important, which have proven to be efficient technologies in the treatment of water with persistent contaminants, including pesticides. Therefore, the present study evaluated the water removal efficiency of the Paraquat pesticide by Heterogeneous Fenton with mineral carbon as support.

Previous experiments were carried out in jars tests to determine the optimal doses and in the end, an adsorption column with the optimal conditions established.

The optimal doses selected were based on the analysis of variance between the proposed treatments where the most effective treatment had a 98% removal of Paraquat. The peroxide concentration used was 5 gr/l and the optimum pH of 3.5 with an optimal contact time of 150 minutes.

In the designed adsorption column with a height of 90 cm and 4.5 cm in diameter, fed with an upward and constant flow, packed with 84 cm of modified activated carbon, the optimum doses obtained were tested, and a 97.9% removal of Paraquat was obtained

ÍNDICE

CAPÍTULO I	1
1.1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.2. Objetivos	4
1.2.1 Objetivo General.....	4
1.2.2 Objetivos específicos.....	4
CAPÍTULO II	5
2. MARCO TEÓRICO.....	5
2.1 Plaguicidas	5
2.2. Propiedades y clasificación de los plaguicidas.....	5
2.3. Uso de los plaguicidas.....	7
2.3. Dispersión de los plaguicidas en el medio ambiente	8
2.4 Plaguicidas en México.....	9
2.5 Plaguicidas en Yucatán.....	10
2.6 Paraquat	11
2.6.1. Datos y propiedades del Paraquat según la FAO.....	12
2.6.2 El Paraquat en el medio ambiente	12
2.6.3 Propiedades	14
2.6.4 El ingrediente activo Paraquat.....	15
2.6.5 Países que prohíben al Paraquat.....	16
2.7 Tratamientos de aguas residuales para remoción de plaguicidas.....	17
2.8 Procesos de Oxidación Avanzada.....	18
2.8.1 Ventajas de las POAs sobre los métodos convencionales.....	18
2.9 Proceso Fenton.....	19
2.10. Fenton Heterogéneo.....	20
2.11 Carbón Activado como medio de soporte.....	21
2.12 Reactores tipo columna de adsorción.....	22
2.12.1 Ventajas y desventajas de los sistemas de columnas de adsorción.....	23
CAPÍTULO III	25
3. METODOLOGÍA.....	25

3.1 Implementación y validación del método de cuantificación.....	26
3.1.1 Selección de la longitud de onda de medición (λ).	26
3.1.2. Linealidad.....	26
3.1.3. Precisión.	26
3.1.4 Exactitud.	26
3.2 Modificación del carbón activado.....	28
3.1.1 Eliminación de metales (ácido clorhídrico).	29
3.2.3 Impregnación	29
3.2.4 Tratamiento para estabilización	30
3.3. Pruebas preliminares.....	30
3.3.1 Determinación de pH óptimo.....	31
3.3.2 Determinación de dosis óptima de H_2O_2	31
3.3.3 Determinación del tiempo de contacto óptimo	31
3.4 Diseño estadístico	32
3.5 Diseño de reactor tipo columna de adsorción.	32
3.6 Experimentación catalítica con el reactor.....	33
CAPITULO IV	34
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	34
4.1 Implementación y validación del método de cuantificación.....	34
4.1.1 Linealidad.....	34
4.1.2 Precisión.	35
4.1.3 Exactitud.	36
4.2 Determinación de pH y dosis de peróxido óptimas.....	38
4.3 Análisis estadístico de los resultados	40
4.4 Determinación del tiempo de contacto óptimo.	43
4.5 Reactor tipo columna de adsorción.....	45
CAPÍTULO V	48
5. CONCLUSIONES.....	48
CAPÍTULO VI	49
6. RECOMENDACIONES	49
REFERENCIAS.....	50

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Clasificación de los plaguicidas (Flores, 2017).....	6
Tabla 2 Tipos toxicológicos de los plaguicidas (Flores, 2017).....	7
Tabla 3 Parámetros del Paraquat (FAO, 2013)	14
Tabla 4 Países donde no está autorizado o se encuentra prohibido el Paraquat (Neumesiter e Isenring 2011).	16
Tabla 5 Potenciales Redox en de algunos agentes oxidantes en medio ácido (Abad, 2013)	19
Tabla 6 Valores de absorbancia obtenidos en los tres días distintos.	35
Tabla 7 Porcentajes de recobro para la validación del método de extracción y la exactitud.....	36
Tabla 8 Porcentajes de recobro por concentración	36
Tabla 9 Tratamientos realizados en pruebas catalíticas.	38
Tabla 10 Resultados de las pruebas catalíticas.	38
Tabla 11 Resultados del análisis de varianza para porcentaje de remoción.....	40
Tabla 12 Pruebas de Múltiples rangos para porcentaje de remoción por pH.....	42
Tabla 13 Porcentajes de remoción obtenidos en diferentes tiempos.	43
Tabla 14 Resultados del reactor tipo columna de adsorción.....	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Dispersión de los plaguicidas de un almacén al medio ambiente (FAO, 2013).....	9
Figura 2 Estructura química del Paraquat (Viales, 2014)	11
Figura 3 Columna de adsorción, flujo descendente (Torres, 2017).....	24
Figura 4 Columnas de adsorción en serie con flujo ascendente (Torres, 2017). ..	24
Figura 5 Esquema de la Metodología.....	25
Figura 6 Método de extracción.....	27
Figura 7 Carbón mineral lignítico granular.	28
Figura 8 Eliminación de metales (HCl)	29
Figura 9 Impregnación del carbón activado	29
Figura 10 Tratamiento para estabilización.	30
Figura 11 Reactor tipo columna de adsorción de flujo ascendente, empacado con carbón activado modificado.....	33
Figura 12. Curvas de calibración a una longitud de onda de 200 nm.....	34
Figura 13 Porcentajes de recobro por concentración.....	37
Figura 14 Gráfico de medias para pH	41
Figura 15 Gráfico de medias para dosis de peróxido	41
Figura 16 Gráfica de porcentaje de remoción respecto al tiempo.	44
Figura 17 Curva de avance de porcentaje de remoción.....	47

CAPÍTULO I.

1.1 INTRODUCCIÓN.

El consumo y la dependencia de insumos sintéticos en la agricultura han aumentado en los últimos 50 años, debido a su intensificación en la búsqueda de un mayor retorno económico, contribuyendo así al deterioro del medio ambiente. Los plaguicidas son productos químicos que se utilizan para combatir plagas, enfermedades o malezas que pueden afectar los cultivos agrícolas. A pesar de que existen varios métodos de control de plagas como el biológico por dar un ejemplo, el control químico es el más extensamente utilizado debido a su rapidez de acción, garantizando así una mayor producción de alimentos, pero a un alto costo ambiental y de salud pública (Pérez y Landeros, 2009). Debido a que son contaminantes persistentes, mutagénicos, cancerígenos y tumorigénicos, además son altamente tóxicos incluso en pequeñas concentraciones, por tal motivo no pueden ser removidos en plantas de tratamiento convencionales. Llegan al agua por aplicación en cultivos, a través de las aguas de desecho de las industrias agroalimentarias o de las aguas de lavado de equipos de pulverización y reciclado de envases fitosanitarios (Amat *et al.*, 2008).

La porción sur del Estado de Yucatán debido a sus características climatológicas y edafológicas se ha consolidado como una región agrícola de importancia (Pacheco y Cabrera, 1996). Y a partir de la implementación del plan Chac que impulsó el mercado agrícola a nivel nacional e internacional, los plaguicidas se convirtieron en una herramienta indispensable para los agricultores (Torres, 2017).

De acuerdo al estudio realizado por Cardeña (2015) “Diagnóstico y manejo de plaguicidas en agricultura a cielo abierto y protegida en localidades tipo del estado de Yucatán, México”, los plaguicidas más utilizados en el estado son los que contienen el ingrediente activo Paraquat, así mismo se reportó el mal uso y

manejo de éstos ya que las mezclas son efectuadas en más del 77% de las ocasiones a distancias menores de 46 m de un suministro de agua y el 64% de los agricultores reportaron tener incidentes de derrames, que pueden resultar en una contaminación puntual en el suelo o dispersa al momento de infiltrarse al manto freático. Además, los envases vacíos de plaguicidas no siempre son limpiados con el triple lavado y su disposición final es a cielo abierto, quemado o enterrado.

El Paraquat (dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo) es un herbicida de rápida acción que actúa en las hojas por contacto directo. Está clasificado como sustancia de gran toxicidad tras su ingestión y por tal motivo su uso está prohibido en Estados Unidos y en algunos países de Europa. No obstante, es ampliamente distribuido en unos 130 países, la mayoría de ellos asiáticos, así como países de Latinoamérica (Marín y Berroutet, 2016).

Debido al mal manejo de los plaguicidas en el Estado y que su remoción no puede ser efectuada en una planta de tratamiento común, cobran importancia los procesos de oxidación avanzada, los cuales han demostrado ser tecnologías eficientes en el tratamiento de aguas con contaminantes persistentes, incluidos los plaguicidas (Amat *et al.*, 2008). Uno de estos procesos es el proceso Fenton siendo una de las alternativas más eficientes en cuanto al costo-beneficio, este proceso consiste en adicionar peróxido de hidrógeno al agua residual en presencia de sales de hierro a pH bajo, para generar especies que son altamente oxidantes (OH⁻), el tratamiento de aguas residuales por este método es atractivo debido a que el hierro es altamente abundante y no es un elemento tóxico, el peróxido es de fácil manejo y benigno en el medio ambiente. Existen dos variantes del proceso, el Fenton homogéneo y el heterogéneo, en el primero la solución de hierro se une junto con el peróxido para el tratamiento. En este proceso se generan muchos lodos debido a la reacción del catalizador, trayendo consigo un costoso problema operativo, en el Fenton Heterogéneo las sales de hierro se encuentran impregnadas en carbón activado, eliminando así este problema (Chi, 2018). Este último proceso es más factible de ser implementado en las unidades agrícolas, pues no requiere de tecnologías especializadas.

En el presente trabajo se evaluó la remoción del plaguicida Paraquat con Fenton Heterogéneo, que en Yucatán podría servir como una alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas con plaguicidas debido a su fácil aplicación, y disminuir así la contaminación del agua subterránea causada por estos residuos.

1.2. Objetivos

1.2.1 Objetivo General.

Determinar la eficiencia de remoción de Paraquat en aguas mediante el proceso de oxidación avanzada: Fenton Heterogéneo.

1.2.2 Objetivos específicos.

- Establecer la dosis óptima de H_2O_2 y pH para la oxidación del Paraquat en un proceso Fenton Heterogéneo.
- Determinar el tiempo de contacto óptimo para el proceso Fenton Heterogéneo.
- Determinar el porcentaje de remoción del plaguicida mediante Fenton Heterogéneo en columna.

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO.

