



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**BIOSORCIÓN DE PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS EN AGUAS
CONTAMINADAS A TRAVÉS DE CELULOSA DE MAÍZ.**

TESIS

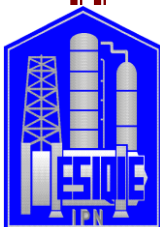
**PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL**

P R E S E N T A N

**ADRIANA REYES SERRANO
JOEL ENRIQUE LÓPEZ ALEJO**

ASESORES

**Q. F. B. CÉSAR GONZÁLEZ GUERRERO
Dr. ENRIQUE RICO ARZATE**



MÉXICO D.F., 2016



SECRETARÍA
DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS



DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO

T-112-15

México, D. F., 25 de noviembre del 2015.

A los C. Pasantes:

ADRIANA REYES SERRANO
JOEL ENRIQUE LÓPEZ ALEJO

Boleta:	Carrera:	Generación:
2009320546	IQI	2009-2013
2009320950	IQI	2009-2013


Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza que los C. **Dr. Enrique Rico Arzate** y **Q.F.B. César González Guerrero**, sean asesores en el tema que proponen desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Colectiva**, con el título y contenido siguiente:

“Biosorción de plaguicidas organoclorados en aguas contaminadas a través de celulosa de maíz”.

Resumen.
Introducción.
I.- Generalidades.
II.- Metodología.
III.- Resultados y discusión.
Conclusiones y recomendaciones.
Bibliografía.
Anexos.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.


M. en C. Martha Elena García Ruiz
Presidenta de la Academia de
Ingeniería Ambiental


Dr. Enrique Rico Arzate
Director Interno de Tesis
Ced. Prof. 303026


Q.F.B. César González Guerrero
Director Externo de Tesis
Ced. Prof. 4715448


Lic. Guillermo Alberto de la Torre Arteaga
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico


Ing. Víctor Manuel Feregrino Hernández
Subdirector Académico

c. c. p.-Subdirección Académica
c. c. p.-Evaluación y Seguimiento Académico
c. c. p.- Control Escolar.
GATA/mlcp



SECRETARÍA
DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-112-15

México, D. F., 21 de enero del 2016.

A los C. Pasantes:

ADRIANA REYES SERRANO
JOEL ENRIQUE LÓPEZ ALEJO
PRESENTE

Boleta:
2009320546
2009320950

Carrera:
IQI
IQI

Generación:
2009-2013
2009-2013

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

“Biosorción de plaguicidas organoclorados en aguas contaminadas a través de celulosa de maíz ”


encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Colectiva**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente


JURADO


Ing. Juan Manuel Moreyra Mercado
Presidente


M. en C. Martha Elena García Ruiz
Secretaria


Dr. Enrique Rico Arzate
1er. Vocal


M. en G. Yair Cruz Narváez
2º Vocal


Q.F.B. Cesar González Guerrero
3er. Vocal

c.c.p.- Expediente
GATA/rer

Índice

Agradecimientos	IX
Glosario	XI
RESUMEN	XII
ABSTRACT	XIII
INTRODUCCIÓN	XIV
Justificación	XIV
Objetivo general:.....	XV
Objetivos específicos:.....	XV
CAPÍTULO I	1
GENERALIDADES.....	1
La contaminación del agua.....	1
Plaguicidas.....	1
Historia de los Plaguicidas.....	2
Clasificación.....	3
Uso de los plaguicidas.....	3
Distribución de los plaguicidas en el medio ambiente.....	4
Daños a la salud producidos por los plaguicidas.....	6
Mecanismos de acción y eliminación de los plaguicidas organoclorados en el organismo humano.....	12
Los plaguicidas organoclorados en México y su normatividad.....	13
Plaguicidas organoclorados.....	20
DDT	22
Uso del DDT en México	23
Daños a la salud por DDT	24
Hexaclorobenceno	25
Uso del Hexaclorobenceno en México.....	26
Daños a la salud por Hexaclorobenceno	27
Aldrin y Dieldrin.....	28
Uso de Dieldrin.....	30
Daños a la salud por Dieldrin	30

Antecedentes de eliminación de plaguicidas.....	31
Métodos físicos	32
Adsorción en carbón activado.....	32
Ósmosis inversa.....	33
Coagulación/Floculación	33
Métodos químicos.....	34
Fotodegradación	34
Oxidación con ozono y peróxido de hidrógeno	34
Deshalogenación	35
Intercambio iónico	35
Métodos biológicos	36
Compostaje	36
Biorreactores.....	37
Fitorremediación.....	37
Biorremediación.....	37
Bioaumentación	38
Bioestimulación.....	38
Biosorción.....	38
Modelos matemáticos para evaluar la biosorción.....	39
Método de Langmuir.....	40
Método de Freundlich.....	41
Método de B.E.T.....	42
Modelo cinético de sorción de pseudo-segundo orden.	43
Celulosa de Maíz	44
Usos de la celulosa de maíz.....	45
CAPÍTULO II	46
METODOLOGÍA.....	46
Localización del experimento.....	46
Material y equipos	46
Reactivos y soluciones.....	46
Preparación de soluciones de trabajo.....	47
Análisis cromatográfico.....	47

Diseño experimental	48
Procedimiento experimental	49
Pretratamiento del adsorbente	49
Experimento de biosorción	49
Extracción de la muestra contaminada.....	50
CAPÍTULO III	52
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	52
Resultados y discusión.	52
Hexaclorobenceno.	53
Dieldrin.	53
4,4-DDD	54
p,p-DDT	54
Modelo de sorción	55
Cinética de sorción	56
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	59
Conclusiones	59
Recomendaciones	59
Bibliografía	60
Anexo 1.- Curvas de calibración de los plaguicidas.....	65
Anexo 2.- Porcentajes de remoción de los plaguicidas en el experimento de biosorción.	67
Anexo 3.- Modelos de sorción para los plaguicidas organoclorados.....	71
Anexo 4.- Isotermas de biosorción.....	83
Anexo 5.- Datos cinéticos de los plaguicidas organoclorados a diferentes concentraciones y tamaños de biosorbente.	87
Anexo 6.- Cromatogramas de la curva de calibración y los experimentos.	91

Índice de Tablas

Tabla 1.- Contaminantes críticos del agua de los Grandes Lagos [1].	2
Tabla 2.- Ejemplos de Clasificación de los Plaguicidas de acuerdo a la CICOPLAFEST [Modificado de [7]].	3
Tabla 3.- Uso de agroquímicos en las regiones de México [Modificado de [5]].	3
Tabla 4.- Usos más frecuentes de los plaguicidas [6].	4
Tabla 5.- Tipos de daños a la salud reportados en la Literatura Internacional por Exposición a Plaguicidas [4].	6
Tabla 6.- Rangos de valores de LD ₅₀ para algunas sustancias naturales y sintéticas, incluidos los pesticidas [8].	7
Tabla 7.- Casos de intoxicaciones por plaguicidas ocurridas por estado [11].	9
Tabla 8.- Número de intoxicaciones y muertes agudas por plaguicidas por año para los países específicos (registrado y estimado) [12].	10
Tabla 9.- Volumen de producción de fertilizantes, insecticidas y plaguicidas por tipo de producto desde el 2008 al 2013 (Toneladas) [16].	13
Tabla 10.- Lista de plaguicidas prohibidos en México [7].	14
Tabla 11.- Lista de plaguicidas restringidos en México [7].	17
Tabla 12.- Plaguicidas autorizados o de uso restringido en México pero que están prohibidos, retirados o severamente restringidos en otros países [1].	18
Tabla 13.- Límites máximos permisibles en agua para consumo humano [17].	19
Tabla 14.- Límites Máximos Permisibles para agua de consumo humano [Modificado de [18], [19], [20], [21]].	20
Tabla 15.- Concentraciones de DDT y sus metabólicos reportadas en México [13].	24
Tabla 16.- Resumen de Fuentes Potenciales de Hexaclorobenceno en México [28].	26
Tabla 17.- Concentraciones de hexaclorobenceno reportadas en México [13].	28
Tabla 18.- Concentraciones de dieldrin reportadas en México [13].	30
Tabla 19.- Eliminación alcanzable mediante tratamiento de productos químicos procedentes de las actividades agrícolas para los que valores de referencia. [Modificado de [18]].	31
Tabla 20.- Cálculo de soluciones de estándares de plaguicidas.	47
Tabla 21.- Matriz experimental de celulosa de maíz.	48
Tabla 22.- Curvas de calibración de los plaguicidas.	52
Tabla 23.- % Remoción de Hexaclorobenceno.	53
Tabla 24.- % Remoción de Dieldrin.	53
Tabla 25.- % Remoción de 4,4-DDD.	54
Tabla 26.- % Remoción de p,p-DDT.	54
Tabla 27.- Resultados obtenidos del ajuste por el modelo de Langmuir.	55
Tabla 28.- Resultados obtenidos del ajuste por el modelo de Freundlich.	55
Tabla 29.- Resultados obtenidos del ajuste cinético del modelo de pseudo-segundo orden.	57

Índice de Figuras

Figura 1.- Posibles mecanismos de transporte y transformación de plaguicidas en el ambiente [8].	5
Figura 2.- Taza de incidencia nacional en México por intoxicaciones agudas por plaguicidas [13].	8
Figura 3.-Taza nacional de mortalidad en México debido a intoxicaciones agudas por plaguicidas [13].	8
Figura 4.- Ejemplos de estructuras de organoclorados [26].	21
Figura 5.- Estructura del DDT y sus productos de degradación [28].	22
Figura 6.- Estructura del Hexaclorobenceno [30].	25
Figura 7.- Estructura del aldrin y dieldrin [32].	29
Figura 8.- Pretratamiento del adsorbente: A) Celulosa de maíz seca; B) La celulosa cortada y colocándola en el tamiz; C) Agitación de la celulosa en el tamiz; D) Celulosa del tamaño de 0.075 mm; y E) Tamaños 2 y 0.075 mm	49
Figura 9.- Experimento de biosorción: A) Medición de la celulosa de maíz; B) Adición del agua desionizada; C) Adición de plaguicidas organoclorados; D) Agitación de los tubos de centrifuga; E) Reposo de los tubos; F) Equipo montado para filtrar; G) Filtración.	50
Figura 10.- Extracción de la muestra contaminada: A) Recepción de la parte filtrada en el tubo con NaCl; B) Adición de agua desionizada; C) Filtración del agua desionizada; D) Adición de hexano; E) Agitación manual; F) Agitación en vortex; G) Tubos en el equipo de centrifuga; H) Extracción de la muestra; I) Introducción de la muestra en el equipo.	51
Figura 11.- Curva de calibración para el hexaclorobenceno.	65
Figura 12.- Curva de calibración del dieldrin.	65
Figura 13.- Curva de calibración del 4,4-diclorodifenildicloroetano.	66
Figura 14.- Curva de calibración del p,p-diclorodifeniltricloroetano.	66
Figura 15.- Remoción del hexaclorobenceno para el tamaño de adsorbente de 2 mm.	67
Figura 16.- Remoción del hexaclorobenceno para el tamaño de adsorbente de 0.75 mm.	67
Figura 17 Remoción del dieldrin para el tamaño de adsorbente de 2 mm.	68
Figura 18.- Remoción del dieldrin para el tamaño de adsorbente de 0.75 mm.	68
Figura 19.- Remoción del 4,4-diclorodifenildicloroetano para el tamaño de adsorbente de 2 mm.	69
Figura 20.- Remoción del 4,4-diclorodifenildicloroetano para el tamaño de adsorbente de 0.75 mm.	69
Figura 21.- Remoción del p,p-diclorodifeniltricloroetano para el tamaño de adsorbente de 2 mm.	70
Figura 22.- Remoción del p,p-diclorodifeniltricloroetano para el tamaño de adsorbente de 0.75 mm.	70
Figura 23.- Ajuste del hexaclorobenceno al tamaño de 2 mm al modelo de Langmuir.	71
Figura 24.- Ajuste del hexaclorobenceno al tamaño de 2 mm al modelo de Freundlich.	71
Figura 25.- Ajuste del hexaclorobenceno al tamaño de 2 mm al modelo de B. E. T.	72
Figura 26.- Ajuste del hexaclorobenceno al tamaño de 0.075 mm al modelo de Langmuir.	72
Figura 27.- Ajuste del hexaclorobenceno al tamaño de 0.075 mm al modelo de Freundlich.	73
Figura 28.- Ajuste del hexaclorobenceno al tamaño de 0.075 mm al modelo de B.E.T.	73
Figura 29.- Ajuste del dieldrin al tamaño de 2 mm al modelo de Langmuir.	74

Figura 30.- Ajuste del dieldrin al tamaño de 2 mm al modelo de Freundlich.....	74
Figura 31.- Ajuste del dieldrin al tamaño de 2 mm al modelo de B. E. T.	75
Figura 32.- Ajuste del dieldrin al tamaño de 0.075 mm al modelo de Langmuir.....	75
Figura 33.- Ajuste del dieldrin al tamaño de 0.075 mm al modelo de Freundlich.....	76
Figura 34.- Ajuste del dieldrin al tamaño de 0.075 mm al modelo de B. E. T.	76
Figura 35.- Ajuste del 4,4-Diclorodifenildicloroetano al tamaño de 2 mm al modelo de Langmuir.	77
Figura 36.- Ajuste del 4,4-Diclorodifenildicloroetano al tamaño de 2 mm al modelo de Freundlich.	77
Figura 37.- Ajuste del 4,4-Diclorodifenildicloroetano al tamaño de 2 mm al modelo de B. E. T.	78
Figura 38.- Ajuste del 4,4-Diclorodifenildicloroetano al tamaño de 0.075 mm al modelo de Langmuir.....	78
Figura 39.- Ajuste del 4,4-Diclorodifenildicloroetano al tamaño de 0.075 mm al modelo de Freundlich.....	79
Figura 40.- Ajuste del 4,4-Diclorodifenildicloroetano al tamaño de 0.075 mm al modelo de B. E. T.	79
Figura 41.- Ajuste del p,p-diclorodifeniltricloroetano al tamaño de 2 mm al modelo de Langmuir.	80
Figura 42.- Ajuste del p,p-diclorodifeniltricloroetano al tamaño de 2 mm al modelo de Freundlich.	80
Figura 43.- Ajuste del p,p-diclorodifeniltricloroetano al tamaño de 2 mm al modelo de B. E. T.	81
Figura 44.- Ajuste del p,p-diclorodifeniltricloroetano al tamaño de 0.075 mm al modelo de Langmuir.....	81
Figura 45.- Ajuste del p,p-diclorodifeniltricloroetano al tamaño de 0.075 mm al modelo de Freundlich.....	82
Figura 46.- Ajuste del p,p-diclorodifeniltricloroetano al tamaño de 0.075 mm al modelo de B E. T.	82
Figura 47.- Isoterma de sorción de HCB para el tamaño de adsorbente de 2 mm.....	83
Figura 48.- Isoterma de sorción de HCB para el tamaño de adsorbente de 0.075 mm.....	83
Figura 49.- Isoterma de sorción de Dieldrin para el tamaño de adsorbente de 2 mm.....	84
Figura 50.- Isoterma de sorción de Dieldrin para el tamaño de adsorbente de 0.075 mm.....	84
Figura 51.- Isoterma de sorción de 4,4-DDD para el tamaño de adsorbente de 2 mm.....	85
Figura 52.- Isoterma de sorción de 4,4-DDD para el tamaño de adsorbente de 0.075 mm.....	85
Figura 53.- Isoterma de sorción de p,p-DDT para el tamaño de adsorbente de 2 mm.	86
Figura 54.- Isoterma de sorción de p,p-DDT para el tamaño de adsorbente de 0.075 mm.	86
Figura 55.- Ajuste cinético de pseudo-segundo orden del hexaclorobenceno al tamaño de 2 mm.	87
Figura 56.- Ajuste cinético de pseudo-segundo orden del hexaclorobenceno al tamaño de 0.075 mm.	87
Figura 57.- Ajuste cinético de pseudo-segundo orden del dieldrin al tamaño de 2 mm.....	88
Figura 58.- Ajuste cinético de pseudo-segundo orden del dieldrin al tamaño de 0.075 mm.....	88
Figura 59.- Ajuste cinético de pseudo-segundo orden del 4,4-Diclorodifenildicloroetano al tamaño de 2 mm.	89
Figura 60 .- Ajuste cinético de pseudo-segundo orden del 4,4-Diclorodifenildicloroetano al tamaño de 0.075 mm.	89

Figura 61.- Ajuste cinético de pseudo-segundo orden del p,p-diclorodifeniltricloroetano al tamaño de 2 mm.	90
Figura 62.- Ajuste cinético de pseudo-segundo orden del p,p-diclorodifeniltricloroetano al tamaño de 0.075 mm.	90
Figura 63.- Punto 1 de la curva de calibración.	91
Figura 64.- Punto 2 de la curva de calibración.	91
Figura 65.- Punto 3 de la curva de calibración.	92
Figura 66.- Punto 4 de la curva de calibración.	92
Figura 67.- Punto 5 de la curva de calibración.	93
Figura 68.- Blanco positivo para el tamaño de 2 mm.	93
Figura 69.- Experimento en las condiciones de tiempo inicial, concentración de 10 g/L y diámetro de 2 mm.	94
Figura 70.- Experimento en las condiciones de tiempo inicial, concentración de 150 g/L y diámetro de 2 mm.	94
Figura 71.- Experimento en las condiciones de tiempo inicial, concentración de 100 g/L y diámetro de 2 mm.	95
Figura 72.- Experimento en las condiciones de tiempo inicial, concentración de 150 g/L y diámetro de 2 mm.	95
Figura 73.- Experimento en las condiciones de tiempo de 1 h, concentración de 10 g/L y diámetro de 2 mm.	96
Figura 74.- Experimento en las condiciones de tiempo de 1 h, concentración de 50 g/L y diámetro de 2 mm.	96
Figura 75.- Experimento en las condiciones de tiempo de 1 h, concentración de 100 g/L y diámetro de 2 mm.	97
Figura 76.- Experimento en las condiciones de tiempo de 1 h, concentración de 150 g/L y diámetro de 2 mm.	97
Figura 77.- Experimento en las condiciones de tiempo de 5 h, concentración de 10 g/L y diámetro de 2 mm.	98
Figura 78.- Experimento en las condiciones de tiempo de 5 h, concentración de 50 g/L y diámetro de 2 mm.	98
Figura 79.- Experimento en las condiciones de tiempo de 5 h, concentración de 100 g/L y diámetro de 2 mm.	99
Figura 80.- Experimento en las condiciones de tiempo de 5 h, concentración de 150 g/L y diámetro de 2 mm.	99
Figura 81.- Experimento en las condiciones de tiempo de 15 h, concentración de 10 g/L y diámetro de 2 mm.	100
Figura 82.- Experimento en las condiciones de tiempo de 15 h, concentración de 50 g/L y diámetro de 2 mm.	100
Figura 83.- Experimento en las condiciones de tiempo de 15 h, concentración de 100 g/L y diámetro de 2 mm.	101
Figura 84.- Experimento en las condiciones de tiempo de 15 h, concentración de 150 g/L y diámetro de 2 mm.	101

Figura 85.- Blanco positivo para el tamaño de 0.075 mm.	102
Figura 86.- Experimento en las condiciones de tiempo inicial, concentración de 10 g/L y diámetro de 0.075 mm.	102
Figura 87.- Experimento en las condiciones de tiempo inicial, concentración de 50 g/L y diámetro de 0.075 mm.	103
Figura 88.- Experimento en las condiciones de tiempo inicial, concentración de 100 g/L y diámetro de 0.075 mm.	103
Figura 89.- Experimento en las condiciones de tiempo inicial, concentración de 150 g/L y diámetro de 0.075 mm.	104
Figura 90.- Experimento en las condiciones de tiempo de 1 h, concentración de 10 g/L y diámetro de 0.075 mm.	104
Figura 91.- Experimento en las condiciones de tiempo de 1 h, concentración de 50 g/L y diámetro de 0.075 mm.	105
Figura 92.- Experimento en las condiciones de tiempo de 1 h, concentración de 100 g/L y diámetro de 0.075 mm.	105
Figura 93.- Experimento en las condiciones de tiempo de 1 h, concentración de 150 g/L y diámetro de 0.075 mm.	106
Figura 94.- Experimento en las condiciones de tiempo de 5 h, concentración de 10 g/L y diámetro de 0.075 mm.	106
Figura 95.- Experimento en las condiciones de tiempo de 5 h, concentración de 50 g/L y diámetro de 0.075 mm.	107
Figura 96.- Experimento en las condiciones de tiempo de 5 h, concentración de 100 g/L y diámetro de 0.075 mm.	107
Figura 97.- Experimento en las condiciones de tiempo de 5 h, concentración de 150 g/L y diámetro de 0.075 mm.	108
Figura 98.- Experimento en las condiciones de tiempo de 15 h, concentración de 10 g/L y diámetro de 0.075 mm.	108
Figura 99.- Experimento en las condiciones de tiempo de 15 h, concentración de 50 g/L y diámetro de 0.075 mm.	109
Figura 100.- Experimento en las condiciones de tiempo de 15 h, concentración de 100 g/L y diámetro de 0.075 mm.....	109
Figura 101.- Experimento en las condiciones de tiempo de 15 h, concentración de 150 g/L y diámetro de 0.075 mm.....	110

Agradecimientos

Le agradezco a Dios por haberme acompañado y guiado a lo largo de mi carrera, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad y por brindarme una vida llena de aprendizajes, experiencias y sobre todo felicidad.

A mis padres Luis y Martha por apoyarme en los momentos más difíciles, por los valores que me han inculcado y sobre todo por ser mi motor para seguir adelante.

A mis hermanos por ser parte importante de mi vida y brindarme su apoyo en situaciones tanto buenas como malas cuando más lo he necesitado. Son los mejores hermanos.

A Joel, por haber sido un excelente compañero de tesis, por haberme tenido la paciencia necesaria y por motivarme a seguir adelante en los momentos de desesperación, gracias por estar conmigo hasta el final.

Gracias Q. F. B. César González Guerrero por creer en mí, por haberme enseñado y apoyado para llevar a cabo este trabajo de investigación, por ser un gran ejemplo de desarrollo personal a seguir, por esos buenos momentos de convivencia, eres un gran profesor y amigo.

Gracias Dr. Enrique Rico Arzate y M. en C. Yair Cruz Narváez, por toda su paciencia y guía en la redacción de este trabajo.

Gracias al Instituto Politécnico Nacional y la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, por toda la enseñanza y forjarme como Ingeniero Químico Industrial.

Le agradezco al Departamento de Tecnología Ambiental de la Unidad de Investigación Multidisciplinaria de la Facultad de Estudios Superiores Acatlán-UNAM, por todas las facilidades otorgadas para llevar a cabo este trabajo.

Adriana Reyes Serrano

Al Instituto Politécnico Nacional por haberme brindado la oportunidad de estudiar una carrera y desarrollarme profesional y personalmente.

A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas por darme la formación como ingeniero, además de ser el lugar donde aprendí de increíbles maestros y conocí muchas personas que hoy forman parte importante en mi vida.

Al Departamento de Tecnología Ambiental de la Unidad de Investigación Multidisciplinaria de la Facultad de Estudios Superiores Acatlán por prestarnos sus equipos y reactivos para llevar a cabo la parte experimental de esta tesis.

A mi mamá Olga Alejo Sánchez y mis hermanos Javier Alejandro López Alejo y Erika Yazmin López Alejo por apoyarme incondicionalmente en todo momento.

A Adriana Reyes Serrano por ser más que una pareja, sino una compañera confiable y una amiga que me apoyo en los momentos más difíciles.

Al Q. F. B. César González Guerrero por haber creído en nosotros, transmitido tu pasión por la investigación sin importar el título que tengas y motivado para completar este proyecto.

Al Dr. Enrique Rico Arzate y al M. en C. Yair Cruz Narváez ya que sin su asesoría no habría sido posible este trabajo.

Joel Enrique López Alejo

Glosario.

BHC: Hexaclorociclohexano

CAG: Carbón activado granular

CAP: Carbón activado en polvo

COPS: Contaminantes Orgánicos Persistentes

CICLOPLAFEST: Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas.

DBCP: Dibromocloropropano

DDE: 1,1-(2,2-dicloretenilideno)-bis-(4-clorobenceno)

DDD: 1,1-dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano

DL₅₀: Dosis letal 50 a la que muere el 50% de los animales de prueba

DDT: 1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)etano

EPA: Agencia de Protección Ambiental (siglas en inglés por Environmental Protection Agency)

FAO: Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (siglas en inglés por Food and Agriculture Administration)

HCB: Hexaclorobenceno

IARC: Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer

NMX: Norma Mexicana

NOM: Norma Oficial Mexicana

SEMARNAT: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales

OMS: Organización Mundial de la Salud

RESUMEN

En el presente trabajo se plantea una metodología alterna para remover cuatro plaguicidas organoclorados presentes en el agua como contaminantes, los cuales se sabe tienen una alta toxicidad y están prohibidos, restringidos o regulados en México. La metodología se basa en la remoción de los plaguicidas utilizando celulosa de maíz como adsorbente.

Se evaluó la capacidad de adsorción de la celulosa de maíz en agua contaminada por plaguicidas organoclorados, los cuales fueron hexaclorobenceno, dieldrín, 4,4-DDD y p,p-DDT. Para el análisis se empleó el cromatógrafo de gases con detector de captura de electrones (CG/ECD), en donde este detector es específico para los plaguicidas organoclorados. Para esto, se diseñó un experimento que permitiera encontrar las condiciones óptimas del proceso de biosorción a través de tres variables: tamaño de malla (mm), tiempo de contacto (h) y concentración del adsorbente (g/mL). En la etapa de extracción de estos plaguicidas se utilizó el método EPA 3550 C modificado, que fue desarrollado en el Departamento de Tecnología Ambiental ubicado en la Unidad de Investigación Multidisciplinaria de la Facultad de Estudios Superiores Acatlán-UNAM. Como resultados, se encontró que todos los plaguicidas alcanzan la mayor remoción con el tamaño de malla de 2 mm, con tiempo de contacto de 1 hora y una concentración de 0.15 g/mL.

Por otra parte, los coeficientes de variación más altos y con ambos tamaños de malla se obtuvieron con el modelo de B.E.T. Sin embargo, de acuerdo a las referencias encontradas de biosorción, indican que el mecanismo de sorción se describe con los modelos de Langmuir y Freundlich, los cuales hablan de una quimisorción del plaguicida. Por lo que el modelo que mejor describe el mecanismo de sorción de acuerdo a los resultados experimentales fue el de Langmuir.

ABSTRACT

In the present work an alternative approach is proposed to remove four organochlorine pesticides in water and pollutants, which are known to have high toxicity and are prohibited, restricted or regulated in Mexico. The methodology is based on the removal of pesticides using corn cellulose as adsorbent.

The adsorption capacity of cellulose corn contaminated water organochlorine pesticides was evaluated, which were hexachlorobenzene, dieldrin, 4,4-DDD and p, p-DDT. To analyze the gas chromatograph was used with electron capture detector (GC / ECD), where the detector is specific for organochlorine pesticides. mesh size (mm) Contact time (h) and concentration of adsorbent (g / ml): For this, an experiment that would find the optimal process conditions biosorption through three variables are designed. EPA amended the 3550 C, which was developed at the Department of Environmental Technology located in Multidisciplinary Research Unit, Faculty of Studies Acatlán UNAM method was used in the extraction stage of these pesticides. As a result, it was found that all pesticides reach greater removal with mesh size of 2 mm, with contact time of 1 hour and a concentration of 0.15 g / mL.

On the other hand, higher coefficients and variation both mesh sizes were obtained with the model B.E.T. However, according to the references found biosorption, indicate that the sorption mechanism is described in Langmuir model and Freundlich, which discuss the pesticidal chemisorption. So the model that best describes the mechanism of sorption according to the experimental results was the Langmuir.

INTRODUCCIÓN.

Hoy en día la contaminación del agua es un tema de gran importancia a nivel mundial, debido a que afecta de manera importante a la salud de los seres vivos. Uno de los contaminantes de mayor relevancia son los plaguicidas organoclorados, a causa de su alta persistencia, toxicidad y que aún se siguen encontrando en el agua.

Estos plaguicidas se encuentran en el agua debido al uso intensivo de agroquímicos, el cual comenzó en México a partir de la década de los años cuarenta por el cultivo del algodón. En la región de la Comarca Lagunera utilizan los plaguicidas organoclorados DDT, BHC, endrín y toxafeno para el cultivo del algodón, maíz y alfalfa. Además de la agricultura, los plaguicidas se emplean en actividades de salud pública para el control de enfermedades por vectores, como la malaria, la enfermedad de chagas o el dengue entre otras.

Los plaguicidas organoclorados dañan al sistema nervioso, además de que causan lesiones hepáticas, reacciones fotoalérgicas, cloracné, y cáncer entre otros.

En la actualidad hay diversos métodos para tratar de remover a estos plaguicidas del agua, como son: la ósmosis inversa, el intercambio iónico, la floculación/coagulación, la oxidación con radiación ultravioleta, oxidación con ozono, adsorción con carbón activado, la biorremediación, fitorremediación, entre otros. Uno de los nuevos métodos estudiados es la biosorción, el cual consiste en la retención de contaminantes a través de residuos orgánicos, teniendo la ventaja de ser barato, sencillo y eficiente en comparación con los demás métodos de tratamiento.

Justificación.

Debido a la problemática sobre la contaminación del agua, los daños que ocasionan los plaguicidas organoclorados así como su alta persistencia y toxicidad, se plantea una metodología alterna para la remoción de estos plaguicidas en el agua con los siguientes objetivos:

Objetivo general:

Desarrollar un método que permita la remoción de plaguicidas persistentes en aguas contaminadas, a través de celulosa de maíz.

Objetivos específicos:

1. Proponer y desarrollar un método de biosorción para contaminantes organoclorados en agua.
2. Evaluar la capacidad adsorptiva de la celulosa de maíz para plaguicidas organoclorados.
3. Encontrar las condiciones óptimas para la remoción de plaguicidas en efluentes contaminados.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

La contaminación del agua

Se estima que en la Tierra existen aproximadamente 1,385,000,000 km³ de agua, de los cuales el 97.3% es salada, el 2.08% se encuentra congelada en los polos y solo una pequeña parte está disponible para consumo humano [1].

