



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE YUCATÁN

FACULTAD DE INGENIERÍA

UNIDAD DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

**“REMOCIÓN DE PLAGUICIDAS EN AGUAS
MEDIANTE FENTON HETEROGÉNEO CON
SOPORTE DE CARBÓN VEGETAL”**

TESIS

PRESENTADA POR:

I.A. DANIELA TORRES SANJUANERO

EN OPCIÓN AL GRADO DE

MAESTRA EN INGENIERÍA

OPCIÓN AMBIENTAL

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO

2017

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 potencial tóxico que tienen los plaguicidas ha traído consigo efectos nocivos para el medio ambiente, a pesar de los beneficios que ha brindado para el control de plagas. En los últimos años, también se ha observado un deterioro de la calidad del agua, siendo una de las causas principales la contaminación por plaguicidas debido a la mala manipulación y negligencias, afectando de manera directa la salud humana y las formas de vida acuática. Por su naturaleza tóxica los plaguicidas son compuestos difíciles de eliminar mediante los tratamientos tradicionales del agua, por esto, se han realizado una serie de investigaciones con el fin de encontrar métodos para remoción de plaguicidas. Con el presente estudio se evaluó la eficiencia de remoción en agua del plaguicida atrazina mediante Fenton Heterogéneo probando carbón vegetal 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 68% de atrazina. La concentración de peróxido óptima fue de 180 mg/mL y el pH no tuvo una diferencia estadísticamente significativa entre 3 y 4, por lo tanto, se trabajó con pH 3 y con un tiempo de contacto óptimo de 120 minutos debido a que se detectó mayor porcentaje de remoción en este tiempo.

En la columna de adsorción diseñada con una altura de 100 cm por 4" de diámetro, alimentada con un flujo ascendente y constante se probaron las dosis óptimas obtenidas, donde se obtuvo un resultado de hasta 98% de remoción de la atrazina y se concluyó que hubo una mejor remoción del contaminante.

Se realizaron pruebas al carbón vegetal impregnado mediante espectroscopia de adsorción atómica en flama, donde la concentración de Hierro en promedio fue de 5 mg/g donde se concluyó que es menor a la concentración determinada en el carbón lignítico, pero es suficiente para llevar a cabo la reacción Fenton.

ABSTRACT

The toxic potential of pesticides has led to adverse effects on the environment, despite the benefits it has provided for plague control. In recent years, water quality deterioration has also been observed, with pesticide contamination being one of the main causes due to poor handling and negligence, directly affecting human health and aquatic life forms.

Due to their toxic nature, pesticides are compounds that are difficult to eliminate through traditional water treatments. Therefore, a series of investigations have been carried out to find methods to remove pesticides. The present study evaluated the efficiency removal of the pesticide atrazine in water by Fenton Heterogeneous using charcoal as support. Preliminary experiments were carried out on jars tests to determine the optimal doses and at the end, an adsorption column with the optimum conditions established to determine the percentage of atrazine removal.

The optimal doses selected were based on the analysis of variance among the proposed treatments. The most effective treatment had a 68% removal of atrazine. The optimum peroxide concentration was 180 mg/mL. The pH did not have a statistically significant difference between 3 and 4, therefore, it was worked with 3 and an optimal contact time of 120 minutes.

The optimal doses obtained were tested in the adsorption column designed with a height of 100 cm by 4 "in diameter, fed with an ascendant and constant flow. A result of up to 98% removal of atrazine was obtained.

Impregnated charcoal was tested by flame atomic adsorption spectroscopy. The iron concentration on average was 5 mg/g. It was concluded that it is less than the concentration determined in the lignite carbon, but it is sufficient to carry out the Fenton reaction.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Planteamiento del Problema	3
1.2 Objetivo General.....	4
1.3 Objetivos Específicos.....	4
CAPÍTULO 2. MARCO TEORICO	5
2.1 Plaguicidas	5
2.2 Plaguicidas en el Sureste de México.....	5
2.3 Atrazina como plaguicida	8
2.4 Marco legal del uso de la atrazina.....	11
2.5 Comportamiento de la Atrazina en suelo y agua.....	13
2.6 Tratamientos de aguas para remoción de plaguicidas	15
2.7 Procesos de Oxidación Avanzada	16
2.8 Proceso Fenton	17
2.8.1 Proceso Fenton Heterogéneo	18
2.8.2 Factores que afectan el proceso Fenton	19
2.9 Carbón Activado en proceso Fenton Heterogéneo.....	20
2.10 Uso de Carbón Vegetal.....	21
2.10.1 Carbón Activado comercial y carbón vegetal	21
2.10.2 Adsorción del carbón activado	22
2.11 Columnas de Adsorción	22
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA	25
3.1 Implementación del método de extracción	25
3.1.1 Determinación del solvente para extracción.....	25
3.1.2 Validación del método de extracción.....	26
3.2 Preparación del carbón vegetal.....	26

3.2.1 Modificación de la superficie del carbón vegetal	27
3.2.2 Impregnación del carbón vegetal	28
3.3 Determinación de Hierro en carbón vegetal	30
3.3.1 Determinación de la cantidad de hierro a través de espectroscopia de adsorción atómica en flama	32
3.4 Pruebas de contacto con el plaguicida.....	34
3.4.1 Pruebas preliminares.....	34
3.4.2 Determinación de dosis óptimas	35
3.4.3 Tiempo de contacto óptimo.....	36
3.5 Diseño estadístico.....	36
3.6 Diseño de reactor tipo columna de adsorción	37
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	38
4.1 Determinación de Hierro presente en el carbón vegetal.....	38
4.1.1 Comparación de impregnación de hierro en carbón lignítico y vegetal.....	40
4.2 Determinación de las Dosis óptimas	42
4.2.1 Resultados de las pruebas catalíticas de los tratamientos	42
4.3 Análisis Estadístico de los tratamientos	44
4.4 Determinación del tiempo de contacto óptimo.....	46
4.5 Columna de Adsorción.....	48
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....	53
CAPÍTULO 6. RECOMENDACIONES.....	54
REFERENCIAS	55

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Estudios realizados en México por contaminación de plaguicidas.....	6
Tabla 2. Propiedades de la atrazina.....	9
Tabla 3. Concentraciones de atrazina en cuerpos de agua	10
Tabla 4. Límites máximos permisibles de atrazina en agua a nivel mundial.....	12
Tabla 5. Límites Máximos permisibles en México	12
Tabla 6. Condiciones del Equipo MARS Xpress para digestión ácida.....	31
Tabla 7. Puntos de la curva de calibración para el equipo de absorción atómica.....	33
Tabla 8. Dosis óptimas	35
Tabla 9. Resultados de análisis de hierro en carbón vegetal impregnado.....	38
Tabla 10. Concentración de Hierro en carbón lignítico y carbón vegetal	40
Tabla 11. Cuantificación de hierro en carbón activado para nanocatalizadores.	42
Tabla 12. Tratamientos realizados en pruebas catalíticas.....	43
Tabla 13. Resultados de tratamientos con el proceso Fenton Heterogéneo	43
Tabla 14. Resultados del Análisis de Varianza para porcentaje de remoción	45
Tabla 15. Pruebas de Múltiples Rangos para porcentaje de remoción por pH	45
Tabla 16. Pruebas de Múltiples Rangos para porcentaje de remoción por peróxido	46
Tabla 17. Resultados de la columna de adsorción.....	48
Tabla 18. Resultados de la cinética en la columna de adsorción	49
Tabla 19. Análisis de varianza de regresión lineal simple de % de Remoción	51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura molecular de la atrazina	9
Figura 2. Factores que afectan la migración de la atrazina	13
Figura 3. Vías de mineralización de la atrazina.....	14
Figura 4. Columna de adsorción. Lecho fijo. Flujo descendente	24
Figura 5. Columnas de adsorción en serie con flujo ascendente	24
Figura 6. Extracción con Hexano, Éter y Diclorometano.	25
Figura 7. Extracción del plaguicida con Hexano.....	26
Figura 8. Trituración y tamizado del carbón vegetal.....	27
Figura 9. Tratamiento del carbón con HCl.....	28
Figura 10. Impregnación de sulfato ferroso.....	28
Figura 11. Secado y calcinación de carbón vegetal	29
Figura 12. Lotes de carbón impregnados con $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	29
Figura 13. Preparación de muestras para absorción atómica	30
Figura 14. Tubos de teflón con muestra y equipo Mars.....	31
Figura 15. Muestras para espectroscopia de absorción atómica.....	32
Figura 16. Prototipo de Columna de Carbón activado.....	37
Figura 17. Gráfica de promedios de concentración de Hierro impregnado en carbón	39
Figura 18. Gráfica de comparación de la concentración de Hierro en carbón	41
Figura 19. Gráfica de promedios de porcentaje de remoción entre tratamientos.....	44
Figura 20. Gráfica de Tiempo de Contacto vs Porcentaje de Remoción	47
Figura 21. Gráfica de porcentaje de remoción vs tiempo en la columna de adsorción.	50

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Los plaguicidas han contribuido de manera exponencial al desarrollo de la actividad agrícola, la cual, a su vez, ha mejorado la producción de alimentos para satisfacer la demanda de la población que crece cada día más. El potencial tóxico que tienen los plaguicidas ha traído consigo efectos nocivos para el medio ambiente y para la salud humana, a pesar de los beneficios que ha brindado para el control de plagas.

La persistencia de los plaguicidas, el mal manejo y el exceso de uso de los mismos, son uno de los principales problemas de contaminación hoy en día. Dicha persistencia favorece su incorporación a la cadena trófica, a la acumulación en los tejidos grasos de animales y humanos.

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 (Albert 2005).

Durante los últimos 20 años un grupo de investigadores ha estudiado el problema de los efectos de los plaguicidas agrícolas en algunas regiones hortofrutícolas de Yucatán, en particular en la comunidad de Muna, donde se ha encontrado que los organofosforados, los carbamatos y los piretroides son los grupos más utilizados entre los 29 ingredientes activos. Algunos de los ingredientes activos reportados ya han sido prohibidos en países desarrollados debido a que son altamente tóxicos. (SEMARNAT 2012). Los ingredientes activos que se han prohibido son: metamidófos, endosulfán, malatión, carbofurán, diazinón, metilparatión, dicofol, permetrina y carbarilo.

En los últimos años también se ha observado un deterioro de la calidad del agua. Una de las causas, es la contaminación por plaguicidas debido a la mala manipulación y negligencias afectando de manera directa la salud humana y las formas de vida acuática.

Expertos han estimado que solamente una pequeña fracción del plaguicida aplicado alcanza el sustrato de interés. El exceso de plaguicidas se mueve a través del ambiente contaminando los suelos, el aire, el agua y la biota. Trazas de plaguicidas como el ya mencionado DDT y el toxafeno, han sido medidas en la atmósfera, en aguas de lluvias, en aguas superficiales y subterráneas, en suelos y alimentos (Arrazcaeta 2002).

Debido a esta problemática se han desarrollado diversas investigaciones para tratar aguas contaminadas con plaguicidas utilizando diferentes métodos como, floculación – decantación, filtración física, oxigenación, ozono, entre las cuales también se encuentra el uso de carbón activado y carbón vegetal para eliminación de compuestos orgánicos. Con el presente estudio se evaluará el método de oxidación avanzada conocido como Fenton Heterogéneo probando carbón vegetal regional como soporte, para el tratamiento del agua con residuos de plaguicida (atrazina), en muestras previamente preparadas en el laboratorio en concentraciones controladas. La realización de este estudio proporcionará una herramienta a futuras investigaciones para la continuación de las mismas.

1.1 Planteamiento del Problema

El uso de plaguicidas y sus derivados en la población, ya sean insecticidas, funguicidas, repelentes, entre otros por actividades agrícolas para el control de plagas o en actividades domésticas ha incrementado de manera exponencial, lo que ha provocado la bioacumulación de los mismos en el medio ambiente, como en el agua y en el suelo, a la vez afectando a la flora, la fauna y la población en general.

De acuerdo con un estudio realizado por Cardeña (2015) en localidades agricultoras de Yucatán, se reportó que existe un mal manejo de los plaguicidas debido a 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, pudiendo resultar en una contaminación puntual en el suelo o dispersa al momento de infiltrarse los plaguicidas por medio de la lixiviación hacia el manto freático. Aunado a esto, los envases vacíos de plaguicidas no siempre son limpiados con el triple lavado y su disposición final es a cielo abierto, quemado o enterrado.

En el presente trabajo se propone evaluar el uso de carbón vegetal impregnado con sulfato ferroso para la remoción del plaguicida atrazina, en muestras de agua preparadas en el laboratorio en concentraciones conocidas; y que podría servir como una alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas con plaguicidas usadas en el lavado de los tanques o botellas en los sitios agrícolas en el estado de Yucatán, y de esta manera disminuir la contaminación al agua subterránea causado por estos residuos. Se ha encontrado frecuentemente que una de las ventajas del proceso Fenton heterogéneo es la casi nula lixiviación de los iones de hierro, lo que le da una ventaja sobre el Fenton homogéneo utilizado en estudios previos (Duarte *et al.* 2011).

Debido a las características propias del carbón vegetal, es importante realizar la comparación en la manipulación de las características físicas y químicas del mismo, con la finalidad de conocer la eficiencia del proceso en la remoción de dicho contaminante. Así como también; determinar la dosis óptima del catalizador y del agente oxidante y el tiempo de retención para que se lleve a cabo la oxidación del mismo.

1.2 Objetivo General

Determinar la eficiencia de remoción de atrazina en aguas usando carbón vegetal comercial como soporte, mediante el proceso de oxidación avanzada: Fenton Heterogéneo.