2.1 Plaguicidas

La norma oficial mexicana NOM-045-SSA1-1993 define a los plaguicidas como: cualquier sustancia o mezcla de sustancias que se destinan a controlar cualquier plaga, incluidos los vectores de enfermedades humanas y de animales, así como las especies no deseadas que causen perjuicio o que interfieran con la producción agropecuaria y forestal, por ejemplo, las que causan daño durante el almacenamiento o transporte de los alimentos u otros bienes materiales, así como las que interfieran con el bienestar del hombre y de los animales. Se incluyen en esta definición las sustancias defoliantes, las desecantes y los coadyuvantes. Y a los plaguicidas agrícolas como: plaguicida de uso directo en campo, destinado a prevenir, repeler, combatir y destruir los organismos biológicos nocivos a los vegetales.

2.2. Propiedades y clasificación de los plaguicidas.

Los plaguicidas forman parte del listado de compuestos orgánicos persistentes (COPs), las características que fundamentan la atención internacional sobre estos compuestos son las siguientes:

- Toxicidad y ecotoxicidad: poseen un alto potencial para causar daños a la salud humana y a los ecosistemas.
- Persistencia: debido a su contenido de cloro suelen ser resistentes a la degradación fotolítica, química y biológica.
- Capacidad para bioacumularse: poseen una solubilidad alta en lípidos favoreciendo su acumulación en tejidos grasos.
- Capacidad de viajar grandes distancias: algunos COPs son semivolátiles y capaces de evaporarse y moverse a gran distancia de la fuente de uso (Góngora, 2017).

La persistencia es una de las características principales que caracterizan a los plaguicidas, ésta se define como la capacidad de retener sus características físicas, químicas y funcionales en el medio en el cual se transportan o distribuyen, durante un periodo limitado después de su emisión. La vida media (DT_{50}) es el tiempo que se requiere para que la mitad del plaguicida presente después de una aplicación se transforme en productos de degradación, si la vida media y la persistencia son mayores a la frecuencia con la que se aplican, los plaguicidas tienden a acumularse tanto en los suelos como en los seres vivos.

Tabla 1 Clasificación de los plaguicidas (Flores, 2017)

Clasificación	Tipo
Por su composición química	Organofosforados, organoclorados, carbamatos, piretroides.
De acuerdo con el organismo que controlan	Insecticidas, fungicidas, herbicidas.
Por su forma de acción	Inmediata, residual.
Por su forma de aplicación	Fumigante, depósito, polvos, adhesivos, láminas
Por su penetración	Digestivos, respiratorios, tegumentarios, deshidratantes
Por su formulación	Puros, aerosoles, suspensiones, emulsiones.

Un plaguicida con una vida media mayor a 9 días en un suelo en contacto con el aire puede tener potencial para contaminar el agua subterránea.

Los factores más relevantes que afectan a la persistencia de los plaguicidas en el suelo se encuentran la adsorción de ellos a la arcilla o a fracciones orgánicas, la precipitación, la temperatura, la actividad microbiana, la concentración de iones de hidrógeno (pH) y el método de aplicación del plaguicida.

Cada plaguicida se ubica dentro de una categoría toxicológica que depende de la dosis letal DL_{50} en $mg\ kg^{-1}$ (Flores, 2017).

Tabla 2 Tipos toxicológicos de los plaguicidas (Flores, 2017).

Categoría	Tipo toxicológico	DL₅₀ en mg kg⁻¹ de masa corporal
Extremadamente tóxico	I	< 5.0
Altamente tóxico	II	5.0-50.0
Moderadamente tóxico	II	50.0-500
Ligeramente tóxico	IV	> 500.0

2.3. Uso de los plaguicidas.

El consumo y la dependencia de insumos sintéticos en la agricultura han aumentado en los últimos 50 años, debido a su intensificación en la búsqueda de un mayor retorno económico, contribuyendo así al deterioro del medio ambiente (Pérez y Landeros, 2009).

En México el volumen de producción de insecticidas y plaguicidas en el 2012 fue de 21732 ton de insecticidas líquidos para uso agrícola, 15778 ton de insecticidas en polvo para uso agrícola y 37684 ton de herbicidas y defoliantes. Solo a enero del 2013 ya se tenía una producción registrada de 1780 ton de insecticidas líquidos, 1747 ton de insecticidas sólidos y 1235 ton de herbicidas y defoliantes.

Respecto a los plaguicidas obsoletos de acuerdo a la Asociación Mexicana de la Industria Fitosanitaria, A.C. (AMIFAC) y la Unión Mexicana de Fabricantes y Formuladores Agroquímicos, A.C. (UMFFAAC) entre otras dependencias gubernamentales, en el inventario de plaguicidas obsoletos en el 2007 se tienen un total de 26725 L; 147274.30 kg y 500 m³ de plaguicidas obsoletos en México, de los cuales Yucatán tenía 851.48 L y 356.4 kg de plaguicidas obsoletos (Góngora, 2017).

2.3. Dispersión de los plaguicidas en el medio ambiente

La contaminación se produce por la fuga de plaguicidas del almacén al medio ambiente. Esto puede ocurrir de varias maneras:

- los plaguicidas pueden infiltrarse en el suelo;
- pueden ser transportados por el viento;
- puede propagarse por escorrentía;
- pueden llegar por lixiviación a las aguas subterráneas y a continuación propagarse por el subsuelo, acabando por penetrar en ríos o lagos.

Las formas más importantes de propagación son la infiltración (en el suelo o en las aguas subterráneas) y la dispersión por la acción del viento. La dispersión de plaguicidas por la escorrentía debe considerarse como una forma de infiltración. (La escorrentía puede tenerse en cuenta determinando los sitios donde ha concentrado y depositado los plaguicidas, y considerar subsiguientemente estos sitios como lugares donde ha tenido lugar la infiltración.)

La dispersión por la acción del viento contamina la superficie de la zona circundante. La dispersión por infiltración contamina el suelo debajo del lugar de almacenamiento y puede conllevar la contaminación de las aguas subterráneas y finalmente, después de ulteriores dispersiones, la contaminación de las aguas superficiales por ejemplo, en lagos y ríos (FAO, 2013).

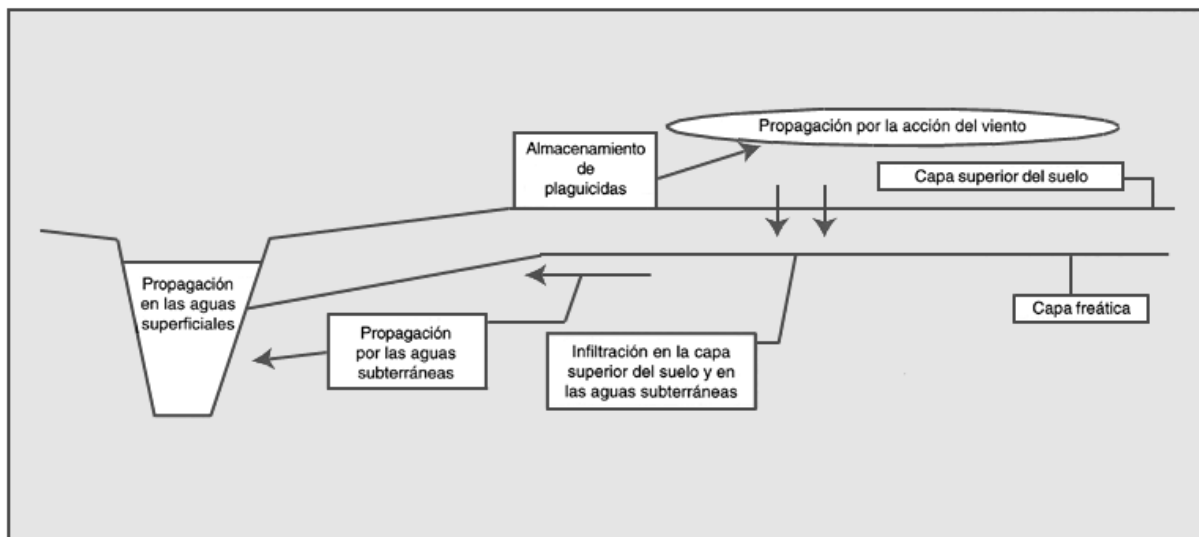


Figura 1 Dispersión de los plaguicidas de un almacén al medio ambiente (FAO, 2013).

2.4 Plaguicidas en México.

La aplicación de plaguicidas sintéticos en México se inició hacia el año 1948 con la introducción del DDT y otros plaguicidas organoclorados; posteriormente se incorporaron los organofosforados y los carbamatos, menos persistentes ambientalmente, y también una gran variedad de herbicidas, nematicidas y fungicidas, entre los que se destaca el Paraquat, el 2,4D amina y las atrazinas. Se puede afirmar que en México son pocos los agricultores que emplean productos orgánicos y no consumen algún tipo de plaguicida sintético, debido a los continuos aumentos de plagas y enfermedades de los cultivos, y a la resistencia de muchos insectos a los plaguicidas conocidos. El empleo de agroquímicos, de manejo ya de por sí riesgoso y considerados peligrosos en México se realiza usualmente en un contexto de falta de asesoría técnica y de medidas de protección insuficientes, inadecuadas o en muchas ocasiones nulas (SEMARNAT, 2012).

2.5 Plaguicidas en Yucatán.

El empleo de plaguicidas sintéticos en Yucatán se inició a finales de la década de cincuenta; su uso se relacionó con el desarrollo de programas gubernamentales. En 1964, el Plan Chaac en la zona sur de Yucatán, abarcó cerca de 4000 ha, y fomentó el cultivo de cítricos y frutales en lugar del maíz de autoconsumo. Estas importantes inversiones y la integración de los productos agrícolas al mercado nacional e internacional, presionaron a los agricultores a recurrir a tecnología agrícola moderna que incluía el uso de injertos, fertilizantes y agroquímicos, y la práctica del riego intensivo.

En 1991 Yucatán tenía 18,420 hectáreas dedicadas a la producción de cítricos; considerando que en cada una se aplicaron anualmente al menos 15.5 litros de plaguicidas, se estima que, según la Norma Técnica determinada por la SARH, se fumigaron aproximadamente 285.5 toneladas de agroquímicos tan solo en este tipo de cultivo perenne. En el caso de la horticultura, por encontrarse esta actividad muy fragmentada y dispersa, es muy difícil establecer el consumo de plaguicidas. La agricultura que se realiza actualmente en Yucatán es una mezcla de tecnología antigua y moderna que ha sufrido un incremento continuo del uso de agroquímicos en sus sistemas de producción, y son las hortalizas y los cítricos los cultivos que más intensivamente los utilizan, seguidos por el del maíz y por la ganadería (SEMARNAT, 2012).