En México se recibe aproximadamente 1,489,000 millones de m³ de agua en forma de precipitación al año. De ésta el 71.6% regresa a la atmósfera por evaporación, el 22.2% escurre por los ríos o arroyos, y el 6.2% restante se infiltra al subsuelo de forma natural y recarga los acuíferos [2].

En los últimos años se ha observado una creciente preocupación mundial por los temas referidos a la calidad del agua y su distribución en el mundo. Numerosos científicos que participaron en la Conferencia Internacional sobre Agua y Medio Ambiente (Dublín, 1992) y la Conferencia de las Naciones Unidas sobre Medio Ambiente y Desarrollo (Río de Janeiro, 1992) debatieron temas referidos a la necesidad de proteger la calidad del agua para el manejo seguro y sostenible de los recursos hídricos [3].

La contaminación del agua se define como la introducción de elementos abióticos o bióticos que causen efectos dañinos o tóxicos, perjudiquen los recursos vivos, constituyan un peligro para la salud humana, obstaculicen las actividades marítimas (incluida la pesca), perjudiquen la calidad del agua o disminuyan los valores estéticos y de recreación. Entre los numerosos contaminantes que afectan la calidad de las aguas los plaguicidas merecen especial atención [2].

Plaguicidas

Los plaguicidas es el nombre genérico que recibe cualquier sustancia o mezcla de sustancias, usadas para controlar las plagas que atacan los cultivos o los insectos que son vectores de enfermedades [4].

Muchos plaguicidas han ayudado a la humanidad en el control de plagas, pero también han causado un gran número de alteraciones, como son el cáncer, mutaciones y abortos espontáneos. Los plaguicidas son productos muy diversos y, la mayor parte de las

veces artificiales; por ejemplo: los organoclorados (DDT, HCH, lindano, clordano, heptacloro, aldrín y dieldrín), los organofosforados (malatión y paratión), los carbamatos y los organometálicos que son muy difíciles de biodegradar [1].

Debido al uso intensivo de plaguicidas, su toxicidad y persistencia constituyen un grave peligro para los lagos, arroyos, lagunas y el mar, además de repercutir gravemente sobre la salud, contaminan el aire, los alimentos y desequilibran las poblaciones animales y vegetales [5]. En la Tabla 1 se muestran los contaminantes críticos de los grandes lagos:

Tabla 1.- Contaminantes críticos del agua de los Grandes Lagos [1].

Bifenilos policlorados totales (PCB)
DDT y sus metabolitos
Dieldrin
Toxafeno
2,3,7-8 Tetraclorodibenceno –p-dioxina (2,3,7,8-TCDD)
2,3,7,8,-Tetraclorodibenzo furano (2,3,7,8,-TDF)
Mirex
Mercurio
Alcanos de plomo
Benzo (α) pireno
Hexaclorobenceno

Historia de los Plaguicidas

Los plaguicidas sintéticos surgen entre 1930 y 1940, como resultado de investigaciones enfocadas al desarrollo de armas químicas que originalmente fueron probadas en insectos. Uno de los primeros compuestos, el diclorodifeniltricloroetano (DDT) fue sintetizado por Zeidler en 1874, y sus propiedades insecticidas fueron descritas por Paul Müller hacia 1939. El DDT se utilizó por primera vez durante la segunda Guerra Mundial para proteger a los soldados estadounidenses contra enfermedades transmitidas por vector y se comercializó en los EE.UU en 1945. La pujante industrialización, los intereses económicos de los grandes productores de plaguicidas, así como la necesidad de controlar químicamente las plagas, favoreció su fabricación y consumo a escala mundial. Se originó, a su vez, una carrera incesante en la búsqueda de compuestos análogos menos tóxicos al ser humano y más efectivos y selectivos con las plagas. Sin embargo, al paso de algunos años se han hecho evidentes los efectos indeseables de los plaguicidas sobre la salud del ser humano y sobre el medio ambiente [6].

Clasificación

Los plaguicidas se pueden agrupar de acuerdo con distintos criterios, por ejemplo por su objeto de control, estructura química, permanencia en el ambiente, toxicidad y sus efectos en la salud (Tabla 2).

Tabla 2.- Ejemplos de Clasificación de los Plaguicidas de acuerdo a la CICOPLAFEST [Modificado de [7]].

Criterio	Clasificación
Concentración	Ingrediente activo, plaguicida técnico y plaguicida formulado
Organismos que controlan	Insecticidas, fungicidas, molusquicidas, acaricidas, nematocidas, avicidas, rodenticidas, bactericidas y herbicidas
Modo de acción	De contacto, repelentes, fumigantes, defoliantes, sintéticos y de ingestión.
Composición química	Organoclorados, clorfenoxi, organoestánicos, tricloropicolínico, piretroides, carbamatos, bipiridílicos, derivados de la urea, organoazufrados, carbamidas, derivados de los ácidos tricloroacético y tricloropicolínico, compuestos de cobre, organofosforados, tiocarbamatos, dinitrofenoles, guanidinas y naftoquinonas, aceites minerales, ftalimididas y triazinas.
Persistencia	Ligeramente persistentes, poco persistentes, moderadamente persistentes, altamente persistentes y permanentes
Uso al que se destinan	Acuícola, pecuario, forestal, doméstico, urbano industrial y para jardinería

Uso de los plaguicidas.

A partir de los años cuarenta se inicia en México el empleo masivo de plaguicidas para incrementar la producción agropecuaria, al disminuir o eliminar las plagas que afectaban a diversos cultivos. Su uso intensivo se dio primero en el cultivo de algodón, debido a su gran importancia y por la demanda que tenía en el exterior. Paralelamente algunos agroquímicos se utilizaron para controlar los vectores asociados a enfermedades endémicas y para combatir diversas plagas domésticas. Sin embargo, la aplicación de todos estos compuestos ha generado diversos problemas sanitarios y ambientales en las áreas donde se emplean y aún más allá de éstas [1]. En la Tabla 3 se muestran los plaguicidas aplicados en los cultivos de algunas regiones de México.

Tabla 3.- Uso de agroquímicos en las regiones de México [Modificado de [5]].

Región	Cultivo	Plaguicida aplicado
La Comarca lagunera	Algodón, maíz y alfalfa	Organoclorados como: DDT, BHC, aldrín, endrín, toxafeno y algunos organofosforados.
Sonora	Trigo, algodón, soya, cártamo, maíz, frijol, ajonjolí, sorgo, arroz, tomate, lechuga, papa, alfalfa, uva y cítricos.	Fungicida pentacloronitrobenzeno, organoclorado endrín y herbicidas.
El Soconusco	Café, cacao, maíz, palma africana, algodón, plátano y soya	Carbendasil, benzimidazoles, fungicida bayleton y oxiclورو de cobre
Tamaulipas	Sorgo, maíz, frijol, soya, tomate, chile, melón y sandía	Organofosforados y el toxafeno

Continuación de tabla 3.- Uso de agroquímicos en las regiones de México [Modificado de [7]].

Región	Cultivo	Plaguicida aplicado
Michoacán	Maíz, frijol, melón, pepino, limón y mango	Toxafeno, DDT, paratión metílico y malatión
Sinaloa	Maíz, cártamo, soya, trigo, sorgo, caña, chile, calabacita, melón y sandía	Organofosforados

Además de la agricultura, los plaguicidas se emplean en actividades de salud pública para el control de enfermedades por vectores, como la malaria, la enfermedad de chagas o el dengue entre otras. Se usan en reservas naturales o artificiales de agua, donde se emplean para prevenir el crecimiento de hierbas, algas, hongos y bacterias [6]. En la industria se utilizan abundantemente en la fabricación de equipos eléctricos, neveras, pinturas, tapices, papel, cartón y materiales para embalaje de alimentos, entre otros, para evitar en estos productos el desarrollo de bacterias, hongos, algas, levaduras o que sean dañados por plagas de insectos y/o roedores (Tabla 4) [6].

Tabla 4.- Usos más frecuentes de los plaguicidas [6].

Actividad	Uso
Agricultura	Control de las múltiples plagas que afectan las cosechas en cualquiera de sus etapas.
Salud pública	Control de vectores de enfermedades como malaria, dengue, enfermedad de chagas, oncocercosis, peste, fiebre amarilla, filariasis, tripanosomiasis, esquistosomiasis y tifo.
Ganadería y cuidado de animales domésticos	En la desinfección de ganado ovino y de animales domésticos como perros y gatos.
Tratamiento de estructuras	Tratamiento de edificios públicos y privados, oficinas y en la industria ferroviaria y de navegación marítima.
Mantenimiento de áreas verdes	Tratamiento de parques, jardines, áreas de recreo, campos de golf y autopistas.
Mantenimiento de reservas de agua	Tratamiento de grandes reservas de agua, naturales o artificiales, presas, embalses, canales, albercas y piscinas.
Industria	En la fabricación de neveras, equipos eléctricos, pinturas, resinas, pegamentos, pastas, ceras, tiendas de campaña, redes para deporte, tapetes y alfombras. En la industria de la alimentación, para la preservación de alimentos frescos como carnes, pescados, etc.
Hogar	Incorporados en productos como cosméticos, champús, jabones y repelentes de insectos. Se usan en el lavado y secado de alfombras, en desinfectantes caseros y en productos para el cuidado de mascotas y plantas, además del uso de insecticidas.

Distribución de los plaguicidas en el medio ambiente.

El medio ambiente es una fuente primordial de exposición a plaguicidas, a partir de la actividad agrícola. Aproximadamente el 47% del producto aplicado se deposita en los suelos y aguas cercanas o se dispersa en la atmósfera [5].

Por otra parte, el ambiente acuático es altamente complejo y diverso. Incluye distintos tipos de ecosistemas, corrientes de agua, lagos, ríos, estuarios, costas marinas y las aguas profundas de los océanos. Todos ellos tienen diferentes componentes bióticos y abióticos con características únicas. Los plaguicidas pueden llegar a estos ecosistemas por diferentes vías, algunas de estas se muestran en la Figura 1 [3].

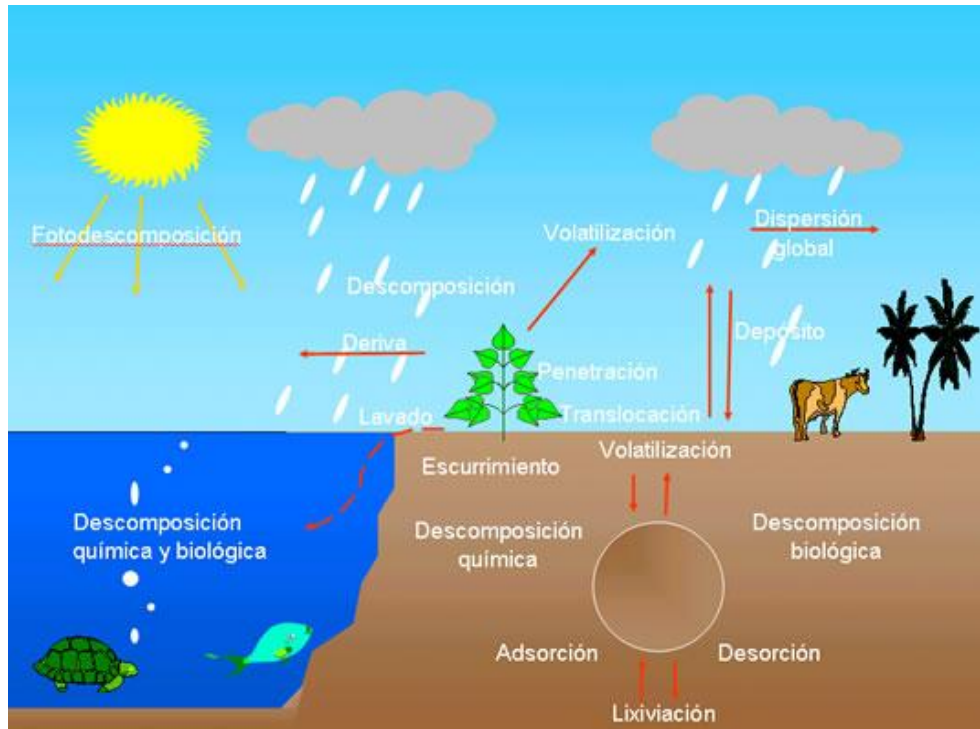


Figura 1.- Posibles mecanismos de transporte y transformación de plaguicidas en el ambiente [8].

Los plaguicidas se desplazan por la superficie terrestre o penetran en el suelo, arrastrados por el agua y el viento. Estos contaminantes consiguen abrirse paso hasta las aguas subterráneas, tierras húmedas, ríos, lagos y finalmente hasta los océanos en forma de sedimentos y cargas químicas transportadas por los ríos. Las aguas que fluyen sobre la superficie de la tierra, ya sean por las lluvias, irrigación u otras fuentes y que corren hacia las zonas bajas, en su avance disuelven los plaguicidas presentes en el suelo. Por otra parte, en su movimiento tanto el agua como el viento erosionan los suelos y arrastran consigo partículas, las cuales pueden llevar plaguicidas absorbidos. A esto se le suma el hecho de que muchos agricultores indebidamente lavan los contenedores y otros medios que utilizan en la aplicación de plaguicidas en los lagos, presas o ríos cercanos, causando su contaminación. Una vez en el agua el plaguicida se disuelve, y de esta manera se mueve, difunde en ella. Si está asociado a partículas sólidas de suelo o polvo, se mueve y dispersa mecánicamente. Cuando el plaguicida se disuelve en el medio, la distribución ocurre por

difusión. En este proceso el conocimiento de la solubilidad en agua de un plaguicida es muy importante [3].

Daños a la salud producidos por los plaguicidas.

Los daños a la salud producidos por el uso de plaguicidas son diversos debido a la forma de admisión en nuestro organismo, su composición química y concentración. La Tabla 5 muestra algunos de los daños producidos por los plaguicidas:

Tabla 5.- Tipos de daños a la salud reportados en la Literatura Internacional por Exposición a Plaguicidas [4].

Tipo de Trastorno	Tipo de plaguicida
1. Trastornos neurológicos	
1.1. Neurotoxicidad retardada	Ciertos organofosforados como leptofós y carbamatos como carbanil.
1.2. Cambios de la conducta	Algunos insecticidas organofosforados, insecticidas organoclorados y organofosforados.
1.3. Lesiones del sistema nervioso (central*)	Organoclorados y organofosforados. *Fungicidas mercuriales
1.4. Neuritis periférica	Herbicidas clorofenoxi, piretroides y algunos insecticidas organofosforados.
2. Reproductivos	
2.1. Esterilidad en el hombre	Dibromocloropropano (DBCP)
2.2. Disminución del índice de fertilidad	Captán (en animales y posiblemente en hombres). Agente naranja (2,4-D + 2,4,5-T)
3. Efectos cutáneos	
3.1. Dermatitis de contacto	Paraquat, captafol, 2,4-D y mancozeb.
3.2. Reacción alérgica	Barbán, benomyl, DDT, lindano, zeneb, malatión
3.3. Reacciones fotoalérgicas	HCB, pentaclorofenol, 2,4,5-T, por contaminación por policloro dibenzodioxinas y dibenzofuranos
3.4. Cloracné	HCB
3.5. Porfiria cutánea tardía	HCB
4. Cáncer	
4.1. Carcinógenos para el hombre	Compuestos arsenales y aceites minerales
4.2. Probablemente carcinógenos para el hombre	Dibromuro de etileno, óxido de etileno, clordecano, clorofenoles, derivados de ácido fenoxiacético, DDT, mirex, toxafeno, 1,3-dicloropropano, hexaclorobenceno, hexaclorociclohexano, nitrofen, ortofenilato de sodio, sulfalato y toxafeno.
5. Efectos oftalmológicos	
5.3. Alteraciones de la macula	Fentión.
6. Efectos mutagénicos	
6.1. Suficiente evidencia de actividad mutagénica	Dibromuro de etileno.
7. Neumonitis y fibrosis pulmonar	Paraquat.
8. Trastornos del sistema inmunológico	Dicofol, compuestos órgano-estánicos, triclorfón
9. Efectos teratogénicos	Carbaril, captán, folpet, difolatán, pentacloronitrobenzoceno, paraquat, maneb, ziram, zineb y benomyl
10. Lesiones hepáticas	DDT, mirex, kepona, pentaclorofenol, y compuestos arsenales.
11. Cistitis hemorrágica	Clordimeform.

Para tener una perspectiva más clara sobre los daños producidos por los plaguicidas, en la Tabla 6 se compararán los rangos de Dosis Letal media (LD₅₀) para intoxicaciones agudas de varios compuestos químicos y biológicos.

Tabla 6.- Rangos de valores de LD₅₀ para algunas sustancias naturales y sintéticas, incluidos los pesticidas [9].

LD ₅₀ (en mg/Kg aproximadamente)	LD ₅₀ (en g/Kg aproximadamente)	Substancias naturales	Substancias sintéticas
10000	10	Azúcar	
1000	1	Sal, etanol, piretrina	Malatión, atracina, HCB, mírex, glifosato, aspirina
100	10 ⁻¹	Caféina, rotenona	DDT, 2,4-D, toxafeno, dimetoato, carbarilo, 2,4,5-T, paraquat, cianocina, codeína, tilenol, diclorvós, denitrotión, carbofuran
10	10 ⁻²		Diazinón, NaCN, As ₂ O ₃
1	10 ⁻³	Nicotina	Paratión, aldicarb, estricnina
10 ⁻¹	10 ⁻⁴	Toxina de serpiente	
10 ⁻²	10 ⁻⁵	Aflatoxina-B	
10 ⁻³	10 ⁻⁶		2,3,7,8-TCDD
10 ⁻⁴	10 ⁻⁷		
10 ⁻⁵	10 ⁻⁸	Tétanos y botulismo toxinas	

En el periodo comprendido entre 1995 a 2012 en México, se han presentado 67,711 casos de intoxicaciones agudas por plaguicidas, de las cuales 2,518 terminaron en defunciones (Figura 2 y 3) en el periodo de 1995 al 2011. Esto sin contar las muertes producidas por exposición crónica a estos contaminantes y que se estima solo una quinta parte de las intoxicaciones agudas son reportadas [10, 11]. Como se puede observar en la Tabla 7, los estados donde reportan mayores intoxicaciones por plaguicidas son Jalisco, Guerrero, Michoacán, Nayarit, Nuevo León, Oaxaca, Veracruz, Hidalgo y el Estado de México [12].

De forma similar ocurre en el mundo, teniéndose regiones como África donde se llegaron a tener 11 millones de intoxicaciones en 1989, mientras que en otras regiones como Indonesia en donde solo se tuvieron 317 (Tabla 8), esto se puede deber a las condiciones de trabajo, el conocimiento en el manejo de los agroquímicos, un bajo nivel de asistencia médica y la cantidad de casos que no se reportan [13].

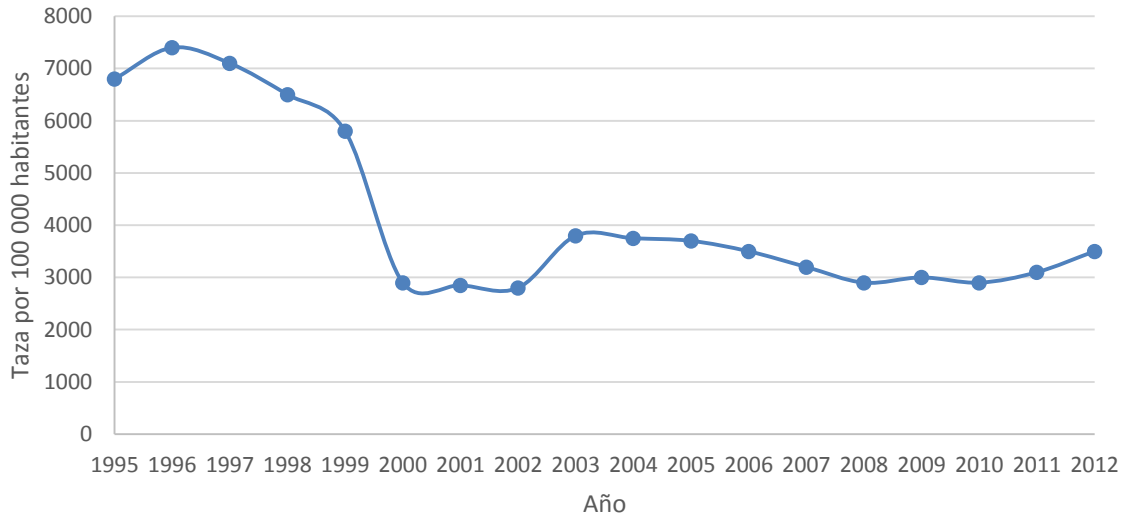


Figura 2.- Taza de incidencia nacional en México por intoxicaciones agudas por plaguicidas [13].

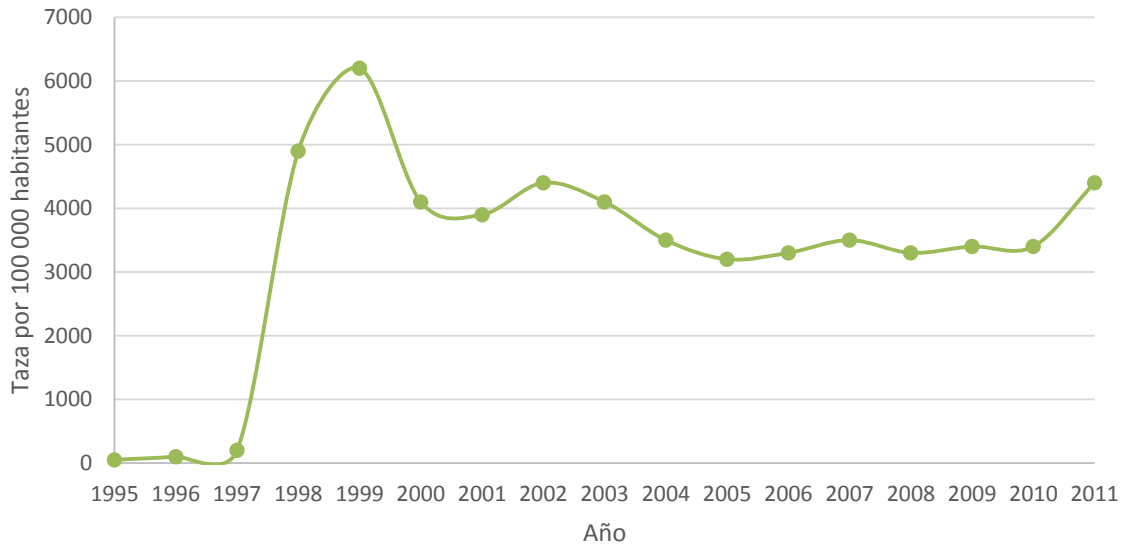


Figura 3.-Taza nacional de mortalidad en México debido a intoxicaciones agudas por plaguicidas [13].

Tabla 7.- Casos de intoxicaciones por plaguicidas ocurridas por estado [12].

Estado	Año											
	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Aguascalientes	70	51	72	70	50	3	6	3	8	12	18	29
Baja California	75	53	50	74	41	17	33	63	34	16	32	64
Baja California Sur	17	4	23	28	9	24	12	12	31	57	12	32
Campeche	31	16	38	29	43	19	23	34	35	24	26	30
Coahuila	25	27	20	15	18	2	15	10	9	12	23	20
Colima	35	47	67	35	51	90	87	114	44	56	50	37
Chiapas	238	296	330	275	334	300	197	167	244	288	285	190
Chihuahua	48	89	50	55	63	29	41	60	69	77	75	68
Distrito Federal	54	29	20	16	36	18	29	29	29	39	45	64
Durango	15	2	5	8	5	13	12	7	15	3	11	20
Guanajuato	117	82	66	99	95	111	67	56	88	207	214	169
Guerrero	182	144	203	131	159	213	155	245	227	239	312	436
Hidalgo	39	43	78	67	83	100	72	78	97	124	170	206
Jalisco	824	861	844	1034	842	670	829	627	599	844	875	991
México	127	104	88	140	151	196	143	201	199	197	218	200
Michoacán	118	104	189	189	130	136	208	117	240	226	276	303
Morelos	101	120	117	157	141	98	267	157	205	219	282	192
Nayarit	354	357	220	127	203	156	203	129	213	260	192	225
Nuevo León	139	88	130	58	49	26	26	33	33	23	64	46
Oaxaca	87	115	152	113	118	134	115	158	215	239	180	218
Puebla	201	153	172	101	71	99	90	112	111	77	102	97
Querétaro	45	70	35	37	25	38	31	59	68	102	73	82
Quintana Roo	32	26	52	40	18	12	25	28	66	24	62	17
San Luis Potosí	140	66	70	39	37	21	17	12	57	22	8	50
Sinaloa	284	380	334	284	274	172	169	149	229	228	250	169
Sonora	9	36	38	9	16	9	51	19	37	59	67	72
Tabasco	52	35	58	49	51	23	16	28	31	20	10	2
Tamaulipas	89	177	81	82	92	47	77	66	110	85	97	115
Tlaxcala	14	8	6	4	5	8	13	13	4	3	6	8
Veracruz	225	266	235	266	290	194	207	213	235	229	205	217
Yucatán	21	21	22	17	22	17	11	18	26	24	26	10
Zacatecas	41	28	37	32	43	66	50	48	63	59	44	49
Total global	3849	3898	3902	3680	3565	3061	3297	3068	3671	4094	4310	4428

Tabla 8.- Número de intoxicaciones y muertes agudas por plaguicidas por año para los países específicos (registrado y estimado) [13].

Año	País/Región	Intoxicaciones anual por pesticidas	Incidentes fatales
1982	Sri Lanka	10,000 (2/3 por intento de suicidio, casos no intencionales, casos intencionales, sólo los casos en tratados en los hospitales, estimación)	1,000
1998-2000	Sri Lanka	15,000-20,000 (sólo los casos en tratados en los hospitales, estimación)	500-2,200 (sólo los casos en tratados en los hospitales, estimación)
1995	Sri Lanka	15,730	1,571 (solo casos registrados)
1989	África	11,000,000 (estimación, intoxicaciones graves y leves)	
No especificado	África (diez países)	2,212,200	
1989	Indonesia	30,000 (estimación, intoxicaciones graves y leves)	
2003	Indonesia	317 (solo casos registrados)	
1985	Tailandia	4,046 (solo casos registrados)	289
2008	Asia		300,000 (solo suicidio con pesticidas, estimación)
1995	E. U.	10,000-20,000 (solo trabajadores de granja, casos no intencionales, estimación)	
1998-2005	E. U.	0,07% de los trabajadores agrícolas sufren intoxicaciones	
1996-2000	China		175,000 (casos intencionales)
No especificado	China	53,300-123,000 (estimación)	300-500 (casos no intencionales, estimación)
2008	Vietnam	5,000 (en agricultura, casos no intencionales, estimación)	300-1,200 (en agricultura, casos no intencionales, estimación)
2002	Vietnam	7,170 (solo casos registrados)	
2000	Nicaragua	66,000 (52% se produce al rociarlo, estimación)	
2002	Centro América (Belice, Costa Rica, Guatemala, Honduras, El Salvador, Nicaragua y Panamá)	400,000 (76% de estos en trabajos relacionados; solamente 7000 fueron registrados, estimación)	
2000	Centro América	6,934 (solo casos registrados)	748 (solo casos registrados)
2009	Corea	2,000 (por paraquat, casos intencionales, estimación)	1,200-1,400 (por paraquat, casos intencionales, estimación)

Continuación de la tabla 8.- Número de intoxicaciones y muertes agudas por plaguicidas por año para los países específicos (registrado y estimado).

Año	País/Región	Intoxicaciones anual por pesticidas	Incidentes fatales
1996-2005	República de Corea		cerca de 2,500 (casos intencionales, estimación)
2010	Alemania		39
2005	Alemania	150,000-200,000 (todos por envenenamiento; principalmente productos farmacéuticos y alcohol, intoxicaciones por plaguicidas representan el 1 %)	
1993	República Federal de Alemania (parte occidental)	20,000 (estimación)	220 (estimación)
No especificado	Mali	110,200 (estimación)	
2003	Togo	500 (por endosulfán, casos no intencionales, solo casos registrados)	
2008	Bangladesh		7,438 (solo casos registrados)
1997	Bangladesh	309,409 (por envenenamiento)	
07/1999-06/2000	India	1,531 (solo casos registrados)	347 (solo casos registrados)
1997-2002	Andhra Pradesh		>5,000 (estimación)
2006-2008	Malasia	490-841 (solo casos registrados)	
No especificado	Costa Rica	600-1,000 (se estima 83-98% no se registrados, solo casos registrados)	
No especificado	Canadá	6,000 (más de 2800 fueron en niños)	
1993-1997	Myanmar	2,28% de la población	240
No especificado	Nepal	300-500 (sólo los casos en tratados en los hospitales, solo casos registrados)	
1992-2007	Marruecos	163 en promedio anual, solo casos registrados	
2000	Brasil	300,000 (debido a agroquímicos)	5,000
1998-2001	Japón		860-1,070 (solo casos registrados)

Por otro lado, en el mundo se siguen encontrado estos contaminantes en cuerpos de agua, sedimentos y productos alimenticios, debido a esto se lleva un estricto control y monitoreo de éstos como es el caso de Environmental Protection Agency (EPA) en Estados Unidos y la Unión Europea. En México no se cuentan con estadísticas que hablen sobre la presencia de éstos en agua, sedimentos y animales, pero la Comisión para la Cooperación Ambiental de América del Norte se ha encargado de recolectar la información de los rangos

que se han detectado en distintos laboratorios, instituciones educativas y secretarías en todo el país [14].

De entre todos los tipos de plaguicidas, los clorados son los de mayor riesgo debido a su alta persistencia en el medio ambiente, alta solubilidad en lípidos y los daños producidos a los seres vivos.

Mecanismos de acción y eliminación de los plaguicidas organoclorados en el organismo humano.