1.3 Objetivos Específicos

- Modificar las características físicas del carbón vegetal para aumentar la adsorción.
- Cuantificar el grado de impregnación del sulfato ferroso en el carbón vegetal modificado para el proceso de Fenton heterogéneo.
- Establecer la dosis óptima de H_2O_2 y pH para la oxidación de la Atrazina en función del carbón vegetal.
- Determinar el tiempo de contacto óptimo con el material en función de las dosis óptimas.
- Implementar un reactor tipo columna de adsorción con las dosis óptimas determinadas para evaluar su eficiencia en la remoción de atrazina en agua.
- Determinar el porcentaje de oxidación del plaguicida por medio de cromatografía de gases.

CAPÍTULO 2. MARCO TEORICO

2.1 Plaguicidas

La finalidad de los plaguicidas es evitar la propagación de seres vivos que son considerados plagas, pero el término también incluye a plantas, hongos y otros organismos que entren en esta consideración.

Según la NOM-045-SSA1-1993 los plaguicidas se definen como cualquier sustancia o mezcla de sustancias que se destinan a controlar, prevenir o destruir 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 forestal, por ejemplo, las que causan daño durante la producción, 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.

2.2 Plaguicidas en el Sureste de México

El consumo de plaguicidas sintéticos se inicia en el sureste de México a finales de la década de los cincuentas, como parte de los programas gubernamentales destinados a impulsar los cultivos de exportación. Estos programas requerían, entre otras cosas, de grandes inversiones en infraestructura de riego, moderna tecnología agrícola y créditos. En este proceso de implantación, la atención de los agroquímicos en la región estuvo centrada en el control de plagas y enfermedades de los cultivos, en la eliminación de la maleza y fertilización del suelo (Alvarado 2000).

Se han realizado estudios en los últimos años para detectar plaguicidas a nivel nacional, se mencionan algunos en la Tabla 1.

Tabla 1. Estudios realizados en México por contaminación de plaguicidas

Estado	Estudio Realizado	Resultados
Veracruz (Lago de Catemaco)	Plaguicidas organoclorados en sedimentos y organismos acuáticos del lago de Catemaco (Calderón <i>et al</i> 2001)	Concentraciones de alfa – lindano muy cerca de los niveles máximos permisibles, en peces, sedimentos y mariscos.
Chiapas (sistemas lagunares de Chantuto – Panzacola y de Carreras – Pereyra)	Presencia de plaguicidas organoclorados en dos sistemas lagunares del estado de Chiapas (Rueda <i>et al.</i> 1997)	Niveles altos de plaguicidas organoclorados (DDT y alfa, beta, gama, delta lindano) en sedimentos y especies de alto valor comercial.
Chiapas (Mazatlán y Villa Comaltitlan)	Niveles de Plaguicidas organoclorados (DDT y DDE) de niños de comunidades endémicas de paludismo en Chiapas, México (Herrera <i>et al.</i> 2008).	Los resultados obtenidos para la comunidad de Mazatlán, clasificada como altamente expuesta al uso de plaguicidas, mostraron que los niños presentaban niveles altos de DDT y DDE en la sangre mientras que la comunidad de Villa Comaltitlán, considerada de baja exposición fue no detectable.
Campeche	Pesticides and PCB residues in the aquatic	Se realizaron análisis al agua, sedimentos y biota

Estado	Estudio Realizado	Resultados
(Laguna de Términos)	ecosystems of Laguna de Términos a protected area of the coast of Campeche (Carvalho <i>et al.</i> 2009).	del lugar, encontrándose hidrocarburos, residuos clorados, tales como DDT, los PCB, el endosulfan y el lindano.
Yucatán (municipio de Muna)	Evaluación de plaguicidas organoclorados en suelos agrícolas del municipio de Muna, Yucatán (Castellanos 2008).	Los plaguicidas más utilizados actualmente son los organofosforados. Los suelos presentan concentraciones en un rango de 272 a 2159 µg/kg. Plaguicidas con mayor presencia: hexaclorobenceno, heptacloro, heptacloro epóxido y endrin.
Yucatán	Evaluación espacio – temporal de plaguicidas organoclorados en el trayecto Mérida – Progreso, Yucatán” (Lizarraga 2014).	El 72.4% de los pozos analizados superan el límite permisible según la norma para concentraciones de DDT y el 82.7% superan el límite permisible para concentraciones de HCH.
Yucatán	Diagnóstico del uso y manejo de plaguicidas en agricultura a cielo abierto y protegida en localidades tipo del estado de Yucatán,	Los plaguicidas con mayor uso en los dos tipos de agricultura fueron con el ingrediente activo de paraquat. El manejo se realiza con

Estado	Estudio Realizado	Resultados
	México. (Cardeña 2015).	nula supervisión gubernamental y de mala manera.

En Yucatán la implementación del plan Chaac impulsó el mercado agrícola a nivel nacional e internacional, y esto empujó a los agricultores a recurrir a tecnologías para la producción frutícola y hortícola y con ello los plaguicidas se convirtieron en una herramienta indispensable para los agricultores. Según una evaluación en los suelos agrícolas en el municipio de Muna se identificaron los plaguicidas más usados y el mal manejo de los mismos, lo que provoca un grave daño a la salud de los agricultores y sus familias (Lizarraga 2014).

2.3 Atrazina como plaguicida

La Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST) es la encargada de regular el uso de los plaguicidas en nuestro país, está conformada por la Secretaría de Salud junto con la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) y la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA).

Dicha organización elaboró un catálogo sobre el uso y manejo de los plaguicidas en México donde proporciona la clasificación dependiendo su concentración, organismos que controlan, modo de acción, composición química, persistencia, uso al que se destinan, familia química.

La atrazina pertenece al grupo de los herbicidas triazínicos organoclorados, su estructura molecular se observa en la figura 1. Su nombre químico es 6-cloro-N-etil-N'-(1-metiletil)-1,3,5- triazina- 2,4-diamina, y el número CAS, 1912-24-9. Es un herbicida selectivo que se aplica al suelo y se absorbe por las raíces o las hojas de las

hierbas. Es utilizado para controlar la maleza en cultivos como el maíz, sorgo, caña de azúcar, trigo, en lagos y estanques para eliminar maleza acuática, entre otros.

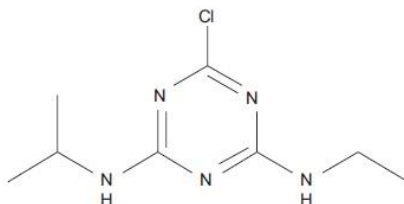


Figura 1. Estructura molecular de la atrazina

Entre las propiedades que determinan la movilidad de la atrazina y de sus metabolitos en el ambiente están su baja afinidad a los componentes del suelo y su elevada persistencia. Asimismo, los valores de presión de vapor y la constante de la Ley de Henry reflejan su baja volatilidad. La adsorción y la mineralización son los principales procesos que influyen en la atenuación natural y el comportamiento de la atrazina en suelos siendo afectados estos procesos principalmente por el contenido de arcillas y de materia orgánica. En la Tabla 2 podemos observar algunas de sus propiedades más importantes.

Tabla 2. Propiedades de la atrazina

Parámetro	Característica
Peso molecular	215.68 g/mol
Puntos de fusión	173-177°C
Presión de vapor	3.8×10^{-5} Pa
Solubilidad	35 mg/L en agua a 25°C
Vida media por biodegradación	10 días a 5824 días

La atrazina presenta una alta solubilidad en agua y baja absorción en el suelo, así como una elevada persistencia en el ambiente. Es la causa frecuente de encontrar atrazina en cuerpos de agua. Expertos han realizado estudios en diferentes partes del mundo para evaluar las concentraciones de atrazina en cuerpos de agua que se pueden observar en la Tabla 3 (Hansen *et al.* 2013).

Tabla 3. Concentraciones de atrazina en cuerpos de agua

Lugar	Cuerpo de agua	Concentración ($\mu\text{g/L}$)	Referencia
EUA	Subterránea	0.1 - 88	(Readman <i>et al.</i> 1993), (Chapman y Stranger 1992)
EUA, Big Springs	Subterránea	2.5 - 10	(Ritter <i>et al.</i> 1996)
Cuenca del río Baiyangdian, China	Subterránea	0.4 – 3.29	(Ye <i>et al.</i> 2001)
Provincia de Vojvodina, Serbia	Subterránea	0.198	(Pucarević <i>et al.</i> 2002)
Franja de Gaza, Oriente Próximo	Subterránea	3.5	(Shomar <i>et al.</i> 2006)
Kentucky, EUA	Subterránea	0.14 – 0.46	(Golla <i>et al.</i> 2011)
Provincia de Jilin, China	Subterránea	0.107	(Geng <i>et al.</i> 2013)
Estambul y Dardanelos, Turquía	Subterránea	0.031 – 0.041	(Nödler <i>et al.</i> 2013)
Zona Agrícola de Referencia, México	Subterránea	6.23 – 21.26	(Hernández-Antonio y Hansen 2011)

Lugar	Cuerpo de agua	Concentración (µg/L)	Referencia
Zona Agrícola de Referencia, México	Superficial	4.62 – 15.01	Hernández-Antonio y Hansen (2011)
Laguna costera, Norte Adriático, Italia	Superficial	2.4 – 8.2	(Carafa <i>et al.</i> 2007)

2.4 Marco legal del uso de la atrazina

El herbicida se introdujo en 1958 por primera vez, pero su utilización se ha incrementado constantemente desde hace 50 años (Golla *et al.* 2011). El uso de la atrazina empezó en México en 1975 (SAGARPA 2007) y son diversas las empresas productoras del herbicida en el país. Gesaprim es el nombre comercial más conocido, pero existen otros productos con el mismo ingrediente activo (CICOPLAFEST 2005).

En un estudio realizado por Villada (2006) en diferentes distritos de riego del país, se encontraron que se aplicaba atrazina en 60% de ellos con dosis que variaban desde 0.1 a 4 kg/ha/año y calculó que en 2005 se aplicaba aproximadamente 1,078 t/año en todos los distritos de riego del país.

En diversos países de Europa, Australia y en Estados Unidos se han establecido restricciones al empleo de la atrazina mientras que en México y países de América del Sur y el Caribe su aplicación no está restringida. Existe normatividad vigente internacionalmente para regular las concentraciones de atrazina en cuerpos de agua, como se muestra en las Tablas 4 y 5.

Tabla 4. Límites máximos permisibles de atrazina en agua a nivel mundial

Lugar	Concentración	Tipo de Agua	Referencia
Comunidad Europea	0.10 µg/L	Consumo humano	(OJEC 1998)
EUA	3 µg/L	Consumo humano	(EPA 2013)
Canadá	5 µg/L	Consumo humano	(Health Canadá 2012)
OMS	2 µg/L	Consumo humano	(WHO 2008)
Italia	0.3 mg/L	subterránea	(Musumeci 2007)
Países bajos	0.029 mg/L	subterránea	(MHSPE 2000)

Tabla 5. Límites Máximos permisibles en México

Norma	Concentración
NOM-014-CONAGUA-2003 “Requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada”	0.002 mg/L
NOM-010-STPS-2014 “Agentes químicos contaminantes del ambiente laboral: reconocimiento, evaluación y control”	5 mg/m ³
NOM-127-SSA1-1994	--
PROYECTO DE NORMA “Agua para uso y consumo humano: Límites máximos permisibles de la calidad del agua, control y vigilancia de los sistemas de abastecimiento”	2 µg/L

En la NOM-127-SSA1-1994 que es una de las más importantes porque define los límites de calidad y tratamiento que debe llevar el agua, considera muy pocos plaguicidas dejando fuera a la atrazina y otros plaguicidas de mayor uso en el país.

2.5 Comportamiento de la Atrazina en suelo y agua

Existen diversos factores que afectan el comportamiento de la atrazina en suelo y agua de manera compleja como se observa en la Figura 2, entre ellos se encuentra la adsorción por los diferentes componentes del suelo, la degradación biológica, química y fotocatalítica, el movimiento del agua en el suelo, etc.

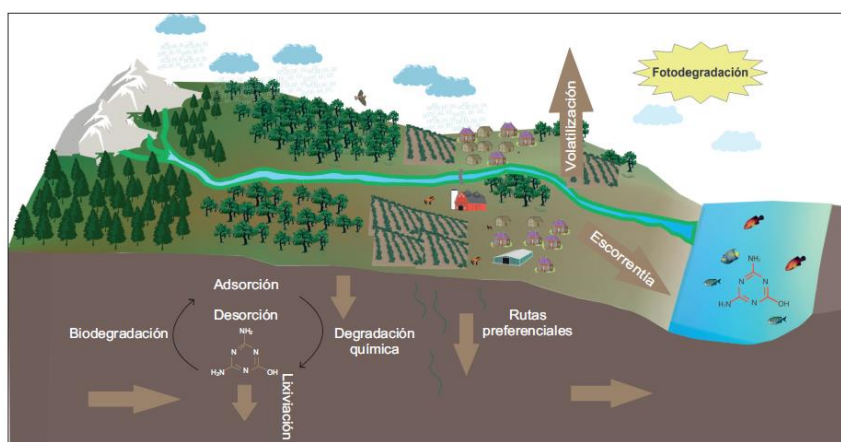


Figura 2. Factores que afectan la migración de la atrazina (Hansen *et al.* 2013)

La adsorción y la mineralización son los principales procesos que influyen en la atenuación natural y el comportamiento de la atrazina en suelos, siendo afectados estos procesos principalmente por el contenido de arcillas y de materia orgánica. El contenido de agua en el suelo, así como los ciclos de secado y rehidratación, influyen en la adsorción de la atrazina al causar cambios en la estructura de la materia orgánica (Hansen *et al.* 2013). El transporte de la atrazina a través del suelo va a depender de la conductividad hidráulica y la capacidad de retención de agua, es decir, la atrazina y sus metabolitos se infiltrarán de manera lenta por la matriz del suelo o de manera más rápida a través de grietas y macroporos para después incorporarse al agua subterránea.