En el estudio realizado por Cardeña (2015) “Diagnóstico y manejo de plaguicidas en agricultura a cielo abierto y protegida en localidades tipo del estado de Yucatán, México”, los plaguicidas más utilizados en el estado son los que contienen el ingrediente activo Paraquat, así mismo se reportó el mal uso y manejo de éstos ya que las mezclas son efectuadas en más del 77% de las ocasiones a distancias menores de 46 m de un suministro de agua y el 64% de los agricultores reportaron tener incidentes de derrames, que pueden resultar en una contaminación puntual en el suelo o dispersa al momento de infiltrarse al manto

freático. Además, los envases vacíos de plaguicidas no siempre son limpiados con el triple lavado y su disposición final es a cielo abierto, quemado o enterrado

2.6 Paraquat

El Paraquat es un herbicida bipyridílico que actúa por contacto, se presenta en forma líquida en concentraciones del 20% para uso agrícola. Su nombre químico es: 1-1'-dimetil-4-4'-bipiridilo (1-2)

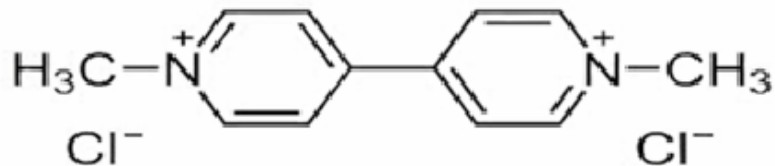


Figura 2 Estructura química del Paraquat (Viales, 2014)

Su uso es frecuente en zonas agrícolas. Se encuentra al alcance de los agricultores desde hace más de 40 años, es el segundo agroquímico más vendido en el mundo. Las propiedades herbicidas del Paraquat fueron descubiertas en 1955 y el principio activo fue introducido en los mercados mundiales en 1962 con el nombre de marca GRAMOXONE®, presentación en solución acuosa al 20 o al 40% su acción herbicida se ejerce por idénticos mecanismos que su acción tóxica ya que bloquea los procesos de respiración celular (Viales, 2014).

2.6.1. Datos y propiedades del Paraquat según la FAO.

Formulación común

$C_{12}H_{14}N_2$

Número de registro del CAS

4685-14-7

Utilización

Como herbicida de contacto para combatir malezas en cultivos de semillas pratenses y huertos; como desecante y defoliante para hojarasca de papas y algodón.

2.6.2 El Paraquat en el medio ambiente

• Movilidad

El valor de K_{oc} (Coeficiente de Adsorción) para el Paraquat en el suelo está comprendido entre 15,473 y 1,000,000. Este valor elevado de K_{oc} indica que el Paraquat está muy ligado al suelo y es casi inmóvil en él. También puede adsorberse en el suelo formando complejos con los materiales húmicos y fúlvicos presentes en él. Por consiguiente, la absorción de Paraquat en el suelo aumenta en general cuanto mayor es el contenido orgánico y de arcilla de éste.

• Degradación

Si se libera en el suelo, el Paraquat se degrada lentamente por biodegradación. Esta lenta biodegradación está ocasionada por la fuerte adsorción de Paraquat en la arcilla o materia orgánica del suelo.

El Paraquat no adsorbido presente en una solución de agua puede biodegradarse fácilmente.

El Paraquat se elimina por completo de casi todas las aguas superficiales en un plazo de 8 a 12 días. Esta eliminación se debe principalmente a la adsorción en los sedimentos y sólidos en suspensión en el agua.

La hidrólisis de Paraquat en el agua del suelo con un pH neutro o ácido no es un proceso importante de pérdida.

- **Productos de la degradación**

El principal producto de la degradación del Paraquat es el cloruro de Paraquat.

- **Volatilización/evaporación**

Se prevé que la volatilización será poco importante.

- **Bioacumulación**

En el agua, se considera que el Paraquat no se bioacumula en los organismos acuáticos.

- **Fitotoxicidad**

No es aplicable

2.6.3 Propiedades

El dicloruro de Paraquat forma cristales incoloros que se descomponen a 300° C. Las sales son estables en medios neutros y ácidos, pero se oxidan en condiciones alcalinas

Tabla 3 Parámetros del Paraquat (FAO, 2013)

Propiedad	Parámetro	Unidad	Valor	Conclusión
Punto de fusión		°C	-	
Presión de vapor		mPa	Insignificante	
Densidad		g/cm ³	1.24	
Degradación	DT ₅₀ suelo	días	1000	Muy ligeramente degradable
Solubilidad	S _w	mg/l	-	Fácilmente soluble
Movilidad	Log K _{oc}		1.1	Ligeramente móvil
IDA		mg/kg/día	0.004	
Concentraciones admisibles	Seres humanos:			
	Contacto directo	mg/kg dm suelo	2000	
	Consumo de hortalizas	mg/kg dm suelo	1000	
	Consumo de agua potable	µg/l	80	

2.6.4 El ingrediente activo Paraquat.

Al ser un herbicida de amplio espectro o no selectivo, elimina malezas de hoja ancha como de hoja angosta o gramínea; es utilizado en cultivos frutales y plantaciones como plátano, café, palma aceitera, etc.; en cultivos anuales como el maíz; en siembra directa; forestal y como defoliante o desecante para secar plantas como algodón, piña, soya, caña de azúcar, papa, por mencionar algunas.

Las formulaciones con base en Paraquat generalmente contienen la sal dicloruro del catión Paraquat. Éste es aplicado antes de sembrar el cultivo o antes de la emergencia de las plántulas o bien como un defoliante después de la cosecha. Generalmente, los trabajadores agrícolas lo diluyen en el campo antes de aplicar, a partir de su formulación líquida concentrada, para eliminar malezas, es aplicado en dosis de 0,28 a 1,12 kg/ha, como desecante se puede usar el doble. El concentrado líquido de Paraquat contiene 5% a 44% de ingrediente activo, un solvente (agua) y agentes humectantes coadyuvantes. La formulación granular (sólida) se usa con menos frecuencia. Es vendido bajo varios nombres o marcas registradas pero el principal producto comercial es el "Gramoxone", comercializado por Syngenta (Neumesiter e Isenring, 2011).

2.6.5 Países que prohíben al Paraquat.

En la Tabla 4 se presentan algunos de los países que prohíben el uso del Paraquat.

Tabla 4 Países donde no está autorizado o se encuentra prohibido el Paraquat (Neumesiter e Isenring, 2011).

País	Regulación, año y documentos legales.	Comentario
Bosnia y Herzegovina	Uso prohibido. (2009) Decisión sobre la prohibición del registro, importación y colocación de productos fitosanitarios al mercado que contengan ciertas sustancias activas (Gazette oficial "de No 47/09) en Bosnia y Herzegovina	
Cambodia	Uso prohibido. (2003) MAFF, Lista de plaguicidas cuyo uso está prohibido. Anexo 1 de Prokas de 15 Diciembre 2003	
Unión Europea Comisión de Regulación (EU) No 15/2010 del 7 Enero 2010 Enmienda Anexo I de Regulación (EC)No 689/2008 del Parlamento y Consejo Europeo concerniente a la exportación e importación de sustancias peligrosas.	Uso prohibido. (2010) (27 Estados Miembros: Austria, Bélgica, Bulgaria, Cyprus, República Checa, Dinamarca, Estonia, Finlandia, Francia, Alemania, Grecia, Hungría, Irlanda, Italia, Latvia, Lituania, Luxemburgo, Malta, Holanda, Polonia, Portugal, Rumanía, Eslovaquia, Eslovenia, España, Suiza)	Anteriormente varios Estados Miembros han prohibido el uso de Paraquat: Austria (1993), Dinamarca (1995), Finlandia (1986), Eslovenia (1997), Suiza (1983), Hungría (1990), Lituania, Latvia, Estonia
Siria Ministerio de Estado para Asuntos del Medio Ambiente De la República Árabe de Siria (MSEA)	Uso prohibido. (2005) Comunicación Personal por Ms. Afraa Nouh to F. Meienberg en Setiembre 2005	
Kuwait	Uso prohibido. (1985)	

Sri Lanka	Uso prohibido. (01.01.2011). UNEP (2010)	El motivo de la prohibición fue un elevado número de suicidios.
Costa de Marfil	Uso prohibido. (2004)	
Noruega	Producto no autorizado (1996)	
Suiza	Uso prohibido. (1989) Gobierno Suizo.	

2.7 Tratamientos de aguas residuales para remoción de plaguicidas.

Por sus características químicas se sabe que los plaguicidas son contaminantes persistentes, que resisten en grado variable la degradación, ya sea química, física o biológica. Por tal motivo su vida media en el ambiente puede ser elevada. Estos compuestos también se bioacumulan y se han biomagnificado a través de todas las cadenas tróficas del mundo. Para su eliminación actualmente se encuentra en desarrollo la aplicación de tecnologías de procesos avanzados de oxidación (POAs), que por medio de sustancias químicas conocidas como radicales libres hidroxilos los cuales son altamente oxidantes destruyen a los contaminantes, convirtiéndolos en compuestos inocuos al ambiente. La reacción Fenton se reconoce como una de las más clásicas y más poderosas reacciones de oxidación en aguas, generando así numerosos estudios para descomponer una gran cantidad de compuestos persistentes en el medio ambiente, incluidos los plaguicidas (Arroyave *et al.*, 2007).

2.8 Procesos de Oxidación Avanzada.

Los POAs logran producir cambios drásticos en la estructura química de los contaminantes, el concepto fue establecido por Glaze y colaboradores, definiéndolos como: procesos que involucran la generación y uso de especies oxidantes transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) que puede ser generado por medios fotoquímicos u otras formas de energía y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica (Barrios y Gil, 2005).

2.8.1 Ventajas de las POAs sobre los métodos convencionales

- Capacidad potencial para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono e iones (cloruros, nitratos, etc.).
- Reactividad con la inmensa mayoría de compuestos orgánicos, hecho especialmente interesante dado que el tratamiento biológico secundario y los tratamientos químicos convencionales no consiguen una adecuada degradación de ciertos contaminantes.
- Descomposición de los reactivos utilizados como oxidantes en productos inocuos, por lo que entra en la categoría de tecnología limpia.
- Sistemas de tratamiento modulares, compactos y totalmente automatizables, permitiendo la posibilidad de operar tanto en continuo como en discontinuo.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, a ppb).
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada (Duarte y Forero, 2008).

2.9 Proceso Fenton.

Hace más de un siglo Fenton descubrió la posibilidad de la oxidación de numerosas moléculas orgánicas en solución acuosa, es uno de los procesos de oxidación avanzada actuales y uno de los más económicos y efectivos (Abad, 2013). El reactivo Fenton es una mezcla de peróxido de hidrógeno con el ion ferroso (Fe^{+2}) que producen el radical libre hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) y el ion férrico (Fe^{+3}), el radical libre hidroxilo es el segundo agente oxidante después del Flúor (Tabla 5), y es capaz de realizar oxidaciones no específicas de algunos compuestos orgánicos. Cuando se genera una concentración suficiente de éste, los compuestos orgánicos pueden llegar hasta una total mineralización (Arroyave *et al.*, 2007).

Tabla 5 Potenciales Redox en de algunos agentes oxidantes en medio ácido (Abad, 2013)

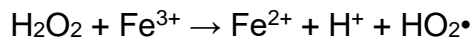
Especie	E0 (V,25°C)
Flúor	3.03
Radical Hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68

Las reacciones principales del proceso son las siguientes:

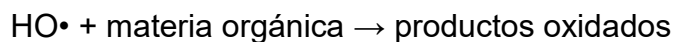
Ecuación 1



Ecuación 2



Ecuación 3



La Ecuación 2 hace referencia a la regeneración del Fe^{2+} pero a velocidades muy bajas comparadas con las de la Ecuación 1.