Los plaguicidas se clasifican dentro de las sustancias químicas más tóxicas para todo el reino animal; han sido empleados para atacar principalmente el sistema nervioso de los insectos. El hombre, siendo el organismo más altamente desarrollado, puede ser particularmente susceptible a la alteración de su propio sistema nervioso. Cuando la acción nerviosa se manifiesta con síntomas de envenenamiento se habla de intoxicación aguda. Los datos de toxicidad aguda por sí solos no muestran el riesgo ambiental de un plaguicida: a largo plazo pueden resultar efectos secundarios por daños a tejidos o alteraciones metabólicas, por exposición crónica a residuos en alimentos, agua y aire. Estos efectos son producidos principalmente por plaguicidas persistentes solubles en grasas, los cuales se van acumulando en los tejidos grasos de los animales. Es el caso de los insecticidas organoclorados: DDT, aldrín, dieldrín, clordano, heptacloro, etc [5].

La principal acción tóxica de los organoclorados la ejercen sobre el sistema nervioso, interfiriendo con el flujo de cationes a través de las membranas de las células nerviosas, aumentando la irritabilidad de las neuronas. Los organoclorados, a diferencia de los organofosforados y los carbamatos, no inhiben las colinesterasas. Puesto que los organoclorados son sustancias poco solubles en agua, cuando ocurre una exposición súbita, la sangre se satura rápidamente debido al proceso de filtración que efectúa el glomérulo, para luego ser reabsorbidos por el lóbulo renal (debido a su membrana liposoluble). Como consecuencia de esta saturación, los organoclorados se acumulan en los tejidos grasos, causando intoxicación crónica por depósito. En el caso de la intoxicación de una mujer embarazada, el feto también se ve afectado, ya que los organoclorados atraviesan la barrera placentaria. El recién nacido se vería aún más intoxicado por la lactancia materna, porque el tejido mamario es otro sitio de depósito de estas sustancias [15].

Todos los organismos poseen enzimas capaces de metabolizar compuestos extraños (drogas, insecticidas); es un mecanismo de defensa desarrollado a través de la evolución, para convertir sustancias tóxicas a formas solubles en agua, que puedan ser eliminadas de la circulación a través de la orina y/o la bilis. Pero los contaminantes de

degradación lenta, como los insecticidas organoclorados, son difíciles de eliminar por medio de este mecanismo y se acumulan en el organismo [5].

El metabolismo de los organoclorados se lleva a cabo lentamente en el hígado por acción de las enzimas microsomales, a través de mecanismos de oxidación (epoxidación) y conjugación, transformando a las moléculas liposolubles en hidrosolubles que sí pueden ser eliminadas por el riñón. De manera especial, el DDT, el DDE, los ciclodienos, el mirex y la kepona son capaces de inducir dichas enzimas que también metabolizan algunas drogas. Cuando la persona está consumiendo, por cualquier causa, alguna droga que se metabolice por esta vía y se intoxique por organoclorados, el metabolismo de estos será aún más lento [15].

Los plaguicidas organoclorados en México y su normatividad.

En México existen actualmente 388 empresas que cuentan con licencia para la fabricación, formulación o emvasado de plaguicidas y/o nutrientes vegetales, los cuales han producido 383,482 toneladas de plaguicidas entre el 2008 al 2013 (Tabla 9), sin contar las importaciones y exportaciones que se realizan [16, 17].

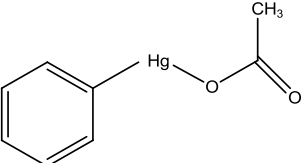
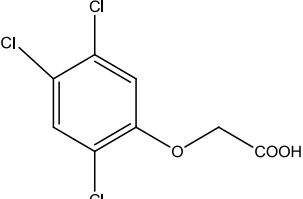
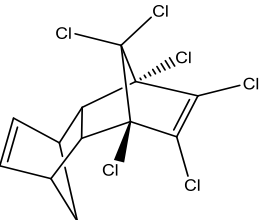
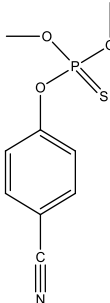
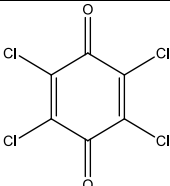
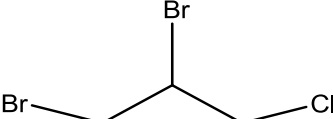
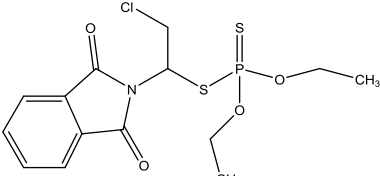
Tabla 9.- Volumen de producción de fertilizantes, insecticidas y plaguicidas por tipo de producto desde el 2008 al 2013 (Toneladas) [17].

Productos	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Fertilizantes nitrogenados						
Sulfato de amonio y otros	502139	553281	531184	502670	557784	551327
Fertilizantes fosforados						
Diamónico y otros	600682	1119845	1201991	1154037	1165041	1117730
Insecticidas						
Agrícola líquido	15622	17319	18279	20251	21723	22420
Agrícola en polvo	9533	8705	8392	10572	15778	14954
Herbicidas y defoliantes	32582	32019	31878	34735	37684	31036

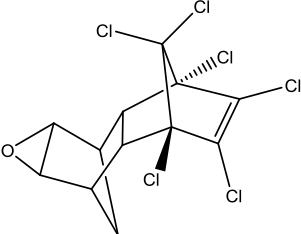
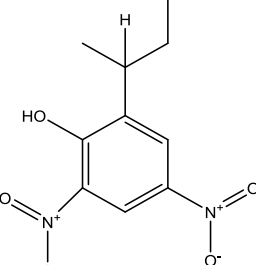
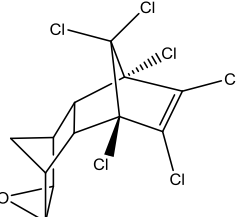
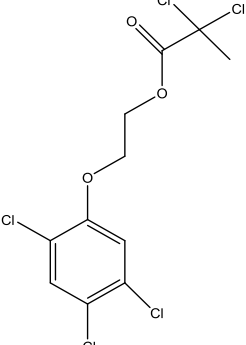
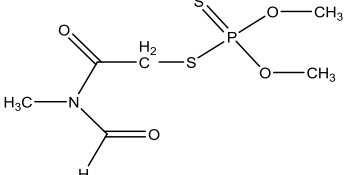
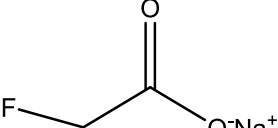
En México la autoridad que regula a los plaguicidas es la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST) que fue creada a través del decreto publicado en el Diario Oficial de la Federación (DOF) el día 15 de octubre de 1987. En la reglamentación referente al empleo de plaguicidas destacan dos términos “Prohibido” (Tabla 10) y “Restringido” (Tabla 11). Se define como “Prohibido” aquel plaguicida cuyos usos registrados han sido prohibidos en su totalidad por decisión gubernamental, o cuyas solicitudes de registro o una acción equivalente para todos sus usos no han sido otorgadas por motivos de salud humana o ambiental. Se considera “Restringido” aquel plaguicida del cual virtualmente todos sus usos

registrados han sido prohibidos por acciones reglamentarias gubernamentales, no obstante, se autorizan algunos usos registrados específicamente [7].

Tabla 10.- Lista de plaguicidas prohibidos en México [7].

Plaguicida Prohibido	Estructura
Acetato o propionato de fenilmercurio	
Ácido 2,4,5-Triclorofenoxiacético	
Aldrín	
Cianofos	
Cloranil	
1,2-Dibromo-3-Cloropropano (DBCP)	
Dialiafor	

Continuación de la tabla 10.- Lista de plaguicidas prohibidos en México.

Plaguicida Prohibido	Estructura
Dieldrina	
Dinoseb	
Endrín	
Erbón	
Formotión	
Fluoroacetato de sodio (1080)	

Continuación de la tabla 10.- Lista de plaguicidas prohibidos en México.

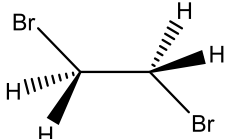
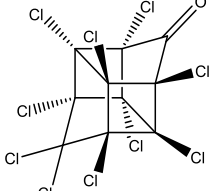
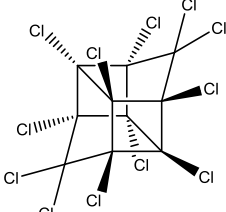
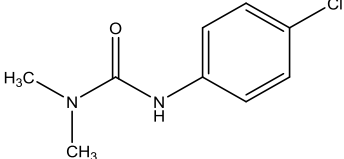
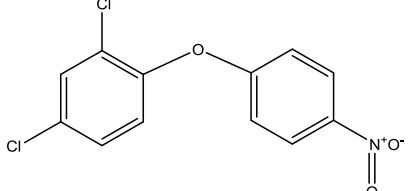
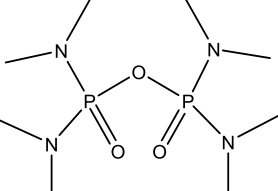
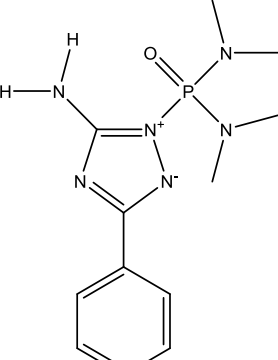
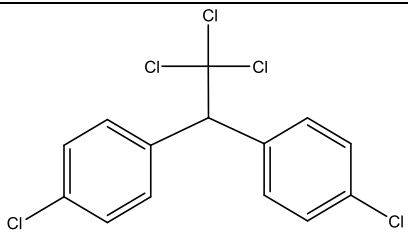
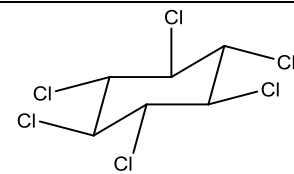
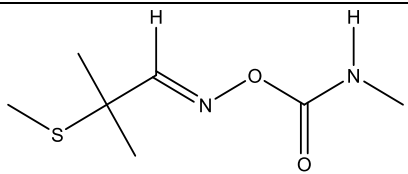
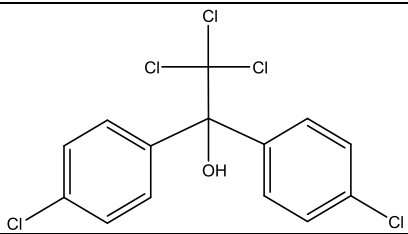
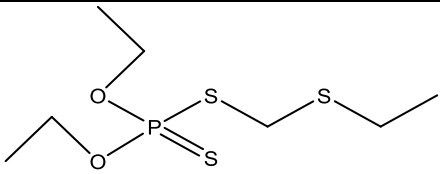
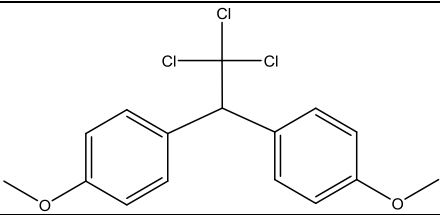
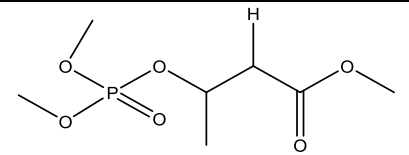
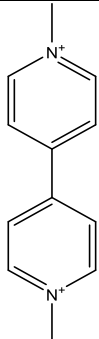
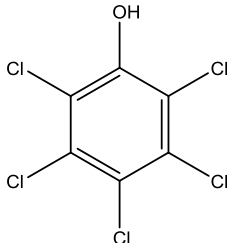
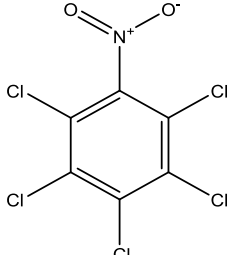
Plaguicida Prohibido	Estructura
Fumisel	
Kepone/Clordecone	
Mirex	
Monuron	
Nitrofen	
Schradan	
Triamifos	

Tabla 11.- Lista de plaguicidas restringidos en México [7].

Plaguicidas Restringidos	Estructura	Estructura
DDT	Por su alto riesgo para la salud humana, su elevada persistencia y sus propiedades de bioacumulación, este plaguicida sólo podrá ser utilizado por las dependencias del ejecutivo en campañas sanitarias.	
BHC, Lindano o HCH mezcla de esteroisómeros 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexanos	Se encuentra en desuso por parte del ejecutivo federal	
Aldicarb		
Dicofol		
Forato		
Metoxicloro		
Mevinfos		

Continuación de la tabla 11.- Lista de plaguicidas restringidos en México.

Plaguicidas Restringidos		Estructura
Paraquat		
Pentaclorofenol		
Quintozeno		

Al comparar los plaguicidas prohibidos y restringidos en México con otros países, se observa que la regulación es insuficiente, como se muestra en la Tabla 12.

Tabla 12.- Plaguicidas autorizados o de uso restringido en México pero que están prohibidos, retirados o severamente restringidos en otros países [1].

Nombre	Tipo	Países en los que se encuentra prohibido, retirado o muy restringido.
2,4-D	Herbicida	Guatemala, EUA.
Aldicarb	Insecticida o acaricida	Austria, Bélgica, Alemania, Israel, Noruega y Filipinas.
Captfol	Fungicida	España
Carbaril	Insecticida o acaricida	Alemania
Clordano	Insecticida o acaricida	España
Diclorvos	Insecticida o acaricida	Reino Unido
Dicofol	Insecticida o acaricida	España

Continuación de la tabla 12.- Plaguicidas autorizados o de uso restringida en México pero que están prohibidos, retirada o severamente restringida en otros países.

Nombre	Tipo	Países en los que se encuentra prohibido, retirado o muy restringido.
Dimetoato	Insecticida o acaricida	Chipre, EUA.
Endosulfán	Insecticida o acaricida	Argentina, Dinamarca, Filipinas, Finlandia, Hungría, Noruega, Portugal, Reino Unido, Singapur, ex Yugoslavia.
EPN	Insecticida o acaricida	Alemania, India, Malasia Nueva Zelanda, Filipinas.
Fenitrotion	Insecticida o acaricida	Reino Unido
Folpet	Fungicida	Finlandia.
Forato	Insecticida o acaricida	Malasia.
Lindano	Insecticida o acaricida	Argentina, Bélgica, Bulgaria, Canadá, Colombia, Chipre, Ecuador, Alemania, Filipinas, Hungría, Israel, Japón, Nueva Zelanda, Singapur, EUA, ex Yugoslavia, ex URSS.
Malation	Insecticida o acaricida	Reino Unido
Maneb	Fungicida	Ex URSS
Metomilo	Insecticida o acaricida	Malasia.
MSMA	Herbicida	Argentina
Paraquat	Herbicida	Finlandia, Hungría, Israel, Nueva Zelanda, Noruega, Portugal, Suecia.
Pentacloro-fenol	Fungicida	Reino Unido
Quintozeno	Fungicida	España
Simazina	Herbicida	Reino Unido
Trifluralina	Herbicida	Guatemala, EUA.

Por otro lado, la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización" establece los siguientes parámetros en agua para consumo humano (Tabla 13) [18].

Tabla 13.- Límites máximos permisibles en agua para consumo humano [18].

Plaguicida	Límite Máximo Permissible ($\mu\text{g/L}$)
Aldrín y dieldrín (separados o combinados)	0.03
Clordano (total de isómeros)	0.30
DDT (Total de isómeros)	1.00
Gamma – HCH (lindano)	2.00
Hexaclorobenceno	0.01
Heptacloro y epóxido de heptacloro	0.03
Metoxicloro	20.00
2,4-D	50.00

De igual forma, al comparar estos valores con los Límites Máximos Permisibles de agua para consumo humano que marca la Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), la Environmental Protection Agency (EPA) y algunos estados de E.U. (Tabla 14) se aprecia que estas concentraciones son parecidas, aunque la cantidad de plaguicidas que regulan estas instituciones son mucho mayores.

Tabla 14.- Límites Máximos Permisibles para agua de consumo humano [Modificado de [19], [20], [21], [22]].

Institución	Aldrin	Dieldrin	DDT	DDD	DDE	HCB
WHO	0.03 µg/L		1 µg/L			
EPA						1 µg/L
Arizona	0.002 µg/L	0.001 µg/L	0.1 µg/L			
California	0.05 µg/L					
Florida	0.05 µg/L	0.1 µg/L	0.1 µg/L			
Illinois	1 µg/L		50 µg/L			
Maine	0.02 µg/L		0.83 µg/L			
New Hampshire	0.002 µg/L		0.1 µg/L			
New Jersey	0.002 µg/L					
Colorado			0.1 µg/L		0.1 µg/L	
Minnesota			1 µg/L			

De acuerdo a la tabla 13, se determinaron plaguicidas organoclorados DDD, DDT y metoxicloro en agua de la llave tomada del abastecimiento de la UNAM con concentraciones de: 67.0, 62.1 y 112.8 µg/L, por lo que el valor de 62.1µg/L de DDT es superior al que marca la norma mexicana. [23]

Por otro lado, se encontraron los plaguicidas organoclorados clorotalonil, hexaclorobenceno, epóxido de heptacloro, alfa-clordano, dieldrín, 4,4-DDE y endrin aldehído en las fuentes de abastecimiento de agua y la red municipal de agua potable de Cd. Victoria, Tamaulipas, encontrando una concentración de 0.35µg/L de clorotalonil y trazas para los demás plaguicidas. [24]

Plaguicidas organoclorados

Los plaguicidas organoclorados son compuestos orgánicos de origen sintético, se caracterizan por poseer uno o varios átomos de cloro en su estructura química. Son compuestos muy poco solubles en agua y poco volátiles. Son muy persistentes, se les puede encontrar hasta 52 semanas después del momento de su aplicación, son de difícil

descomposición y se integran fácilmente a las cadenas alimenticias. Se absorben por la piel, el tubo digestivo o el aparato respiratorio; también se acumulan en el tejido graso y se eliminan mediante el riñón. La intoxicación aguda se caracteriza por náuseas, vómito, dolor gástrico y manifestaciones neurológicas que incluyen dolor de cabeza, temblor y mareos [1].

Estos compuestos pertenecen a los denominados Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP's) y su uso prácticamente ha sido prohibido en la mayoría de los países. El compuesto organoclorado más conocido a nivel mundial es el DDT. En México se ha utilizado para combatir insectos causantes de enfermedades transmisibles (chagas, malaria, leishmania, etc.) habiendo sido reemplazado por los compuestos organofosforados y desde hace algunos años por piretroides [25]. Los plaguicidas organoclorados se clasifican de la siguiente forma (Figura 4) según su estructura química:

- I. Derivados halogenados de hidrocarburos alicíclicos (HCH, lindano);
- II. Derivados halogenados de hidrocarburos aromáticos (DDT, p,p-DDT, p,p-DDE);
- III. Derivados halogenados de hidrocarburos ciclodiénicos (aldrín, dieldrín).

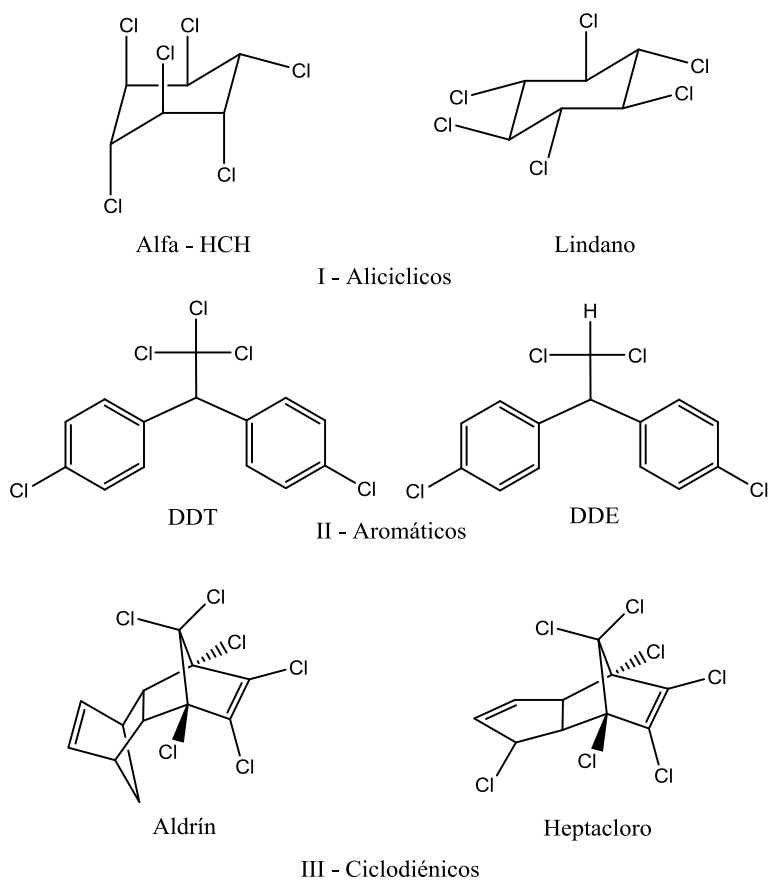


Figura 4.- Ejemplos de estructuras de organoclorados [26].

De los anteriores, los más estudiados son el DDT (dicloro difenil tricloroetano) p,p-DDE, endrín, p,p-DDD, hexaclorociclohexano (HCH), lindano (Gamma HCH), toxafeno [canfeno clorinado técnico (67-69%)], heptacloro, aldrín, époxido de heptacloro, endosulfán I y II, dieldrín, endrín y sulfato de endosulfán [26].

Los plaguicidas de estudio de este trabajo son: p,p-DDT, dieldrin y hexaclorobenceno, por lo que su estructura y características se muestran a continuación.

DDT

El DDT (1,1,1-tricloro-2,2-bis (p-clorofenil) etano) es un compuesto organoclorado sintético, relativamente estable y de lenta degradación por la luz solar u oxidación, con buena absorción y resistencia a la biodegradación en sedimentos y suelos e insoluble en agua, al igual que otros organoclorados, se le atribuyen cualidades de bioacumulación por su alta solubilidad en grasas [27].

El DDT puro es estable en el calor, no se descompone debajo de los 195°C, pero el DDT comercial se descompone fácilmente a 100°C. La estructura del DDT permite varias formas isoméricas distintas; los productos comerciales están constituidos principalmente por p,p-DDT. Su grado técnico es una mezcla de tres formas en proporciones del 85% (p,p-DDT), 15% (o,p-DDT) y trazas (o,o-DDT) su forma física es de color blanco, cristalino sin sabor y casi sin olor. El DDT grado técnico también puede contener DDE (1,1-dicloro-2,2-bis (p-clorofenil) etileno) y DDD (1,1-dicloro-2,2-bis (p-clorofenil) etano) como contaminantes (Figura 5) [1].

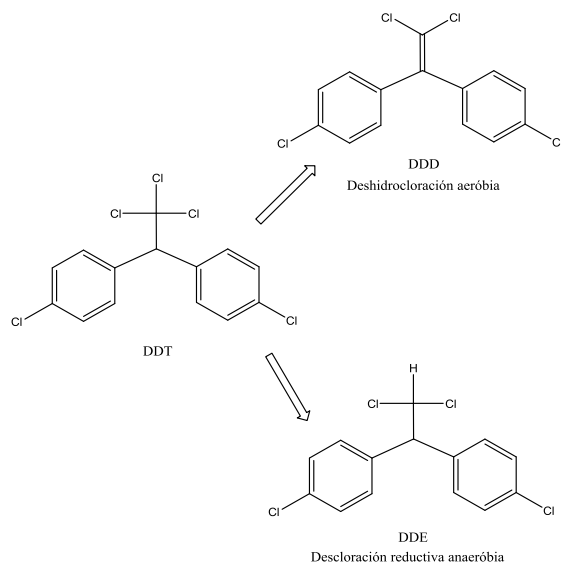


Figura 5.- Estructura del DDT y sus productos de degradación [28].

También, es el más importante de los plaguicidas, detuvo la epidemia del tifo en Nápoles, en 1944, y eliminó de la isla de Cerdeña a los mosquitos transmisores de malaria. A finales de la década de 1940, se llegó a creer que erradicaría las moscas, pero se descubrió entonces que los insectos desarrollaban resistencia al producto. Como resultado, se aumentaron las dosis aplicadas y se crearon programas de investigación para buscar otros compuestos. Se sintetizó entonces el lindano, clordano y el dieldrín. Sin embargo, el problema de la adaptación no fue remediado, por lo que se recurrió a otras familias mucho más tóxicas, como las de los organofosforados y los carbamatos [1].

El DDT durante su periodo de uso ha entrado en el aire, agua y suelo durante su proceso de fabricación y aplicación como insecticida. La mayoría del DDT presente en el ambiente es resultado de su uso en el pasado. El DDE y DDD son resultado de la contaminación ó desintegración del DDT. Los compuestos DDT, DDE y DDD su tiempo de vida media en el suelo es por mucho tiempo, generalmente el DDT se desintegra en DDE y DDD por acción de microorganismos, éstos pueden evaporarse en el aire y depositarse en otros lugares, se adhieren fuertemente al suelo, algunas de estas partículas llegan a ríos y lagos y en poca cantidad al agua subterránea. El tiempo que pasa en el suelo depende de varios factores como son la temperatura y tipo de suelo y de la cantidad de humedad que éste contiene, el DDT dura menos en climas tropicales debido a su evaporación química y a la descomposición más rápida de los microorganismos, en estos climas puede desaparecer en periodos menores de un año [27].

Uso del DDT en México

En México, su uso se extendió rápidamente a partir de la década de los 50's por la Campaña Nacional para la Erradicación del Paludismo (CNEP), al iniciar operaciones la CNEP estableció que la superficie de las viviendas a rociar era en promedio 181 m² y que cada rociador rendía en promedio de 8.6 casas/día, en años posteriores la superficie de la vivienda fue de 250 m² con un rendimiento de 7 a 8/días/trabajador. El uso más importante que se dio al DDT, además del control de vectores de enfermedades parasitarias humanas, fue para el control de plagas agrícolas, en especial en el cultivo algodónero. En el caso de México, este cultivo comprendió las principales zonas agrícolas del país, llegando a sembrarse alrededor de 500 000 hectáreas cada año en el periodo de mayor producción, que coincide con el uso intensivo del DDT. Las principales zonas productoras fueron: la Comarca Lagunera, Apatzingan, Mich., las regiones del Noroeste y Noreste y Tapachula, Chiapas, entre otras. Actualmente se siguen encontrando residuos de este plaguicida como se observa en la Tabla 15. México fue el principal productor de DDT en el ámbito regional, a partir de 1959, fueron dos la empresas que sintetizaron el ingrediente activo: Diamond Shamrock de México y Montrose Mexicana, esta última, cambió su razón social a Fertilizantes Mexicanos, Velpol S.A. de C.V. y Tekchem, S.A. de C.V [27].

Tabla 15.- Concentraciones de DDT y sus metabólicos reportadas en México [14].

Estado	Σ DDT	p,p-DDT	4,4-DDD
Aguascalientes		<0.007-<0.1 $\mu\text{g/L}$	<0.007-<0.1 $\mu\text{g/L}$
Campeche		ND-408 $\mu\text{g/L}$	ND-126 $\mu\text{g/L}$
Chiapas		ND-0.0029 $\mu\text{g/L}$	ND-0.2963 $\mu\text{g/L}$
Guanajuato		2200 $\mu\text{g/L}$	
Sinaloa		0.0194-0.3828 $\mu\text{g/L}$	0.1439-1.325 $\mu\text{g/L}$
Quintana Roo	0.00697-0.01949 $\mu\text{g/L}$		

Daños a la salud por DDT

Las personas se exponen al DDT, DDE y DDD, principalmente comiendo alimentos contaminados con pequeñas cantidades, por medio de residuos que aparecen en los animales que se alimentan con vegetales que absorben DDT del suelo, peces contaminados de agua o sedimentos y productos lácteos entre otros aunque la cantidad de éstos ha disminuido en los alimentos desde que se prohibió su uso [27].

El DDT puede acumularse en los peces en cantidades 10,000 veces superiores a las concentraciones presentes en el agua circundante. A pesar de que está prohibido en algunos países, en los tropicales aún se emplea no sólo en agricultura sino también en la lucha antivectorial. La ingesta diaria aportada por los alimentos puede llegar a 0.286 mg/persona, la mayor parte proviene de alimentos de origen animal. En dosis pequeñas, el DDT se absorbe casi totalmente después de la ingestión o inhalación y se almacena en el tejido adiposo. Las concentraciones de DDT en la sangre en la población en general de distintos países, fluctúa entre 0.01 y 0.07 $\mu\text{g/L}$ y se han observado concentraciones en la leche materna de 0.01 a 0.1 $\mu\text{g/L}$ [1]. Las formas en que el DDT puede afectar la salud humana son:

1. Ingeriendo alimentos con altas cantidades de DDT en un corto tiempo, lo más probable es que afecte al sistema nervioso. Le provoca un estado de excitación, temblores y ataques. También experimentan sudores, dolor de cabeza, náuseas, vómitos y vértigos, los efectos sobre el sistema nervioso se dan una vez que de detiene la exposición. Pruebas en animales de laboratorio han confirmado el efecto del DDT sobre el sistema nervioso.
2. Personal expuesto a pequeñas cantidades de DDT por largo tiempo, como trabajadores de fábricas han tenido cambios reversibles en los niveles de enzimas del hígado.

3. Estudios en animales han demostrado que: exposiciones de largo plazo al DDT puede afectar al hígado, exposiciones de corto tiempo en alimentos puede afectar la reproducción, algunos metabolitos pueden causar efectos dañinos sobre las glándulas suprarrenales, exposición oral al DDT puede causar cáncer de hígado.
4. Las agencias internacional para la investigación del cáncer (IARC por sus siglas en inglés) y la protección ambiental (EPA) en EEUU, ha determinado que el DDT, DDE y DDD tienen la posibilidad de causar cáncer en humanos [1].