La movilidad de atrazina en el suelo depende de la textura, del contenido de materia orgánica, del drenaje del suelo y de la cantidad de agua aplicada ya sea por lluvia o riego. Las lluvias abundantes y el riego excesivo, aumenta el riesgo de migración del herbicida hacia cuerpos de agua por procesos de escurrimiento e infiltración. A mayores profundidades del manto freático la biodegradación de la atrazina es afectada por mayor variedad de microorganismos, que cambian con la profundidad del perfil del suelo debido a los procesos biológicos que varían entre aerobios y anaerobios.

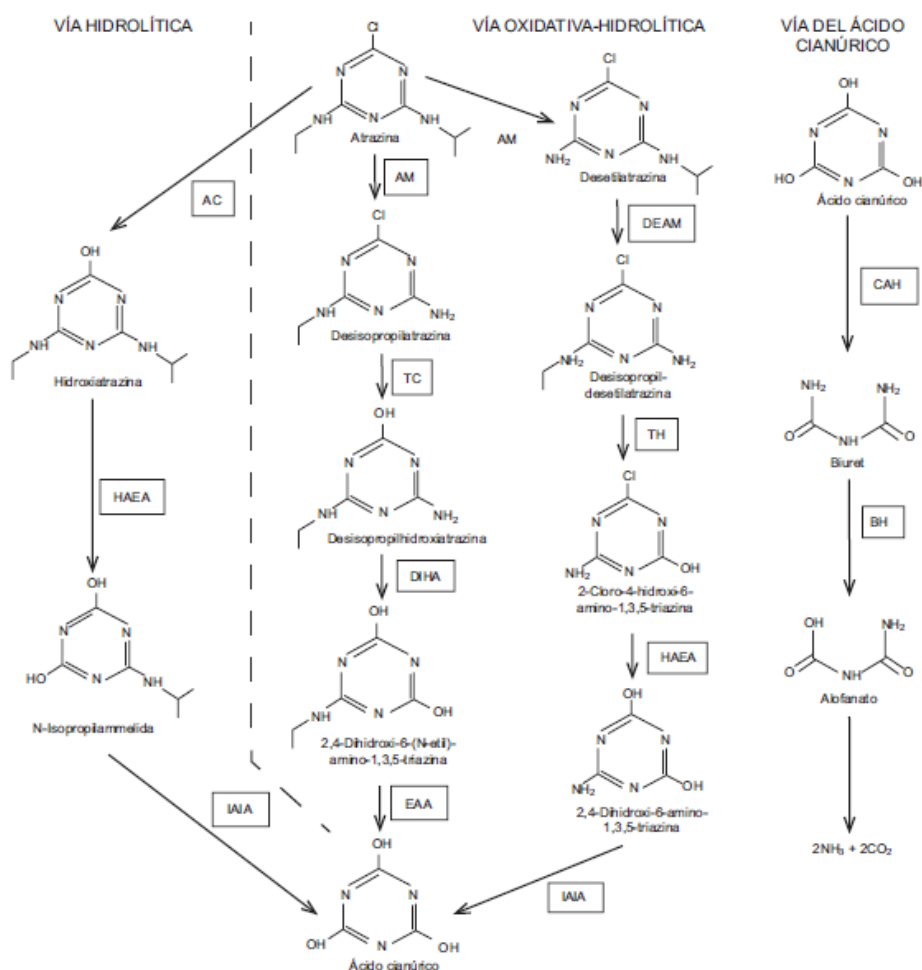


Figura 3. Vías de mineralización de la atrazina (Govantes *et al.* 2009; Gao *et al.* 2010).

La vía para mineralizar la atrazina involucra dos etapas observadas en la Figura 3. En la primera, se genera ácido cianúrico mediante la remoción del cloruro y en la segunda etapa, el ácido cianúrico es cortado por hidrolisis consecutiva, produciendo biuret,

alofanato, amonio y dióxido de carbono por un conjunto de enzimas con un rango limitado de sustratos (Govantes *et al.* 2009; Gao *et al.* 2010).

2.6 Tratamientos de aguas para remoción de plaguicidas

Por su naturaleza tóxica los plaguicidas son compuestos difíciles de eliminar mediante los tratamientos tradicionales del agua, por esto, se han realizado una serie de investigaciones con el fin de encontrar métodos para remoción de plaguicidas. La reacción de Fenton fue descubierta por el químico H. J. H. Fenton a fines del siglo XIX y han transcurrido alrededor de 100 años desde esto, pero su aplicación como un proceso de oxidación para la destrucción de compuestos orgánicos tóxicos fue desarrollada hasta finales de 1960.

Una de las opciones más prometedoras para el tratamiento de agua contaminada con plaguicidas es la fotocatalisis solar, denominada así porque implica la utilización de la energía solar como fuente de fotones para activar un fotocatalizador capaz de desencadenar reacciones de óxido- reducción. El Instituto Mexicano de Tecnología del agua ha realizado diversos trabajos de investigación sobre el tema. Se han estudiado varios plaguicidas empleando diversas geometrías de colección solar y diferentes catalizadores. Los estudios han tenido como finalidad estudiar el proceso de oxidación al evaluar la cantidad remanente del plaguicida modelo después del tratamiento, la disminución en el contenido de materia orgánica, así como el estudio de los intermediarios (Ramírez 2014).

El proceso de oxidación Fenton es uno de los principales tratamientos que se han utilizado para la oxidación de materia orgánica, tales como la remoción de insecticidas y herbicidas. Se ha reportado la degradación del malatión y paratión etílico por electrofenton con una eficiencia de 87.3% (Guivarch *et al.* 2003). Así también la degradación de plaguicidas Organofosforados por foto-oxidación (UV/Fe⁺²/H₂O₂) con una eficiencia de 76 a 99.9% (Ruey *et al.* 1998). En 2014, se reportó la degradación

de endosulfan y lindano, de 80% y 97 % respectivamente usando el agente Fenton (Begum *et al.* 2014).

En un estudio realizado en Chiapas, donde se encontraron altas cantidades de un paration metílico, se utilizó la oxidación fenton para la remoción de dicho plaguicida. Se concluyó que el paratión metílico fue rápidamente degradado (<10 min) por medio de la reacción Fenton. La remoción del ingrediente activo fue casi completa (>98%) y la remoción de la DQO obtenida después de tratar una solución acuosa del producto comercial (1000 mg DQO/L y 2100 mg/L del ingrediente activo) fue superior a 90% (Vázquez *et al.* 2014).

2.7 Procesos de Oxidación Avanzada

Los procesos de oxidación avanzada fueron definidos por Glaze y Chapin en 1987 como procesos a temperatura y presión cercanas a las del ambiente que generan unos radicales altamente reactivos (especialmente radicales hidroxilos) en cantidad suficiente para producir la purificación del agua. Se trata de una familia de métodos que utilizan la elevada capacidad oxidante de los radicales y que se diferencian entre sí en la forma en la que los generan.

Existen diversas clasificaciones para estos procesos de oxidación avanzada entre los cuales está el Foto-Fenton, Ozonización con peróxido de hidrógeno, Fotocatálisis heterogénea, etc.

Los procesos de oxidación avanzada logran la completa mineralización de los contaminantes a CO₂, agua, compuestos inorgánicos o la transformación en productos menos dañinos. Además de la descomposición parcial de contaminantes orgánicos no biodegradables se puede dar lugar a productos intermedios (Cañizares *et al.* 2007). Por esta razón los procesos de oxidación avanzada se han utilizado como tratamiento previo de un proceso biológico debido a su eficiencia y viabilidad desde el punto de vista económico.

2.8 Proceso Fenton

El proceso Fenton es uno de muchos procesos de oxidación avanzada (POAs), basados en la generación de radicales hidroxilo, los cuales atacan a moléculas complejas. El uso del Fe en el proceso Fenton es muy extendido debido a que probablemente es el mejor metal de transición para la activación del H_2O_2 (Duarte *et al.* 2011).

Las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas son capaces de oxidar compuestos orgánicos debido a la previa formación de radicales $\text{HO}\cdot$. Dichos radicales pueden reaccionar por dos vías, la oxidación de Fe (II) y el ataque a la materia orgánica. Para pH inferior a 3, la reacción es autocatalítica, ya que el Fe (III) descompone el peróxido de hidrógeno en O_2 y H_2O a través de un mecanismo en cadena (Ortiz 2013).

El proceso Fenton se denomina a la combinación de un ion ferroso (catalizador) y peróxido de hidrógeno (agente oxidante). Las reacciones principales del mecanismo se ejemplifican en las ecuaciones 1, 2 y 3, donde la ecuación 2 hace referencia a la regeneración (Duarte *et al.* 2011).

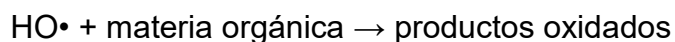
Ecuación 1



Ecuación 2



Ecuación 3



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 (Ramírez *et al.* 2007; Stasinakis 2008).

Los productos oxidados son generalmente compuestos de bajo peso molecular que son a menudo más fácilmente biodegradables y en algunos casos se reducen a dióxido de carbono y agua. Sin embargo, cabe señalar que el proceso Fenton homogéneo tiene una desventaja importante: las reacciones necesitan entre 50-80 mg/L de iones hierro en solución, que es muy por encima de las directivas de la Unión Europea que permiten sólo 2 mg/L de iones de Fe^{+2} en el agua tratada que se vierten directamente en el medio ambiente (Ramírez *et al.* 2007). Además, la eliminación y/o tratamiento de los iones de Fe que contienen lodos difíciles de remover debido a que son poco densos requiriendo un procesos caro y gran cantidad de productos químicos.

La mayor ventaja del reactivo de Fenton es que los componentes del reactivo son fáciles de manipular y son ambientalmente benignos (Kavitha *et al.* 2003) y se recomienda ampliamente según los autores el empleo del reactivo de Fenton ya que de todos los tratamientos analizados de oxidación avanzada, éste fue el proceso más adecuado para el sistema de tratamiento de un efluente, principalmente debido al hecho de que el Proceso Fenton fue determinado como el más viable económicamente que otros métodos de tratamiento (Kutlu *et al.* 2006).

2.8.1 Proceso Fenton Heterogéneo

El proceso Fenton heterogéneo se caracteriza por producir radicales hidroxilo a partir de la descomposición catalítica de un agente oxidante (peróxido de hidrógeno) y emplea un inmovilizador de hierro (catalizador) en una gran variedad de soportes sólidos (Daud 2011).

A los tratamientos Fenton Heterogéneo, también se les denomina procesos de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno, CWPO (Catalytic Wet Peroxide Oxidation) o WHPCO (Wet Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation) (May 2014).

Estos catalizadores generalmente están constituidos por un soporte poroso, sobre cuya superficie se deposita la fase activa que promueve la descomposición del H_2O_2 en especies radicálicas que oxidan la materia orgánica (Barrault *et al.* 2000). Entre las fases activas comúnmente utilizadas se encuentran distintos metales de transición como hierro o cobre, siendo siempre el hierro el más efectivo en la oxidación de diversos compuestos (Garcés *et al.* 2005).

La impregnación es uno de los procedimientos más simples para preparar los catalizadores. Consiste en un método directo para depositar un metal sobre un soporte catalítico, es decir, una solución del precursor se adiciona a un soporte poroso bajo agitación constante, hasta alcanzar el punto máximo de saturación. En este punto todos los poros se encuentran llenos de la solución de impregnación y el catalizador se seca para remover el solvente, después se calcina y se reduce (Rodríguez 2001).

Una de las ventajas del proceso Fenton heterogéneo es la casi nula lixiviación de los iones de hierro lo que le da una ventaja sobre el Fenton homogéneo, sin embargo, las concentraciones remanentes de hierro podrían ser consideradas inocuas dependiendo del país y las normas que se apliquen, ya que un proceso homogéneo tiene concentraciones de iones de hierro entre (50 a 80 mg/L), claramente muy por encima del límite legal que impone la Unión Europea (2 mg/L). Límites que no contemplan las Normas Oficiales Mexicanas (Duarte *et al.* 2011).

2.8.2 Factores que afectan el proceso Fenton

La concentración del peróxido tiene un papel crucial en decidir la eficiencia total en el proceso de degradación. Usualmente se ha observado que el porcentaje de degradación del contaminante, incrementa con un aumento de la dosis del peróxido (Kutlu *et al.* 2006). A la hora de determinar la dosis óptima para el proceso debe tenerse en consideración que la fracción residual de peróxido de hidrógeno no reaccionado contribuye a elevar la DQO de la mezcla. Las proporciones de $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{DQO}/\text{H}_2\text{O}_2$ que han sido usadas en investigaciones anteriores han presentado gran

variabilidad, es por ello la importancia de determinar los valores óptimos para estas relaciones. En algunos estudios se relacionan las concentraciones de H_2O_2 con las de la DQO para definir la concentración de reactivo.

2.9 Carbón Activado en proceso Fenton Heterogéneo

El carbón activado posee excelentes propiedades, la más importante es su área superficial, la cual contiene diferentes estructuras porosas y una composición superficial variable. La estructura del carbón activado juega un rol importante debido a que la capacidad de adsorción está determinada por dos factores: la estructura porosa y su naturaleza química superficial.

El carbón activado (CA) se ha utilizado desde hace tiempo como uno de los adsorbentes más versátiles para ser utilizados en la eliminación de compuestos orgánicos. El principal aspecto influyente en el proceso de adsorción es la química de la superficie. La heterogeneidad de la superficie incluye la diferencia entre la forma y tamaño de los poros, estructura química, que comprenden el contenido de numerosos heteroátomos (oxígeno molecular, sulfato, azufre y nitrógeno) (Barkauskas *et al.* 2004).