Los principales parámetros que afectan al proceso Fenton es el pH de la solución, la cantidad de iones ferrosos, concentraciones de H_2O_2 , concentración inicial del contaminante, la presencia de otros iones y el tiempo de contacto (Torres, 2017).

La mayor ventaja que tiene el reactivo Fenton es que sus componentes son fáciles de manipular, ambientalmente benignos y económicos, por lo que este proceso ha sido considerado más viable que otros métodos de tratamiento (Méndez *et al.*, 2010).

2.10. Fenton Heterogéneo.

El Fenton Heterogéneo es una variante del proceso Fenton que utiliza catalizadores (sales de Fe) fijadas a un soporte catalítico sólido para mantener el hierro en el sistema. Los catalizadores heterogéneos son normalmente sólidos en cuya superficie tienen lugar las reacciones químicas (Chi, 2018). Deben tener ciertas características como: alta actividad, estabilidad a largo plazo a altas temperaturas, estabilidad mecánica y resistencia, no selectividad, estabilidad física y química en una amplia gama de condiciones. Los soportes catalíticos tienen tres

funciones principales: aumentar el área de superficie del catalizador; mejorar la hidrofobicidad, así como la estabilidad térmica, hidrolítica, y química del material catalítico; controlar la vida útil del catalizador. Los soportes que son comúnmente usados son: el sílice, las zeolitas, fibras, materiales de cerámica, arcillas, polímeros y carbón activado. Una de las ventajas del proceso Fenton Heterogéneo es la casi nula lixiviación de los iones de hierro y que el catalizador puede ser fácilmente recuperado después de la reacción y permanecer activo durante operaciones sucesivas, lo que le da una ventaja sobre el Fenton homogéneo (May, 2014).

2.11 Carbón Activado como medio de soporte.

Se sabe que el carbón activado es uno de los adsorbentes más versátiles para ser utilizado en la eliminación de compuestos orgánicos a partir de soluciones. Y se puede emplear como catalizador o como soporte de los catalizadores, debido a que cumple con la mayoría de las propiedades deseables que se requieren para dar un adecuado soporte. Presentando ventajas únicas como la posibilidad de adaptar tanto la estructura porosa y las características químicas de la superficie a los requisitos de un catalizador en específico.

La propiedad más importante es su área superficial, la cual contiene diferentes estructuras porosas y una composición superficial variable lo que determina su capacidad de adsorción (May, 2014).

El desempeño del carbón en las reacciones de oxidación depende de las condiciones operacionales empleadas (temperatura, pH, concentración de catalizador etc.), su estructura física (porosidad y área superficial) y la química superficial, debido a que estos parámetros determinarán la dispersión de las partículas metálicas y por lo tanto el desempeño final del catalizador (Duarte *et al.*, 2011).

2.12 Reactores tipo columna de adsorción.

Un reactor químico se define como una unidad de proceso que está diseñada para llevar a cabo una o varias reacciones químicas, lo que implica un sistema bien delimitado, casi siempre en un recipiente cerrado, con líneas de entrada y salida claramente especificadas (Heredia y Huacho, 2012).

Considerando el tipo de flujo y mezclado, se definen tres tipos de reactores. El primero es el reactor “batch”, de flujo intermitente, con una composición uniforme en cualquier punto del reactor, que cambia con el tiempo. El segundo es de flujo completamente mezclado, su flujo es continuo tanto en la salida como en la entrada y uniformemente mezclado, su composición es uniforme en cualquier punto del reactor y a la salida. El tercero es un reactor tipo pistón, de flujo continuo en la salida y en la entrada, el fluido pasa a través del reactor sin mezclarse el fluido entrante anterior con el posterior y sin adelantamientos, el fluido se mueve en una fila única a través del reactor. Por lo tanto todos los elementos del fluido tienen el mismo tiempo de residencia dentro del reactor (Chi, 2018).

Las columnas de adsorción asemejan a los reactores tipo pistón, en ellas el agua a tratar se hace pasar a través de un lecho de material adsorbente en estado granular, a la velocidad adecuada para asegurar el tiempo de contacto necesario. El lecho opera en continuo y en condiciones de anegamiento. El adsorbente saturado se sustituye o se regenera, ya sea dentro o fuera de la propia columna (May, 2010).

La adsorción en columna tiene diversas ventajas, entre las que se encuentran el alto campo de operaciones y el escalamiento de los estudios en laboratorio a gran escala. Este procedimiento se realiza en un sólo paso, ya que un volumen grande de aguas residuales puede ser tratado en forma continua usando una cantidad definida de adsorbente empacado en la columna. Al final del proceso, la carga de

contaminantes puede ser concentrada en volúmenes pequeños para recuperarse, disponerse o contenerse en depósitos adecuados (Almazan, 2013).

2.12.1 Ventajas y desventajas de los sistemas de columnas de adsorción.

Columnas de flujo descendente

- Se dan en ellas procesos de adsorción y filtración simultáneos.
- Se requieren lavados de la superficie filtrante más frecuentes.
- Se produce una más rápida obstrucción de poros por aglomeración de partículas coloidales, lo que exige limpieza y regeneraciones más frecuentes del carbón, disminuyendo así su vida activa.

Columnas de flujo ascendente

- La densidad de las partículas aumenta a medida que pasa el tiempo en servicio, como consecuencia de la retención de materiales.
- El lecho tiende a expandirse respecto de su posición de reposo.
- Se generan finos por atrición de partículas, pudiendo escapar con la corriente de salida.

Los sistemas pueden operar, según los casos, por presión o por gravedad. En uno y otro caso, la complejidad de la operación y el costo debidos a la mayor o menor necesidad de tubos y válvulas, dependerá del modelo de disposición para el flujo y del número de columnas instaladas (May, 2010).

La operación de adsorción requiere de cuatro pasos:

1. Contacto con el adsorbente y la solución.
2. Al efectuarse la adsorción el soluto se une preferentemente a la superficie del adsorbente respecto a otros solutos.
3. Lavado de la columna con una solución que no provoque la desorción del soluto de interés.

4. Finalmente se efectúa la recuperación del soluto utilizando, un fluido que favorezca la desorción, elución (Torres, 2017).

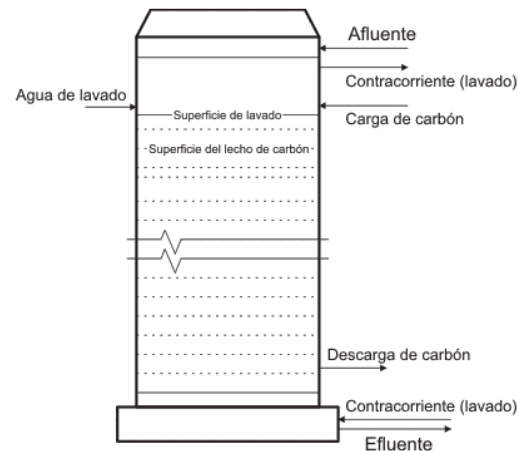


Figura 3 Columna de adsorción, flujo descendente (Torres, 2017)

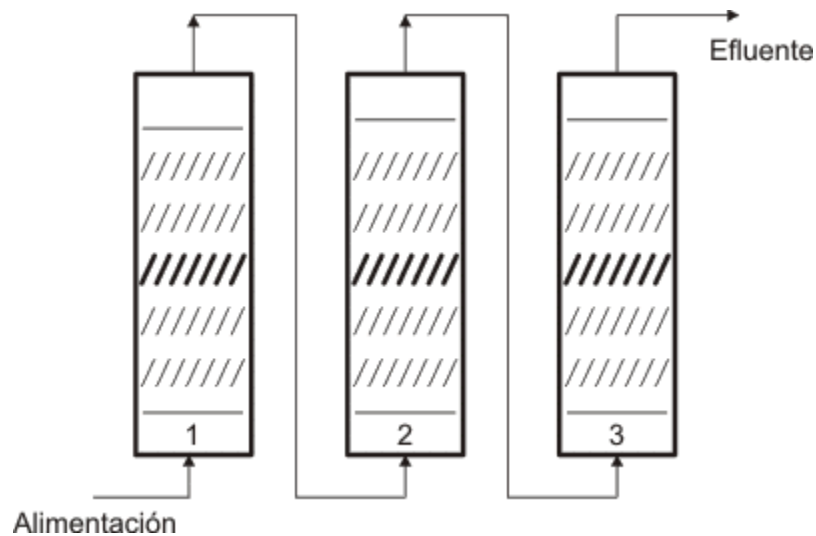


Figura 4 Columnas de adsorción en serie con flujo ascendente (Torres, 2017).

El objetivo del estudio realizado fue determinar la eficiencia de remoción de Paraquat en agua mediante el proceso de oxidación avanzada: Fenton Heterogéneo, llevado a cabo en un reactor tipo columna de adsorción de flujo ascendente, empacada con carbón activado modificado.

CAPÍTULO III

3. METODOLOGÍA.

En la Figura 5 se describe la metodología que se llevó a cabo para cumplir con los objetivos planteados en la investigación.