Hexaclorobenceno

El hexaclorobenceno (HCB) es un fungicida selectivo, cuyo uso actual es poco frecuente. Es un producto secundario de varios procesos químicos y se encuentra en forma de impureza en algunos plaguicidas, pertenece al grupo de compuestos orgánicos del tipo cíclico aromático por lo que comparte todas las características comunes entre ellos como: son moléculas cíclicas, efectúan reacciones de sustitución, presentan resonancia, son estables y la geometría es octagonal y plana (Figura 6) [1].

A temperatura ambiente, el HCB adopta forma cristalina de color blanco, es insoluble en agua pero es soluble en éter, benceno y cloroformo. Tiene un gran coeficiente de solubilidad en octanol/agua y presión de vapor bajo [29].

Es un contaminante que se libera fácilmente a la atmósfera, es resistente a la degradación y tiene un gran potencial de acumulación en los tejidos tanto de los organismos acuáticos como de los terrestres [1].

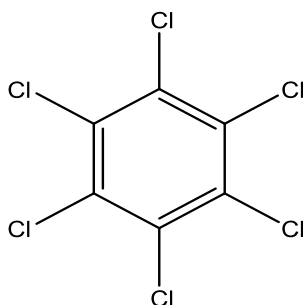


Figura 6.- Estructura del Hexaclorobenceno [30].

Se introdujo en 1945 como fungicida para tratamiento de semillas de cultivos agrícolas y se empleó en la fabricación de fuegos artificiales, municiones y hule sintético. En la actualidad es principalmente un subproducto de la producción de una gran variedad

de compuestos clorados, particularmente los bencenos clorados, solventes y varios plaguicidas. El HCB se emite a la atmósfera en el flujo de gases generados durante la incineración de residuos y por las industrias metalúrgicas. El producto plaguicida de grado técnico del HCB contiene aproximadamente 98% de HCB, 1.8% de pentaclorobenceno y 0.2% 1,2,4,5-tetraclorobenceno, así como una gran variedad de impurezas incluyendo hepta y octaclorodibenzofuranos, p-octaclorodibenzodioxinas y decaclorobifenilo. El HCB se distribuye en el ambiente a través del aire, agua y suelo sufriendo los procesos de volatilización, sedimentación, bioconcentración, transporte, degradación, etcétera, su persistencia en el medio ambiente es muy alta, debido a que en el suelo puede permanecer aproximadamente 2 años, en sedimentos se evapora rápidamente en el agua, se adsorbe a los sedimentos, se bioconcentra en los peces y organismos acuáticos [29].

Uso del Hexaclorobenceno en México.

En 1970 existían en México tres compañías que elaboraban hexaclorobenceno, las cuales eran propiedad del gobierno; de 1980 a 1984 solamente dos compañías seguían produciéndolo y en 1991 solamente una de estas empresas seguía siendo de propiedad federal y a partir de 1993 fue privatizada. Antes de 1970 existían 19 compañías registradas como distribuidoras del HCB en México, y desde 1992 ya no hubo ninguna producción ó comercialización en México. Sin embargo, en el Reporte Regional para América del Norte 2002 de la Evaluación Regional de Sustancias Tóxicas Persistentes, del PNUMAGEF, se indica que en 13 estados de la República se está usando ilegalmente el HCB, entre los cuales se encuentran principalmente Tamaulipas, Chiapas, Hidalgo y Sonora. La aplicación de plaguicidas en México seguramente es una fuente importante de emisiones de HCB a la atmósfera; pero no se pueden estimar las emisiones asociadas, ya que no existe información de las cantidades de plaguicidas que se usan [29].

Tabla 16.- Resumen de Fuentes Potenciales de Hexaclorobenceno en México [29].

Giros	Principales empresas
Fabricantes o comercializadoras de solventes orgánicos	-Grupo ADYSA MÉXICO, S.A. DE C.V. -ICI
Fabricantes de plaguicidas	-AGROGEN, S.A. DE C.V. -TEKCHEM, S.A. DE C.V. -BAYER DE MÉXICO, S.A. DE C.V.
Fabricantes de colorantes	-BASF MEXICANA, S.A. DE C.V. -CLARIANT (MÉXICO), S.A. DE C.V.
Fabricantes de pentaclorofenol	-KGM DE MÉXICO, S.A. DE C.V.
Fabricantes o comercializadoras de tricloroetano	-DISTRIBUIDORA QUÍMICA MEXICANA, S.A. DE C.V. -EGON MEYER, S.A. DE C.V.
Productora o comercializadora de triclorofluorometano y tricloroetano	-DUPONT, S.A. DE C.V.

De acuerdo a la información recopilada sobre la generación de hexaclorobenceno ya sea por la fabricación del producto o por la generación a través de reacciones secundarias (subproductos), se elaboró a partir del directorio de la Asociación Nacional de la Industria Química (ANIQ) una relación de industrias en México, a las cuales a través de convenios se podrían realizar mediciones directas para determinar el potencial de generación de HCB y a partir de ello proponer factores de emisión acordes a la tecnología utilizada en México (Tabla 16) [29].

Daños a la salud por Hexaclorobenceno

En muchos países se ha notificado la presencia de HCB en el medio ambiente, entre otros, por el escurrimiento de los plaguicidas empleados en los campos agrícolas hacia los ríos y por las descargas de éstos en aguas residuales de actividades industriales (Tabla 17). En los sedimentos se pueden encontrar concentraciones unas mil veces más elevadas que las del agua circundante y en las especies acuáticas de varios estuarios se ha confirmado el fenómeno de bioconcentración. Los estudios experimentales de laboratorio realizados en mejillones y peces indican un potencial de bioconcentración semejante para ambos organismos [29]. Las principales vías de exposición en seres humanos son las siguientes:

- **Ingestión:** Una de las vías de acceso de este contaminante al ser humano es a través del consumo de alimentos ricos en grasas tales como carne, leche y pescado. Esto se debe a que al igual que otras moléculas organocloradas lipofílicas, el HCB se acumula en especies superiores de las cadenas alimentarias. Los niños y animales probablemente pueden verse más expuestos a través de la ingestión de partículas de suelo contaminado con HCB que por cualquiera de las otras rutas.
- **Inhalación:** Es otra posible ruta de entrada del HCB en el organismo, en la población humana general esta ruta parece tener poca importancia, pero ésta podría aumentar en determinadas poblaciones, como las expuestas en ambiente laboral, al igual que ocurre con la exposición dérmica. Sin embargo, la eficacia de absorción del HCB inhalado es poco conocida. También puede existir exposición por inhalación a partir de algunos accidentes en los que ocurre combustión de material eléctrico que contiene HCB.
- **Contacto dérmico:** La vía dérmica puede ser una de las más importantes en casos de exposición accidental u ocupacional, es decir en la manufactura y manejo de compuestos químicos que contienen trazas de HCB [29].

Tabla 17.- Concentraciones de hexaclorobenceno reportadas en México [14].

Estado	HCB
Aguascalientes	<1.7-<1.2 µg/L
Campeche	ND-183 µg/L
Chiapas	
Guanajuato	4.02 µg/L
Sinaloa	0.00016 µg/L
Quintana Roo	

En el caso de los trabajadores las principales rutas de exposición son por inhalación, ingestión y/o contacto dérmico. La exposición laboral tiene lugar principalmente en las plantas de solventes clorados y en las actividades que involucran plaguicidas; un estudio realizado en Estados Unidos en 1983 mostró concentraciones de entre 3×10 y 1.2×10 mg/m. En estos estudios, el análisis de sangre en obreros expuestos mostró concentraciones que oscilan entre 14 y 233 ppm. Aproximadamente 4500 agricultores que lo aplicaron o manipularon el suelo contaminado con plaguicidas, estuvieron expuestos a HCB. En México el número de trabajadores potencialmente expuestos no ha sido especificado, pero se asume un número bajo ya que el HCB fue prohibido en 1992 y no se produce desde entonces [29]. Los principales signos y síntomas de exposición son:

- Dolor de cabeza;
- Vértigo;
- Náuseas y vómitos;
- Adormecimiento de manos y brazos;
- Aprensión y excitación;
- Temblores de las extremidades;
- Parálisis parcial de las extremidades y ataxia;
- Pérdida del sentido vibratorio y propioceptivo;
- Coma;
- Convulsiones.

Aldrin y Dieldrin

El aldrin y el dieldrin son insecticidas y pesticidas organoclorados. Tienen características de liposolubilidad, bioacumulación y persistencia en el medio ambiente (Contaminantes Orgánicos Persistentes-COP), y además pueden ser transportados a grandes distancias por vía atmosférica. Por estas razones su uso está prohibido en gran parte del mundo. El dieldrin es un metabolito del aldrin (Figura 7), pero también puede encontrarse

comercializado en forma de dieldrin. Se utilizaba principalmente para proteger industrias o estructuras de madera frente a polilla, plagas textiles y termitas y como spray residual y larvicida para el control de varias clases de insectos vectores de enfermedades. Ambos son susceptibles a cambios químicos como resultado de su exposición a la radiación solar o a la luz UV, los productos de esta transformación se denominan generalmente “fotoaldrin” y “fotodieldrin” y para algunas especies pueden ser más tóxicos que los compuestos originales [31].

El dieldrin puro es un sólido blanco cristalino, no inflamable y sin olor, aunque se ha descrito un umbral de olor para el producto técnico de 0.041 ppm. En grado técnico es un polvo de aspecto pardo. Es insoluble en agua, moderadamente soluble en hidrocarburos aromáticos y disolventes halogenados, ésteres y cetonas. Moderadamente soluble en hidrocarburos alifáticos. Es estable en presencia de las bases habituales y ácidos diluidos, reaccionando con ácidos concentrados, oxidantes, fenoles y metales activos. El producto técnico contiene más del 81% de dieldrin y más del 14% de otros insecticidas, con un punto de fusión por encima de 95°C [32].

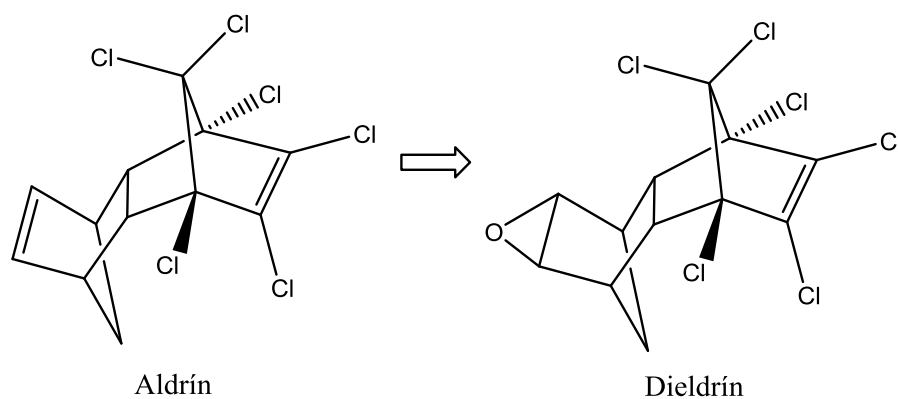


Figura 7.- Estructura del aldrin y dieldrin [32]

Se elaboró comercialmente el dieldrin desde 1950 y fue usado alrededor del mundo hasta el inicio de la década de los setentas. Este compuesto actúa como veneno estomacal y por contacto para insectos y ha sido usado como insecticida en la agricultura para el control de plagas y en el tratamiento de semillas. Los insectos controlados por éste compuesto son: termitas, saltamontes, insectos que taladran maderas, escarabajos y plagas textiles. También se usa en salud pública para el control de la mosca tse-tse y de otros vectores de enfermedades tropicales debilitantes. El transporte de estos compuestos se lleva a cabo principalmente a través de la erosión del suelo (como arrastre por el viento) y el transporte de sedimentos (escurrimientos superficiales), pero no por medio de lixiviación. Su uso en la agricultura conlleva a que los residuos en el suelo puedan persistir por años, y su vida media se ha estimado entre 4 y 7 años, por otro lado es menos persistente en

condiciones tropicales que en condiciones templadas. Esta sustancia entra a la atmósfera a través de su volatilización del suelo y de los cultivos tratados, o directamente durante la aplicación del plaguicida. El dieldrin regresa a la superficie del agua y del suelo a través del lavado y de la deposición en seco. De esta manera, se encuentra en la fase vapor (niveles muy bajos, en general de 1-2 ng/m³), adsorbidos en partículas de polvo o en agua de lluvia (del orden de 0.01-0.02 µg/L) [33].

Uso de Dieldrin.

Desde el inicio de los setentas, su uso ha sido severamente restringido o prohibido en varios países, especialmente en la agricultura, entre otros, Brasil, Ecuador, Finlandia, República Democrática Alemana, Singapur, Suecia, Yugoslavia y la URSS. La legislación de la Comunidad Europea prohíbe el comercio de productos fitofarmacéuticos que contengan dieldrin. En Argentina, Canadá, Chile, la República Federal Alemana, Hungría y EUA su uso está prohibido, con algunas excepciones. El uso de dieldrin está restringido en India, Mauricio, Togo y el Reino Unido. Su uso en la industria está prohibido en Suiza, y en Japón su manufactura y su uso están bajo control gubernamental. En Finlandia el único uso que se acepta para el dieldrin es como termicida en una mezcla con goma, para madera contrachapada de exportación. La india requiere registro y licencias para todos los procesos de importación, manufactura, venta o almacenamiento [33].

Durante las décadas de 1950 y 1960 fueron más utilizados, y al ser muy persistentes en el medio ambiente aún se llegan a encontrar residuos de dieldrin en ríos, sedimentos y seres vivos (Tabla 18) [31].

Tabla 18.- Concentraciones de dieldrin reportadas en México [14].

Estado	ΣDrines	Dieldrin
Aguascalientes		<0.007-<0.1 µg/L
Campeche		ND
Chiapas		ND-0.0044 µg/L
Guanajuato		7060 µg/L
Sinaloa		0.0267 µg/L
Quintana Roo	0.00418-0.00647 µg/L	

Daños a la salud por Dieldrin

El aldrin y el dieldrin son de los compuestos organoclorados que mayor toxicidad aguda presentan. Producen excitación del Sistema Nervioso Central, con síntomas

predominantemente neuromusculares. El inicio de los síntomas puede ser a los pocos minutos o al de varios días de la ingestión, dependiendo de la dosis. Se producen síntomas de neurotoxicidad más graduales, comenzando con temblores, convulsiones y depresión. Suele disminuir la ganancia de peso corporal y aumentar el tamaño relativo del hígado. La principal fuente de dieldrín para el ser humano son los alimentos, sobre todo aquellos con altos porcentajes de grasa. Se producen síntomas como: dolor de cabeza, irritabilidad, mareo, pérdida de apetito, náuseas, contracciones musculares, convulsiones y pérdida de consciencia. El dieldrin se encuentra principalmente adherido a determinadas cosechas, lo que provoca el envenenamiento de aves acuáticas, como consecuencia de la ingesta de flora natural o de animales de la cadena trófica que se hayan contaminado [31].

Antecedentes de eliminación de plaguicidas.

En la actualidad se cuenta con varios métodos para la eliminación de plaguicidas, los cuales dependen del tipo y la cantidad de producto que ha de eliminarse. Una técnica puede ser aceptable para un grupo de contaminantes, pero inadecuado para otros [34]. En este capítulo se abordarán los métodos más utilizados para remover o eliminar bajas concentraciones de plaguicidas en el agua y suelo.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda los siguientes métodos (Tabla 19) para descontaminar efluentes contaminados con pesticidas.

Tabla 19.- Eliminación alcanzable mediante tratamiento de productos químicos procedentes de las actividades agrícolas para los que valores de referencia. [Modificado de [19]].

Tratamiento	Plaguicida	
	Aldrín/Dieldrín	DDT y metabolitos
Cloración		<50%
Extracción de aire		
Coagulación	>50%	>80%
Intercambio iónico		
Carbón activado	>80%	>80%
Ozonación	>80%	<50%
Oxidación avanzada		>80%
Membranas	>80%	>80%
Tratamiento biológico		

Por otro lado, la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) recomienda utilizar los métodos de adsorción en carbón activado,

intercambio de iones, radiación ultravioleta, la ozonización y la oxidación con ozono y/o peróxido de hidrógeno, el flujo solar concentrado, el tratamiento químico de deshalogenación, los sistemas de lecho fluidizado y el tratamiento biológico y mediante biorreactores para la eliminación de concentraciones bajas de plaguicidas [34].

Así mismo, se han encontrado en la literatura otras técnicas que se han empleado para tratar plaguicidas como son la bioestimulación, la bioaumentación, compostaje, fitoremediación y biosorción. Para el presente trabajo se dividieron estas técnicas en tres grupos: métodos físicos, químicos y biológicos. A continuación se abordaran cada una de estas técnicas.

Métodos físicos

Se caracterizan por eliminar al plaguicida sin producir un cambio en la estructura química del contaminante. Entre estos métodos encontrar la adsorción con carbón activado, la ósmosis inversa y la coagulación/floculación.

Adsorción en carbón activado

Adsorción es la concentración de un soluto en la superficie de un sólido. Este fenómeno no tiene lugar cuando se coloca dicha superficie en contacto con una solución. Una capa de moléculas de soluto se acumula en la superficie del sólido debido al desequilibrio de las fuerzas superficiales. En el interior del sólido, las moléculas están rodeadas totalmente por moléculas similares y por lo tanto sujetas a fuerzas equilibradas. Las moléculas en la superficie están sometidas a fuerzas no equilibradas. Debido a que estas fuerzas residuales son suficientemente elevadas, pueden atrapar moléculas de un soluto en contacto con el sólido. Este fenómeno se denomina adsorción física (o de Van der Waals). La capacidad de adsorción es función de la superficie total del adsorbente, ya que cuanto mayor sea esta superficie se dispone de mayor número de fuerzas residuales no equilibradas para la adsorción [35].

El carbón activado se produce mediante calentamiento controlado de material carbonoso, normalmente madera, carbón, cáscaras de coco o turba. Esta activación produce un material poroso con una gran superficie específica (de 500 a 1500 m² /g) y una afinidad alta por los compuestos orgánicos. Se utiliza normalmente en polvo (CAP) o en forma granular (CAG). Cuando se agota la capacidad de adsorción del carbón activado, puede reactivarse quemando de forma controlada las sustancias orgánicas adheridas. No obstante, el CAP (y parte del CAG) se utiliza normalmente una sola vez y se desecha. Existen diferentes tipos de carbón activado con afinidades diferentes para diferentes tipos de

contaminantes. El carbón activado se utiliza para eliminar plaguicidas del agua y otras sustancias orgánicas, compuestos que producen sabores y olores, cianotoxinas y carbono orgánico total [19].

Como ejemplo del uso de esta técnica tenemos el trabajo hecho por Patricia Torres y colaboradores para absorber el pentaclorofenol en el río Cauca, en donde se combinó junto con la desinfección y la coagulación para lograr concentraciones por debajo de 1.56 $\mu\text{g/L}$ [36].

Ósmosis inversa

Si se separan dos soluciones mediante una membrana semipermeable (es decir, una membrana que permite el paso del disolvente pero no del soluto), el disolvente pasará de forma natural de la solución de concentración menor a la de concentración mayor; este fenómeno se llama ósmosis. No obstante, es posible forzar el flujo de disolvente en la dirección contraria, de la solución de concentración mayor a la de concentración menor, aumentando la presión sobre la solución de concentración mayor. El diferencial de presión necesario se conoce por presión osmótica, y el proceso se llama ósmosis inversa. La ósmosis inversa genera una corriente de agua tratada y una corriente de agua residual relativamente concentrada. Las presiones de trabajo típicas oscilan de 15 a 50 bar, según la aplicación. La membrana de ósmosis inversa rechaza los iones monovalentes y las moléculas orgánicas de peso molecular mayor que alrededor de 50 (los diámetros de los poros de las membranas son menores que $0,002 \mu\text{m}$) [19].

Coagulación/Floculación

Este proceso remueve sólidos que, debido a su tamaño (10 a $20 \mu\text{m}$), no sedimentan por acción de la gravedad o lo hacen en forma muy lenta. Se aplica en situaciones específicas cuando: El agua residual contiene gran cantidad de compuestos en estado coloidal o suspendido, que son o no tóxicos y los componentes del agua residual no son biodegradables. La coagulación/floculación se realiza en dos etapas, en la primera, las fuerzas interpartícula responsables de la estabilidad de los coloides, son reducidas o anuladas por la adición de los reactivos apropiados; en la segunda, las colisiones entre partículas favorecen la formación de flóculos grandes. En la primera etapa se realiza un mezclado rápido para dispersar el coagulante y favorecer el contacto con el agua. En la segunda, se efectúa una mezcla lenta con la finalidad de promover la formación y el aumento de tamaño y/o densidad de los flóculos, los cuales son eliminados del agua por medios físicos como la sedimentación, flotación o filtración [1].

La coagulación es adecuada para eliminar determinados metales pesados y sustancias de baja solubilidad así como determinados plaguicidas organoclorados. La coagulación generalmente es ineficaz para eliminar otras sustancias orgánicas, excepto las que están unidas a materia húmica o adsorbidas sobre partículas [19].

Métodos químicos.

En estos métodos se degrada al plaguicida haciéndolo reaccionar hasta obtener productos menos dañinos para la salud. Los métodos químicos abarcan desde la degradación por radiación ultravioleta, oxidación por ozono y/o peróxido de hidrogeno, deshalogenación e intercambio iónico.

Fotodegradación

El uso de radiación UV para el tratamiento del agua potable se ha restringido normalmente a instalaciones pequeñas. La radiación UV, emitida por una lámpara de arco de mercurio de baja presión, tiene actividad biocida a longitudes de onda de 180 a 320 nm. Puede utilizarse para inactivar protozoos, bacterias, bacteriófagos, levaduras, virus, hongos y algas. La turbidez del agua puede inhibir su desinfección mediante radiación UV. La radiación UV, cuando se aplica junto con ozono, puede ejercer una potente acción catalizadora de reacciones de oxidación capaz de transformar algunos xenobióticos [19]. En la zona intertropical, donde la radiación solar incide casi de forma perpendicular sobre la superficie terrestre, los procesos fotolíticos son importantes en la degradación de plaguicidas [37].

La fotodegradación puede ser utilizada para degradar 2,4-D, Diuron y Ametrina empleando TiO_2 y luz UV artificial, como se observó en el estudio realizado por Machuca y Colina [38], donde se modificó el pH y la concentración del catalizador para obtener las condiciones óptimas del proceso.

Oxidación con ozono y peróxido de hidrógeno

El ozono es un oxidante potente y posee múltiples usos en el tratamiento del agua, incluida la oxidación de sustancias orgánicas. Puede utilizarse como desinfectante primario. El ozono gaseoso (O_3) se forma haciendo pasar aire seco u oxígeno a través de un campo eléctrico de alta tensión. El aire enriquecido en ozono obtenido se añade directamente al agua mediante difusores porosos en la base de torres de contacto. El objetivo de la

ozonización es lograr la concentración deseada tras un tiempo de contacto determinado. Para la oxidación de sustancias orgánicas, como algunos plaguicidas oxidables, suele aplicarse una concentración residual de unos 0.5 mg/L tras un tiempo de contacto de hasta 20 minutos. Las dosis necesarias para lograrlo varían en función del tipo de agua, pero suelen ser de 2 a 5 mg/L. El ozono degrada eficazmente una gama amplia de plaguicidas y otras sustancias orgánicas [19].

Los Procesos de Oxidación Avanzada están siendo utilizados en la actualidad para degradar gran variedad de contaminantes orgánicos, como es el caso de los plaguicidas MCPA (Acido 4-cloro 2-metilfenoxiacético) y el 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) en donde se buscaron las condiciones óptimas de degradación al emplear O_3 , O_3/H_2O_2 y UV/H_2O_2 [39].

Deshalogenación

La deshalogenación química es un proceso químico para retirar los halógenos (generalmente cloro) de un contaminante químico, volviéndolo menos peligroso. Los halógenos son una clase de elementos químicos en la cual se encuentran el cloro, el bromo, el yodo y el flúor. Los bifenilos policlorados (PCB) con compuestos halogenados que antes se usaban en transformadores eléctricos de alta tensión porque eran buenos conductores del calor y al mismo tiempo eran resistentes al fuego y buenos aisladores eléctricos. Además, los compuestos halogenados se usan para fabricar plaguicidas porque confieren la toxicidad necesaria para combatir plagas. Los compuestos halogenados también se usan comúnmente en el tratamiento del agua, en productos químicos para piscinas, en la fabricación de tuberías de plástico y en la industria textil. La técnica de deshalogenación química puede aplicarse a contaminantes halogenados comunes, como bifenilos policlorados y dioxinas, que generalmente se encuentran en el suelo y en aceites [40].

Intercambio iónico

El intercambio iónico es un proceso en que los iones que se mantienen unidos a grupos funcionales sobre la superficie de un sólido por fuerzas electrostáticas, se intercambian por iones de una especie diferente en disolución. Este procedimiento ha llegado a ser notablemente en el campo del tratamiento de las aguas residuales. Resinas de intercambio iónico. Hasta los años cuarenta las zeolitas naturales eran los únicos cambiadores de iones disponibles. La capacidad de intercambio era relativamente baja, lo que limitaba la posibilidad económica del proceso en su aplicación al tratamiento de las aguas residuales. A partir de entonces, las zeolitas naturales han sido sustituidas por resinas sintéticas tales como estiren y divinil-benceno (DVB). Estas resinas son polímeros

insolubles a los que se añaden grupos básicos o ácidos mediante reacciones químicas. Estos grupos son capaces de intercambio reversible con los iones presentes en una disolución. El número total de grupos funcionales por unidad de peso (o unidad de volumen) de resina determina la capacidad de intercambio, mientras que el tipo de grupo funcional determina la selectividad iónica y la posición del equilibrio de intercambio. Las partículas de resina tienen diámetros de 0.5 mm aproximadamente y se emplean en columnas rellenas utilizando caudales de aguas residuales de 200 a 500 L/min*m² [35].

Métodos biológicos

Estos métodos son los más estudiados en la actualidad debido a su bajo costo. Son principalmente usados para tratar el suelo contaminado. Entre estos métodos se encuentran el compostaje, biorreactores, bioaumentación, bioestimulación, fitorremediación, biorremediación y biosorción.

Compostaje

La composta o biodegradación de residuos peligrosos es la bioconversión de materiales sólidos o solidificados en un medio distinto al suelo. Puede aumentarse el volumen del material sujeto al bioproceso, con materiales como residuos vegetales, papel, desecho municipal o aserrín para retener el agua y posibilitar que el aire penetre al material residual. La composta exitosa de residuos peligrosos depende de varios factores. El primero de éstos es la selección del o los microorganismos apropiados o inóculo. Una vez que la degradación va progresando, se mantiene un buen inóculo, recirculando composta usada en cada nuevo lote.

Otros parámetros que deben controlarse incluyen el suministro de oxígeno, el contenido de humedad (que debe mantenerse a un mínimo de aproximadamente 40%), el pH (normalmente alrededor de la neutralidad) y la temperatura. El proceso de biodegradación con composta genera calor, por lo que si la masa del montón que conforma el sistema suficientemente grande, puede calentarse por sí misma en la mayoría de las condiciones ambientales. Algunos de los residuos son deficientes en nutrientes, especialmente el nitrógeno, el cual debe proporcionarse de fuentes comerciales o de otros residuos [41].

Biorreactores

Este método es ex situ, el tratamiento se realiza en biorreactores. Los biorreactores vía suspensión se utilizan para la biorecuperación de terrenos contaminados. El terreno a descontaminar se introduce en un recipiente de contención con suficiente agua para permitir una mezcla continua. Normalmente se optimiza la biorecuperación añadiendo nutrientes (orgánicos o inorgánicos), controlando el pH y la temperatura. Los reactores utilizados en el proceso vía suspensión pueden ser construidos dependiendo del tamaño de los materiales seleccionados. Los tamaños de los biorreactores comerciales oscilan desde 3 m de altura y 15 de m de diámetro hasta 4.4 m de altura y 7.6 m de diámetro. Los suelos o lodos contaminados se introducen dentro del reactor, se añaden los nutrientes, el agua y los cultivos microbianos. Se mezcla y se airea la suspensión hasta que las transformaciones de los compuestos seleccionados alcanzan un estado satisfactorio. Posteriormente, se suspende el mezclado y la aireación y se deja a los sólidos separarse del fluido por sedimentación (suelos) o por flotación (fangos). Los sólidos son retirados y, si puede, devueltos a su lugar de origen y los líquidos, o bien se dejan evaporar o bien se reutilizan en un nuevo tratamiento [42].

Fitorremediación

La fitorremediación es un conjunto de tecnologías que reducen in situ o ex situ la concentración de diversos compuestos a partir de procesos bioquímicos realizados por las plantas y microorganismos asociados a ellas. En esta técnica se emplean plantas para remover, reducir, transformar, mineralizar, degradar, volatilizar o estabilizar contaminantes orgánicos como inorgánicos [43].

Biorremediación

Se refiere a cualquier método que usa microorganismos para reciclar materiales orgánicos y separar iones inorgánicos. Los microorganismos deben estar presentes en suficiente cantidad y diversidad. Para que ocurra este proceso en condiciones óptimas se requiere que la concentración de oxígeno residual sea de 1 ppm o superior (procesos aerobios), que están presentes en nutrientes inorgánicos esenciales, y que los microorganismos y el sustrato estén en contacto [42].

La biorremediación es una técnica que ha sido desarrollada para degradar contaminantes como los plaguicidas Endosulfán, Clorpirifós y Clorotalonil, K. Stamatiu Sánchez et al. [44], utilizaron 7 cepas de hongos ligninolíticos *Phanerochaete chrysosporium*, CDBBh-298 y *Tirametes versicolor*, en donde a cada una de éstas se les

aplico 50µL de dilución de plaguicida, durante 18 días se realizó la medición del desarrollo micelar. De acuerdo a los resultados obtenidos, estas cepas tienen potencial para ser evaluadas para la biodegradación de estos plaguicidas.

Bioaumentación

También conocido como biomagnificación, es la adición de microorganismos naturales o manipulados genéticamente al medio [42]. Este método se realiza cuando el suelo no contiene los microorganismos adecuados para llevar a cabo la biorremediación, pero si los nutrientes necesarios para su crecimiento.