La superficie específica y las dimensiones de los poros dependen del precursor y de las condiciones de los procesos de carbonización y activación utilizados. Los tamaños de los poros van desde los más pequeños, llamados microporos (hasta 2.0 nm), los mesoporos (de 2,0 a 50 nm) y macroporos (mayores de 50 nm). Hay que tener en cuenta que aunque la mayor parte de la adsorción tiene lugar en los microporos (responsables de más del 90% de la superficie específica), los mesoporos y los macroporos son importantes en los carbones activados, porque son los que facilitan el acceso de las especies que se van a adsorber al interior de la partícula y a los microporos (Rodríguez 2008).

El carbón activado ha sido probado exitosamente como soporte catalítico en la oxidación de compuestos aromáticos y se ha obtenido información importante para comprender la relación entre sus propiedades físicas y químicas.

2.10 Uso de Carbón Vegetal

Al carbón vegetal se le han dado diversos usos, desde épocas antiguas, entre las cuales destacan: depuración de gases y agua, aplicaciones médicas, soporte de catalizadores. El carbón vegetal, después de la activación incrementa su área superficial hasta 300 veces debido a la formación de poros internos de diferentes dimensiones. Dado que el carbón vegetal es un material poroso, una de sus aplicaciones es su uso como adsorbente (Prías *et al.* 2011).

2.10.1 Carbón Activado comercial y carbón vegetal

Existen algunas diferencias importantes entre el carbón de leña generado localmente (carbón vegetal) y el carbón activado comercial. El carbón vegetal está hecho ambientalmente sustentable a partir de residuos agrícolas y forestales, así como biomasa leñosa renovable y ambientalmente sustentable. La mayoría de carbones activados comerciales se hacen a partir de carbón bituminoso y lignito (no renovable).

Ambos carbones vegetales y carbones activados se someten a una etapa de carbonización donde se calienta el material de alimentación a varios cientos de grados Celsius bajo una atmósfera de oxígeno restringida. Sin embargo, los carbones comerciales son posteriormente "activados" por procesos físicos y / o químicos para desarrollar su reactividad y la estructura interna de poros, usando vapor a alta presión, dióxido carbono, o ácidos. En otras palabras, la etapa de activación es un proceso industrial que requiere instalaciones, energía, equipos y reactivos que no son accesibles en comunidades rurales.

Además, en comparación con el carbón activado, el carbón vegetal puede contener proporciones sustanciales de alquitrán residual incompletamente carbonizado y compuestos oleosos, en particular si el residuo carbonoso se genera a una temperatura más baja. El carbón vegetal también puede contener una alta proporción de ceniza si la materia prima consiste de un contenido alto de minerales (por ejemplo, paja o cáscaras de arroz). Como los carbonos vegetales no están "activados" y pueden contener una mayor proporción de ceniza, alquitranes y aceites residuales, no se espera que tengan la misma capacidad de tratamiento de agua que el carbón activado granular hecho industrialmente. Esta disparidad se compensa mediante el diseño, usando tasas mayores del uso de carbón, es decir, la masa de carbón utilizado para tratar un determinado volumen de agua (Aqua Solutions 2010).

2.10.2 Adsorción del carbón activado

La adsorción es un proceso por el cual los átomos en la superficie de un sólido, atraen y retienen moléculas de otros compuestos. Estas fuerzas de atracción son conocidas como "fuerzas de Van Der Waals". Por lo tanto, al ser un fenómeno que ocurre en la superficie, mientras mayor área superficial disponible tenga el sólido, mejor adsorbente podrá ser.

Todos los átomos de carbón en la superficie de un cristal son capaces de atraer moléculas de compuestos que causan color, olor, sabor deseables o indeseables. La diferencia con un carbón activado consiste en la cantidad de átomos en la superficie disponibles para realizar la adsorción. La activación del carbón consiste en multiplicar el área superficial creando una estructura porosa. Los factores que influyen en el proceso de adsorción son las características del carbón y del adsorbato.

2.11 Columnas de Adsorción

La adsorción con carbón activado ha mostrado ventajas comparativas con respecto a otros sistemas de tratamiento fisicoquímicos terciarios. Este proceso puede describirse

como la transferencia de un soluto en un gas o un líquido hacia la superficie de un sólido en donde el soluto es retenido como resultado de atracciones intermoleculares con las moléculas sólidas (Méndez *et al.* 2002). En las columnas de adsorción, el agua a tratar se hace pasar a través de un lecho de material adsorbente en estado granular, a 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 regenera, lo que puede hacerse dentro o fuera de la columna.

Son posibles dos alternativas: lechos fijos y lechos móviles. Los tres sistemas básicos de trabajo son los de flujo descendente en lecho fijo, ya sea en serie o en paralelo, flujo ascendente en lecho compacto o expandido y flujo a través de lecho móvil expandido o fluidizado en contracorriente (agua ascendente – carbón descendente). La elección de uno u otro tipo depende de factores de orden funcional y técnico – económico (McCabe 1998).

La tecnología utilizada se asemeja a la de los filtros de arena. Debe prestarse especial atención a los sistemas de lavado, debido al riesgo de pérdida de carbón por flotación. Como se ha dicho, según los medios con que el carbón activo se ponga en contacto con el agua, la materia en suspensión presente también puede ser eliminada un ejemplo se aprecia en la Figura 4. Depende del diseño de las columnas de adsorción, el agua se puede introducir por la parte superior o inferior de la columna, el carbón se mantiene en su lugar por medio de una rejilla. Los problemas de obstrucción de carbón pueden reducirse si se utiliza un lecho expandido y flujo ascendente. En la Figura 5 se puede observar un ejemplo de columnas en serie.

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.

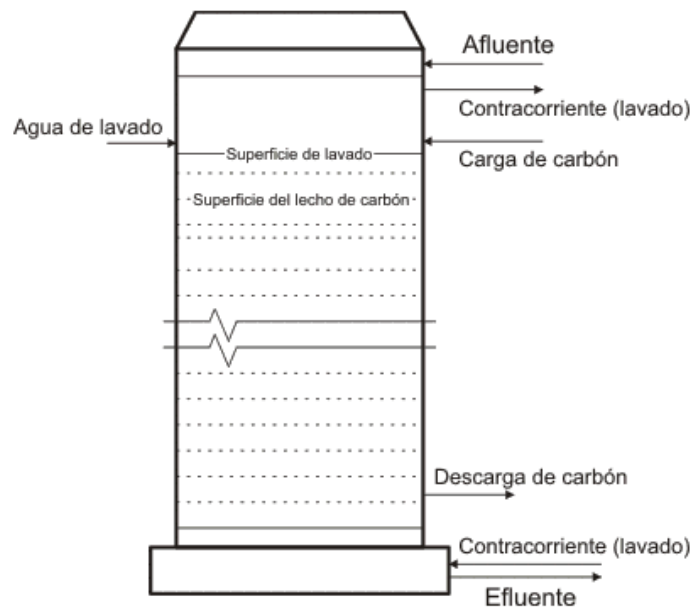


Figura 4. Columna de adsorción. Lecho fijo. Flujo descendente

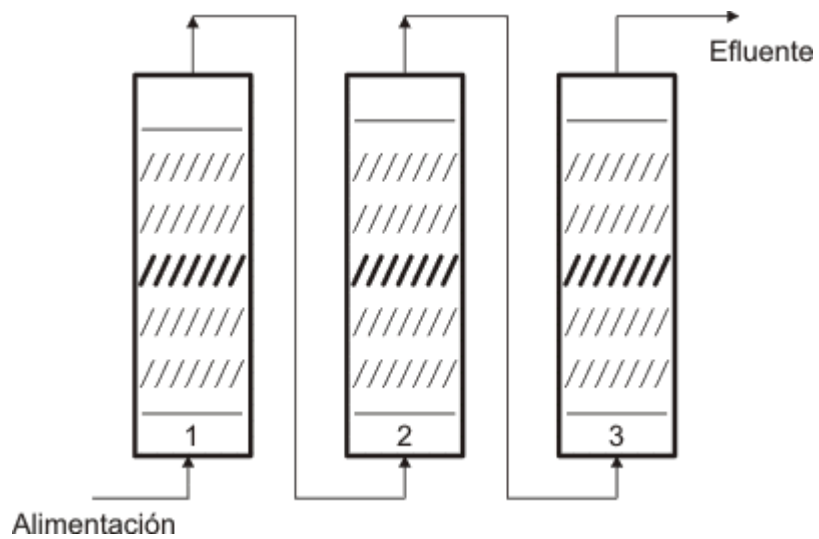


Figura 5. Columnas de adsorción en serie con flujo ascendente

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

3.1 Implementación del método de extracción

3.1.1 Determinación del solvente para extracción

Se preparó una solución madre de plaguicida utilizando 2 μL de Sanazina en un matraz aforado de 100 mL y se aforó con agua destilada. Siguiendo el método de la EPA (Method 8081^a, "Organochlorine Pesticides and PCB's"), se utilizaron tres embudos de separación para probar tres distintos solventes para la extracción y determinar el mejor. Los solventes utilizados fueron: Hexano, Éter y Diclorometano en la Figura 6 se pueden observar.

En cada embudo de separación se colocaron 30 mL de la solución madre, los cuales fueron extraídos tres veces con 10 mL de cada solvente, para posteriormente determinar los resultados en el cromatógrafo de gases Thermo Scientific trace GC ULTRA.



Figura 6. Extracción con Hexano, Éter y Diclorometano.

Se determinó que el mejor solvente para la extracción fue el hexano, ya que presentó 80% de recuperación en el cromatógrafo de gases.

3.1.2 Validación del método de extracción

El segundo experimento que se realizó fue para la determinación del porcentaje de recobro. Siguiendo la metodología de la EPA (Method 8081^a, "Organochlorine Pesticides and PCB's), para la extracción del plaguicida con el solvente, se realizaron 6 extracciones para utilizarlas como réplicas siguiendo la misma metodología previamente descrita en el experimento 1. Se colocaron los 6 viales en el cromatógrafo de gases para análisis (Figura 7). El porcentaje de recobro que se obtuvo fue en un rango de 76.86 y 86.69%.



Figura 7. Extracción del plaguicida con Hexano

3.2 Preparación del carbón vegetal

El carbón vegetal que se eligió fue de uso comercial de una marca yucateca llamada "Don Carbón" el cual es distribuido en las tiendas de autoservicio.

Para llevar a cabo el tamizado, se trituró de manera manual con un martillo para reducir el tamaño de partículas sin llegar al polvillo, seguido de esto, se tamizó el carbón con el equipo Ro-Tap utilizando tamices de varios tamaños colocados en columna (Ver Figura 8).

Después del tamizado se llegó a la conclusión de que el tamaño de partícula óptimo para utilizar en el experimento es el de la malla #4 y la #6, las cuales tiene una abertura de entre 3.35 mm y 4.76 mm, muy parecido al tamaño del carbón lignítico comercial utilizado en este tipo de procesos.



Figura 8. Trituración y tamizado del carbón vegetal

3.2.1 Modificación de la superficie del carbón vegetal

Para la activación y modificación del carbón con el fin de ampliar el área superficial para tener una mayor adsorción durante el proceso Fenton, se realizó un tratamiento con ácido clorhídrico concentrado al 37%, donde se tomaron lotes de 100 g de carbón sumergidos en 1 L de HCl (3M) y se dejó reposando durante 7 horas a temperatura

ambiente como se observa en la Figura 9. Se utilizó agua destilada para realizar de 4 a 5 lavados del carbón hasta alcanzar un pH constante de aproximadamente 2.5. Por último, se secó en la estufa a 105°C durante 24 horas (May 2014).



Figura 9. Tratamiento del carbón con HCl

3.2.2 Impregnación del carbón vegetal

Debido a que el carbón vegetal no tiene hierro en su composición como el carbón lignítico, se realiza una impregnación donde se emplea un soporte seco al que se añade un volumen de disolución del componente activo. Se utilizaron 30 g de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) en solución y se tomaron 100 g de carbón previamente tratado con HCl para hacer contacto durante 4 horas en un equipo de prueba de jarras manteniendo una agitación de 120 rpm a temperatura ambiente como se observa en la Figura 10. Después se llevó a cabo la etapa de secado y calcinación para estabilizar la fase activa del hierro como se observa en la Figura 11. Se utilizó un secado de 24 horas a 105°C en una estufa y posteriormente, se sometió a un tratamiento térmico durante 2 horas en una mufla a 250°C (May 2014).

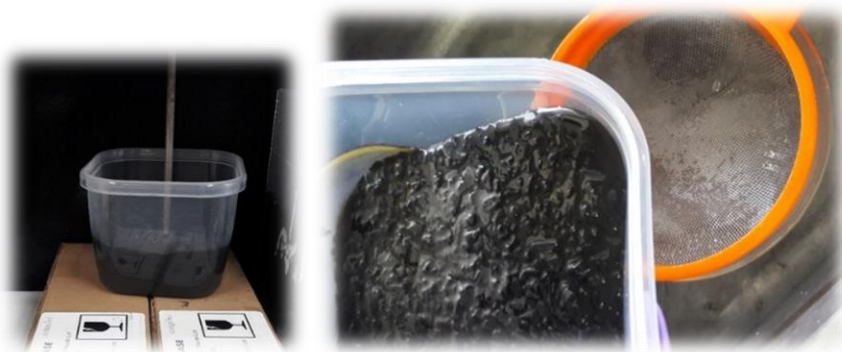


Figura 10. Impregnación de sulfato ferroso



Figura 11. Secado y calcinación de carbón vegetal

El carbón vegetal contiene madera de distintas clases de árboles, lo que ocasiona que las partículas varíen en cuanto a su porosidad y el sulfato ferroso se impregne en el carbón generando mínimos y máximos observados en su coloración como se observa en la Figura 12, por lo tanto, se calculó la cantidad de carbón que se utilizará en todas las pruebas durante la tesis para realizar la impregnación de los lotes y crear una mezcla homogénea por el método de cuarteo.