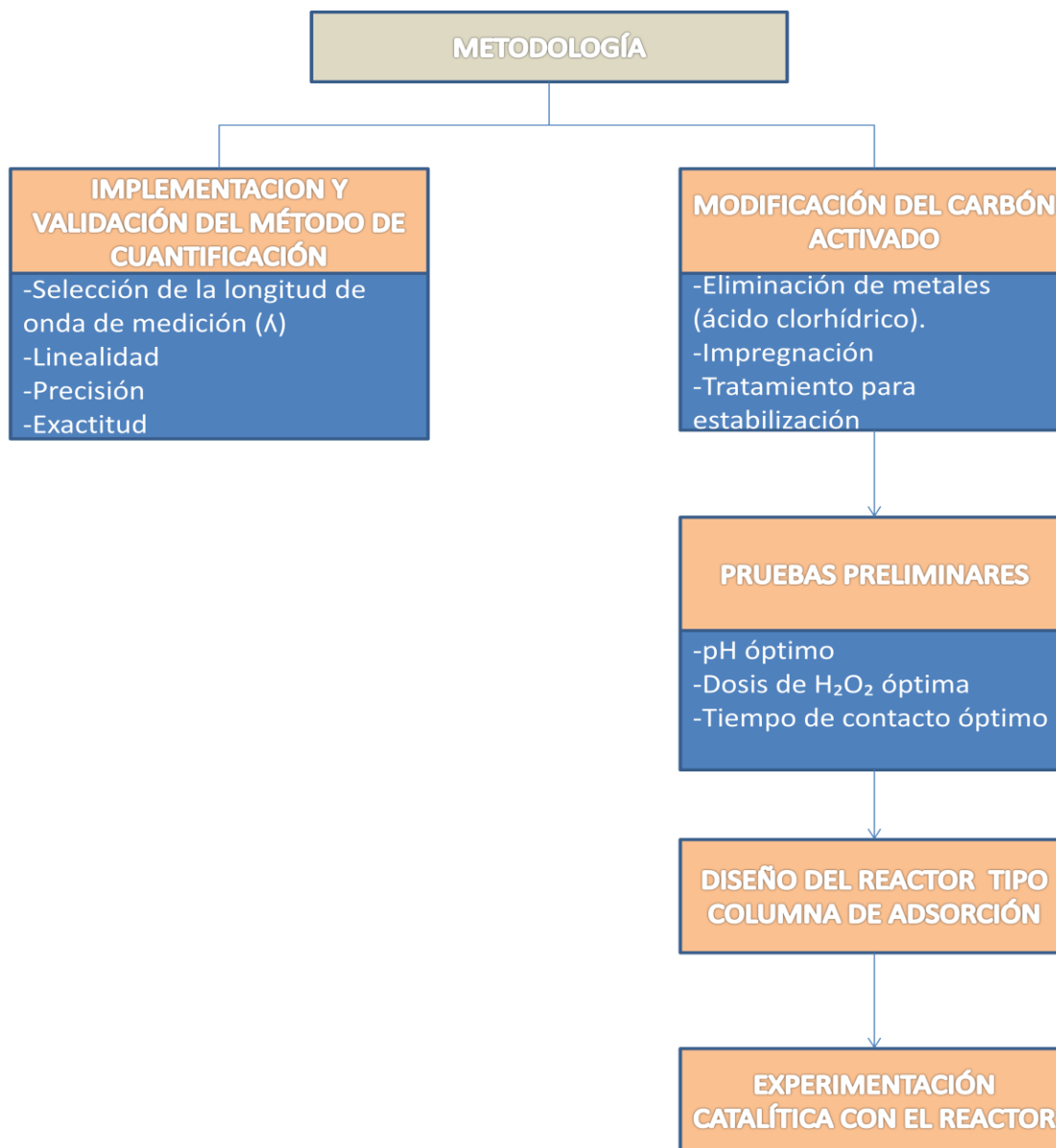


Figura 5 Esquema de la Metodología

3.1 Implementación y validación del método de cuantificación.

La espectrofotometría UV-Vis ha sido considerada por la Asociación de Químicos Analíticos Oficiales (AOAC, por sus siglas en inglés) como método de referencia para la cuantificación del Paraquat (Sandoval, *et. al.*, 2014) por tal motivo se implementó y validó este método con los siguientes pasos.

3.1.1 Selección de la longitud de onda de medición (λ).

Para obtener la más alta sensibilidad se eligió una longitud de onda correspondiente a un pico máximo, en este caso la longitud de onda seleccionada fue de 200nm.

3.1.2. Linealidad.

Se realizaron tres curvas de calibración con las siguientes concentraciones: 5 mg/l, 2.5 mg/l, 1 mg/l y 0.5 mg/l de Paraquat en solución con agua destilada, por concentración se hicieron tres réplicas y cada una se midió 3 veces en el espectrofotómetro-UV. Y se eligió para la cuantificación la curva con el coeficiente de correlación más alto (0.9993).

3.1.3. Precisión.

En tres días distintos se llevó a cabo el mismo procedimiento mencionado en el punto anterior, con un porcentaje de error menor al 5%.

3.1.4 Exactitud.

Para la implementación del método de extracción líquido-líquido se probaron tres solventes distintos en tres muestras de Paraquat a diferentes concentraciones (5 mg/l, 2.5 mg/l y 1 mg/l), los solventes utilizados fueron: hexano, diclorometano y una mezcla de hexano, diclorometano y acetona en una proporción de 6:2:2 respectivamente, se realizaron 3 extracciones por solvente siguiendo el método de la EPA (Method 8081^a, "Organochlorine Pesticides and PCB's), para los dos

primeros solventes se obtuvieron porcentajes de recobro menores al 20%, por ende se optó por probar una mezcla de solventes y modificar el método, obteniendo un 80% de recobro. El método de extracción modificado se describe a continuación.

1. Se colocaron 25 ml de la muestra y 25 ml de la mezcla de solventes en un vial.
2. Se agitaron a 5 rpm en un vortex durante 10 min.
3. Al separarse las dos fases se tomó una muestra de 1 ml del sobrenadante (mezcla de solventes) y se colocó en un vial distinto.
4. La mezcla de solventes fue evaporada utilizando N_2 .
5. Se reconstituyó la muestra con 1 ml de agua destilada y se sometió a un baño sónico durante 5 minutos, para luego ser leída en el espectrofotómetro UV.

Para validar la exactitud se llevaron a cabo 9 extracciones líquido-líquido de Paraquat, con la mezcla de solventes para las siguientes concentraciones: 5 mg/l, 2.5mg/l y 1mg/l de Paraquat con tres réplicas de cada concentración y se obtuvo un porcentaje de recobro del 86.28%.



Figura 6 Método de extracción.

3.2 Modificación del carbón activado.

El carbón que se utilizó es un carbón activado granular lignítico, con un rango de partícula (malla U.S. STD. Sieve) de 8x30. Lo que indica que la granulometría de las partículas va de 2.38 mm hasta 0.595 mm.

La metodología utilizada para la modificación del carbón activado es una modificación al proceso descrito por May (2014) con los siguientes pasos:



Figura 7 Carbón mineral lignítico granular.

3.1.1 Eliminación de metales (ácido clorhídrico).

Se contactaron 150 g de carbón con 1 litro de HCl 3.0 M durante 7 h a temperatura ambiente sin agitación. Posteriormente se sometió a lavados sucesivos con agua destilada hasta obtener un pH constante (1.53) y se secó en la estufa a 105 °C, durante 24 horas.



Figura 8 Eliminación de metales (HCl)

3.2.3 Impregnación

150 g de carbón activado granular se contactaron con una solución de 240 ml de agua destilada y 30 g de sulfato ferroso, durante 4 horas manteniendo una agitación de 150 rpm a temperatura ambiente. Posteriormente se decantó el remanente y se llevó a cabo el tratamiento para la estabilización.

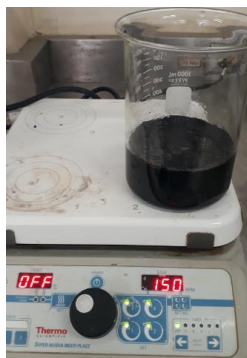


Figura 9 Impregnación del carbón activado

3.2.4 Tratamiento para estabilización

Los carbones recién impregnados fueron sometidos a una etapa de secado durante 24 horas en una estufa a 105 °C.



Figura 10 Tratamiento para estabilización.

3.3. Pruebas preliminares.

Las pruebas preliminares se realizaron por triplicado de manera aleatoria y utilizando muestras de agua preparadas en el laboratorio con una concentración inicial de 250 mg/l de Paraquat, ya que como se indica en el trabajo de Arroyave *et. al* (2007) es una concentración típica de las descargas de aguas residuales de la industria agrícola. La eficiencia de remoción se determinó por espectroscopía-UV, antes de llevar las muestras al espectrofotómetro fue necesario eliminar las partículas de carbón activado, filtrándolas con un filtro Whatman #2.

3.3.1 Determinación de pH óptimo.

Se llevaron a cabo las pruebas con 3 valores de pH (3.0, 3.5 y 4.0) adicionando 5 gramos de carbón activado previamente tratado en muestras de 250 ml, en pruebas de jarras con agitación constante de 120 rpm durante 2 horas.

3.3.2 Determinación de dosis óptima de H₂O₂

Abad (2013) indica que la mayoría de los plaguicidas se degradan por completo utilizando 2.5 g/l de peróxido, sin embargo una dosis de 5 g/l lleva a mejores resultados. Por lo tanto, se variaron las dosis de peróxido un 25% y un 50% menos de dicho valor, por lo que se probaron 3 concentraciones, la inicial de 5 g/l, posteriormente 3.75 g/l y al final 2.5 g/l, en un tiempo de 2 horas.

3.3.3 Determinación del tiempo de contacto óptimo

Se probaron distintos tiempos de contacto en minutos (5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120), usando la metodología descrita por Torres (2017). Se graficaron los resultados experimentales obtenidos (tiempo contra porcentaje de remoción).

3.4 Diseño estadístico

Para determinar el valor óptimo de las relaciones H_2O_2 y pH del proceso de oxidación avanzada, se analizaron los resultados experimentales obtenidos en el programa STATGRAPHICS mediante un Análisis de Varianza Multifactorial y el método de diferencia mínima significativa de Fischer:

$$y_{ijk} = \mu + T_i + \beta_j + \epsilon_{ijk}$$

Donde:

y_{ijk} : Porcentaje de remoción de plaguicida.

μ : Gran media de la variable respuesta.

T_i : Concentración de Peróxido (H_2O_2)

β_j : Efecto del pH sobre la variable respuesta.

ϵ_{ijk} : Error aleatorio (debido a la variabilidad de la composición del plaguicida y los errores de laboratorio).

3.5 Diseño de reactor tipo columna de adsorción.

Una vez obtenidas las dosis óptimas, se procedió a construir una columna de flujo ascendente, con material de acrílico de forma tubular de 90 cm de altura y 4.5 cm de diámetro, empacada con una columna de 84 cm de carbón activado impregnado y se alimentó con un gasto de conocido que permitió que el tiempo de contacto fuera el óptimo obtenido en los ensayos para tratar el agua con una concentración inicial de 250 mg/l de Paraquat.

3.6 Experimentación catalítica con el reactor.

Se utilizaron las dosis óptimas de peróxido (5 g/l), pH (3.5) y tiempo de contacto (150 minutos) para determinar la remoción de Paraquat en el agua por espectroscopía UV, se tomaron tres muestras de agua y se continuo el experimento durante 60 minutos más, tomando tres muestras de agua cada 20 minutos.

Cada muestra fue filtrada al salir del reactor utilizando un filtro Whatman #2 para eliminar las partículas de carbón activado presentes en el agua.



Figura 11 Reactor tipo columna de adsorción de flujo ascendente, empacado con carbón activado modificado.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 Implementación y validación del método de cuantificación.