Bioestimulación

Es la modificación del medio para reforzar el crecimiento de los microorganismos. Normalmente se adicionan nutrientes, oxígeno, etc. [42]. De forma similar a la técnica anterior, esta se utiliza cuando no se tienen los nutrientes suficientes para el desarrollo de los microorganismos.

Biosorción

El término biosorción puede ser usado para describir cualquier sistema donde interactúan un sorbato (átomo, molécula o ion) y un biosorbente (superficie sólida de una matriz biológica), obteniéndose la acumulación del sorbato en la interfase del biosorbente y por lo tanto una reducción de la concentración del sorbato en la solución. Hay dos vertientes de pensamiento sobre la naturaleza del biosorbente, uno se refiere a biomasa tanto viva como muerta, mientras que la otra solo se considera a la biomasa muerta. Se han realizado muchos estudios de biosorción tanto en biomasa viva y muerta, donde se ha demostrado que la biosorción es un proceso físicoquímico [45].

En los últimos años se ha intensificado la utilización de biomasa muerta o productos derivados de ella, y que además de eliminar el problema de la toxicidad, presenta ventajas económicas. El proceso de biosorción involucra una fase sólida (sorbente) y una fase líquida (agua generalmente) que contienen las especies disueltas que van a ser sorbidas (colorantes, metales, en este caso plaguicidas clorados). Debido a la gran cantidad del sorbente por las especies del sorbato, éste último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el

sorbato disuelto enlazado al sólido. La afinidad del sorbente por el sorbato determina su distribución entre las fases sólida y líquida [46].

Vargas Rodríguez, M. et al. [47], realizaron la evaluación del proceso de biosorción con cáscaras de naranja para la eliminación del colorante comercial Lanazol Navy CE en aguas residuales de la industria textil. Las cáscaras fueron secadas, trituradas y tamizadas, evaluaron el impacto de diferentes tamaños de partícula, tiempos de contacto y concentración de material biosorbente. La mayor remoción de colorante fue de 2.4 mg/g y se obtuvo con partículas de 1mm de diámetro, durante los primeros 60 minutos de contacto.

Hasta el momento se ha empleado para la reducción de metales pesados y colorantes en cuerpos de agua, como es el caso del trabajo de Alejandro Hernández [48], donde se evaluó el proceso de biosorción del Níquel divalente a diferentes tiempos de contacto, pH y adsorbentes (como son: cáscara de haba verde, semilla de litchi, bellota, hoja de elote, hoja de maíz, cono de ocote, escamas de mojarra y cabeza de camarón). Algunos materiales presentaron una baja capacidad de biosorción del metal a los tres valores de pH ensayados (pH de 3,5 y 7), como por ejemplo la cáscara de haba verde, la semilla de litchi y la bellota. En contraste, otros materiales exhibieron una capacidad de remoción del metal relativamente alta a los tres valores de pH, por ejemplo el olote y la hoja de maíz, el cono de ocote, las escamas de mojarra y la cabeza de camarón.

Aun así, existen investigaciones de biosorción de plaguicidas con residuos orgánicos como es el caso de Zuhra, Bhangar y Akhtar que emplearon cáscaras de castaña para atrapar carbofuran y methyl parathion, en donde al evaluar las condiciones óptimas de operación, encontraron que se obtenía un 99% de adsorción a una concentración de 0.4gr/100mL de biosorbente, un tiempo de contacto de 30 minutos y un pH de 6 [49].

Modelos matemáticos para evaluar la biosorción.

El ajuste de datos experimentales a modelos matemáticos de sorción, ayuda a describir los fenómenos implicados en este proceso, además de predecir su comportamiento bajo ciertas condiciones de operación. La capacidad de sorción de cada biosorbente es evaluada con respecto a la cantidad de sorbato que es retenido en el equilibrio (1). Para evaluar la capacidad de sorción se emplean principalmente las isothermas de adsorción, las cuales se obtienen en el equilibrio de contacto al evaluarlos en reactores tipo “batch”, bajo condiciones controladas de temperatura y pH, y variando la concentración inicial del sorbato [45].

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1)$$

Donde:

q_e - es la cantidad de sorbato retenido en el equilibrio expresado en $\mu\text{g/g}$

C_0 - es la concentracion inicial del sorbato ($\mu\text{g/L}$)

C_e - es la concentracion del sorbato en el equilibrio ($\mu\text{g/L}$)

V - es el volumen del agua

M - es la masa del adsorbente

Las isotermas de sorción pueden ser usadas para comparar la afinidad de distintos sorbatos con respecto a varios biosorbentes. Muchas isotermas de sorción pueden ser empleadas para describir el proceso de biosorción. Los modelos más empleados en la literatura para describir el proceso de adsorción en el equilibrio son los modelos de Langmuir, Freundlich y B. E. T. [50].

Método de Langmuir

Langmuir idealiza la superficie de un sólido al considerarlo como una serie de centros activos dispuestos bidimensionalmente, cada uno de los cuales es capaz de adsorber una sola molécula. Cualquiera de estos sitios activos tiene igual probabilidad de adsorber la molécula que llega a la superficie. Langmuir centró su atención, principalmente, en aquellos casos en los que la adsorción se limita a la primera capa (monocapa). La deducción matemática de la ecuación conduce a una expresión que describe las isotermas tipo I dada por la ecuación (2) [51].

$$q_e = q_{\text{Max}} \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (2)$$

En donde:

q_e - es la cantidad de sorbato retenido en el equilibrio expresado en $\mu\text{g/g}$

C_e - es la concentracion del sorbato en el equilibrio ($\mu\text{g/L}$)

q_{Max} - es la capacidad maxima de sorcion de la monocapa ($\mu\text{g/g}$)

b - es una constante de Langmuir que expresa la afinidad entre el biosorbente y el sorbato

Al desarrollar y despejar la ecuación anterior, obtenemos la forma linealizada del modelo de Langmuir

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{Max}}} + \frac{1}{q_{\text{Max}} b C_e} \quad (3)$$

Método de Freundlich

A principios de los estudios de adsorción se observó que gran parte de los datos del experimento no obedecía la isoterma de Langmuir. Freundlich encontró que las isotermas de adsorción para muchas soluciones diluidas se podrían ajustar a la ecuación (4). Originalmente se trataba de una ecuación empírica sin una base teórica [52].

$$q_e = K C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

En donde:

q_e - es la cantidad de sorbato retenido en el equilibrio expresado en $\mu\text{g/g}$

C_e - es la concentración del sorbato en el equilibrio ($\mu\text{g/L}$)

K - es la constante de Freundlich que relaciona la capacidad de sorción del biosorbente

n - es la afinidad entre el biosorbente y el sorbato

La forma linealizada de la ecuación de Freundlich se obtiene al sacar el logaritmo natural de toda la ecuación, como se muestra a continuación (5):

$$\text{Ln } q_e = \frac{1}{n} \text{Ln } C_e + \text{Ln } K \quad (5)$$

Kipling describió una derivación de la ecuación de Freundlich que implica la combinación de la expresión de la energía libre en la superficie con la ecuación de adsorción de Gibbs. Esta derivación se basa en una aproximación que es aplicable solamente a soluciones diluidas. Aunque se ha indicado previamente que la ecuación de adsorción de Freundlich podría ser considerado similar a la ecuación de adsorción de Langmuir a concentraciones intermedias, la isoterma de Freundlich a menudo no obedecen por sistemas describen las isotermas de Langmuir. Por esta razón, no debe considerarse simplemente como una forma aproximada de la isoterma de Langmuir. La isoterma de Freundlich implica que el calor de adsorción disminuye logarítmicamente, la concentración en la superficie aumenta. La ecuación de las isotermas de Langmuir implica que el calor de adsorción es independiente de la cobertura de la superficie. Esto se basa en un modelo que asume superficie uniforme. En contraste con esto, la isoterma de Freundlich asume que la disminución del calor de adsorción con aumenta de concentración en la superficie se debe a la heterogeneidad de esta [52].

Método de B.E.T.

La ecuación de Brunauer, Emmett y Teller, conocida como ecuación BET, está basada en la consideración de las fuerzas de atracción de van der Waals como únicas responsables del proceso de adsorción. Estas fuerzas, que son de naturaleza física, hacen que la ecuación BET sea únicamente aplicable a fenómenos de adsorción física. Se incluyen en ella todos los casos en los que los átomos neutros o moléculas de adsorbato interactúan con superficies, sin que tenga lugar la compartición electrónica, es decir, manteniendo en todo momento el carácter de átomo neutro o de molécula. Los autores enfocan el problema de la adsorción desde un punto de vista cinético, donde existe en todo momento un equilibrio dinámico en cada capa adsorbida. Amplían el concepto desarrollado por Langmuir sobre el mecanismo de condensación- evaporación a la segunda y restantes capas adsorbidas [51].

En el transcurso de la deducción de la ecuación se han de realizar algunas suposiciones. De acuerdo con el modelo de Langmuir, admiten una superficie energéticamente uniforme, en la que todos los centros activos son equivalentes, al mismo tiempo que suponen que los calores de adsorción en todas las capas, por encima de la primera, son iguales entre sí y coincidente con el calor latente de condensación. Así, la primera capa adsorbida se comportará como una serie de centros activos sobre los que puede formar la segunda capa, y sobre ésta la tercera, etc. Admiten también que, a presiones cercanas a la saturación, el vapor condensa como si fuera un líquido en el que el número de capas adsorbidas es infinito. La forma lineal de la ecuación (7) que presenta Brunauer es la siguiente [51]:

$$V = \frac{V_m C P}{(P_0 - P) \left[1 + (C - 1) \frac{P}{P_0}\right]} \quad (7)$$

Que, puesta en forma práctica para su aplicación gráfica, daría la ecuación (8):

$$\frac{P}{V (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} * \frac{P}{P_0} \quad (8)$$

En la que:

P - es la presión;

P₀ - la presión de saturación del adsorbato;

V - el volumen de gas adsorbido a la presión (P);

V_m - es la constante que es correspondiente al volumen a la monocapa;

C - que viene dado por la ecuación (9):

$$C = A \exp \frac{E_1 - E_L}{RT} \quad (9)$$

Siendo:

A - La constante de Arrhenius;

E_1 - Es el calor medido de adsorción en la primera capa;

E_L - Es el calor de licuefacción del adsorbato;

R - La constante de los gases ideales

T - Es la temperatura

Modelo cinético de sorción de pseudo-segundo orden.

Para la caracterización de la cinética para la biosorción de los plaguicidas organoclorados empleados, se empleó el modelo de pseudo-segundo orden, el cual es uno de los más utilizados en los fenómenos de sorción [48]. Este modelo se basa en la capacidad de sorción en la fase sólida [50], considerando que la velocidad de ocupación de los sitios de sorción es proporcional al cuadrado de los sitios no ocupados [48].

La ecuación que expresa la sorción de pseudo-segundo orden es la siguiente (ec. 10):

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q)^2 \quad (10)$$

Al despejar se tiene:

$$\frac{dq}{(q_e - q)^2} = K_2 dt \quad (11)$$

Integrando la ecuación (11) con los límites $t=0, q=0, t=t$ y $q=q$ se obtiene:

$$\int_0^q \frac{dq}{(q_e - q)^2} = \int_0^t K_2 dt \quad (12)$$

El resultado de la integral es

$$\frac{1}{q_e - q} = \frac{1}{q_e} + K_2 * t \quad (13)$$

Finalmente, despejando la ecuación anterior llegamos a su forma linealizada (14)

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 * q_e^2} + \frac{1}{q_e} * t \quad (14)$$

En donde:

q_e - es la cantidad de sorbato retenido en el equilibrio expresado en $\mu\text{g/g}$

q - es la cantidad de sorbato retenido en un tiempo (t) expresado en $\mu\text{g/g}$

H – es el producto de $K_2 * q_e^2$ y corresponde al rango de sorsión inicial expresado en $\mu\text{g/g}$

K_2 - es la constante de pseudo-segundo orden que relaciona la capacidad de sorción del biosorbente

t - es el tiempo de contacto entre el biosorbente y el sorbato

Celulosa de Maíz

El maíz es una planta herbácea anual, nativa del hemisferio norte, originario de México desde hace unos 10 mil años y que se cultiva en todo el mundo. Representa una de las principales fuentes de alimentación para casi todas las comunidades de México. Las regiones ganaderas de Jalisco, Guanajuato, Querétaro, Michoacán, Aguascalientes, Hidalgo, la región lagunera y otras, cada año destinan más maíz para la alimentación animal, ya sea para ensilaje o como forraje seco. Solo en Jalisco hay un estimado de 100,000 hectáreas dedicadas a usos forrajeros. La producción de biomasa residual que genera un cultivo de maíz (cañas, hojas de maíz, hojas de mazorca de maíz y mazorcas) oscila entre las 20 y 35 toneladas por hectárea y en el maíz de choclo (cañas y hojas), varía de 16 a 25 toneladas por hectárea [53].

México es el sexto país con mayor producción de maíz a nivel mundial con una producción para el 2014-2015 de 25 millones de toneladas métricas [54]. Por cada hectárea se producen 10 toneladas de basura de hojas de maíz. Del cual solo un 1% se rescata para el uso de ornamentos y gastronomía [55].

Usos de la celulosa de maíz.

Las hojas fibrosas que cubren la espiga del maíz son eliminadas durante el proceso de descarado. Son largas, de gran tamaño, lanceoladas (la hoja de una planta que tiene forma de punta de lanza), alternas y paralelinervias, se encuentran abrazadas al tallo y por el haz presenta vellosidades. En Mesoamérica y los nativos norteamericanos han utilizado hojas para diferentes artesanías desde alrededor de 2500 A.C., y algunas de estas prácticas se siguen realizando hoy en día, éstas hojas pueden ser utilizadas en la elaboración de alimentos, té medicinal y artesanías [56].

De acuerdo con el trabajo realizado por Idalberto y Milena [57], la ceniza de hoja de maíz puede utilizarse como material puzolánico para la elaboración de morteros y concretos, en sustitución parcial del cemento de Pórtland que se emplea en las obras, ya que realizaron la caracterización de dicho residuo y los resultados que obtuvieron es que el polvillo presenta 47.62% de sílice, por otro lado también se ha utilizado para la remoción de níquel divalente, investigación realizada por Alejandro Hernández [48] en donde se alcanza un valor de 37.43 mgNi²⁺/g de eliminación.

Debido a los desechos que se generan diariamente, los usos que tiene y el contenido de sílice, celulosa, entre otros, se decidió utilizar este residuo para emplearlo como adsorbente de los plaguicidas organoclorados en aguas contaminadas.

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA

Localización del experimento

El desarrollo experimental fue llevado a cabo en el laboratorio del Departamento de Tecnología Ambiental localizado en la Unidad de Investigación Multidisciplinaria de la Facultad de Estudios Superiores Acatlán, Universidad Nacional Autónoma México.

Material y equipos

Para el experimento y cuantificación de los plaguicidas se empleó el siguiente material: Balanza analítica Explorer para pesar las muestras. Se desionizo el agua con un equipo Milli Q. En agitación se empleó el equipo analog vortex mixer VWR. Para la centrifugación se utilizó la centrifugadora universal 230 Hettich. La determinación de los plaguicidas se realizó en el cromatógrafo de gases con detector de captura de electrones (CG/ECD), modelo Clarus 600, marca Perkin-Elmer y usando una columna cromatografía Elite-CLP (30 m de largo por 0.32 mm de diámetro interno y espesor de pared de 0.5 mm).

Reactivos y soluciones

Los estándares de plaguicidas empleados para este experimento fueron: 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano (p,p-DDT) marca Supelco; 1,1-dicloro-2,2-bis(4-clorofenil)etano (4,4-DDD) marca Supelco; Dieldrín marca Supelco y el Hexaclorobenceno (HCB), marca Supelco. Se empleó agua desionizada Milli Q para la simulación de la muestra contaminada con los plaguicidas. Se utilizó NaCl marca J.T. Baker grado reactivo. Se utilizó mezcla de hexanos marca J.T.Baker.

Preparación de soluciones de trabajo.

Se emplearon varias soluciones con distintas concentraciones, para la construcción de la curva de calibración. Las concentraciones se calcularon a partir de la siguiente ecuación (15) y los resultados se muestran en la tabla 20.

$$\text{Vol}_I = \frac{\text{Conc}_F \times \text{Vol}_F}{\text{Conc}_I} \quad (15)$$

De donde:

Vol_I - Volumen de alícuota;

Vol_F - Volumen de aforo;

Conc_I - Concentración de solución inicial;

Conc_F - Concentración de la solución a preparar.

Tabla 20.- Cálculo de soluciones de estándares de plaguicidas.

Plaguicida	Conc_I ($\mu\text{g/L}$)	Vol_I (mL)	Conc_F ($\mu\text{g/L}$)	Vol_F (mL)
HCB	1000	1	40	25
HCB	40	1	4	10
HCB	4	0.25	0.1	10
Dieldrín	2000	0.625	50	25
Dieldrín	50	0.2	1	10
Dieldrín	1	0.01	0.001	10
4,4-DDD	2000	0.625	50	25
4,4-DDD	50	0.2	1	10
4,4-DDD	50	0.02	0.1	10
p,p-DDT	2000	0.625	50	25
p,p-DDT	50	0.2	1	10
p,p-DDT	50	0.02	0.1	10

Análisis cromatográfico.

Para el análisis de las muestras se empleó el método del Departamento de Tecnología Ambiental de la Facultad de Estudios Superiores Acatlán-UNAM, el cual llevo las siguientes condiciones: Se inyectó 1 μl de muestra al equipo, el programa de temperatura fue el siguiente: T_1 150 °C por 2 minutos con una rampa de 5°C/min y T_2 300

°C por 25 minutos. El flujo de gases empleado fue Helio alta pureza como gas de arrastre con un flujo de 20 mL/min y como gas de limpieza se utilizó Nitrógeno grado cromatográfico con un gasto de 30 mL/min, ambos marca Infra.

Diseño experimental

Para determinar la capacidad adsorptiva de la celulosa de maíz, se diseñó una matriz de 2x4x4 para la experimentación modificando las siguientes variables:

- i. Concentración del adsorbente (g/mL);
- ii. Tiempo de biosorción (h);
- iii. Tamaño de malla (mm).

Esta secuencia se muestra en la tabla 21:

Tabla 21.- Matriz experimental de celulosa de maíz.

Tamaño (mm)	Concentración (g/mL)	Tiempo (h)			
		0 _i	1	5	15
2	0.01	Y ₁₁₁	Y ₁₁₂	Y ₁₁₃	Y ₁₁₄
	0.05	Y ₁₂₁	Y ₁₂₂	Y ₁₂₃	Y ₁₂₄
	0.1	Y ₁₃₁	Y ₁₃₂	Y ₁₃₃	Y ₁₃₄
	0.15	Y ₁₄₁	Y ₁₄₂	Y ₁₄₃	Y ₁₄₄
0.075	0.01	Y ₂₁₁	Y ₂₁₂	Y ₂₁₃	Y ₂₁₄
	0.05	Y ₂₂₁	Y ₂₂₂	Y ₂₂₃	Y ₂₂₄
	0.1	Y ₂₃₁	Y ₂₃₂	Y ₂₃₃	Y ₂₃₄
	0.15	Y ₂₄₁	Y ₂₄₂	Y ₂₄₃	Y ₂₄₄

Dónde:

Y_{i,j,k} representa cada experimento realizado;

“i” es el tamaño en la hoja;

“j” es la concentración inicial;

“k” es el tiempo de contacto.

Procedimiento experimental

Pretratamiento del adsorbente

El pretratamiento de la celulosa de maíz consistió en dejarla secar bajo el sol durante una semana. Posteriormente se cortó, trituroó en un mortero y finalmente se tamizó (utilizando malla No. 10 y No. 200), obteniendo tamaños de partícula de celulosa de 0.075 mm y 2 mm. (Figura 8).

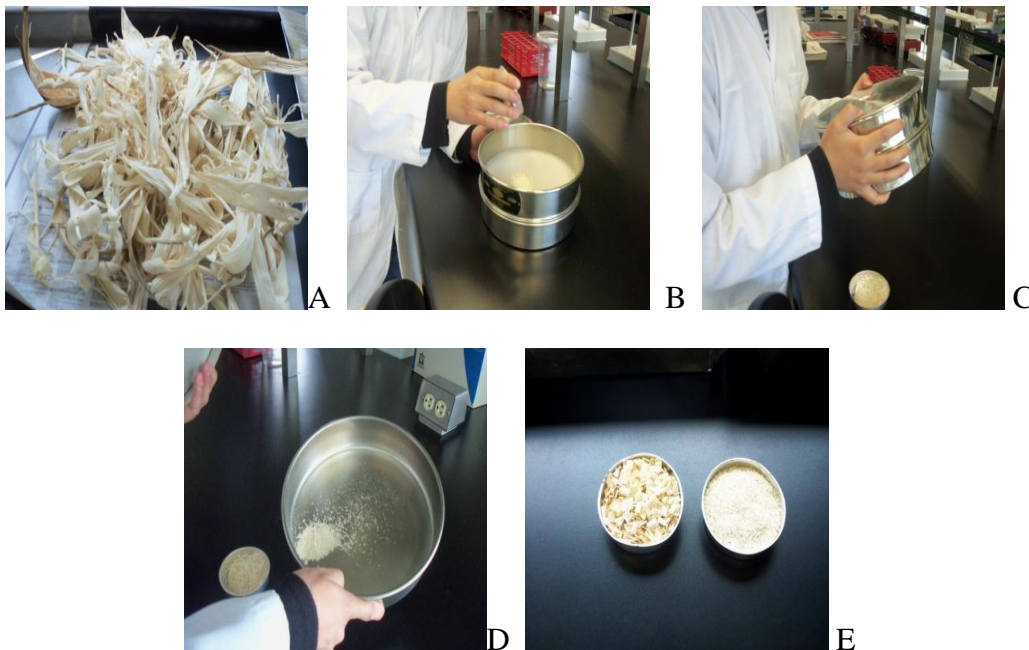


Figura 8.- Pretratamiento del adsorbente: A) Celulosa de maíz seca; B) La celulosa cortada y colocándola en el tamiz; C) Agitación de la celulosa en el tamiz; D) Celulosa del tamaño de 0.075 mm; y E) Tamaños 2 y 0.075 mm

Experimento de biosorción

Para el procedimiento se pesaron 0.05, 0.25, 0.5 y 0.75 g de celulosa de maíz para los dos tamaños de malla en un tubo de centrifuga de 15 mL. Después se adicionaron

4.75 mL de agua desionizada y 200 μ L de p,p-DDT de una solución de 50 ppm, 12.5 μ L de HCB de una solución de 4 ppm, 12.5 μ L de Dieldrín de una solución de 1 ppm y 4 μ L de 4,4-DDD de una solución de 50 ppm, para obtener al final una concentración 40, 1000, 10, 2.5 y 40 ppb de p,p-DDT, 4,4-DCB, HCB, Dieldrín y 4,4-DDD respectivamente. La mezcla se agito y se dejó reposar durante 0 (tiempo inicial), 1, 5 y 15 horas de tiempo de contacto, posteriormente se filtró la muestra (Figura 9).

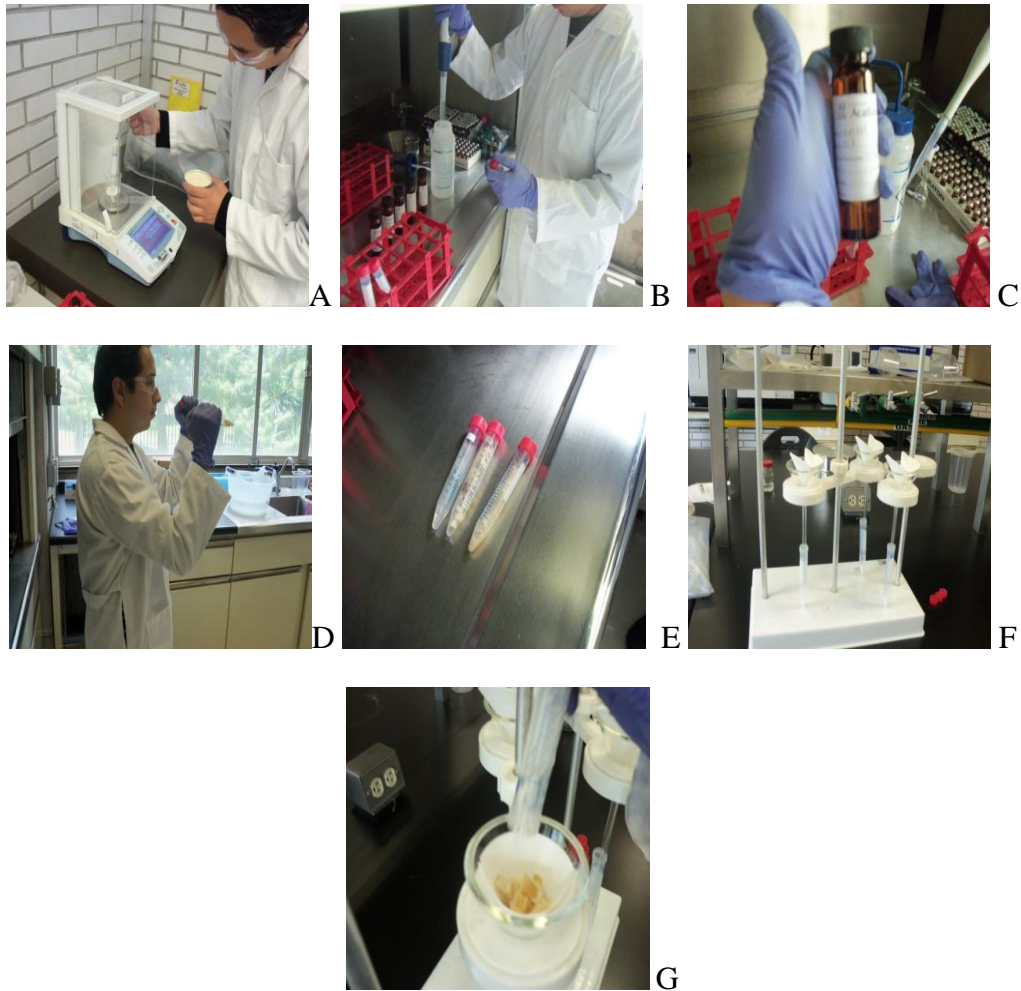


Figura 9.- Experimento de biosorción: A) Medición de la celulosa de maíz; B) Adición del agua desionizada; C) Adición de plaguicidas organoclorados; D) Agitación de los tubos de centrifuga; E) Reposo de los tubos; F) Equipo montado para filtrar; G) Filtración.

Extracción de la muestra contaminada

La parte filtrada se recibió en tubo de centrifuga, el cual contiene 0.25 g de NaCl para propiciar la separación de la muestra. Después el tubo se lavó con agua desionizada y

se filtró de nuevo hasta obtener un volumen final de 5 mL. Posteriormente se adiciono al tubo 5 mL de hexano, se agitó y se adiciono al tubo que contiene la sal con el agua filtrada. En seguida la muestra se agitó manualmente y en vortex durante 1 minuto cada una, después se colocó en la centrifugadora a 2500 r.p.m durante 2 minutos. Finalmente se realizó la extracción de la muestra tomando 1.5 mL de la fase orgánica y esta se colocó en un vial y se analizó en el cromatógrafo de gases con detector de captura de electrones (figura 10).

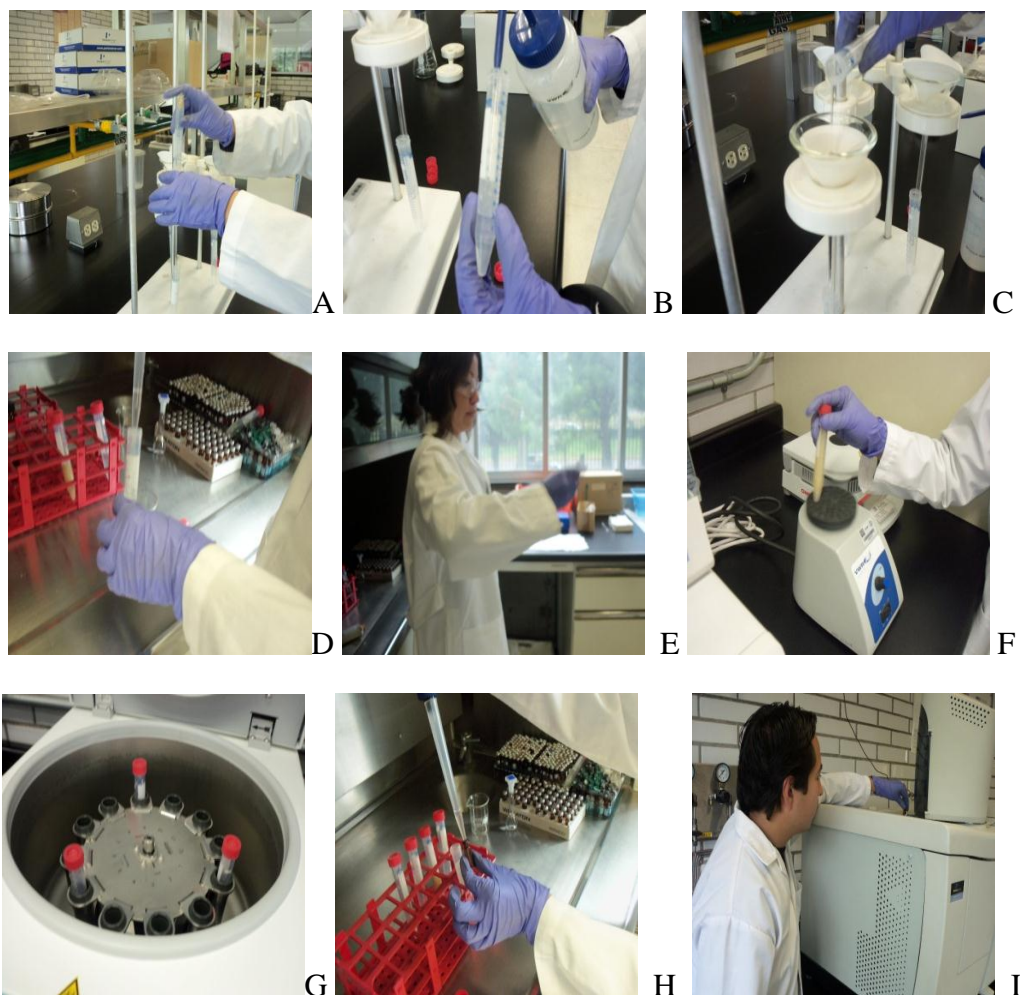


Figura 10.- Extracción de la muestra contaminada: A) Recepción de la parte filtrada en el tubo con NaCl; B) Adición de agua desionizada; C) Filtración del agua desionizada; D) Adición de hexano; E) Agitación manual; F) Agitación en vortex; G) Tubos en el equipo de centrifuga; H) Extracción de la muestra; I) Introducción de la muestra en el equipo.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Resultados y discusión.