Figura 12. Lotes de carbón impregnados con $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

3.3 Determinación de Hierro en carbón vegetal

En este proceso se utilizaron gránulos individuales de carbón vegetal para el análisis de la concentración de Hierro, por lo que se procedió inicialmente a pesar la cantidad de 0.2 g aproximadamente en gránulos de carbón vegetal impregnado con sulfato ferroso y molerlos en un mortero. De la muestra ya molida, se pesó una cantidad de 0.125 g y posteriormente, se colocó en tubo de teflón especial utilizado para la digestión ácida asistida por microondas donde se le adicionaron 2 mL de agua Millipore como se muestra en la Figura 13. Se realizaron 6 muestras.

Para las siguientes 6 muestras, se realizó el mismo procedimiento donde se pesó el gránulo de carbón vegetal sin moler en una cantidad de 0.125 g con la finalidad de que los pesos entre ambos tipos de muestras fueran similares y procurando tomar gránulos individuales con la menor fragmentación posible.

En total se obtuvieron 12 muestras, 6 muestras de carbón vegetal molido y 6 muestras de carbón vegetal entero. Para llevar a cabo la digestión ácida asistida por microondas se añadieron 5 mL de HNO_3 y 2 mL de HCl a cada una de estas muestras.



Figura 13. Preparación de muestras para absorción atómica

Seguido de esto, se prepararon muestras de carbón vegetal sin impregnar para adicionarles una concentración controlada de Hierro y una cantidad respectiva de la solución patrón de 50 ppm de Sulfato ferroso con el fin de medir de manera precisa la

cantidad presente de Hierro en nuestro carbón vegetal sometido al proceso de impregnación. Se obtuvieron un total de 18 muestras con las siguientes combinaciones:

- 6 muestras con adición de 3 ppm de Fe y 1.5 mL de solución patrón
- 6 muestras con adición de 7 ppm de Fe y 3.5 mL de solución patrón
- 6 muestras con adición de 9 ppm de Fe y 4.5 mL de solución patrón

Se cerraron muy bien los tubos para evitar fugas y se colocaron en el rack del equipo MARS Xpress (CEM Corporation EE.UU) de microondas en balance para llevar a cabo la digestión ácida como se observa en la Figura 14. Las condiciones utilizadas en el equipo de microondas se pueden observar en la Tabla 6.

Tabla 6. Condiciones del Equipo MARS Xpress para digestión ácida.

Etapas	Temperatura	Alcanzar (t)	Temperatura	Mantener (t)
1	180 °C	12 min	180 °C	12 min



Figura 14. Tubos de teflón con muestra y equipo Mars

Al finalizar el programa de la digestión ácida, se dejaron enfriar los tubos de teflón. Luego se abrieron en la campana de extracción, para la liberación de los gases remanentes y se procedió a la filtración de las muestras en papel filtro Whatman no. 2

(8 μm) lavando el tubo y residuos con agua Millipore y recogiendo la solución en un matraz volumétrico de 25 mL.

Finalmente se agitó el matraz para homogenizar el digerido y proceder a la determinación de la cantidad de hierro en la muestra de carbón vegetal impregnado a través de su análisis por la técnica de espectroscopia de absorción atómica en flama. Ver Figura 15.

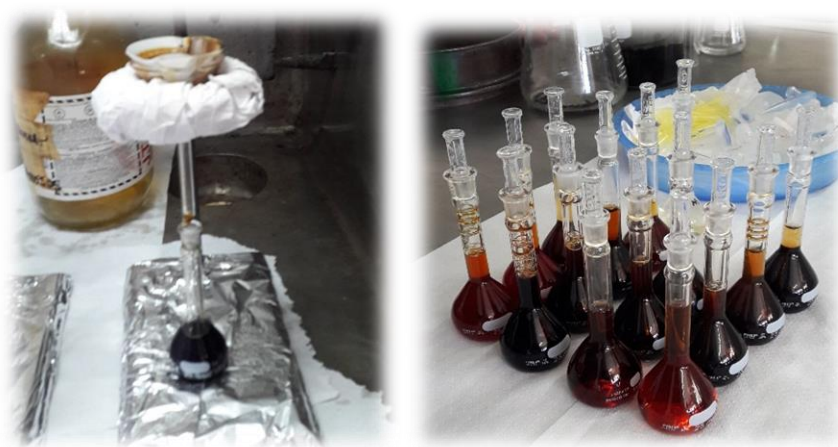


Figura 15. Muestras para espectroscopia de absorción atómica

3.3.1 Determinación de la cantidad de hierro a través de espectroscopia de adsorción atómica en flama

Para ello, se construyó una curva de calibración de 0 a 15 ppm de Fe en solución acuosa al 2% de HNO_3 utilizando agua Millipore, en matraces volumétricos de 50 mL. El estándar de hierro empleado para la construcción de los puntos de la curva, está a una concentración de 1000 mg/L y el Fe está presente en forma de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en HNO_3 0.5 M. Los puntos de la curva empleados para la calibración del equipo son los siguientes:

A partir de una solución de 1000ppm de Fe (C_1) y utilizando la fórmula de $C_1V_1=C_2V_2$ para el cálculo de los volúmenes utilizados para los diferentes puntos de la curva. Se observa en la Tabla 7.

Tabla 7. Puntos de la curva de calibración para el equipo de absorción atómica

C₂ Fe (mg/L)	V₂ (mL)	V₁ (mL)	V₁ (μL)
3	50	0.150	150
6	50	0.300	300
9	50	0.450	450
12	50	0.600	600
15	50	0.750	750

Posteriormente se procedió a la lectura de los puntos de la curva de calibración en el equipo de absorción atómica en flama Varian AA240FS (Varian, Inc. EE. UU) utilizando un blanco de HNO₃ como cero de calibración y verificando la lectura de un blanco de reactivos de ácidos utilizados en la digestión para conocer su aporte en la absorbancia de la señal de respuesta.

En la curva de calibración se verificó la linealidad, de acuerdo a la ley de Beer y Lambert, así como el coeficiente de correlación y determinación (R^2), pendiente y la ecuación de la línea recta para el cálculo de las concentraciones de Fe en las muestras de carbón vegetal molido, granular y fortificadas posteriormente al análisis empleando la curva de calibración. Con la ecuación promedio de la línea recta, se procedió a realizar el cálculo de las concentraciones de Fe presentes en las muestras de carbón vegetal impregnado realizando el despeje de la concentración en la fórmula: $A = a + bC$.

La absorbancia de la muestra de carbón vegetal impregnado fue corregida con la absorbancia aportada por el blanco de reactivos en el cálculo de la concentración de hierro. Finalmente se relacionó los resultados de la concentración de Fe en la curva de calibración con los datos de volumen de trabajo del digerido y masa utilizada para la digestión para obtener la concentración final de Fe impregnado por peso de carbón vegetal utilizado durante el proceso de impregnación.

3.4 Pruebas de contacto con el plaguicida

Se utilizaron muestras preparadas en el laboratorio con el plaguicida comercial llamado Sanazina 500 que está en suspensión acuosa con un ingrediente activo de atrazina al 43.00%.

Para las pruebas de contacto se preparó una solución madre de 1 litro de agua con 1 mL de sanazina. Debido a su alto porcentaje de ingrediente activo, se obtuvo una concentración de la solución madre de 500 ppm del plaguicida. A partir de esta solución, se elaboraron muestras del plaguicida con una concentración de 10 ppm.

3.4.1 Pruebas preliminares

Se realizaron pruebas preliminares de contacto con el plaguicida con 2 tratamientos utilizando el primer lote de carbón impregnado de sulfato ferroso. Las pruebas se llevaron a cabo a temperatura ambiente en recipientes con 250 mL de agua con plaguicida en pruebas de jarras con agitación continua por 2 h. Al finalizar las pruebas, se filtraron las muestras por gravedad con filtros Whatman #2 para posteriormente hacer las pruebas correspondientes de COT y DQO.

En los resultados de las pruebas de COT y DQO, se pudo observar que hay interferencia en estos métodos de medición con el proceso Fenton, ya que el peróxido residual reacciona con el dicromato de potasio utilizado en la prueba DQO, por lo que los resultados al no considerarse confiables, se descartaron. Lo mismo sucedió en la

prueba de COT, porque al utilizar carbón como soporte en nuestro proceso, puede estar interfiriendo en los resultados de la prueba, por lo que se descartó utilizarla.

3.4.2 Determinación de dosis óptimas

Se utilizaron las siguientes variables observadas en la Tabla 8, basadas en estudios previos sobre la degradación de plaguicidas y Fenton para determinar cual es la dosis óptima a utilizar en la columna de adsorción.

Tabla 8. Dosis óptimas

pH	Concentración de H₂O₂	Carbón vegetal impregnado con FeSO₄
3	120 mg/mL	15 g
4	180 mg/mL	
	240 mg/mL	

Se realizaron 6 combinaciones de los posibles tratamientos por triplicado con un total de 18 muestras.

3.4.2.1 Determinación del pH óptimo

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

3.4.2.2 Determinación de dosis óptima de H₂O₂

Para tal fin, se empleó la mejor dosis de peróxido obtenida del trabajo de Begum & *et al.* (2014) para degradar plaguicida, la cual fue de 240 mg/ml. Por lo tanto, se procedió a variar las dosis de H₂O₂ un 25% y un 50% menos de dicho valor, por lo que se proponen 3 concentraciones, la inicial de 240 mg/mL, posteriormente 180 mg/mL y al

final 120 mg/ml , en un tiempo de 2 horas. La eficiencia de remoción se determinó por cromatografía de gases.

3.4.2.3 Tiempo de contacto óptimo

Se probaron distintos tiempos de contacto en minutos (5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120) usando la metodología previamente descrita para determinar cual es el óptimo en el cual se lleva a cabo la reacción Fenton tomando como referencia la literatura de los diferentes tiempos de reacción reportados. Se graficaron los resultados experimentales obtenidos (tiempo contra porcentaje de remoción).

3.5 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 (Montgomery, 1983):

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

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).

3.6 Diseño de reactor tipo columna de adsorción

Una vez obtenidas las dosis óptimas, se procedió a diseñar una columna con material de acrílico de forma tubular con una altura de 100 cm por 4" de diámetro, empacada con 60 cm de carbón vegetal impregnado con Sulfato Ferroso. Se utilizaron la dosis óptima de peróxido y pH, y se alimentó con un gasto de 12.5 mL/min que permitió que el tiempo de contacto sea el óptimo obtenido en los ensayos para tratar el agua con plaguicida como se muestra en la Figura 16.



Figura 16. Prototipo de Columna de Carbón activado

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Determinación de Hierro presente en el carbón vegetal

En las pruebas de determinación de la concentración de hierro en el carbón vegetal se analizaron 6 muestras de los diferentes estados del carbón vegetal, tanto molido como granular y con 6 réplicas cada uno, obteniendo los resultados que se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Resultados de análisis de hierro en muestras de carbón vegetal en proceso de impregnación

Muestra	Promedio mg/g	Desviación estándar mg/g	% CV	Promedio mg/kg
Carbón Vegetal Molido	0.0190	0.0026	13.657	19.088
Carbón Vegetal Granular	0.0166	0.0014	8.736	16.672
Carbón Vegetal tratado con HCl Molido	0.0137	0.0008	5.962	13.767
Carbón Vegetal tratado con HCl Granular	0.0119	0.0022	18.497	11.921
Carbón Vegetal Impregnado Molido	5.0465	0.7636	15.132	5046.593
Carbón Vegetal Impregnado Granular	4.5397	0.9139	20.132	4539.720

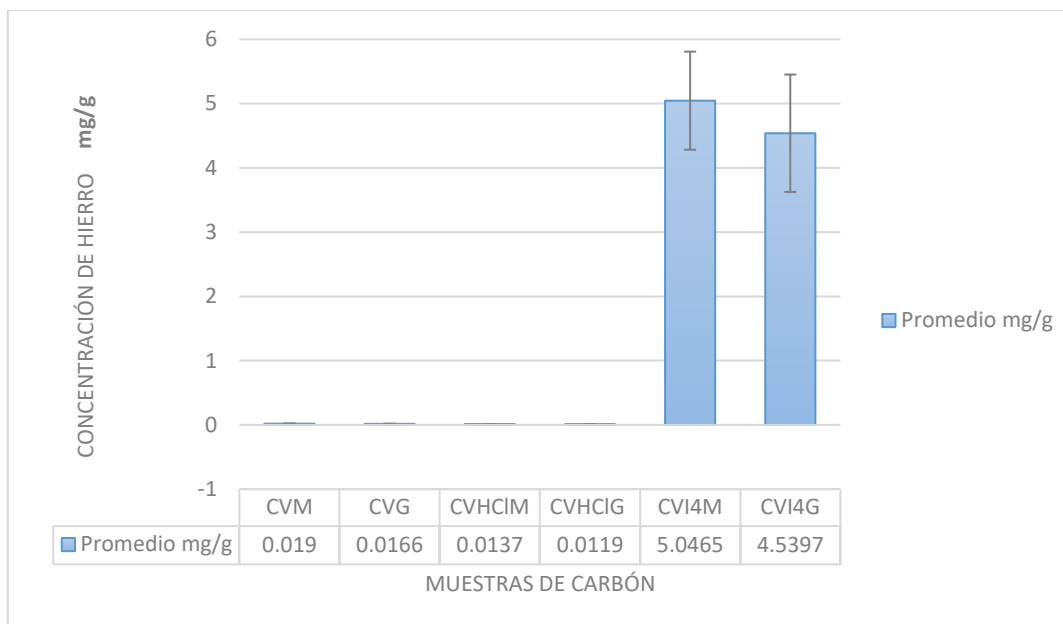


Figura 17. Gráfica de promedios de concentración de Hierro impregnado en las muestras de carbón

Se aprecia en la Figura 17 que el carbón vegetal sin ningún tratamiento previo contiene muy poca cantidad de hierro en su composición química, esto se debe a que está compuesto de madera de diferentes árboles que de manera natural no contienen altas concentraciones de hierro en sus componentes, aunado a esto, pudiera ser que en el tratamiento para la preparación del carbón exista una pérdida de hierro o de otros minerales presentes en él.