4.1.1 Linealidad.

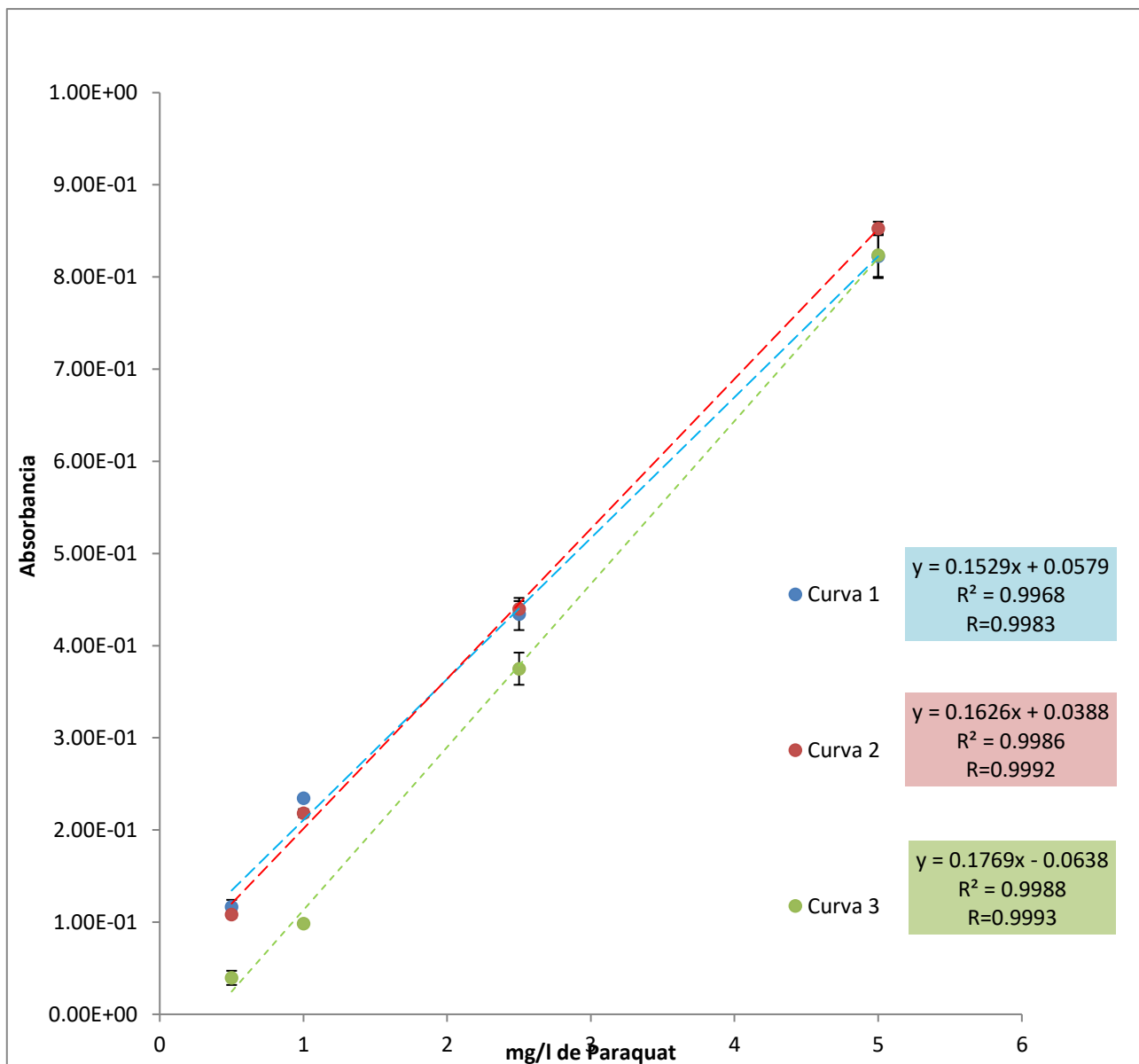


Figura 12 Curvas de calibración a una longitud de onda de 200 nm

Se graficó la respuesta generada por el equipo Absorbancia vs. Concentración lo cual permitió establecer el rango lineal del método y la construcción de las curvas de calibración

De acuerdo a los resultados obtenidos se optó por utilizar la curva 3 para la cuantificación del Paraquat, debido a que su coeficiente de correlación es el mayor de las tres (0.9993).

4.1.2 Precisión.

Tabla 6 Valores de absorbancia obtenidos en los tres días distintos.

Concentración (mg/l de Paraquat)	Absorbancia			Promedio	Desviación estándar	%de error
	Día 1	Día 2	Día 3			
5	0.7835	0.8306	0.8170	0.8103	0.0242	2.4266
2.5	0.3978	0.4333	0.4386	0.4232	0.0222	2.2205
1	0.1529	0.1922	0.1883	0.1778	0.0216	2.1638
0.5	0.0430	0.1042	0.1158	0.0877	0.0391	3.9121

El porcentaje de error promedio que se obtuvo durante los tres días para las 4 concentraciones fue menor al 5%.

4.1.3 Exactitud.

Tabla 7 Porcentajes de recobro para la validación del método de extracción y la exactitud

Concentración Antes de la extracción (mg/L)	Absorbancia	Concentración después de la extracción	Porcentaje de recobro
5.0	0.7575	4.6426	92.8512
5.0	0.7078	4.3618	87.2366
5.0	0.6059	3.7857	75.7143
2.5	0.3786	2.5007	100.0278
2.5	0.1626	1.2799	51.1971
2.5	0.3549	2.3670	94.6781
1.0	0.1347	1.1220	112.2017
1.0	0.0954	0.9001	90.0108
1.0	0.0647	0.7263	72.6346

Promedio del Porcentaje de recobro	Desviación estándar del Porcentaje de Recobro
86.28358353	17.7416367

Tabla 8 Porcentajes de recobro por concentración

Porcentajes de recobro por concentración		
Concentración (mg/l de paraquat)	%recobro promedio	Desviación estándar
5	85.2673827	8.736527051
2.5	81.96766535	26.78203476
1	91.61570253	19.83233304

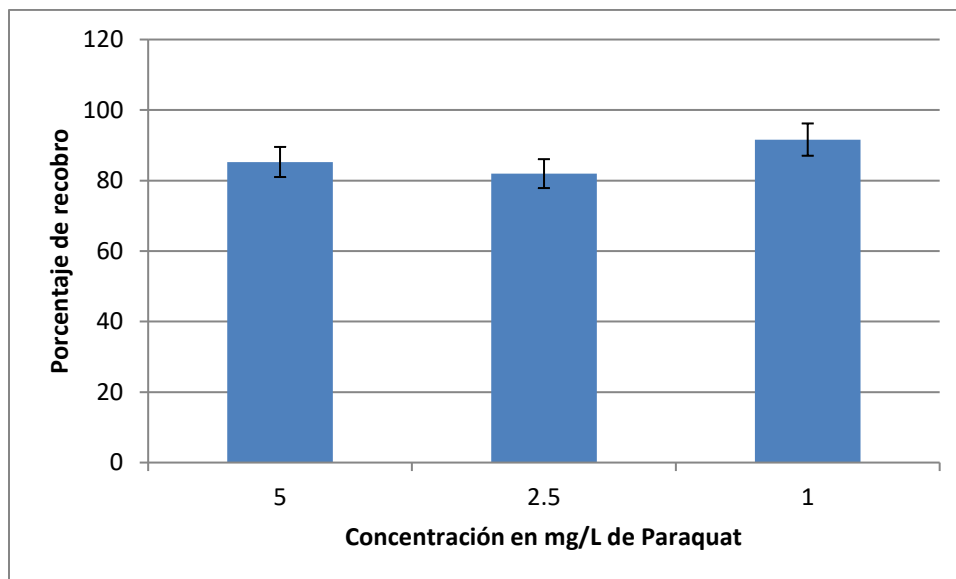


Figura 13 Porcentajes de recobro por concentración

El porcentaje de recobro promedio obtenido fue de 86.28% y se encuentra dentro de los rangos normales para las extracciones liquido-liquido.

4.2 Determinación de pH y dosis de peróxido óptimas.

Se realizaron 9 tratamientos para las pruebas catalíticas por triplicado, para obtener una mayor cantidad de datos y una desviación estándar, en la Tabla 9 se presentan los tratamientos, obteniendo un total de 27 muestras, los resultados fueron analizados por espectrofotometría UV y se presentan en la Tabla 10.

Tabla 9 Tratamientos realizados en pruebas catalíticas.

Tratamiento	pH	Peróxido (g/l)
1	3	5
2	3	3.75
3	3	2.5
4	3.5	5
5	3.5	3.75
6	3.5	2.5
7	4	5
8	4	3.75
9	4	2.5

Tabla 10 Resultados de las pruebas catalíticas.

Tratamiento	Concentración inicial de Paraquat (mg/l)	Concentración final de Paraquat (mg/l)	Porcentaje de remoción	Promedio	Desviación estándar.
1	250	34.80158282	86.07936687	84.4693424	1.47380045
		39.64556246	84.14177501		
		42.03278689	83.18688525		
2	250	35.66195591	85.73521764	91.3427549	4.88031802
		13.42396834	94.63041266		
		15.84341436	93.66263426		

3	250	32.58790277	86.96483889	86.9800641	2.57256064
		38.96212549	84.4151498		
		26.09949124	89.5602035		
4	250	4.524918033	98.19003279	98.218525	0.04077664
		4.499231204	98.20030752		
		4.33691351	98.2652346		
5	250	10.32843414	95.86862634	94.6972678	1.07139573
		15.58281515	93.76687394		
		13.85924251	94.456303		
6	250	15.1526286	93.93894856	94.5667232	0.76251484
		14.13510458	94.34595817		
		11.46184285	95.41526286		
7	250	32.22498587	87.11000565	88.1345468	1.54736988
		25.21368005	89.91452798		
		31.5522329	87.37910684		
8	250	38.63482193	84.54607123	84.3023177	0.44609784
		38.56642171	84.57343132		
		40.53137366	83.78745054		
9	250	41.46919163	83.41232335	83.5985227	0.34787318
		40.00033917	83.99986433		
		41.5415489	83.38338044		

4.3 Análisis estadístico de los resultados

En la Tabla 11 se presentan los resultados del ANOVA con el que fueron analizados los datos anteriores, para determinar el pH y la dosis de peróxido óptimos.