Se determinó el porcentaje de remoción de los plaguicidas en el agua, al comparar estas concentraciones con el punto medio de la curva de calibración por medio de la ecuación (16):

$$\% \text{Remoción}_{Y_{ijk}} = \frac{\text{Area}_{PM} - \text{Area}_{Y_{ijk}}}{\text{Area}_{PM}} \times F \times 100\% \quad (16)$$

Dónde:

$\% \text{Remoción}_{Y_{ijk}}$ - Porcentaje de remoción del experimento;

$\text{Area}_{Y_{ijk}}$ - Área obtenida del experimento en $\mu\text{V} \cdot \text{seg}$;

Area_{PM} - Área obtenida del punto medio de la curva de calibración en $\mu\text{V} \cdot \text{seg}$;

F - Factor de dilución de las soluciones el cual es de 1.0508;

Los resultados de las curvas de calibración se presentan en la tabla No. 22, mientras que sus respectivas gráficas se encuentran en el anexo 1.

Tabla 22.- Curvas de calibración de los plaguicidas.

Plaguicida	HCB		Dieldrin		4,4-DDD		p,p-DDT	
	Conc. ($\mu\text{g/L}$)	Área ($\text{mV} \cdot \text{seg}$)	Conc. ($\mu\text{g/L}$)	Área ($\text{mV} \cdot \text{seg}$)	Conc. ($\mu\text{g/L}$)	Área ($\text{mV} \cdot \text{seg}$)	Conc. ($\mu\text{g/L}$)	Área ($\text{mV} \cdot \text{seg}$)
1	1	431601.39	0.5	64471.69	10	549340.71	10	782651.04
2	5	738521.84	1	141373.15	20	715565.48	20	655500.29
3	10	1603505.95	2.5	180213.15	40	1685339.75	40	1571309.86
4	15	2363665.37	5	352498.63	80	3196628.444	80	3256511.12
5	20	3585450.42	7.5	608959.29	100	4518276.01	100	4564568.8

Los resultados de la capacidad adsorptiva de la celulosa de maíz para los diferentes plaguicidas estudiados se dan a continuación:

Hexaclorobenceno.

De acuerdo a los resultados obtenidos (Tabla 23), el mayor porcentaje de remoción fue 85.77% con tamaño de malla de 2 mm, con un tiempo de contacto de 1 hora y con la concentración de adsorbente de 0.15 g/mL. Por otro lado, para el tamaño de malla de 0.075 mm el valor alcanzado de remoción fue de 78.08 % con un tiempo de 5 horas y con concentración de adsorbente de 0.05 g/mL.

Tabla 23.- % Remoción de Hexaclorobenceno.

Tamaño (mm)	Concentración (g/mL)	Tiempo (h)			
		0i	1	5	15
2	0.01	89.6336	66.8096	73.6683	71.8343
	0.05	88.0476	64.2127	75.7268	68.0480
	0.1	85.2759	82.6692	76.8271	70.3122
	0.15	69.9486	85.7720	73.5803	72.7205
0.075	0.01	56.9196	15.5407	58.2848	53.8334
	0.05	52.4838	64.5209	78.0802	58.3514
	0.1	35.1770	64.3816	66.2882	68.5358
	0.15	40.4804	65.7561	69.4558	72.8717

Dieldrin.

En el caso del Dieldrin (Tabla 24), el porcentaje mayor de remoción 94.64%, con un tamaño de malla de 2 mm, tiempo de 1 h y 0.15 g/mL de concentración de adsorbente. Para el tamaño de malla de 0.075 mm presentó la siguiente remoción de 91.86%, un tiempo de 15 horas y con las concentración de adsorbente 0.15 g/mL.

Tabla 24.- % Remoción de Dieldrin.

Tamaño (mm)	Concentración (g/mL)	Tiempo (h)			
		0i	1	5	15
2	0.01	89.6270	81.4687	86.0800	90.0666
	0.05	93.3415	81.9467	91.1945	89.1901
	0.1	91.4757	89.3731	92.0819	86.1644
	0.15	79.7355	94.6456	89.1924	90.9319
0.075	0.01	9.3201	33.7028	79.1083	72.9654
	0.05	69.6384	67.1253	85.8059	76.3705
	0.1	70.9136	73.0614	84.2083	82.1369
	0.15	65.2629	70.8551	81.7681	91.8603

4,4-DDD

Para el tamaño de malla de 2 mm (Tabla 25) se obtuvo la siguiente remoción de 92.47%, al tiempo de 1 horas y con las concentraciones de adsorbente de 0.15 g/mL. El tamaño de malla de 0.075 mm tuvo una remoción de 84.49 % al tiempo de 1 horas y 0.15 g/mL de concentración de adsorbente.

Tabla 25.- % Remoción de 4,4-DDD.

Tamaño (mm)	Concentración (g/mL)	Tiempo (h)			
		0i	1	5	15
2	0.01	87.8449	78.8355	84.3128	84.6344
	0.05	88.6904	80.2392	86.1481	86.3473
	0.1	89.3065	90.2170	86.5866	83.8534
	0.15	77.1839	92.4794	84.7248	85.4981
0.075	0.01	61.0112	36.1850	62.2996	62.9402
	0.05	71.6298	73.6325	81.8512	67.0026
	0.1	72.8713	74.5355	75.9901	72.6060
	0.15	66.6799	75.8704	75.8366	84.4925

p,p-DDT

En este caso cuando el tamaño de malla de 2 mm (Tabla 26) la remoción fue de 88.45% al tiempo de 1 horas y con la concentración de adsorbente de 0.15 g/mL, y para el tamaño de malla de 0.075 mm tuvo una remoción de 75.31% con un tiempo de 15 horas y 0.15 g/mL de concentración de adsorbente.

Tabla 26.- % Remoción de p,p-DDT.

Tamaño (mm)	Concentración (g/mL)	Tiempo (h)			
		0i	1	5	15
2	0.01	86.2867	58.9600	82.3100	81.1927
	0.05	88.9514	77.0244	84.7644	78.7848
	0.1	86.6913	87.6906	85.5298	73.4709
	0.15	59.0366	88.4529	80.9000	78.6919
0.075	0.01	56.6460	14.7970	50.2419	48.9454
	0.05	54.0574	59.7820	57.6290	44.2934
	0.1	50.0116	66.8053	63.5263	55.2937
	0.15	46.8440	66.1220	61.5195	75.3104

Todos los plaguicidas alcanzan la mayor remoción con el tamaño de malla de 2 mm, con tiempo de contacto de 1 y una concentración de 0.15 g/mL. Los cromatogramas de las curvas de calibración, así como de los resultados de los experimentos se presentan en los anexo 6.

Modelo de sorción

Para evaluar los modelos de sorción propuestos, se emplearon las ecuaciones linealizadas de Langmuir (ec. 7), Freundlich (ec. 8) y B. E. T (7) y para determinar la cinética de sorción se empleó el modelo de pseudo-segundo orden. Los resultados experimentales se ajustaron con éstos modelos para determinar las isotermas de cada contaminante. Los dos modelos tienen una correlación adecuada, como se muestra en el anexo 4 para cada contaminante. Las isotermas de sorción para cada uno de los compuestos estudiados se dan en el anexo 5.

Estos modelos fueron originalmente desarrollados para describir la adsorción en un sistema sólido-gas. En el modelo de Langmuir se asume la formación de una monocapa de uno o más de los adsorbatos sobre la superficie del adsorbente. En cambio, el modelo de Freundlich es una ecuación empírica que considera al adsorbente como una superficie heterogénea.

De acuerdo a los resultados obtenidos de la Tabla 27 con el modelo de Langmuir, los plaguicidas Hexaclorobenceno y p,p-DDT, obtuvieron valores de coeficiente de variación altos con ambos tamaños de malla, mientras que el 4,4-DDD, solo lo obtuvo con el tamaño de malla 2 mm.

Tabla 27.- Resultados obtenidos del ajuste por el modelo de Langmuir.

Plaguicida	Tamaño de malla (mm)	Pendiente (m)	Ordenada al origen (b)	Coefficiente de variación (r^2)	q_{max}	B
HCB	2	362.6957	-94.0556	0.9945	-0.0106	-0.2593
	0.075	131.9336	-20.3435	0.9908	-0.0492	-0.1542
Dieldrín	2	48.9378	-152.1935	0.8053	-0.0066	-3.1099
	0.075	10.1207	16.3453	0.8111	0.0612	1.6150
4,4-DDD	2	143.2644	-11.7544	0.9749	-0.0851	-0.0821
	0.075	52.6896	-0.7710	0.8091	-1.2970	-0.0146
p,p-DDT	2	99.9301	-6.3601	0.9799	-0.1572	-0.0637
	0.075	76.9852	0.0291	0.9978	34.4828	$3.77 \cdot 10^{-4}$

Con el modelo de Freundlich (Tabla 28), el Hexaclorobenceno obtuvo coeficientes de variación satisfactorios con ambos tamaños de malla. El 4,4-DDD y el p,p-DDT ambos presentaron valores altos con el tamaño de 2 mm.

Tabla 28.- Resultados obtenidos del ajuste por el modelo de Freundlich.

Plaguicida	Tamaño de malla (mm)	Pendiente (m)	Ordenada al origen (b)	Coefficiente de variación (r^2)	K	n
HCB	2	7.9940	-12.2409	0.9287	$4.83 \cdot 10^{-6}$	0.1251
	0.075	2.4832	-5.9394	0.936	0.0026	0.4027
Dieldrín	2	4.671	2.78	0.6272	16.119	0.2141
	0.075	0.7552	-3.0268	0.7602	0.0485	1.3242
4,4-DDD	2	5.0425	-12.4877	0.9975	$3.77 \cdot 10^{-6}$	0.1983
	0.075	1.3813	-4.6976	0.762	0.0091	0.724

Continuación de tabla 28.- Resultados obtenidos del ajuste por el modelo de Freundlich.

Plaguicida	Tamaño de malla (mm)	Pendiente (m)	Ordenada al origen (b)	Coefficiente de variación (r^2)	K	n
p,p-DDT	2	3.1168	-8.4229	0.9995	0.0002	0.3208
	0.075	1.45	-5.548	0.6811	0.0039	0.6897

Finalmente se tiene el modelo de BET (Tabla 29), en donde se observa que todos los valores fueron satisfactorios salvo en el caso del Dieldrin con el tamaño de malla de 2 mm.

Tabla 29.-Resultados obtenidos del ajuste por el modelo de B.E.T.

Plaguicida	Tamaño de malla (mm)	Pendiente (m)	Ordenada al origen (b)	Coefficiente de variación (r^2)	B	Q ⁰
HCB	2	-74.3261	199.1176	0.9742	0.6267	0.0080
	0.075	-31.6649	58.8768	0.9064	0.4622	0.0367
Dieldrin	2	-15.3177	107.0848	0.7476	0.857	0.0109
	0.075	-25	80.9176	0.9308	0.691	0.0179
4,4-DDD	2	-4.9216	16.6252	0.919	0.704	0.0854
	0.075	-7.7662	16.9467	0.9656	0.5417	0.1089
p,p-DDT	2	-1.8307	3.009	0.979	0.3916	0.8487
	0.075	-13.3482	21.8486	0.9491	0.3891	0.1176

Analizando los resultados obtenidos anteriormente, se encontró que el modelo que mejor se ajusta a este sistema es el de B.E.T., debido a que se tienen los coeficientes de variación más altos y con ambos tamaños de malla. Este modelo implica una adsorción física del adsorbente (celulosa de maíz) con el analito (plaguicidas). De acuerdo a las referencias encontradas de biosorción, indican que el mecanismo de sorción se ajusta con los modelos de Langmuir y Freundlich, los cuales hablan de una quimisorción del plaguicida.

Debido a las consideraciones anteriores y a las tablas de resultados de modelos, el que mejor se ajusta al sistema es el de Langmuir. Este modelo considera lo siguiente: Existe un número fijo de sitios para adsorción; en la que todos los sitios activos son equivalentes, una sola molécula de adsorbato interactúa con un sitio activo y no existen interacciones entre adsorbatos [48].

Cinética de sorción

En la tabla 29 y en el anexo 5 se muestran los resultados obtenidos de las constantes al aplicar este modelo. Al comparar las capacidades de sorción en el equilibrio

experimentales ($q_{e \text{ exp}}$) con las obtenidas en el modelo ($q_{e \text{ mod}}$), se encontró que son diferentes, a pesar de ello se obtuvieron coeficientes de variación de 0.9999.

Tabla 29.- Resultados obtenidos del ajuste cinético del modelo de pseudo-segundo orden.

Plaguicida	Tamaño de absorbente (mm)	Concentración de absorbente (g/L)	$y=mx+b$	R^2	q_e	K_2	h
HCB	2	10	1.4687x-0.0043	0.9998	0,6809	-107.8116	-49.9804
		50	7.8007x-1.4549	0.9983	0,1282	-0.0113	-0.0002
		100	15.268x-4.5023	0.9994	0,0655	-0.0010	-4.09*10 ⁻⁶
		150	22.022x-2.9596	0.9999	0,0454	-0.0007	-1.44*10 ⁻⁶
	0.075	10	1.7167x+2.7334	0.9729	0,5825	0.1241	0.0421
		50	9.2518x-5.7727	0.9924	0.1081	-0.0020	-2.36*10 ⁻⁶
		100	15.296x+1.8868	0.9999	0.0654	0.0023	9.68*10 ⁻⁶
		150	21.537x+4.0998	0.9998	0.0464	0.0005	1.13*10 ⁻⁶
Dieldrin	2	10	4.3883x+0.8116	0.9999	0.2279	0.0640	0.0033
		50	22.32x+0.3018	0.9998	0.0448	0.0067	1.34*10 ⁻⁵
		100	46.693x-8.0633	0.9995	0.0214	-5.69*10 ⁻⁵	-2.61*10 ⁻⁸
		150	65.915x+1.0816	0.9999	0.0152	0.0002	4.90*10 ⁻⁸
	0.075	10	5.1418x+3.5181	0.9906	0.1945	0.0108	0.0004
		50	26.142x-4.0057	0.9976	0.0383	-0.0004	-5.34*10 ⁻⁷
		100	48.321x+1.6125	0.9997	0.0207	0.0003	1.14*10 ⁻⁷
		150	63.38 x+32.484	0.9990	0.0158	7.66*10 ⁻⁶	1.91*10 ⁻⁹
4,4-DDD	2	10	0.3218x+0.0207	0.9999	3.1075	466.5064	4504.9035
		50	1.5762x+0.1002	0.9999	0.6344	4.0171	1.6169
		100	3.2879x-0.4213	0.9999	0.3041	-0.2196	-0.0203
		150	4.8168x-0.1689	0.9999	0.2076	-0.2552	-0.0110
	0.075	10	0.4184x+0.2655	0.9983	2.3901	21.5155	122.9048
		50	2.1043x-1.0376	0.9957	0.4752	-0.2176	-0.0492
		100	3.808x-0.4806	0.9997	0.2626	-0.1434	-0.0099
		150	4.7704+1.7551	0.9984	0.2096	0.0250	0.0011
p,p-DDT	2	10	0.3443x+0.0842	0.9993	2.9044	100.1876	845.1617
		50	1.8191x-0.2634	0.9992	0.5497	-1.1473	-0.3467
		100	3.9623x-1.7108	0.9981	0.2524	-0.0372	-0.0024
		150	5.4824x-0.775	0.9999	0.1824	-0.0429	-0.0014
	0.075	10	0.5077x+0.853	0.9801	1.9697	4.5482	17.6450
		50	3.2857x-2.2621	0.995	0.3043	-0.0409	-0.0038
		100	5.2262x-2.1488	0.9985	0.1913	-0.0170	-0.0006
		150	5.5098x+3.4706	0.9937	0.1815	0.0095	0.0003

Al mismo tiempo, se encontró que la sorción en el equilibrio va disminuyendo conforme aumenta la concentración del adsorbente (q_e vs Conc. sorbente). Esto indica que la adsorción se da principalmente en los primeros minutos y posteriormente disminuye hasta llegar al equilibrio, donde a mayor cantidad de adsorbente es menor la presencia de plaguicidas libres para ocupar un sitio activo. De acuerdo con los coeficientes de variación y las constantes obtenidas, se llegó a la conclusión de que este modelo ajusta satisfactoriamente a los datos experimentales.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

Conclusiones

- 1) La celulosa de maíz empleada como adsorbente mostró ser muy eficiente para la remoción de los compuestos organoclorados, al lograrse adsorciones de hasta 85.77% de hexaclorobenceno, 94.64% de dieldrin, 92.47% de 4,4-DDD y 88.45% de p,p-DDT. Esto demuestra que este método puede ser utilizado como una alternativa más para la eliminación de estos contaminantes, además de otros plaguicidas clorados.
- 2) El factor que influyó principalmente en la adsorción fue el tamaño de malla, obteniéndose los mejores resultados con el tamaño de 2 mm. Esto se debe a que el tamaño de las moléculas es muy grande para que puedan fijarse los contaminantes al adsorbente.
- 3) La variable que afectó en gran medida el proceso de adsorción fue el tiempo, obteniendo su mejor adsorción de los contaminantes organoclorados en la primera hora de contacto con el adsorbente.
- 4) Todos los plaguicidas organoclorados empleados se ajustan al modelo de sorción de Langmuir de acuerdo a las referencias encontradas.
- 5) La técnica de biosorción de los plaguicidas en el agua estudiada en este trabajo, tiene la ventaja de ser sencilla y de bajo costo.

Recomendaciones

- 1) Se recomienda realizar estudios sobre otras variables que afectan el proceso de adsorción como la temperatura.
- 2) Emplear intervalos de medida menores a 5 horas, con la finalidad de obtener un perfil más detallado de la biosorción.
- 3) Realizar el biotratamiento a la celulosa con el contaminante.

Bibliografía

- [1] B. E. J. Cisneros, La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada, México: Limusa , 2001.
- [2] C. N. d. Agua, «Estadísticas del Agua en México,» Comisión Nacional del Agua , México, 2014.
- [3] L. O. Arrascaeta, «Contaminación del Agua por Plaguicidas Químicos,» *FITOSANIDAD*, vol. 6, nº 3, pp. 55-62, 2002.
- [4] M. Á. Karam, g. Ramírez y P. B. Montes, «Plaguicidas y salud en la población,» *Ciencia Ergo Sum*, vol. 11, nº 003, pp. 246-254, 2004.
- [5] I. Restrepo, Los plaguicidas en México, México: Comisión Nacional para los Derechos Humanos, 1992.
- [6] J. y. L. M. Ramírez, «Plaguicidas: clasificación, uso, toxicología y medición de la exposición,» *Arch Prev Riesgos Labor* , vol. 4, nº 2, pp. 67-75, 2001.
- [7] F. y. S. T. Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, «Cátalogo de plaguicidas,» Instituto Nacional de Ecología, México, 2004.
- [8] I. N. d. E. y. C. Climatico, «Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climatico,» Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 26 Junio 2015. [En línea]. Available: <http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/>. [Último acceso: 14 Febrero 2016].
- [9] C. Baird, Química ambiental, Barcelona, España: Reverté , 2001.
- [10] D. M. d. R. D. Sánchez, D. G. d. C. C. Nucamendi, I. C. M. Escondrillas, B. M. F. González, D. M. R. S. Molina , D. E. D. L. Barrón , C. M. d. C. L. Ojeda , C. G. D. Guillén , M. M. I. M. Martínez , L. e. T. S. M. M. Torres , L. e. E. M. G. Sánchez y C. S. R. Nava , «Panorama histórico de morbilidad y mortalidad por Intoxicación por plaguicidas en México 1995-2012,» Secretaria de Salud, México, 2013.
- [11] C. F. p. I. P. C. R. S. -. D. G. d. S. Ambiental, «Primer diagnostico nacional de salud ambiental y ocupacional,» Comisión Federal para la Protección Contra Riesgos Sanitrios - Dirección General de Salud Ambiental, México, 2002.
- [12] S. d. S. -. D. G. d. Epidemiología, «Anuarios de Morbilidad 1984-2014,» 30 Abril 2014. [En línea]. Available: <http://www.epidemiologia.salud.gob.mx/anuario/html/anuarios.html>. [Último acceso: 17 Septiembre 2015].

- [13] P. Germany, «Pesticides and health hazards - Facts and figures,» Pestizid Aktions-Netzwerk e.V., Alemania, 2012.
- [14] C. p. I. C. Ambiental, «Compilación y clasificación de información inédita sobre sustancias tóxicas persistentes y bioacumulables en México (informe sobre literatura gris),» Comisión para la Cooperación Ambiental, Canadá, 2009.
- [15] S. Henao y O. Nieto, *Insecticidas organoclorados, piretrinas y piretroides.*, Guatemala : INCAP MDE-025.
- [16] C. F. p. I. P. C. R. S. - C. d. A. Sanitaria, «Base de datos de licencias de establecimientos que fabrican, formulan o emban plaguicidas y/o nutrientes vegetales,» Comisión Federal para la Protección Contra Riesgos Sanitarios - Comisión de Autorización Sanitaria, México, 2015.
- [17] I. N. d. E. y. Geografía, «El sector alimentario en México,» Instituto Nacional de Estadística y Geografía, México, 2014.
- [18] G. D. Fernández, *NOM-127-SSA1-1994*, México: Secretaria de Salud , 1994.
- [19] OMS, «Guías pra la calidad del agua potable,» World Health Organization, Ginebra, Suiza, 2006.
- [20] ATSDR, *Toxicological profile for Aldrin/Dieldrin*, Atlanta, Georgia: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2002.
- [21] ATSDR, *Toxicological profile for DDT, DDE and DDD*, Atlanta, Georgia : Agency for Toxic Substances and Disease Registry , 2002.
- [22] ATSDR, *Draft toxical profile for hexachlorobenzene*, Atlanta, Georgia: Agency for Toxic Substances and Disease Registry , 2013.
- [23] A. M. P. Sergio Enrique Cortéz Zamora, *Determinación de plaguicidas organoclorados por cromatografía de gases con captura de electrones (CG/ECD) en aguas para consumo humano.*, México: Universidad Nacional Autónoma de México , 2005.
- [24] O. G. R. G., *Determinación de plaguicidas organoclorados en el agua potable de Cd. Victoria, Tamaulipas y su potencial riesgo a la salud.*, Monterrey: Universidad Autónoma de Nuevo León , 2004.
- [25] D. R. C. M., *Manual de Diagnóstico, Tratamiento y Prevención de Intoxicaciones Agudas por Plaguicidas*, La Paz Bolivia : PLAGBOL, 2008.
- [26] L. G. C. y. M. d. R. Torres, *Plaguicidas organoclorados*, México: Departamento de

Hidrobiología. D.C.B.S. UAM-I, 1998.

- [27] M. C. Ramírez, «Diagnóstico situacional del uso de DDT y el control de la malaria,» PNUMA, México, 2000.
- [28] I. G. y. C. Dorronsoro, «Libros web, monografías, trabajos de investigación, conferencias, atlas.... sobre la edafología y los suelos.,» 30 Mayo 2015. [En línea]. Available: <http://www.edafologia.net/conta/tema00/home.htm>. [Último acceso: 17 Junio 2015].
- [29] I. N. d. Ecología, *El Hexaclorobenceno en perspectiva*, México: INE-SEMARNAT, 2003.
- [30] D. t. opinión, «Da tu opinión,» 25 Mayo 2011. [En línea]. Available: <http://www.datuopinion.com/hexaclorobenceno>. [Último acceso: 23 Junio 2015].
- [31] ELIKA, «ELIKA Fundación Vasca para la Salud Agroalimentaria,» 28 Febrero 2013. [En línea]. Available: http://www.elika.eus/es/fichas_sustancias_indeseables.asp?id_cat=2. [Último acceso: 26 Junio 2015].
- [32] I. N. d. S. e. H. e. e. trabajo, «Dieldrin,» Documentación Límites Exposición Profesional, México , 2013.
- [33] P. P. I. d. S. d. I. Sustancias, «Aldrin y Dieldrin,» Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud; División de Salud y Ambiente; Organización Panamericana de la Salud; Organización Mundial de la Salud, Metepec Edo. de México, México , 1996.
- [34] FAO, «Eliminación de Grandes Cantidades de Plaguicidas en Desuso en los Países en Desarrollo,» Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura , Roma, 1996.
- [35] R. S. Ramalho, D. J. Beltrán y F. de Lora, Tratamiento de Aguas Residuales, Barcelona, España : Reverté , 1997.
- [36] P. Torres, C. Cruz, M. González, H. M. Gutiérrez, L. E. Barba, J. C. Escobar y L. G. Delgado, «Reducción de pentaclorofenol en el agua cruda del río Cauca mediante adsorción con carbón activado,» *Ingeniería e Investigación*, vol. 28, nº 3, pp. 92-95, 2008.
- [37] J. F. V. Narvárez, J. A. B. Palacio y F. J. M. Molina, «Persistencia de plaguicidas en el ambiente y su ecotoxicidad: Una revisión de los procesos de degradación natural,» *Gestión y ambiente*, vol. 15, nº 3, pp. 27-38, 2012.
- [38] F. M. Machuca y J. Á. M. Colina, «La fotodegradación puede ser utilizada para degradar 2,4-D, Diuron y Ametrina empleando TiO₂ y luz UV artificial, como se observo en el estudio realizado por Machuca y Colina,» *Ingeniería y desarrollo*, vol. 29, nº 1, pp. 84-100, 2011.

- [39] J. Benítez, J. L. Acero, F. J. Real y S. Roman, «Oxidation of MPCA and 2,4-D by UV radiation, ozone and combinations UV/H₂O₂ and O₃/H₂O₂,» *Environmental Science and Health*, vol. 39, nº 3, pp. 393-409, 2004.
- [40] EPA, «Guía del ciudadano: La deshalogenación química,» EPA 542-F-96-020, México, 1996.
- [41] S. E. Manahan, *Introducción a la química ambiental*, D.F., México: Reverté, 2007.
- [42] F. C. Rodríguez, M. D. R. Ruiz, R. B. Plá, M. J. H. Romera, F. J. C. Domínguez, V. C. Moreno y R. M. M. Luque, *Biotecnología ambiental*, Madrid, España: Tébar, 2005.
- [43] A. E. L. Delgadillo, C. A. R. González, F. G. Prieto, J. R. I. Villagómez y O. S. Acebedo, «Fitorremediación: Una alternativa para eliminar la contaminación,» *Tropical and Subtropical Agroecosystems*, vol. I, nº 14, pp. 597-612, 2011.
- [44] K. Stamatii Sánchez, A. Alarcón, R. Ferrera Cerrato, C. Nava Díaz, J. Sánchez Escudero, J. S. Cruz Sánchez y M. Del Pilar Castillo, «Tolerancia de Hongos Filamentosos a Endosulfán, Clorpirifos y Clorotalonil en condiciones in vitro,» *Contaminación Ambiental*, vol. 31, nº 1, pp. 23-37, 2014.
- [45] P. P. Gan y S. F. Yau Li, «Biosorption of elements,» de *Elements recovery and sustainability*, Cambridge, Reino Unido, RSC Publishing, 2013, pp. 80-113.
- [46] A. M. Thomas A. Davisa. Bohumil Volesky, «Review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae,» *Water Research*, vol. 37, nº 18, pp. 4311-4330, 2003.
- [47] M. V. Rodríguez, D. C. Vargas, M. G. Marrufo y X. D. Benetton, «Evaluación del proceso de biosorción con cáscaras de naranja para la eliminación del colorante comercial Lanazol Navy CE en aguas residuales de la industria textil,» *Ingeniería*, vol. 13, nº 3, pp. 39-43, 2009.
- [48] A. H. Estévez, *Biosorción de níquel divalente por materiales biológicos inactivos*, México: Instituto Politécnico Nacional, 2009.
- [49] M. G. Zuhra y B. M. M. I., «The removal efficiency of chestnut shell for selected pesticides from aqueous solutions,» *Colloid and Interface Science*, vol. 1, nº 315, pp. 33-40, 2007.
- [50] M. Gravilescu, «Biosorption in environmental remediation,» de *Biorremediation technology: Recent advances*, India, Springer, 2010, pp. 35-99.
- [51] J. M. Martín Martínez, *Adsorción física de gases y vapores*, España: Universidad de Alicante, 1990.
- [52] F. A. Gunther y J. D. Gunther, *Residue Reviews volume 32: The Triazine Herbicides*, New York,

US.: Springer-Verlag, 1970.