En el carbón vegetal lavado con ácido clorhídrico durante 7 horas, existe una ligera disminución en las cantidades de hierro impregnado. El tratamiento con ácido clorhídrico se lleva a cabo con la finalidad de eliminar o reducir los elementos metálicos en la composición del carbón activado (Rey 2010). Debido a que puede contener cierta concentración de elementos metálicos que puede afectar al proceso Fenton se realiza este lavado. En el carbón vegetal tratado y sometido a una impregnación húmeda incipiente de hierro durante 4 horas se observa un aumento considerable en la concentración de hierro debido a que el carbón está previamente tratado para aumentar la porosidad de su superficie y al estar en contacto con la solución del precursor, estos se llenan por capilaridad.

4.1.1 Comparación de impregnación de hierro en carbón lignítico y vegetal

En la Tabla 10 se realiza una comparación de los resultados de la concentración de Hierro en carbón vegetal y en carbón lignítico sometidos a la misma metodología de impregnación húmeda incipiente y adsorción atómica para su cuantificación.

Tabla 10. Concentración de Hierro en carbón lignítico y carbón vegetal

Muestra de Carbón	Promedio de la Concentración de Hierro en carbón Vegetal (mg/g)	Promedio de la Concentración de Hierro en Carbón Lignítico (mg/g) (Chi 2016)
Carbón molido sin tratamiento	0.019	5.98
Carbón granular sin tratamiento	0.017	4.92
Carbón molido tratado con HCl	0.014	3.67
Carbón granular tratado con HCl	0.012	3.84
Carbón molido impregnado con hierro	5.047	25.12
Carbón granular impregnado con hierro	4.540	32.13

En la Figura 18 se aprecia la comparación más detallada de los promedios de ambas impregnaciones con los diferentes tipos de carbón.

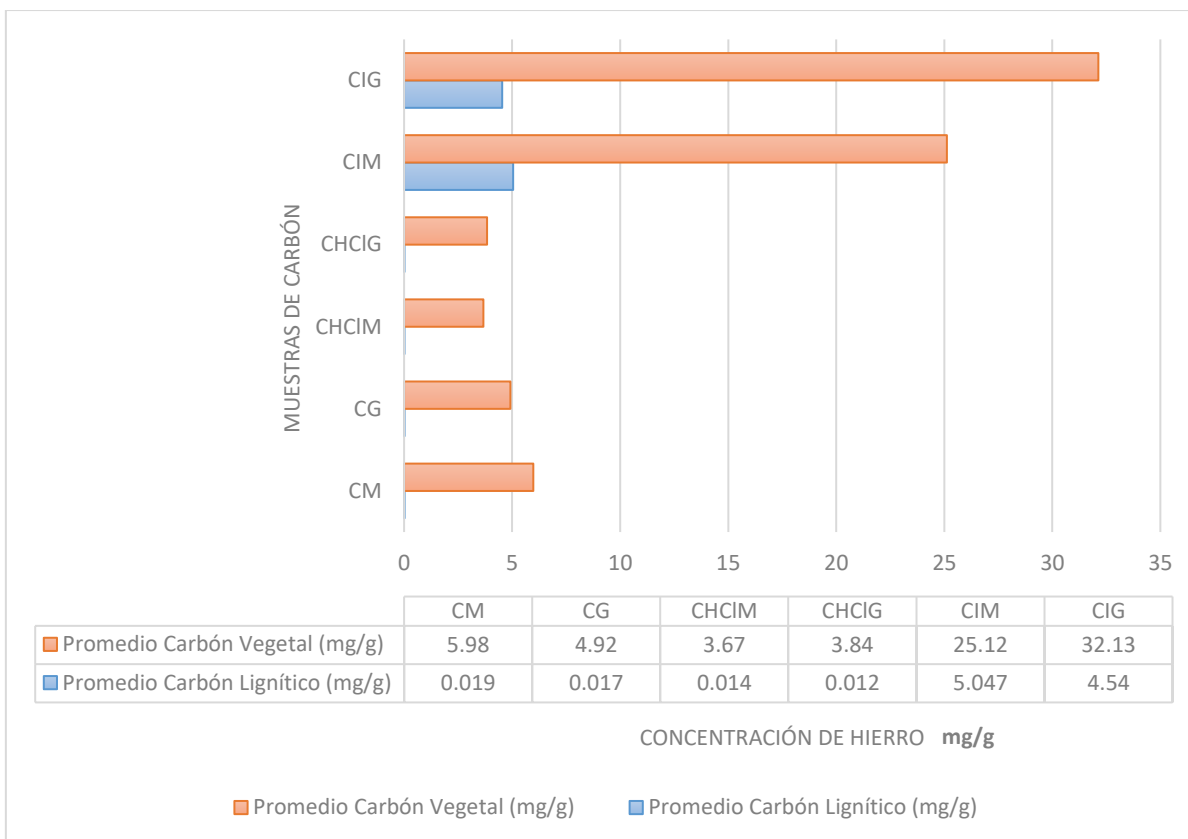


Figura 18. Gráfica de comparación de la concentración de Hierro en el carbón lignítico y el carbón vegetal

En la Tabla 11 se muestran los resultados de otro estudio donde la cuantificación de hierro en carbón activado lignítico sin tratamiento previo y tratado con HCl se realizó mediante un equipo de la marca Solaris. Se observa que existe una cantidad importante de hierro en el carbón activado sin ningún tratamiento, también se puede observar que el carbón activado con un pre-tratamiento de ácido clorhídrico (HCl) presenta una mínima disminución en la concentración de metales en el carbón.

Tabla 11. Cuantificación de hierro en carbón activado para nanocatalizadores (May 2014).

Hierro	carbón(mg/kg)	carbón + HCl (mg/kg)
muestra 1	720.45	652.67
muestra 2	595.88	588.59
muestra 3	663.56	608.81
muestra 4	886.43	817.91
muestra 5	782.32	761.14

La impregnación del hierro en el carbón depende de las características físicas y químicas de cada carbón. A diferencia del carbón vegetal que es fabricado con tecnologías menos sofisticadas y sus usos son aplicados para fines domésticos, el carbón lignítico es un carbón comercial que es comúnmente usado en la industria para los tratamientos de contaminantes y es el soporte del catalizador más empleado en los procesos de oxidación avanzada. Sus características como son su elevado grado de porosidad y su alta superficie interna son controladas y modificadas en su fabricación para satisfacer las necesidades de la tecnología actual y futura (Luna *et al.* 2007).

4.2 Determinación de las Dosis óptimas

4.2.1 Resultados de las pruebas catalíticas de los tratamientos

Se realizaron 6 tratamientos en total para las pruebas catalíticas por triplicado para obtener mayor cantidad de datos y una desviación estándar. Las combinaciones se muestran en la Tabla 12 obteniendo un total de 18 muestras. Los resultados fueron analizados por cromatografía de gases y se observan en la Tabla 13.

Tabla 12. Tratamientos realizados en pruebas catalíticas

Tratamiento	pH	Peróxido (mg/mL)
A	3	120
B	4	120
C	3	180
D	4	180
E	3	240
F	4	240

Tabla 13. Resultados de tratamientos con el proceso Fenton Heterogéneo

Tratamiento	Concentración Inicial (ppm)	Concentración final (ppm)	% de Remoción	Promedio Desviación estándar
A	10	5.437	45.62	8.1380
A1	10	5.676	43.24	
A2	10	4.162	58.37	
B	10	5.151	48.48	0.4976
B1	10	5.067	49.32	
B2	10	5.063	49.36	
C	10	3.579	64.20	2.9649
C1	10	3.507	64.92	
C2	10	3.033	69.66	
D	10	3.834	61.66	1.5891
D1	10	3.518	64.82	
D2	10	3.706	62.94	
E	10	3.138	68.61	1.4942
E1	10	3.434	65.65	
E2	10	3.322	66.78	
F	10	3.403	65.97	2.0524
F1	10	3.336	66.63	
F2	10	3.019	69.81	

Se graficaron los promedios del porcentaje de remoción de los resultados experimentales obtenidos en las pruebas catalíticas. Se muestran en la Figura 19.

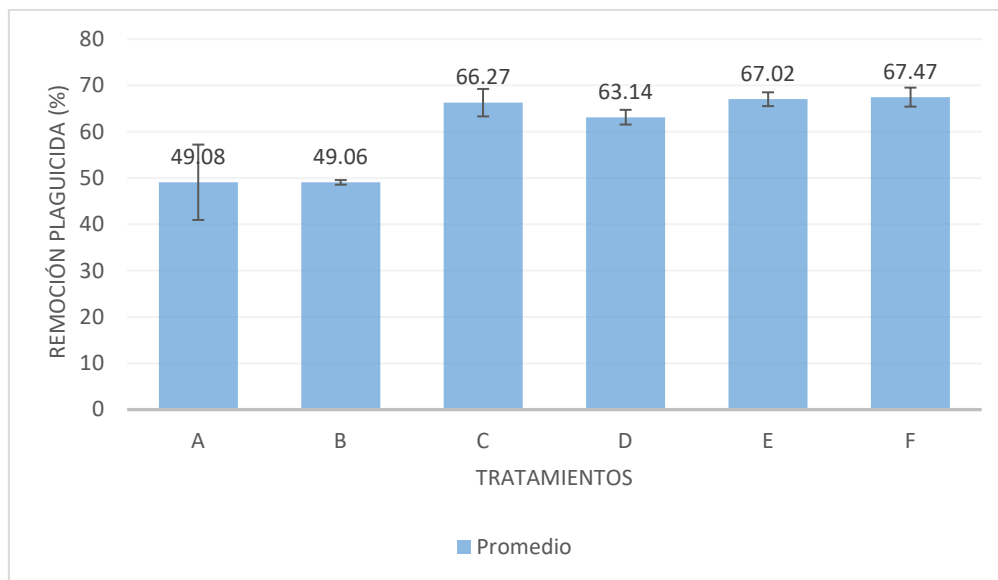


Figura 19. Gráfica de promedios de porcentaje de remoción entre tratamientos

4.3 Análisis Estadístico de los tratamientos

A continuación, se presentan los resultados del ANOVA analizando los datos anteriores para determinar el mejor tratamiento para aplicar en la columna de adsorción.

En la Tabla 14 se observa el análisis de varianza del porcentaje de remoción de plaguicidas donde se aprecia la variabilidad del porcentaje de remoción en contribuciones debidas a varios factores. En el caso del peróxido, el P-Valor es menor a 0.05, lo que nos indica que existe una diferencia estadísticamente significativa entre el porcentaje de remoción y las concentraciones de peróxido utilizadas con un nivel de confianza al 95%. El P-Valor para pH es mayor a 0.05, lo que nos indica que no existe una diferencia estadísticamente significativa entre el porcentaje de remoción y el pH utilizado.

Tabla 14. Resultados del Análisis de Varianza para porcentaje de remoción

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:pH	3.61688	1	3.61688	0.28	0.6040
B:PEROXIDO	1162.14	2	581.068	45.24	0.0000
RESIDUOS	179.825	14	12.8447		
TOTAL (CORREGIDO)	1345.58	17			

En las pruebas de múltiples rangos se observa con mayor claridad la diferencia significativa de las medias del pH y del peróxido. La Tabla 15 nos indica la prueba de múltiples rangos para porcentaje de remoción por pH, en la cual se identificó un grupo homogéneo, por lo que se concluye que no hay diferencia estadísticamente significativa entre pH 3 y pH 4.

Tabla 15. 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	59.8927	1.19465	X
3	9	60.7892	1.19465	X

La Tabla 16 nos muestra la prueba de múltiples rangos para porcentaje de remoción por concentración de peróxido, en la cual se identificaron dos grupos homogéneos, por lo que se concluye que existe una diferencia estadísticamente significativa entre los grupos que se formaron pero no dentro de los grupos que están en la misma columna. Es decir, que las concentraciones de peróxido de 180 mg/mL y 240 mg/mL que obtuvieron los mejores porcentajes de remoción de plaguicida, no tienen una diferencia estadísticamente significativa entre ellas.

Tabla 16. Pruebas de Múltiples Rangos para porcentaje de remoción por peróxido

Método: 95.0 porcentaje LSD

PERÓXIDO	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos
120	6	49.0727	1.46314	X
180	6	64.7047	1.46314	X
240	6	67.2456	1.46314	X

Los tratamientos C, D, E y F presentaron mejores porcentajes de remoción de plaguicidas, por lo tanto, se optó por usar el más económico con las dosis de peróxido más baja correspondiente a 180 mg/mL y el pH 3 como óptimo, ya que se puede observar que, aunque se aumente la dosis de peróxido no aumenta el porcentaje de remoción.

Usualmente se ha observado que el porcentaje de degradación del contaminante, incrementa con un aumento de la dosis del peróxido (Kutlu *et al.* 2006). Por lo anterior mencionado, se puede observar en los resultados que el peróxido es la variable que más interfiere en la reacción Fenton dentro los tratamientos.

Con respecto al pH, no tiene una diferencia estadísticamente significativa en los tratamientos. Esto se debe a que la reacción Fenton puede actuar en medios ácidos con pH desde 2 hasta 5, entonces no hay una diferencia si se utiliza entre el pH 3 y pH 4 en los tratamientos.