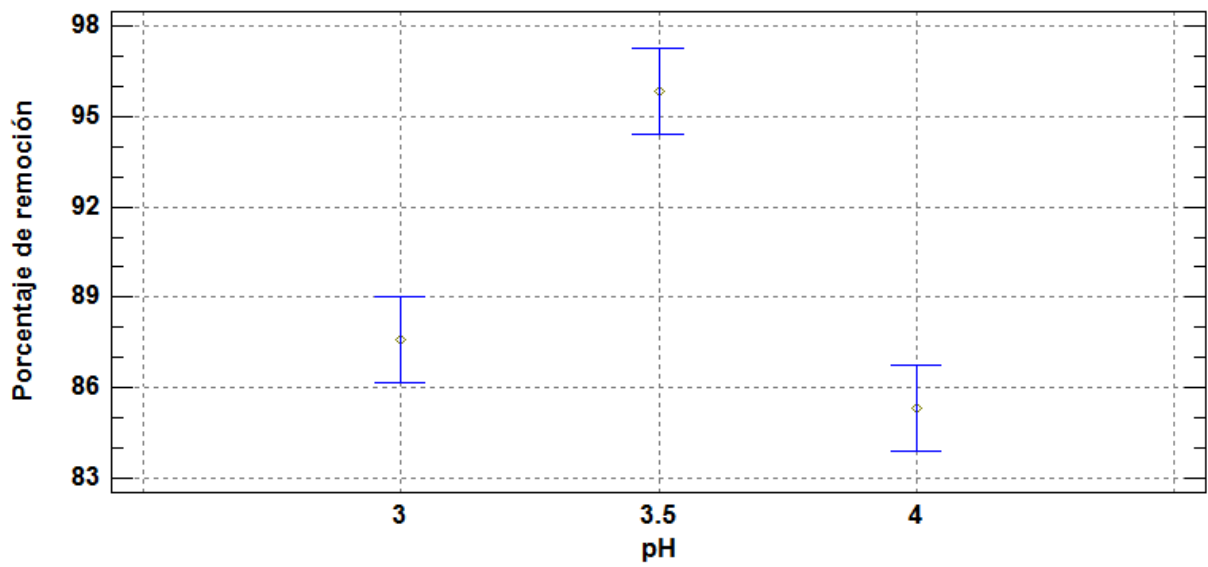
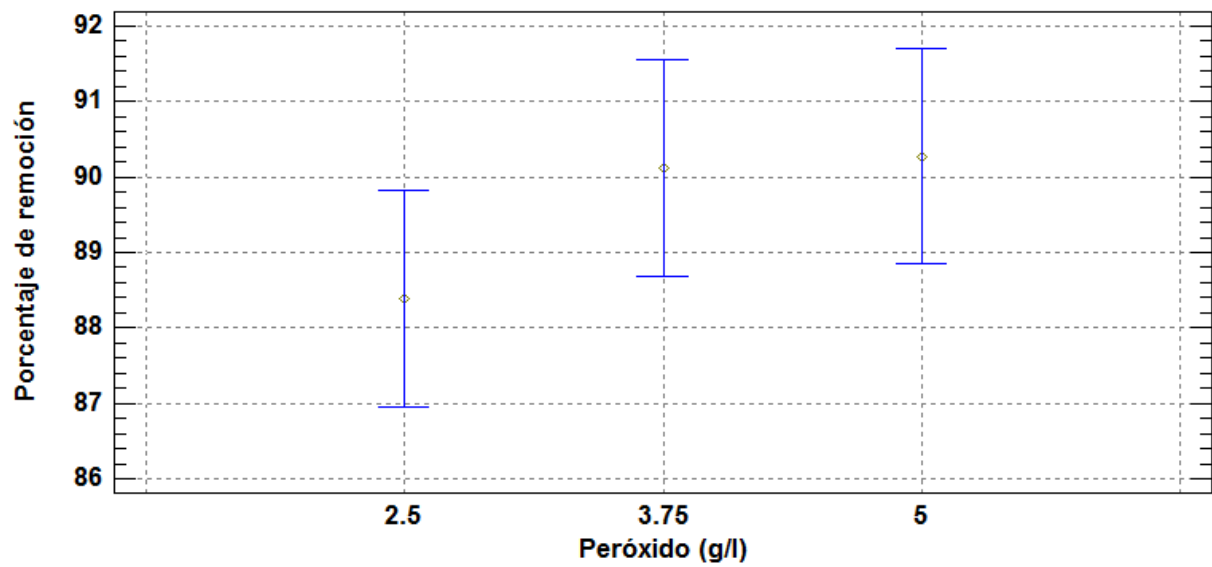
Tabla 11 Resultados del análisis de varianza para porcentaje de remoción.

Fuente	Suma de cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razon-F	Valor-P
Efectos principales					
A:Peróxido	19.823	2	9.91152	1.16	0.3327
B:pH	548.063	2	274.032	32.00	0.0000
RESIDUOS	188.372	22	8.56238		
TOTAL (CORREGIDO)	756.259	26			

En la Tabla 11 se presenta el análisis de varianza del porcentaje de remoción de Paraquat donde se aprecia la variabilidad del porcentaje de remoción en contribuciones debidas a dos factores (pH y peróxido). En el caso del peróxido, el P-Valor es 0.3327, lo que indica que no existe una diferencia estadísticamente significativa entre el porcentaje de remoción y las concentraciones de peróxido utilizadas. El P-Valor para pH es menor a 0.05, lo que indica que existe una diferencia estadísticamente significativa entre el porcentaje de remoción y el pH utilizado con un nivel de confianza al 95%.

En el gráfico de medias para pH (Figura 14) se puede observar que el pH que obtuvo un mayor porcentaje de remoción es de 3.5.

El gráfico de medias para dosis de peróxido (Figura 15) muestra que el porcentaje de remoción no es muy distinto entre las dosis de peróxido utilizadas.

Figura 14 Gráfico de medias para pH**Figura 15** Gráfico de medias para dosis de peróxido

En las pruebas de múltiples rangos para porcentaje de remoción por pH (Tabla 12) se identificaron 2 grupos homogéneos, lo que indica que no existe diferencia estadística significativa entre el pH, 3- 4, pero sí entre los pares 3-3.5 y 4-3.5.

Tabla 12 Pruebas de Múltiples rangos para porcentaje de remoción por pH

Método: 95.0 porcentaje LSD.

pH	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos
4	9	83.3451	0.975385	X
3	9	87.5974	0.975385	X
3.5	9	95.8275	0.975385	

X indica que es grupo homogéneo

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
3-3.5	*	-8.23012	2.86071
3-4		2.25226	2.86071
3.5-4	*	10.4824	2.86071

*indica una diferencia significativa

Debido a que se demostró que el pH óptimo es de 3.5 y que no existe diferencia estadística significativa entre las dosis de peróxido que se probaron, es decir que cualquiera de las 3 remueve de manera efectiva el Paraquat del agua, se decidió utilizar el tratamiento 4 (de pH 3.5 y 5 g/l de peróxido) ya que fue el que presentó el mayor porcentaje de remoción.

4.4 Determinación del tiempo de contacto óptimo.

Con los resultados obtenidos en los análisis estadísticos, se llevó a cabo la cinética de reacción probando ocho tiempos en minutos (5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 y 120) con las dosis óptimas de peróxido (5 g/l) y pH (3.5), por triplicado (Tabla 13) con el objetivo de determinar el tiempo de contacto óptimo en el que se lleva a cabo la reacción.

En la Tabla 13 se puede observar que a los 120 minutos el Paraquat es removido casi en su totalidad (97.73%). Y en la Figura 12 se aprecia una tendencia en aumento en el porcentaje de remoción respecto al tiempo. Por lo tanto se propuso un tiempo de contacto de 150 minutos para tratar de alcanzar el 100%.

Tabla 13 Porcentajes de remoción obtenidos en diferentes tiempos.

Tiempo (minutos)	Porcentaje de remoción			Promedio
5	4.20124364	1.87789712	3.8920294	3.32372338
10	22.8739401	15.5952516	23.3338609	20.6010175
15	40.6930469	41.6585642	41.6702092	41.6702092
30	53.8168457	53.7659695	53.1019408	53.1019408
45	57.6472583	59.8179763	59.06531	59.06531
60	74.4250989	63.1893725	67.9991709	67.9991709
90	80.5596382	71.4934992	77.6095346	77.6095346
120	96.7403279	98.2652346	97.7318651	97.7318651

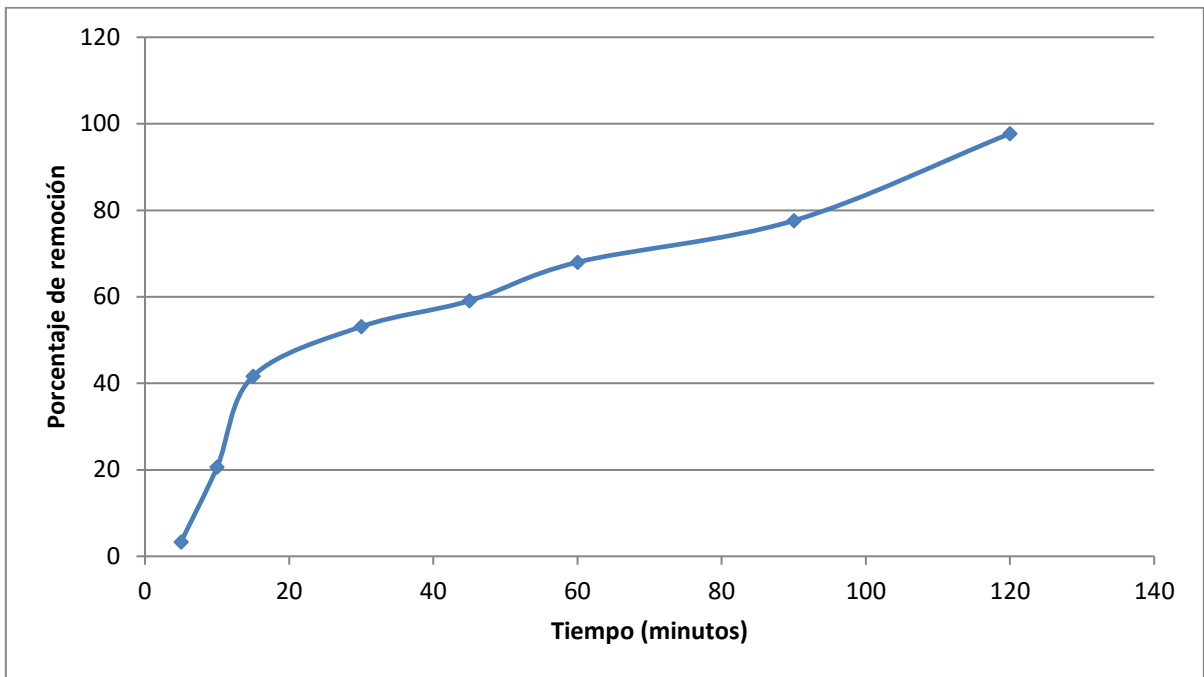


Figura 16 Gráfica de porcentaje de remoción respecto al tiempo.

4.5 Reactor tipo columna de adsorción

La columna de adsorción se diseñó respecto al tiempo de contacto óptimo (150 minutos) con un flujo ascendente continuo. Se tomaron 3 muestras de agua en la primera salida del efluente y después 3 muestras cada 20 minutos durante 1 hora. Los resultados se presentan en la Tabla 14.

Tabla 14 Resultados del reactor tipo columna de adsorción

Tiempo (minutos)	Concentración inicial (mg/l de Paraquat)	Concentración final (mg/l de Paraquat)			Porcentaje de remoción			Promedio	Desviación estándar
150	250	5.23	4.83	5.37	97.9	98.06	97.85	97.94	0.1111
170	250	10.29	14.16	10.29	95.88	94.33	95.88	95.36	0.8931
190	250	12.69	12.21	17.92	94.92	95.11	92.82	94.28	1.26
210	250	23.09	23.11	24.13	90.76	90.75	90.34	90.62	0.23

En el afluente del reactor, una vez transcurrido el tiempo de contacto óptimo (150 minutos), el Paraquat fue removido en un 97.94%.

En materia de aguas residuales Las Normas Oficiales Mexicanas NOM-001-SEMARNAT-1996, NOM-002-ECOL-1996 y NOM-003-SEMARNAT-1997 que establecen los límites máximos permisibles de contaminantes presentes en las aguas residuales, ya sea para su descarga en aguas y bienes nacionales, en los sistemas de alcantarillado, o las que son tratadas y que se reúsen en servicios al público, respectivamente; no establecen límites máximos permisibles de plaguicidas presentes en aguas residuales.

La Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización". Establece un límite permisible de plaguicidas de 0.03 mg/l y para su tratamiento propone la adsorción con carbón activado.

La Agencia de Protección del Medioambiente de Estados Unidos (EPA) muestra los niveles máximos de uso para contaminantes permitidos en aguas potables, dentro de los cuales no está el Paraquat, porque en este país es de "uso restrictivo", pero está el diquat (compuesto de la familia del Paraquat), cuyo uso permitido es de 0.02 mg/l (Alza-Camacho, *et al.*, 2016).

Si bien, las concentraciones de Paraquat obtenidas después del tratamiento con Fenton Heterogéneo están por encima de los límites permisibles para agua potable una remoción del 97.9%, es un resultado prometedor, si se considera que la concentración inicial de Paraquat fue de 250 mg/l imitando un agua residual de una empresa agroalimentaria y que se utilizó únicamente una columna de adsorción. Si se quisieran alcanzar los límites permisibles de plaguicidas en agua potable, se podrían colocar varias columnas de adsorción conectadas en serie.

En la Figura 17 se observa que el porcentaje de remoción disminuyó al 90.62% al finalizar los 60 minutos extras en los que se continuó el experimento, pero no se llegó al punto de ruptura.

Para diseñar un reactor a escala real, se tendría que llegar a un 0% de remoción y así calcular el tiempo de vida del carbón activado, y el tiempo en el que se tendrá que cambiar.

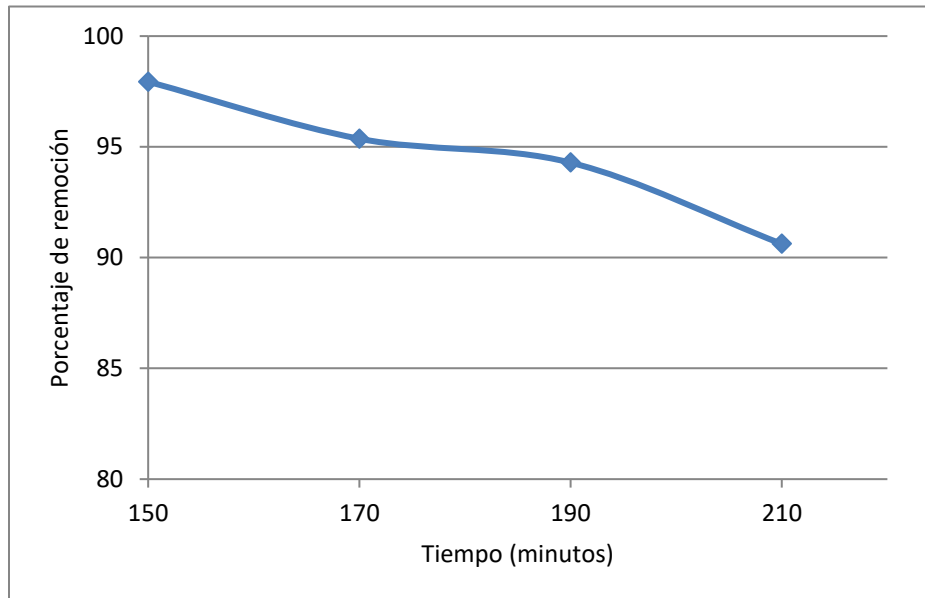


Figura 17 Curva de avance de porcentaje de remoción

Las fuentes hídricas son las más contaminadas debido a la lixiviación de los plaguicidas en el suelo, las aspersiones y la aplicación en zonas aledañas a pozos, lagunas y riachuelos. Dichos compuestos afectan ampliamente la calidad del agua, puesto que la mayoría no son biodegradables, por tal motivo continuar con el desarrollo de tecnologías sencillas, económicamente asequibles y amigables con el medio ambiente para el tratamiento de las aguas residuales agrícolas es de suma importancia.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSIONES

Las dosis óptimas seleccionadas se basaron en el análisis de varianza entre los tratamientos propuestos en las pruebas de jarras, donde el tratamiento más efectivo tuvo una remoción de 98% de Paraquat. La concentración de peróxido utilizada fue de 5 g/l que aunque no tuvo una diferencia estadísticamente significativa entre 5 g/l, 3.75 g/l y 2.5 g/l se sabe que a mayores concentraciones de peróxido se garantiza una mejor remoción. El pH óptimo fue de 3.5.

El tiempo óptimo de contacto fue de 150 minutos. Se observó que, a un tiempo de contacto de 120 minutos se alcanzó una remoción de 97% por lo tanto se aumentaron 30 minutos para asegurar mayor remoción del plaguicida.

El porcentaje de remoción alcanzado en el reactor tipo columna de adsorción diseñado y probado con las dosis óptimas fue de 97.9%

CAPÍTULO VI

6. RECOMENDACIONES

Se recomienda para futuras investigaciones, realizar estudios detallados para determinar un tratamiento más eficiente antes de la impregnación húmeda incipiente y así, poder aumentar la concentración de hierro que se impregne al carbón activado.

Se sugiere mejorar el método de cuantificación, haciendo un análisis de cromatografía de gases al agua después de su tratamiento y así mismo sobre los compuestos que se forman después de aplicar el proceso Fenton Heterogéneo para la remoción del Paraquat.

Para futuras investigaciones se propone utilizar varias columnas de adsorción conectadas en serie para alcanzar los límites permisibles de plaguicidas en agua potable.

REFERENCIAS

Abad, J., (2013). Aplicaciones de proceso foto-electrofenton para la oxidación de contaminantes en la industria química. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional de Ingeniería. Lima, Perú.

Almazan, P., (2013). Tratamiento de un residuo acuoso proveniente de una industria química productora de láminas de acrílico mediante adsorción en columnas. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de México.

Alza-Camacho, R., García-Colmenares J., Chaparro-Acuña S., (2016). Determinación voltamétrica de paraquat y glifosato en aguas superficiales. Corpoica Cienc Tecnol Agropecuaria. 17(3), 331-345

Amat A., García-Ripoll A., Vicente R., Soler J. (2008). Detoxificación de aguas residuales que contienen plaguicidas mediante fotocatalisis solar. I Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos. Universidad Politécnica de Valencia (Campus de Alicoy).

Arroyave, J., Garcés, L., Cruz, A. (2007). Fotodegradación del pesticida Mertec empleando Fotofenton con lámpara de luz ultravioleta. Revista Lasallista De Investigación. 3(2), 19-24.

Barrios, I., Gil, J., (2005) Evaluación a nivel de laboratorio del sistema de remoción fotocatalítico de cianuros. Épsilon 8, 7-11.

Cardeña, F. (2015). Diagnóstico del uso y manejo de plaguicidas en agricultura a cielo abierto y protegida en localidades tipo del estado de Yucatán, México. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Yucatán.

Chi, C. (2018). Tratamiento de lixiviados por Fenton heterogéneo. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Yucatán.

Duarte, C., Forero, B. (2008). Evaluación de un sistema de oxidación por fotocatalisis para la degradación del plaguicida "Thiodan 35 ec" (i.a. endosulfán) a nivel de laboratorio. Tesis de Licenciatura. Universidad De La Salle Facultad De Ingenieria Ambiental Y Sanitaria Bogotá, D.C.

Duarte , F., Hodar-Maldonado F. & Madeira L.M (2011). Influence of the characteristics of carbon materials on the behavior as heterogeneous Fenton Catalyst for the elimination of the azo dye orange II from aqueous solutions. Applied Catalysis B: Environmental, 103(1), 109-115.

FAO (2013). Evaluación de la contaminación del suelo. Manual de referencia. Documento de campo. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, Roma, GCP/INT/650/NET. Disponible en <http://www.fao.org>. Recuperado el 06 de Diciembre de 2018.

Flores, A. (2017). Plaguicidas organofosforados en el agua subterránea del transecto Mérida-Progreso, Yucatán. Tesis de doctorado. Universidad Autónoma de Yucatán.

Góngora, V. (2017). Disipación de plaguicidas en biomezclas orgánicas usadas como sustratos en camas biológicas. Tesis de doctorado. Universidad Autónoma de Yucatán.

Heredia, S. y Huacho, S., (2012). Diseño y construcción de un reactor de flujo en pistón. Tesis de Licenciatura. Facultad de ciencias. Riobamba, Ecuador.

Marín, M. y Berrouet, M. (2016). Intoxicación por Paraquat. CES Medicina, 30(1), 114-121.

May, A. (2010). Optimización del proceso de adsorción de un tratamiento de lixiviados fenton-filtración-adsorción. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de Yucatán.

May, A. (2014). Desarrollo de nanocatalizadores impregnados en carbón activado para la adsorción de compuestos presentes en los lixiviados. Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma de Yucatán.

Méndez, R., Pietrogiovanna, J., Santos, B., Sauri, M., Giacoman, G. Castillo, E. (2010). Determinación de la dosis óptima de reactivo Fenton en un tratamiento de lixiviados por Fenton-Adsorción. Rev. Int. Contam. Ambie. 26 (3), 211-220

Neumeister, L. e Isenring, R. 2011. Paraquat: Riesgos inaceptables para los usuarios. 3ra Edición. Declaración de Berna, Red de Acción en Plaguicidas UK (PAN UK), PAN Asia y Pacífico (PANAP).

NOM-001-SEMARNAT-1996. (2003). Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Norma Oficial Mexicana. Diario Oficial de la Federación.

NOM-002-ECOL-1996. (1998). Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. Norma Oficial Mexicana. Diario Oficial de la Federación.

NOM-003-SEMARNAT-1997. (1998). Límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público. Norma Oficial Mexicana. Diario Oficial de la Federación.

NOM-127-SSA1-1994, (1994). Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Norma Oficial Mexicana. Diario Oficial de la Federación.

NOM-046-SSA1-1993 (1993). Plaguicidas-productos para uso doméstico-etiquetado. Norma Oficial mexicana. Diario Oficial de la Federación.

Pacheco J., Cabrera A. (1996). Efecto del uso de fertilizantes en la calidad del agua subterránea en el estado de Yucatán. Ingeniería Hidráulica en México, 11(1), 53-60.

Pérez A. y Landeros C. (2009). Agricultura y deterioro ambiental. Elementos,73, 19-25.

Rodríguez S.M., Gálvez J.B., Gasca A.E., Bandala E.R., Peñuela G.A. (2004). Degradación de Plaguicidas. En: “Eliminación De Contaminantes Por Fotocatálisis Heterogénea”. Ed. CYTED , España, 331-349.

Sandoval, A., Colmenares, J., y Acuña, S., (2015). Validación del método voltamétrico para la determinación de residuos de paraquat aplicado en cultivos de papa. Acta Agronómica, 64(4), 336-341.

SEMARNAT. (2012). Género, Ambiente y Contaminación por sustancias químicas. 79-95.

Torres D. (2017). Remoción de plaguicidas en aguas mediante fenton heterogéneo con soporte de carbón vegetal. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Yucatán.

Viales, G. (2014). Intoxicación por Paraquat. Medicina Legal de Costa Rica, 31(2).