- [53] P. M. Maribel, A. H. José, B. A. Bruno y Palacios, «Caracterización de hojas de mazorca de maíz y bagazo de caña para la elaboración de una pulpa celulósica mixta,» *UAEM Redalyc*, vol. 18, nº 3, pp. 37-51, 2012.
- [54] produccionmundialmaiz.com, «produccionmundialmaiz.com,» 2013-2014. [En línea]. Available: <https://www.produccionmundialmaiz.com/previous-year.asp>. [Último acceso: 13 09 2015].
- [55] e. a. T. Amos, *Ecología-contaminación-medio ambiente*, México: Nueva Editorial Interamericana , 1972.
- [56] H. W. Laclette, «Información agropecuaria y del medio ambiente,» 12 Abril 2014. [En línea]. Available: <http://heidywagner.tumblr.com/post/82546373632/hojas-de-maiz-en-la-elaboracion-de-alimentos>. [Último acceso: 29 Junio 2015].
- [57] I. Á. A. y. M. S. Griffin, «Evaluación de la hoja de maíz como posible fuente de material puzolánico,» *Tecnología y Construcción* , vol. 21, nº 3, pp. 54-57, 2005.
- [58] M. C. Rand, *FUNDAMENTALS OF AQUATIC TOXICOLOGY: Effects, Enviromental Fate and Risk Assessment*, Estados Unidos de America: Taylor & Francis Group, 2003.
- [59] L. O. Arrazcaeta, «Contaminación de las aguas por plaguicidas químicos,» *Fitosanidad*, vol. 6, nº 3, pp. 55-62, 2002.
- [60] M. C. Rand, *FUNDAMENTALS OF AQUATIC TOXICOLOGY: Effects, Enviromental Fate and Risk Assessment*, Estados Unidos de América : Taylor & Francis Group , 2003.
- [61] I. N. d. Ecología, *El Hexaclorobenceno en Perspectiva*, México: INE-SEMARNAT, 2003.
- [62] B. L. R. Martha L. Herrejón Figueroa, «Cinética e isothermas de adsorción de Pb (II) en suelo de Monterrey,» *Ingenierías*, vol. 11, nº 41, pp. 24-31, 2008.
- [63] H. El Bacouri, J. Usero, J. Morillo y A. Ouassini, «Adsorptive features of acid-treated olive stones for drin pesticides: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies,» *Bioresource Technology*, vol. 100, pp. 4147-4155, 2009.

Anexo 1.- Curvas de calibración de los plaguicidas.

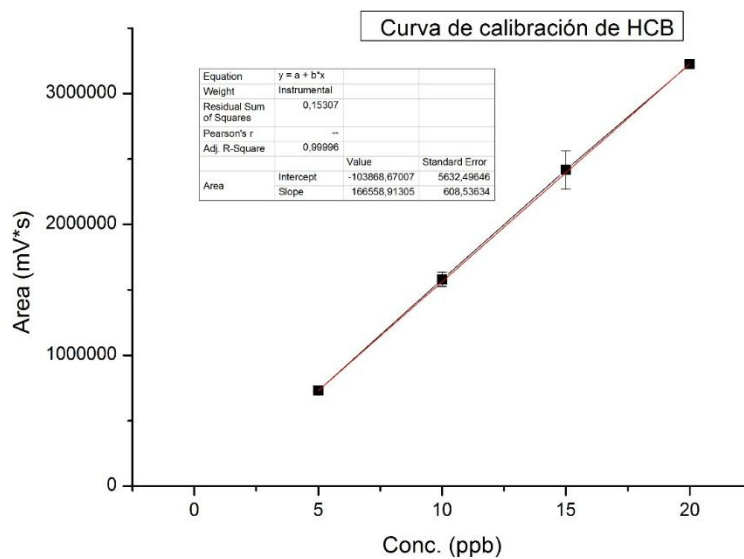


Figura 11.- Curva de calibración para el hexaclorobenceno.

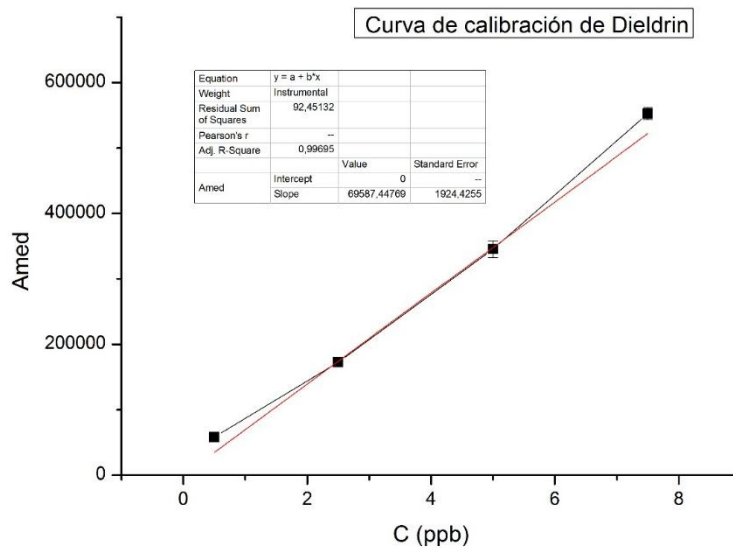


Figura 12.- Curva de calibración del dieldrin.

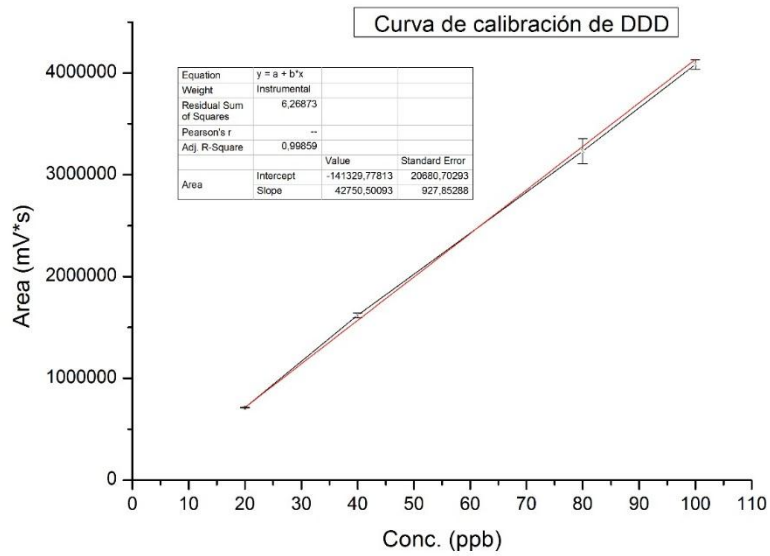


Figura 13.- Curva de calibración del 4,4-diclorodifenildicloroetano.

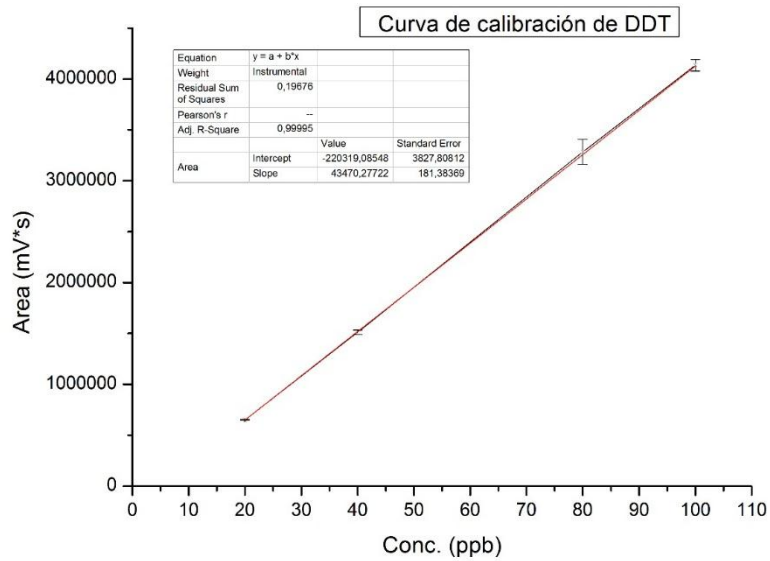


Figura 14.- Curva de calibración del p,p-diclorodifeniltricloroetano.

Anexo 2.- Porcentajes de remoción de los plaguicidas en el experimento de biosorción.

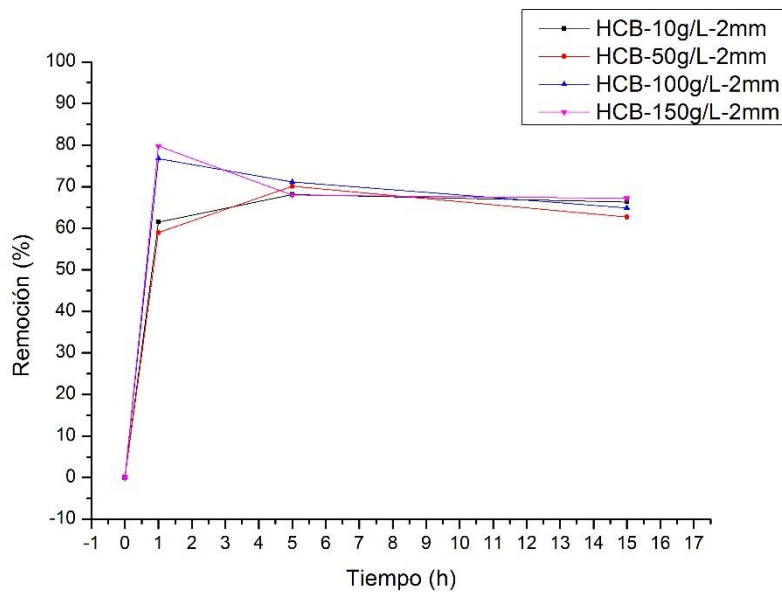


Figura 15.- Remoción del hexaclorobenceno para el tamaño de adsorbente de 2 mm.

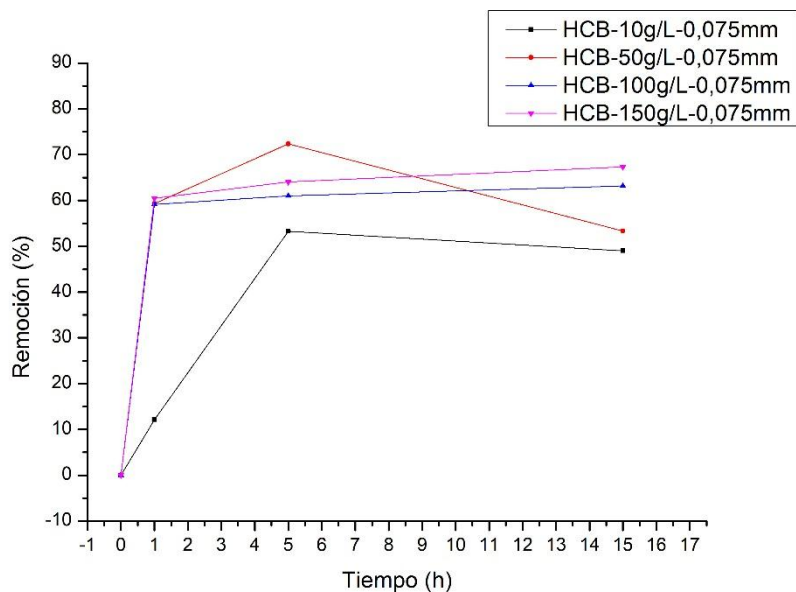


Figura 16.- Remoción del hexaclorobenceno para el tamaño de adsorbente de 0.75 mm.

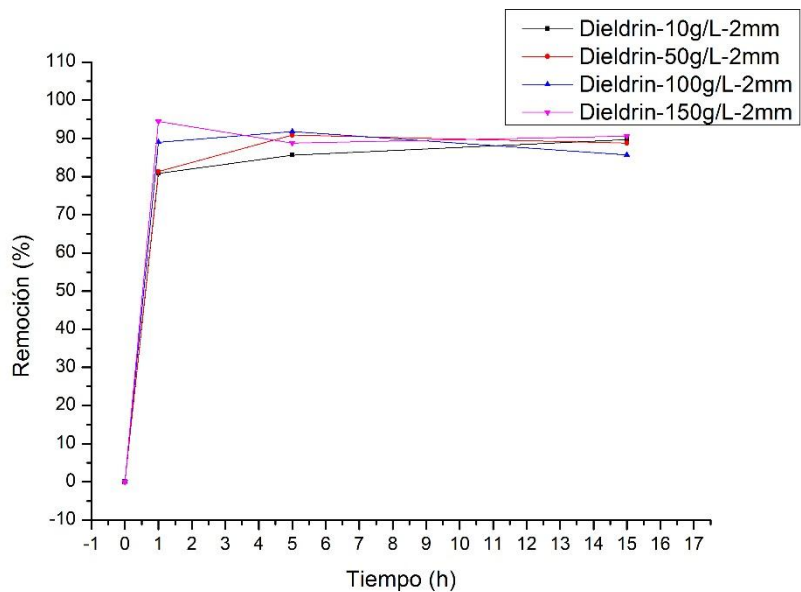


Figura 17 Remoción del dieldrin para el tamaño de adsorbente de 2 mm.

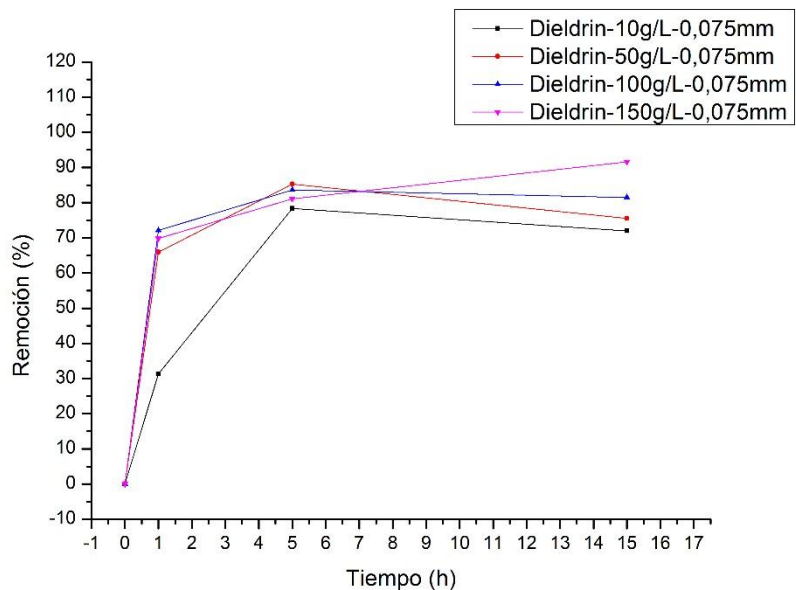


Figura 18.- Remoción del dieldrin para el tamaño de adsorbente de 0.75 mm.

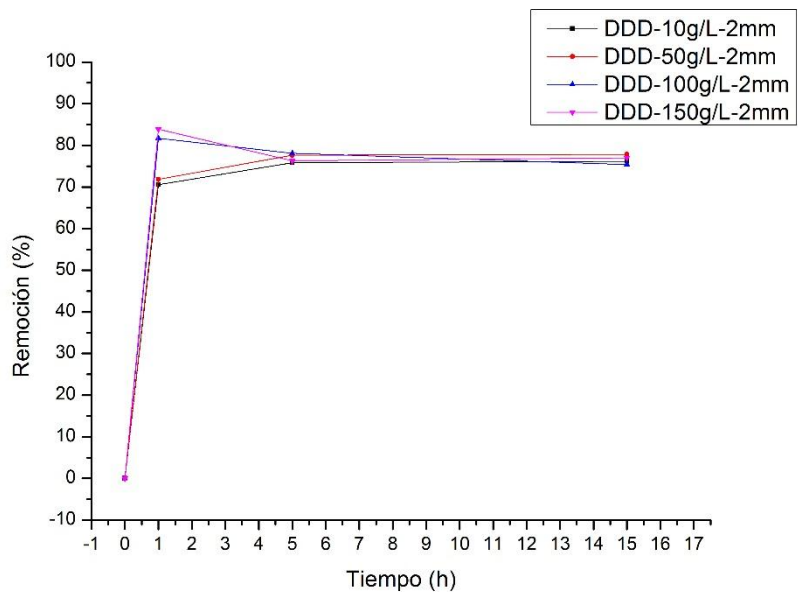


Figura 19.- Remoción del 4,4-diclorodifenildicloroetano para el tamaño de adsorbente de 2 mm.

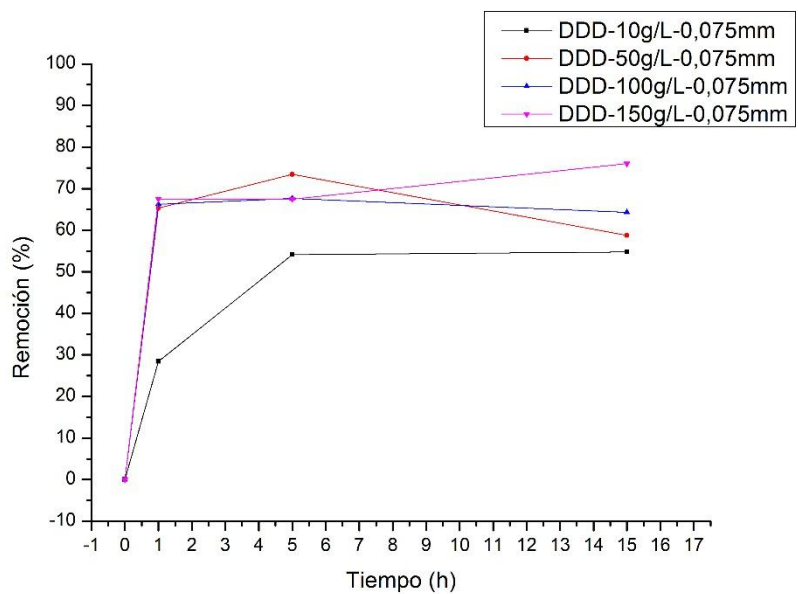


Figura 20.- Remoción del 4,4-diclorodifenildicloroetano para el tamaño de adsorbente de 0.75 mm.

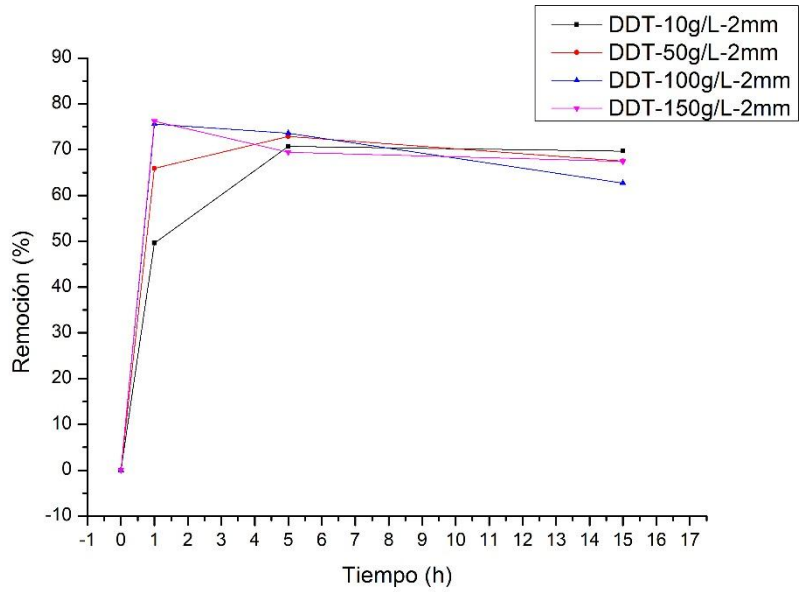


Figura 21.- Remoción del p,p-diclorodifeniltricloroetano para el tamaño de adsorbente de 2 mm.

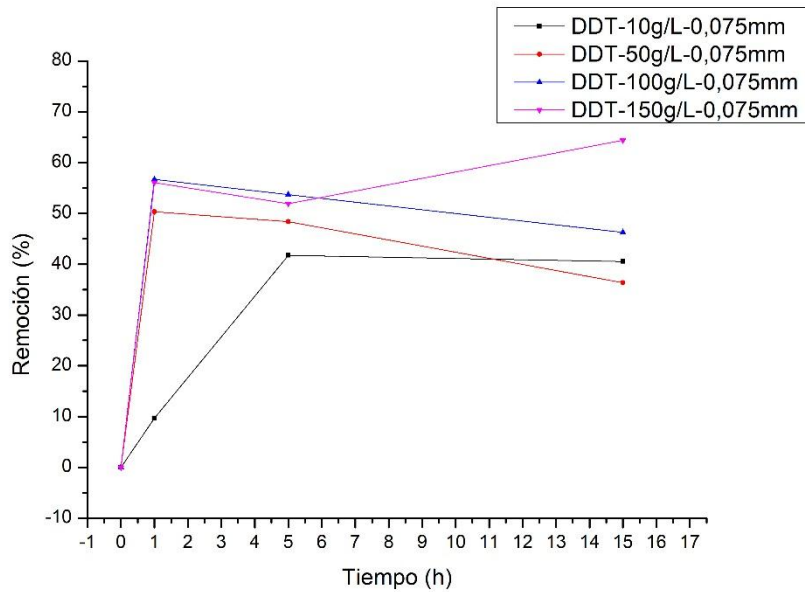


Figura 22.- Remoción del p,p-diclorodifeniltricloroetano para el tamaño de adsorbente de 0.75 mm.

Anexo 3.- Modelos de sorción para los plaguicidas organoclorados.

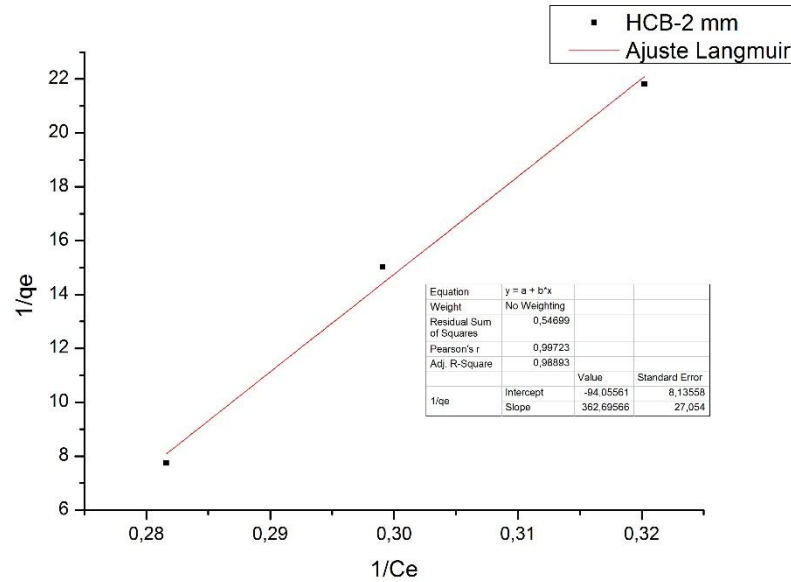


Figura 23.- Ajuste del hexaclorobenceno al tamaño de 2 mm al modelo de Langmuir.

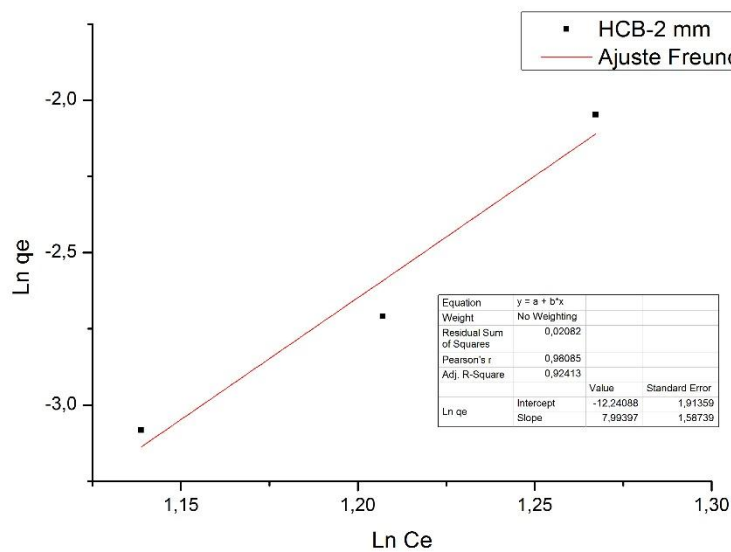


Figura 24.- Ajuste del hexaclorobenceno al tamaño de 2 mm al modelo de Freundlich.

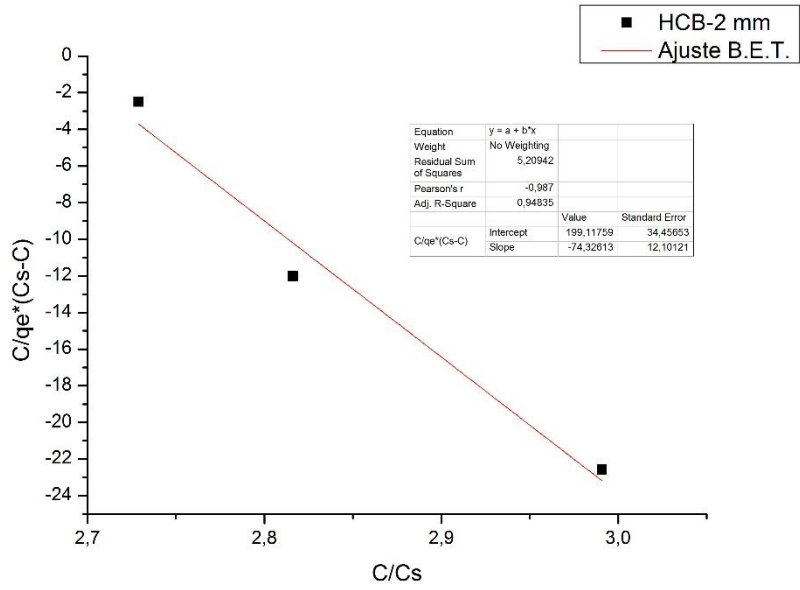


Figura 25.- Ajuste del hexaclorobenceno al tamaño de 2 mm al modelo de B. E. T.

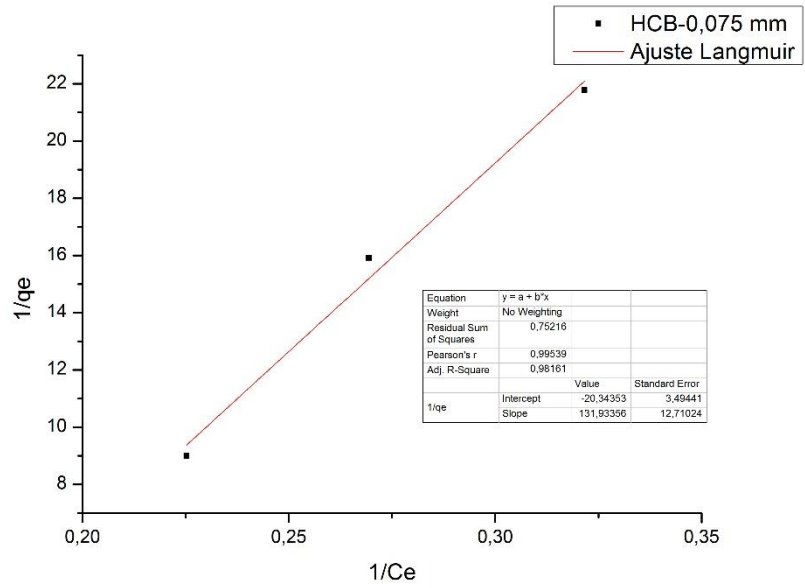


Figura 26.- Ajuste del hexaclorobenceno al tamaño de 0.075 mm al modelo de Langmuir.

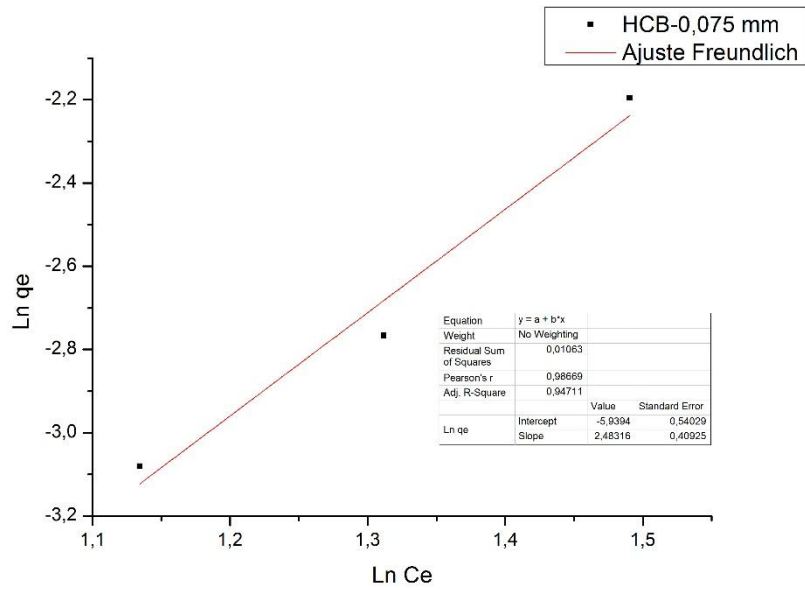


Figura 27.- Ajuste del hexaclorobenceno al tamaño de 0.075 mm al modelo de Freundlich.

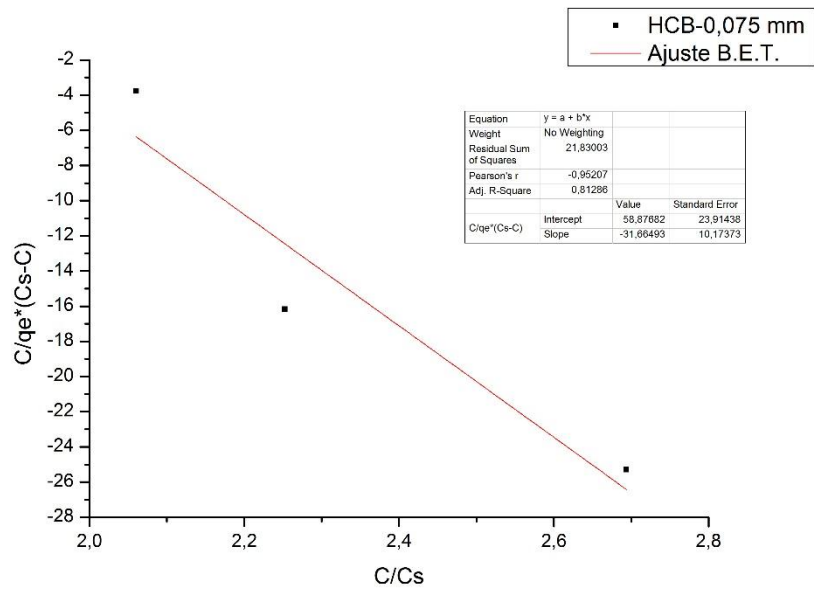


Figura 28.- Ajuste del hexaclorobenceno al tamaño de 0.075 mm al modelo de B.E.T.