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 y pH, con el objetivo de determinar el tiempo de contacto óptimo en el que se lleva a cabo la reacción. En la Figura 19 se pueden observar la tendencia que la tiene la reacción de incrementar el porcentaje de remoción de

plaguicida conforme pasa el tiempo, por lo tanto, después de 2 horas se sigue llevando a cabo la reacción.

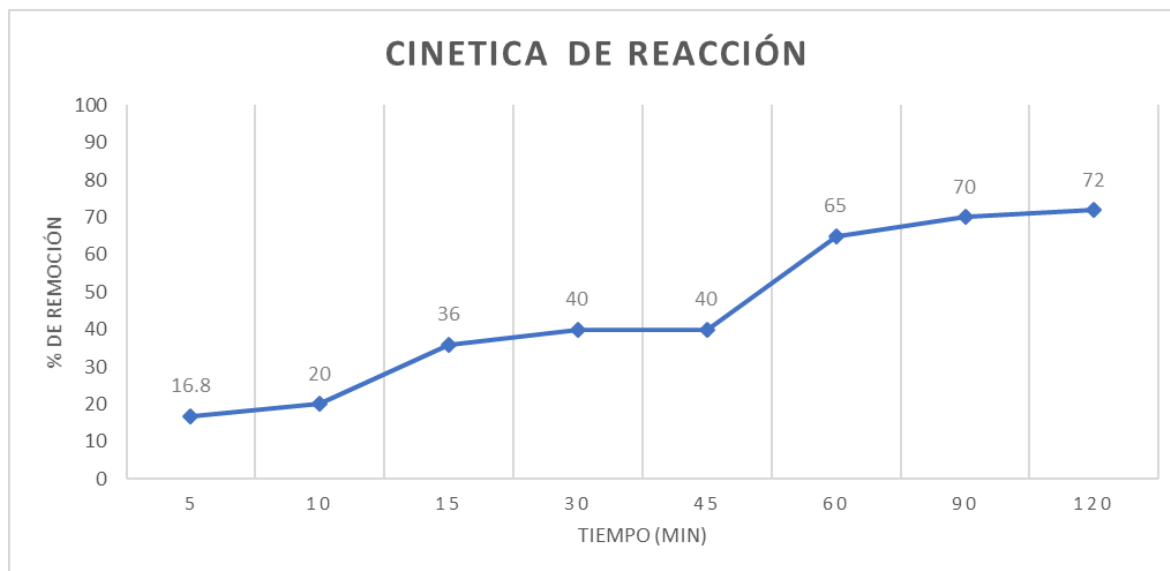


Figura 20. Gráfica de Tiempo de Contacto vs Porcentaje de Remoción

No se realizaron pruebas con más tiempos, pero con lo observado se infiere que se puede degradar más plaguicida al aumentar el tiempo de contacto hasta llegar a punto de estabilización dentro de la reacción y después decrecerá. La dosis de peróxido influye fundamentalmente sobre la eficacia del proceso mientras que la concentración de hierro afecta la cinética. Tanto la eficacia como la velocidad de reacción tienden a aumentar con la concentración de reactivos (Blanco 2009). La concentración de hierro impregnada en el carbón vegetal es baja, por lo tanto, la reacción se lleva más tiempo para degradar el plaguicida.

4.5 Columna de Adsorción

La columna de adsorción se diseñó respecto al tiempo de contacto óptimo determinado en la cinética de reacción con un flujo ascendente continuo. Se tomó una muestra en la primera salida del efluente y después una muestra cada hora durante 9 horas. Al día siguiente, se tomó una muestra a las 8 de la mañana y después 3 muestras cada 3 horas con el fin de determinar el porcentaje de remoción de la atrazina. Los resultados se pueden observar en la Tabla 17.

Tabla 17. Resultados de la columna de adsorción

MUESTRA	PPM INICIAL	PPM FINAL	%REMOCIÓN
M1_R1	9	0.917	89.813
M1_R2	9	0.993	88.961
M1_R3	9	0.847	90.590
M2_R1	9	0.407	95.479
M2_R2	9	0.411	95.429
M2_R3	9	0.506	94.375
M3_R1	9	0.429	95.238
M3_R2	9	0.425	95.281
M3_R3	9	0.437	95.139
M4_R1	9	0.293	96.745
M4_R2	9	0.294	96.735
M4_R3	9	0.269	97.008
M5_R1	9	0.322	96.426
M5_R2	9	0.271	96.987
M5_R3	9	0.262	97.094
M6_R1	9	0.307	96.590
M6_R2	9	0.281	96.880
M6_R3	9	0.280	96.894
M7_R1	9	0.291	96.772
M7_R2	9	0.284	96.844
M7_R3	9	0.196	97.824
M8_R1	9	0.313	96.527
M8_R2	9	0.287	96.808
M8_R3	9	0.280	96.894

MUESTRA	PPM INICIAL	PPM FINAL	%REMOCIÓN
M9_R1	9	0.277	96.918
M9_R2	9	0.292	96.761
M9_R3	9	0.299	96.676
M10_R1	9	0.292	96.751
M10_R2	9	0.285	96.837
M10_R3	9	0.321	96.436
M11_R1	9	0.131	98.549
M11_R2	9	0.125	98.606
M11_R3	9	0.144	98.400
M12_R1	9	0.132	98.530
M12_R2	9	0.129	98.569
M12_R3	9	0.139	98.456
M13_R1	9	0.115	98.718
M13_R2	9	0.149	98.348
M13_R3	9	0.136	98.487
M14_R1	9	0.153	98.299
M14_R2	9	0.137	98.475
M14_R3	9	0.132	98.536

Se analizaron un total de 14 muestras, de las cuales se obtuvieron un promedio y una desviación estándar como se muestra en la Tabla 18.

Tabla 18. Resultados de la cinética en la columna de adsorción

MUESTRA	TIEMPO (min)	% REMOCIÓN	DESVIACIÓN ESTÁNDAR
1	120	89.78	0.8147
2	180	95.09	0.6236
3	240	95.21	0.0726
4	300	96.83	0.1549
5	360	96.83	0.3589
6	420	96.78	0.1714
7	480	97.14	0.5877
8	540	96.74	0.1917
9	600	96.78	0.1226
10	660	96.67	0.2111
11	1200	98.51	0.1064
12	1380	98.51	0.0574

MUESTRA	TIEMPO (min)	% REMOCIÓN	DESVIACIÓN ESTÁNDAR
13	1560	98.51	0.1867
14	1740	98.43	0.1232

En la Figura 21 se puede observar la cinética de la columna de adsorción donde se graficó el porcentaje de remoción respecto al tiempo.

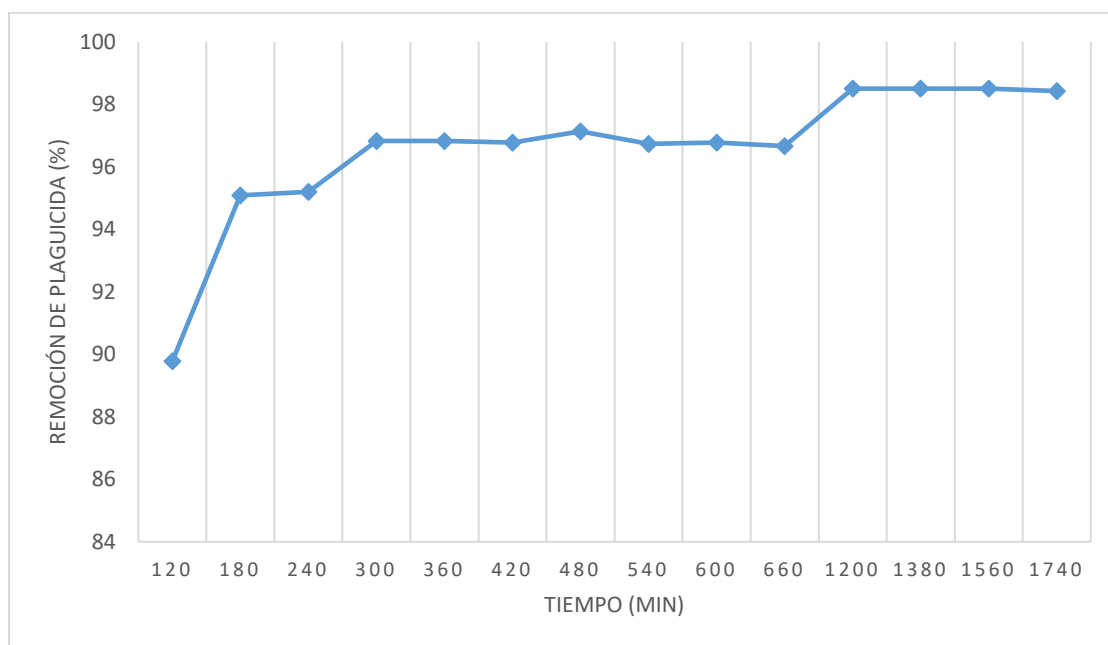


Figura 21. Gráfica de porcentaje de remoción respecto al tiempo en la columna de adsorción.

Con los datos obtenidos se realizó una regresión lineal simple donde se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 19.

Tabla 19. Análisis de varianza de regresión lineal simple de % de Remoción vs Tiempo

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	30.7422	1	30.7422	10.62	0.0068
Residuo	34.7374	12	2.89478		
Total (Corr.)	65.4796	13			

En la Tabla 19 se puede observar que el valor-P del análisis es menor a 0.05, por lo cual, se dice que existe una diferencia estadísticamente significativa entre el porcentaje de remoción del plaguicida y el tiempo de la reacción, esto con un nivel de confianza del 95%.

El resultado del coeficiente de correlación es de 0.685195, lo nos indica que hay una relación moderadamente fuerte entre el porcentaje de remoción del plaguicida y el tiempo de contacto en la columna de adsorción, por lo se puede decir que el tiempo fue una variable clave en la remoción del plaguicida. El resultado de la R-cuadrada fue de 46.9493 %, lo que nos indica el porcentaje de variabilidad en el porcentaje de remoción durante el tiempo de reacción, esto debido a que como se observa en la Figura 20, hubo una disminución de la remoción en un tiempo de la columna, pero después se recuperó.

Con lo observado se puede determinar que el porcentaje de remoción de atrazina fue de 90% en la primera muestra en un tiempo de 2 horas y de 98% en la última muestra después de 29 horas.

Se aprecia una tendencia en aumento en el porcentaje de remoción respecto al tiempo, pero no se llegó a determinar el punto de quiebre de la columna de adsorción. Esto debido a que, una de las ventajas que ofrece el proceso Fenton heterogéneo es que el catalizador puede ser fácilmente recuperado después de la reacción y permanecer

activo durante operaciones sucesivas (Hassan y Hameed 2011). Por lo tanto, el carbón dentro de la columna no se vió afectado durante la operación de la misma.

El H_2O_2 es un oxidante versátil, superior al cloro, dióxido de cloro y permanganato de potasio. Tiene la capacidad de producir radicales hidroxilo vía catálisis, bien sea en presencia o ausencia de radiación (De Mattos *et al.* 2003). La característica selectiva del peróxido de hidrógeno favorece su uso en diferentes aplicaciones. Simplemente ajustando factores como el pH, temperatura, dosis, tiempo de reacción, adición de catalizadores, el peróxido de hidrógeno puede oxidar compuestos orgánicos complejos en compuestos menores (Rodríguez *et al.* 2008). Por lo antes citado, se infiere que la cantidad de peróxido depositada en el tanque de alimentación de agua para la columna hizo reacción directamente con el plaguicida presente en el agua del tanque, oxidando una parte de la atrazina por su cuenta antes de entrar en contacto con el carbón impregnado presente en la columna de adsorción, lo que se vio reflejado en el porcentaje de aumento de remoción de atrazina durante las 29 horas en lugar de disminuir.

Las muestras recuperadas de la columna de adsorción después del tratamiento Fenton no se vieron afectadas por lixiviado del hierro y la débil coloración ocasionada por las partículas de carbón se eliminó exitosamente con el uso de filtros Whatman de #2. Se han encontrado frecuentemente que una de las ventajas del proceso Fenton heterogéneo es la casi nula lixiviación de los iones de hierro lo que le da una ventaja sobre el Fenton homogéneo (Duarte *et al.* 2011).

En la actualidad, no existen estudios previos sobre la remoción de plaguicidas usando Fenton Heterogéneo, por lo tanto las referencias utilizadas son enfocadas a estudios de Fenton homogéneo.

Un importante estudio presentó la remoción de Endosulfan y Lindano de 80 y 97% respectivamente, usando sistemas batch en un tiempo de 10 minutos determinado por cromatografía de gases (Begum *et al.* 2014).

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

La concentración de Hierro en carbón vegetal en promedio es de 5 mg/g. Es menor a la concentración determinada en el carbón lignítico, pero es suficiente para llevar a cabo la reacción Fenton.

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 68% de atrazina. La concentración de peróxido óptima fue de 180 mg/ml y el pH no tuvo una diferencia estadísticamente significativa entre 3 y 4, por lo tanto, se decidió trabajar con 3.

El tiempo óptimo de contacto fue de 120 minutos con 72% de remoción de atrazina. Se observó que, a mayor tiempo de contacto, mayor remoción de plaguicida por lo que se infiere que la reacción pueda seguir llevándose a cabo a mayores tiempos de contacto hasta estabilizarse y después decrecer.

Las partículas de carbón vegetal activado que le dan una ligera coloración a las muestras de agua después del proceso Fenton son eliminadas con filtros Whatman #2.

En la columna de adsorción diseñada y probada con las dosis óptimas se tuvo una remoción de la atrazina hasta del 98% después de 29 horas de operación, donde no se tuvo lixiviado del hierro presente en el carbón vegetal.

CAPÍTULO 6. RECOMENDACIONES

Se recomienda para futuras investigaciones, realizar estudios detallados sobre la estructura del carbón vegetal con el fin de observar y determinar un tratamiento más eficiente antes de la impregnación húmeda incipiente y así, poder aumentar la concentración de hierro que se impregne.

Se sugiere hacer un análisis de cromatografía de gases sobre los compuestos que se forman después de aplicar el proceso Fenton para la remoción de los plaguicidas.

Se recomienda realizar el tratamiento de Fenton heterogéneo para la remoción de plaguicidas utilizando también carbón lignítico para comparar su eficiencia con la del carbón vegetal.

REFERENCIAS

Albert, L. A. (2005). Panorama de plaguicidas en México. 7° Congreso de Actualización en Toxicología Clínica. Disponible en: <http://www.sertox.com.ar> Recuperado el 2 de Septiembre de 2016.

Arrazcaeta, L. O. (2002). Contaminación de las Aguas por Plaguicidas Químicos. Fitosanidad, 6(3), 55-62.

Alvarado - Mejía, J. (2000). Los plaguicidas en el sureste de México. En "Problemática Ambiental, de salud, tecnologías de tratamiento y perspectivas", 147, Facultad de Ingeniería, Mérida, Yucatán, 1-46.

Aqueous Solutions (2010). Aqueous Solutions, Advancing the science of self-reliance. Disponible en: www.aqsolutions.org Recuperado el 5 de Diciembre de 2016

Barkauskas, J. & Dervintyl, M. (2004). An investigation of the functional groups on the surface of activated carbon. Journal of Serbia of Chemical Society 69: 363 – 375.

Barrault J., Abdellaoui M., Bouchoule C., Majesté A., Tatibouët J.M., Louloudi A., Papayannakos N., Gangas N.H. (2000). Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. Applied Catalysis B: Environmental 27 (4), 225-230.

Begum, A., Agnihotri, P., Mahindrakar, A.B. & Gautam, S.K. (2017). Degradation of endosulfan and lindane using Fenton's reagent. Appl Water Science, 7(1), 207–215.

Blanco Jurado, J. (2009). Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto - Fenton. Tesis de maestría, Universidad Politécnica de Catalunya, Barcelona.

Bódalo A., Hidalgo A., Gómez M., Murcia M., Marín V. (2007). Tecnologías de tratamiento de lixiviados de vertedero (I), "Ingeniería Química" 451(1), 142-149.

Calderón, V., González, E., & Durán, B. (2001). Plaguicidas Organoclorados en sedimentos y organismos acuáticos del lago de Catemaco, Veracruz, México. Revista Internacional de contaminación ambiental, 17(1), 23-30.

Cañizares, P., Louhichi, B., Gadri, A., Nasr, B., Paz, R., Rodrigo, M.A. (2007). Electrochemical treatment of the pollutants generated in an ink-manufacturing process. Journal of Hazardous Materials, 147(3), 552 - 557.

Carafa, R., Wollgast, J., Canuti, E., Lighthart, J., Dueri, S., Hanke, G., Eisenreich, S.J., Viaroli, P. y Zaldívar, J.M. (2007). Seasonal variations of selected herbicides and related metabolites in water, sediment, seaweed and clams in the Sacca di Goro coastal lagoon (Northern Adriatic). Chemosphere 69, 1625-1637.

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, Mérida, México.

Carvalho, P., Villeneuve, JP., Cattini, C., Rendón, J., & Mota de Oliveira, J. (2009). Pesticide and PCB residues in the aquatic ecosystems of Laguna de Terminos, a protected area of the coast of Campeche, México. Journal Elsevier, 74(7), 988 - 995.

Castellanos, R. (2008). Evaluación de plaguicidas organoclorados en suelos agrícolas del municipio de Muna, Yucatán. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Yucatán, Mérida, México.

CICOPLAFEST (2005). Catálogo Oficial de Plaguicidas. Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas. México, D.F. 483 p.

Chi, C. (2016). Tratamiento de Lixiviados por Fenton Heterogéneo. Tesis de Maestría. No publicada. Universidad Autónoma de Yucatán, Mérida, México.

Daud N. & Hameed B. (2011). Acid Red 1 dye decolorization by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe/kaolin catalyst. Desalination, 269(1-3), 291-293.

De Mattos, L., Antonelli, K., Braz, A., Fernandes, J.R. (2003) “Peróxido de Hidrogênio: Importância e Determinação”. Química Nova, 26(3), 373- 380.

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.

Durán-Moreno A., Hernández-Parra J., Roth-Carranza C., Durán-de-Bazúa C., Frontana-Urbe A., Ramírez-Zamora R. (2003). Tratamiento de aguas residuales mixtas e industriales utilizando el reactivo de Fenton electrogenerado. “Tecnología, Ciencia y Educación”. 18(1), 10-15.

Gao J., Ellis, L.B.M. & Wackett, L.P. (2010). The University of Minnesota Biocatalysis/Biodegradation Database: improving public access. Nucleic Acids Res. 38, 488-491.

Golla, V., Nelms, J., Taylor, R. & Mishra, S. (2011). Pesticide concentrations in drinking water from farm homes: Variation between community water supply and well-water. *Journal of Environmental Science and Engineering*, 5(8), 955-961.

Geng, Y., Ma, J., Jia, R., Xue, L., Tao, C., Li, C., Ma, X. & Lin, Y. (2013). Impact of long-term atrazine use on groundwater Safety in Jilin Province, China. *Journal of Integral Agriculture*. 12, 305-313.

Garcés, G. L., Mejía, F. E., Santamaría, J. (2005). La fotocátalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*, 1(1), 83-91.

Gold - Bouchot , G., Zapata, P., Ceja, M., Rodas, O., Dominguez , M., & Río, M. (2005). Diagnóstico Regional de los contaminantes orgánicos persistentes en la zona costera de la península de yucatán y el Sur del Golfo de México. Mérida: Departamento de recursos del mar, Cinvestav Mérida.

Govantes, F., Porrúa, O., García-González, V. & Santero, E. (2009). Atrazine biodegradation in the lab and in the field: enzymatic activities and in the field: enzymatic activities and gene regulation. *Microbiol. Biotechnology*, 2(2), 178-185.

Guivarch , E., Oturan, N. & Oturan, M.A., (2003). Removal of organophosphorus pesticides from water by electrogenerated Fenton's reagent. *Environmental Chemistry Letters*, 1(3), 165-168.

Hassan H., Hameed B.H. (2011). Fe-clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 912-918.

Hansen, A.M., Pacheco, H. M., Canela , M. V., Márquez, L. G., Quintanilla, L. T., Garcés, R. G., & Antonio, A. H. (2013). Atrazina: Un herbicida polémico. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 29(1), 65 - 84.

Health Canada (2012). Guidelines for Canadian Drinking Water Quality. Guidelines for Canadian Drinking Water Quality—Summary Table. Water and Air Quality Bureau, Healthy Environments and Consumer Safety Branch, Health Canada, Ottawa, Ontario. Disponible en: <https://www.canada.ca> Recuperado 6 de mayo de 2017.

Hernández-Antonio, A. & Hansen, A. M. (2011). Uso de plaguicidas en dos zonas agrícolas de México y evaluación de la contaminación de agua y sedimentos. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 27(2), 115-127.

Herrera, P., Franco , S., Zeldá , C., Schlottfeldt , T., Rodríguez , F., & Barrientos, B. (2008). Niveles de Plaguicidas Organoclorados (DDT y DDE) en niños en comunidades

endémicas de paludismo Chiapas, México. Revista Latinoamericana de Recursos Naturales, 4(3), 349 - 356.

Kavitha, V. & Palanivelu, K., (2003). Degradation of 2-Chlorophenol by Fenton and Photo-Fenton Processes — A Comparative Study. Journal of environmental science and health, A38 (7), 1215–1231.

Kutlu, S., Birgül, A., & Gökhan, E. (2006). Colour and COD removal from textile effluent by coagulation and advanced oxidation processes, Society of Dyers and Colourists, Color. Technol.122, 102–109.

Lizarraga, I. (2014). Evaluación espacio - temporal de plaguicidas organoclorados en el transecto Mérida - Progreso, Yucatán. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Yucatán, Mérida, México.

Luna, D., González, A., Gordon, M., Martín, N. (2007). Obtención de carbón activado a partir de la cáscara de coco, ContactoS, 64, 39-48.

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, Mérida, México.

McCabe, W. (1998). Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. 4ta edición, McGraw – Hill, Madrid, España.

Méndez, R., Medina, E., Franco-Quintal, C., Castillo-Borges, E. R., Sauri, M. S. (2002). Tratamiento por adsorción de lixiviados de un relleno sanitario. En XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Cancun, México.

MHSPE (2000). Target Values, Soil Remediation Intervention Values and Indicative Levels for Serious Contamination. Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment, 5, 21 137.

Montgomery, Douglas C. (1983). Design and analysis of experiments. 2da edición, Ed. John Wiley & Sons, USA.

Musumeci, L. (2007). Limit values for groundwater, surface and subsurface soil according to land use. En: Derivation methods of soil screening values in Europe. A review and evaluation of national procedures towards harmonization. Annex 3-Country reports, EUR 22805-EN (C. Carlon, Ed.). European Commission, Joint Research Centre, Ispra, 249-264.

OJEC (1998). Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption. Official Journal of the European Communities. Bruselas, BE.

Ortiz , J. (2013). Depuración de Aguas contaminadas por plaguicidas empleados en cultivos de caña de azúcar en Colombia. Tesis de Doctorado, Universidad de Valencia, España.

Pucarević, M., Šovljanski, R., Lazić, S. & Marjanović, N. (2002). Atrazine in groundwater of Vojvodina Province, Water Res. 36, 5120-5126.

Ramírez, J.H., Maldonado, F., Pérez, A., Moreno, C., Costa, C. & Madeira, L.M. (2007). Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, 75(3-4), 312-323

Ramírez, Z.(2014). Acoplamiento de un dispositivo con base a Tio₂ como fotocatalizador a un sistema de pre filtros para producción de agua potable. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma de México, Facultad de estudios superiores Zaragoza, México, D.F.

Readman, J.W., Albanis, T.A., Barceló, D., Galassi, S., Tronczynski, J. & Gabrielides, G.P. (1993). Herbicide contamination of Mediterranean estuarine waters: results from a MED POL pilot survey. Mar. Pollut. Bull. 26, 613-619.

Rey, A., Faraldos, M., Casas, J. A., Zazo, J. A., Bahamonde, A., & Rodríguez, J. J. (2009). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: influence of iron precursor and activated carbon surface. Applied Catalysis B: Environmental, 86(1), 69-77.

Rey, B. A. (2010). Catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo para la oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias. Madrid.

Rissato, S.R., Galhiane, M.S. & Ximenes, V.F.(2006). Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in soil and water samples in the Northeastern part of Sao Paulo State, Brazil. Chemosphere, 65(11), 1949-1958.

Ritter W.F., Chirnside A.E.M. y Scarborough R.W. (1996). Movement and degradation of triazines, alachlor, and metolachlor in sandy soils. J. Env. Sci. Health. Part-A, 31(10), 2699-2721.

Rueda, L., Botello, V., A., & Diaz , G. (1997). Presencia de plaguicidas organoclorados en dos sistemas lagunares del estado de Chiapas, México. Revista Internacional de contaminación ambiental, 13(2), 55-61.

Rodríguez, G. M. (2008). Remoción de materia orgánica en lixiviados, mediante un proceso de Foto oxidación - Adsorción. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Yucatán, México.

Rodríguez González, V. (2001). Síntesis y caracterización de catalizadores Pt/In-Al₂O₃. Tesis de Maestría. Universidad Metropolitana de Iztapalapa, México.

Rodriguez, T., Botelho, D., Cleto, E. (2008] Tratamiento de efluentes industriales de naturaleza recalcitrante usando ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, 46, 24-38.

Ruey-an, D., Fengchen, T. & Lei, W.L. (1998). Photocatalytic degradation of parathion in aqueous TiO₂ dispersion: the effect of hydrogen peroxide and light intensity. Water Science and Technology, 37(8), 187 - 194.

SAGARPA (2007). Anteproyecto de Modificación de la Norma Oficial Mexicana NOM-032-FITO-1995. Por la que se establecen los requisitos y especificaciones fitosanitarios para la realización de estudios de efectividad biológica de plaguicidas agrícolas y su dictamen técnico. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación.

SEMARNAT (2012). Género, ambiente y contaminación por sustancias Químicas, SEMARNAT, 1ra edición, México, DF.

Stasinakis, A.S. (2008). Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment – a mini review. Global NEST Journal, 10(3), 376-385.

Nödler, K., Licha, T. & Voutsas, D. (2013). Twenty years later – atrazine concentrations in selected coastal waters of the Mediterranean and the Baltic Sea. Mar. Pollut. Bull. 70, 112-118.

EPA (2013). Basic Information about Atrazine in Drinking Water. United States Environmental Protection Agency. Disponible en: <http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/atrazine.cfm>. Recuperado el 7 de mayo 2016.

Vázquez , A., Cruz, Samuel, ., Gutierrez, R. & Bello, R. (2014). Tratamiento Químico de Agua Contaminada con Paratión Metílico por medio de la reacción de oxidación Fenton. En “Memorias del Congreso de Ingeniería Ambiental e Ingeniería Química del Sureste de México”, Consorcio de Instituciones de Educación Superior de Ingeniería Química y Ambiental, 188 – 194.

Villada, C. M. (2006). Estimación del riesgo de contaminar mantos freáticos por infiltración de herbicida atrazina en distritos de riego en México. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México, Morelos, México.

WHO (2008). Guidelines for drinking-water quality. 3ra edición, World Health Organization, Ginebra, Suiza.

Ye, C.M., Gong, A.J., Wang, X.J., Zheng, H.H. & Lei Z.F. (2001). Distribution of atrazine in a crop-soil- groundwater system at Baiyangdian Lake area in China. Journal Environmental Science, China 13, 148-152.