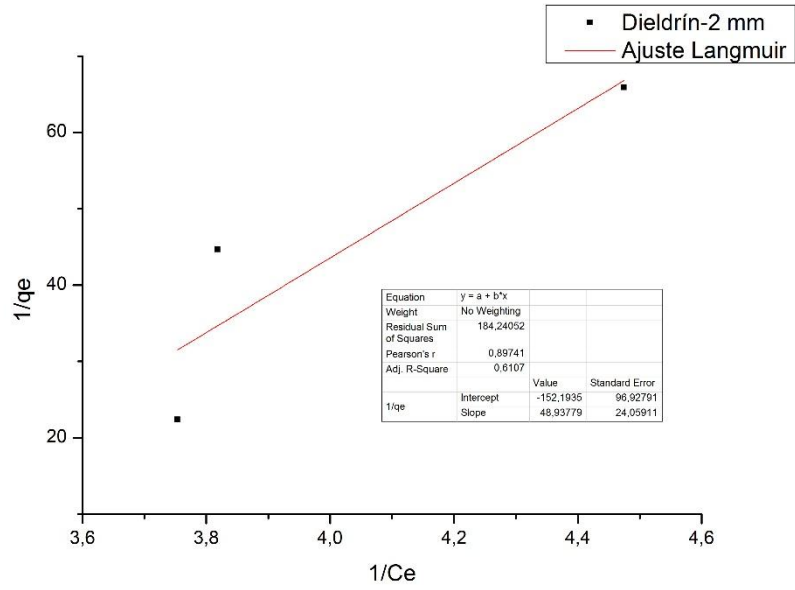


Figura 29.- Ajuste del dieldrin al tamaño de 2 mm al modelo de Langmuir.

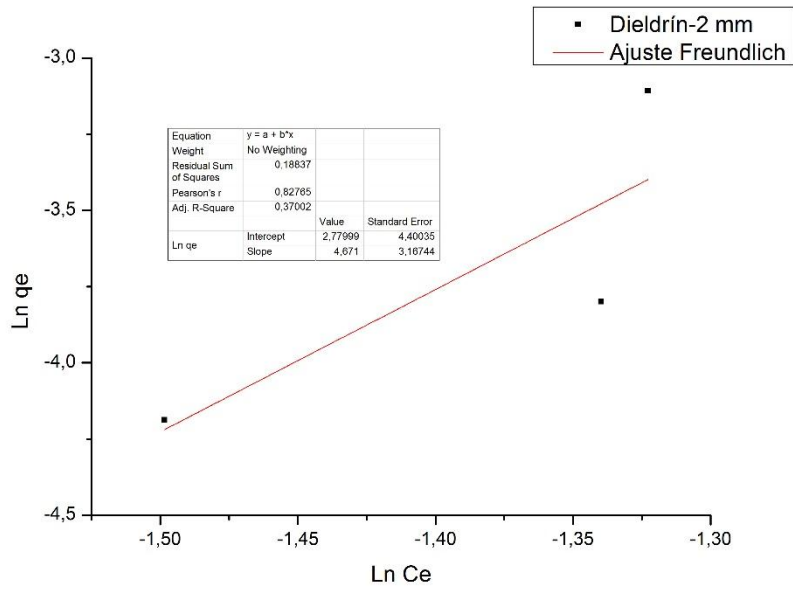


Figura 30.- Ajuste del dieldrin al tamaño de 2 mm al modelo de Freundlich.

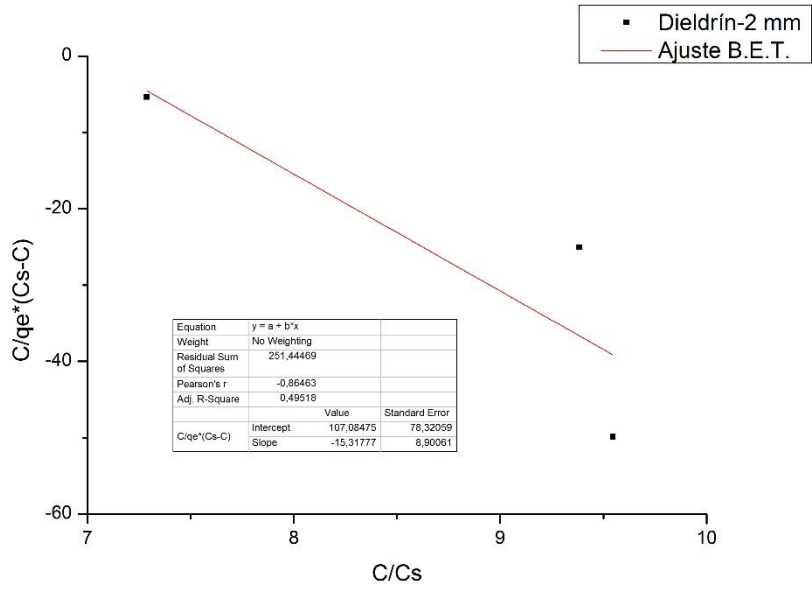


Figura 31.- Ajuste del dieldrin al tamaño de 2 mm al modelo de B. E. T.

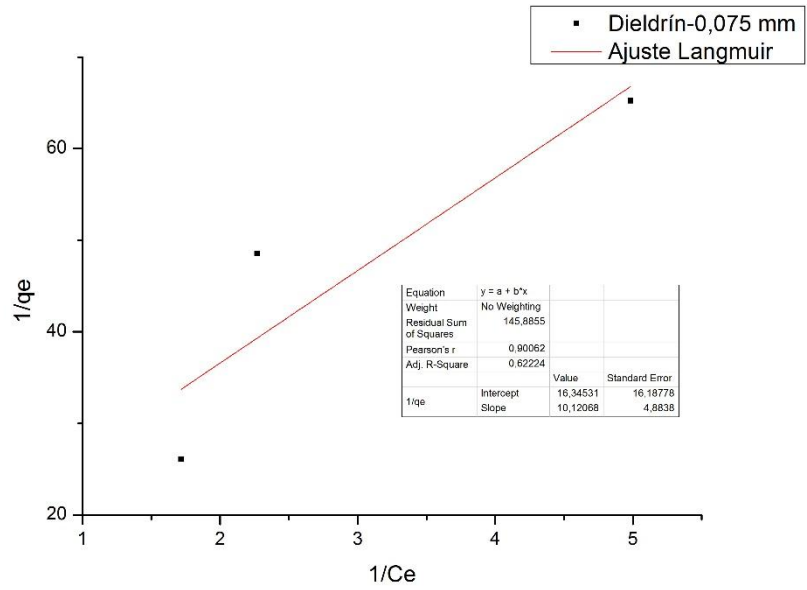


Figura 32.- Ajuste del dieldrin al tamaño de 0.075 mm al modelo de Langmuir.

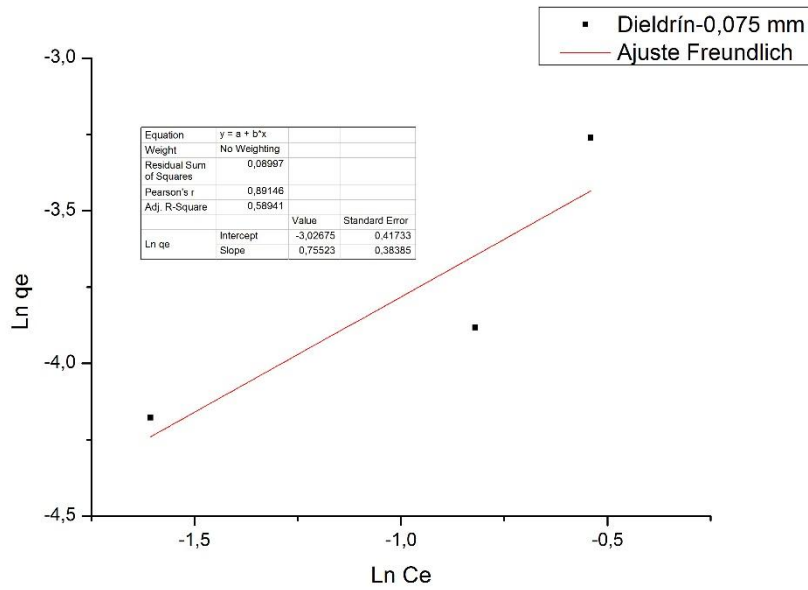


Figura 33.- Ajuste del dieldrin al tamaño de 0.075 mm al modelo de Freundlich.

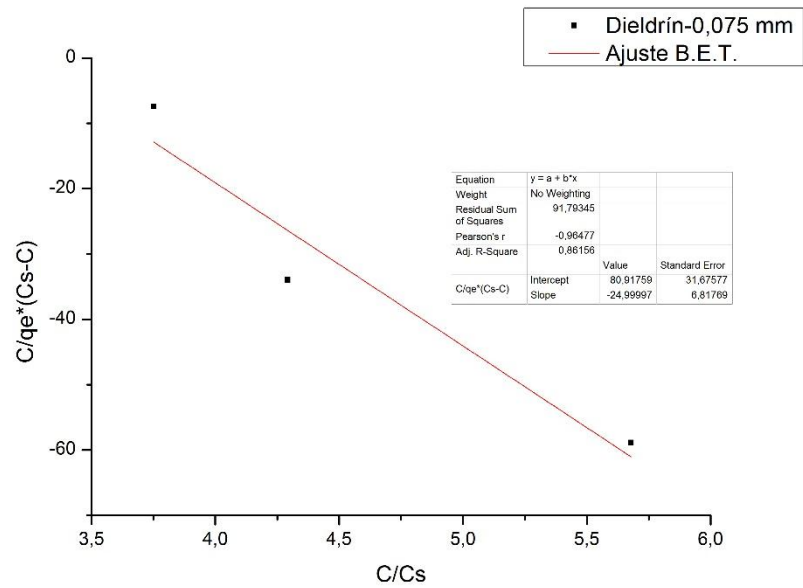


Figura 34.- Ajuste del dieldrin al tamaño de 0.075 mm al modelo de B. E. T.

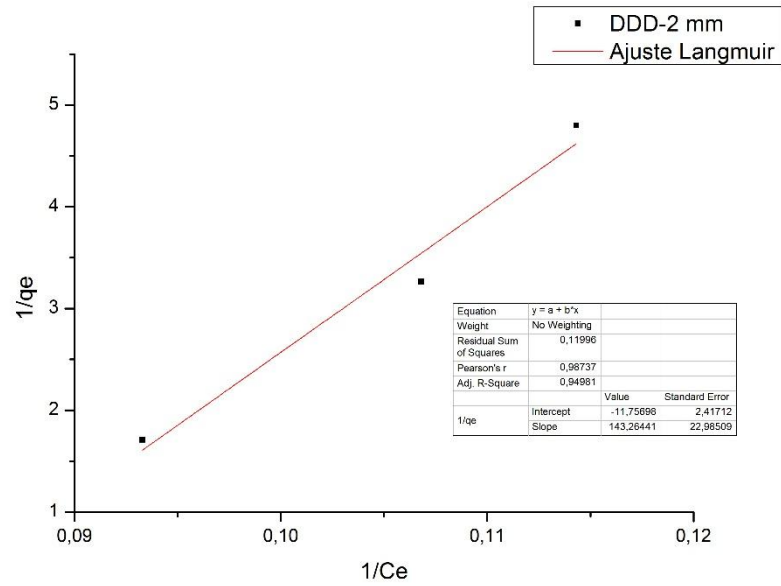


Figura 35.- Ajuste del 4,4-Diclorodifenildicloroetano al tamaño de 2 mm al modelo de Langmuir.

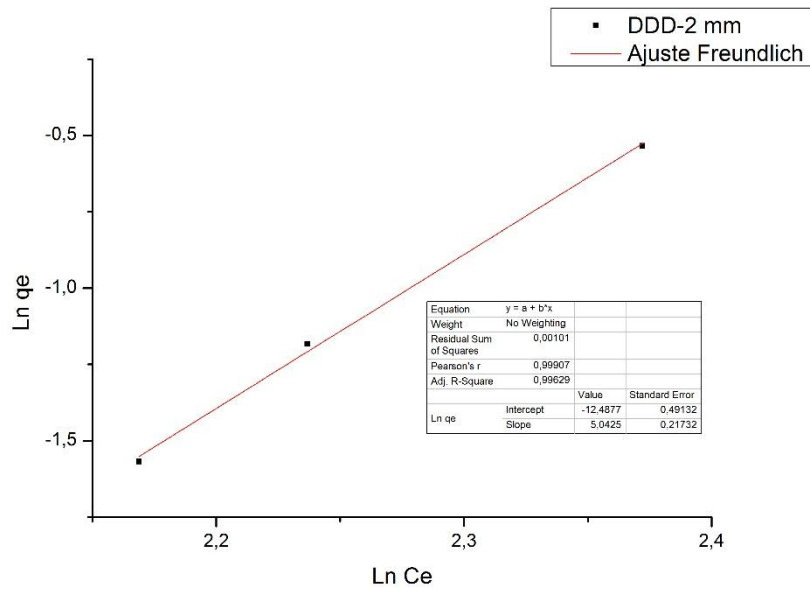


Figura 36.- Ajuste del 4,4-Diclorodifenildicloroetano al tamaño de 2 mm al modelo de Freundlich.

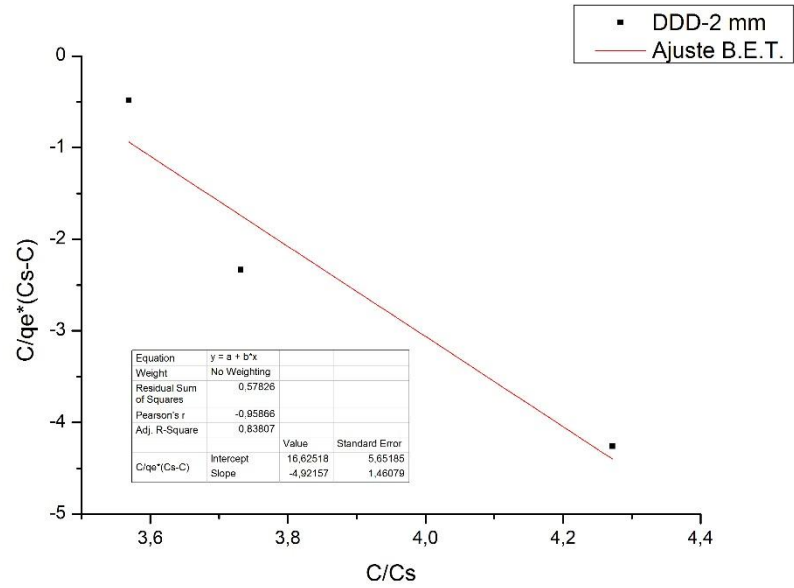


Figura 37.- Ajuste del 4,4-Diclorodifenildicloroetano al tamaño de 2 mm al modelo de B. E. T.

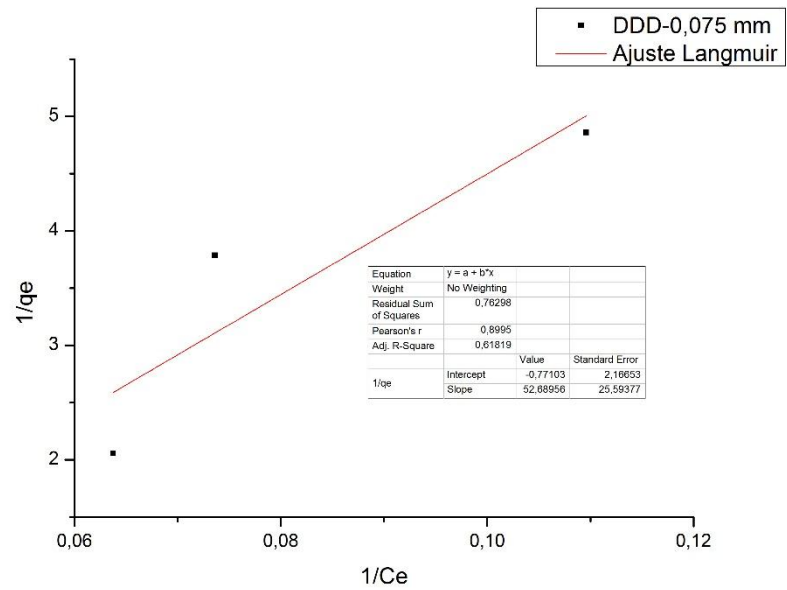


Figura 38.- Ajuste del 4,4-Diclorodifenildicloroetano al tamaño de 0.075 mm al modelo de Langmuir.

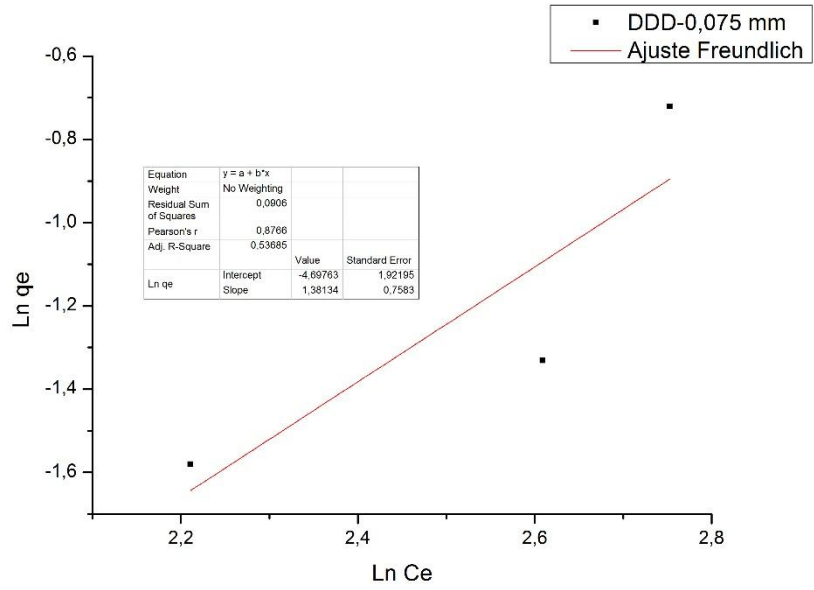


Figura 39.- Ajuste del 4,4-Diclorodifenildicloroetano al tamaño de 0.075 mm al modelo de Freundlich.

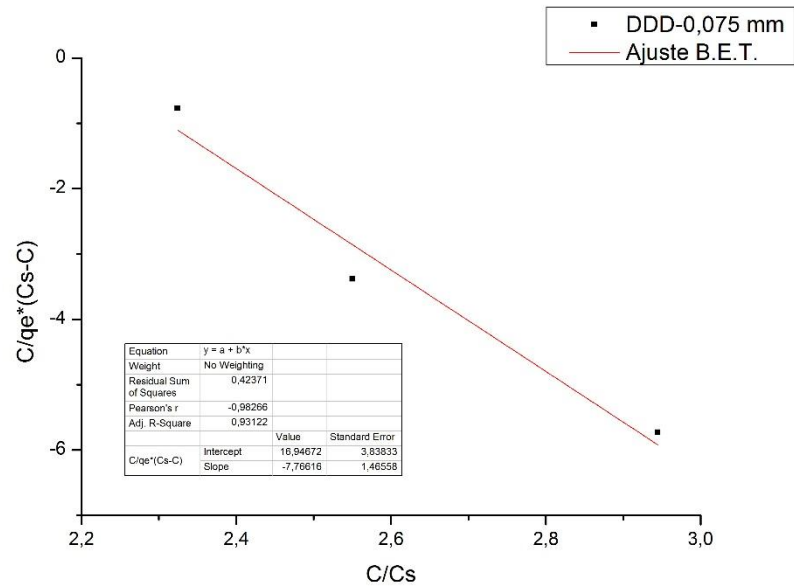


Figura 40.- Ajuste del 4,4-Diclorodifenildicloroetano al tamaño de 0.075 mm al modelo de B. E. T.

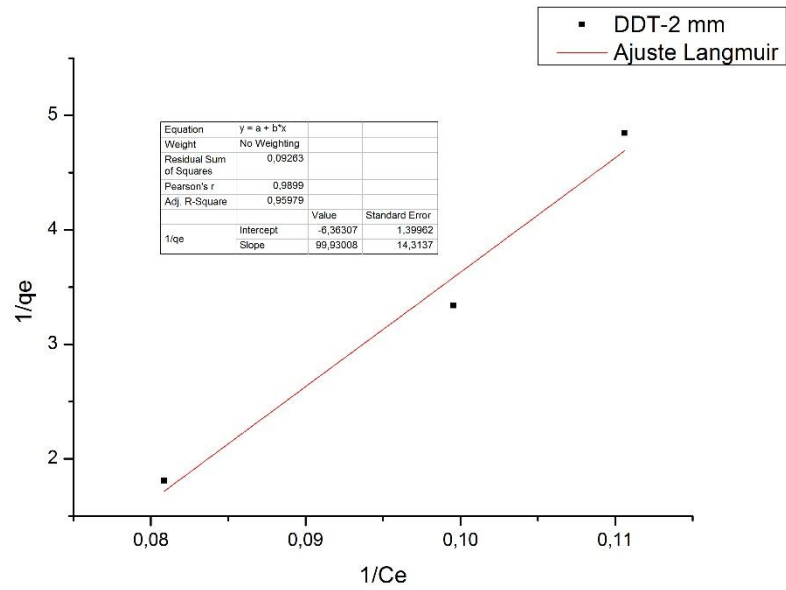


Figura 41.- Ajuste del p,p-diclorodifeniltricloroetano al tamaño de 2 mm al modelo de Langmuir.

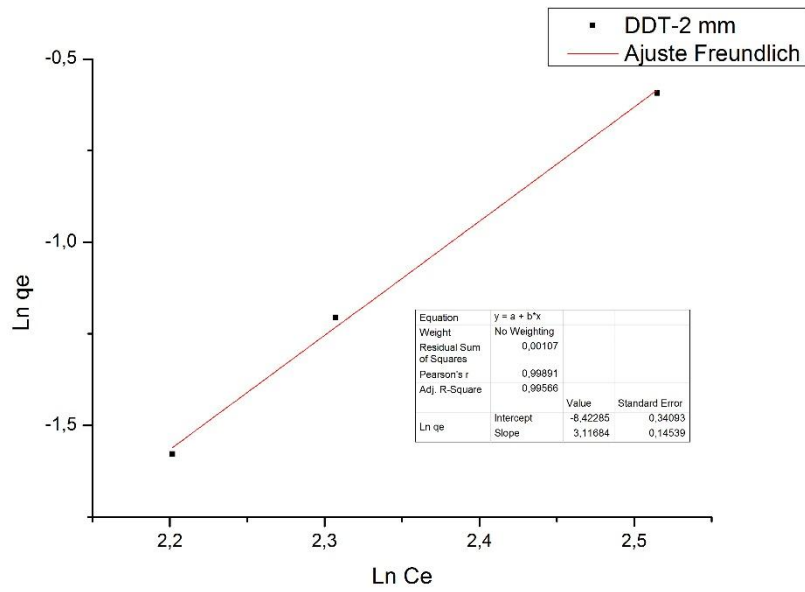


Figura 42.- Ajuste del p,p-diclorodifeniltricloroetano al tamaño de 2 mm al modelo de Freundlich.

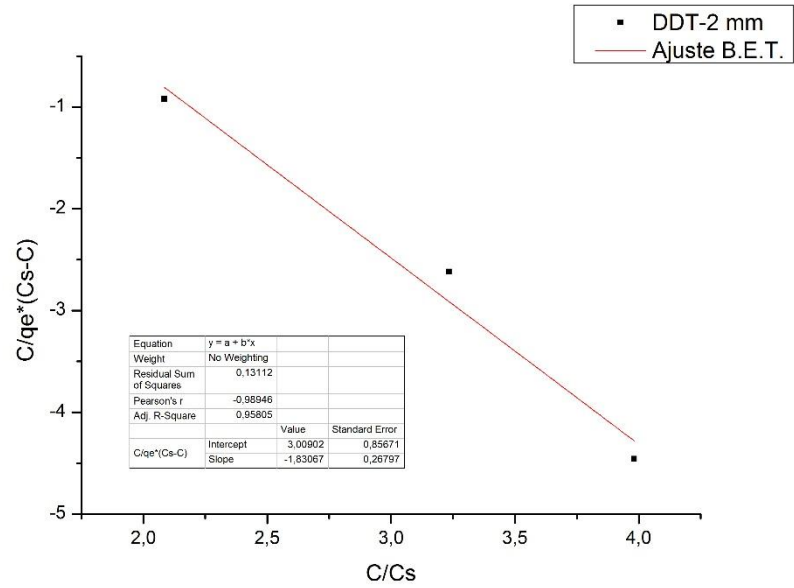


Figura 43.- Ajuste del p,p-diclorodifeniltricloroetano al tamaño de 2 mm al modelo de B. E. T.

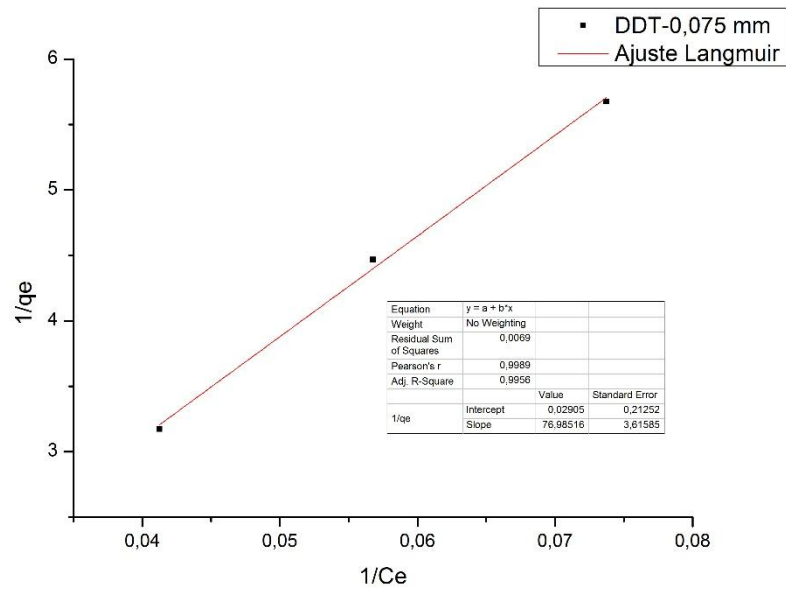


Figura 44.- Ajuste del p,p-diclorodifeniltricloroetano al tamaño de 0.075 mm al modelo de Langmuir.

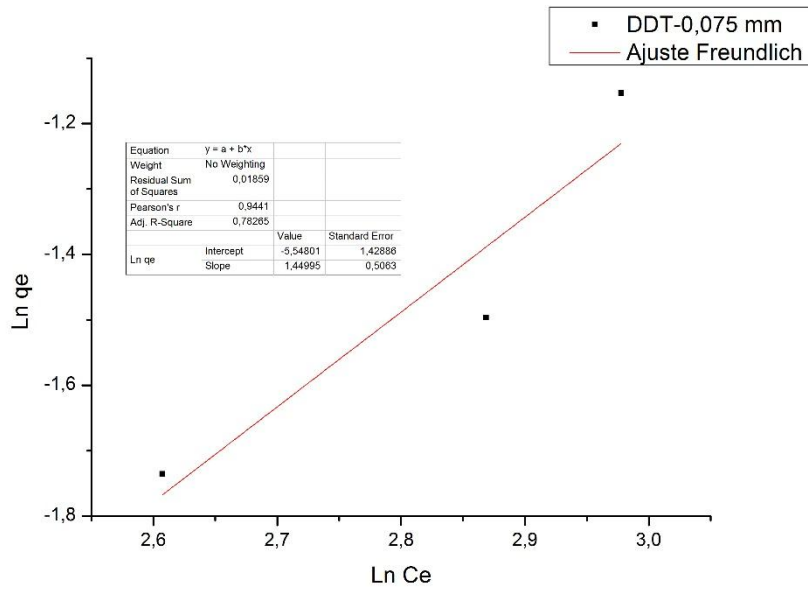


Figura 45.- Ajuste del p,p-diclorodifeniltricloroetano al tamaño de 0.075 mm al modelo de Freundlich.

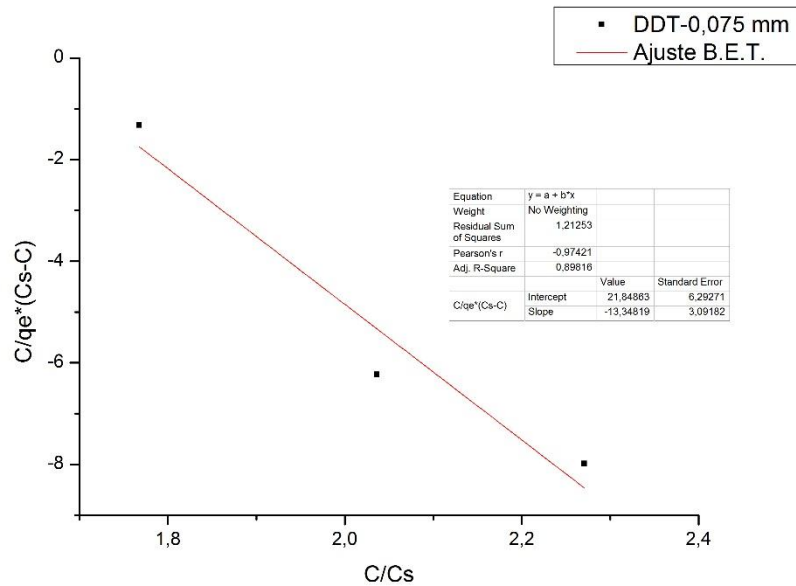


Figura 46.- Ajuste del p,p-diclorodifeniltricloroetano al tamaño de 0.075 mm al modelo de B E. T.

Anexo 4.- Isotermas de biosorción.

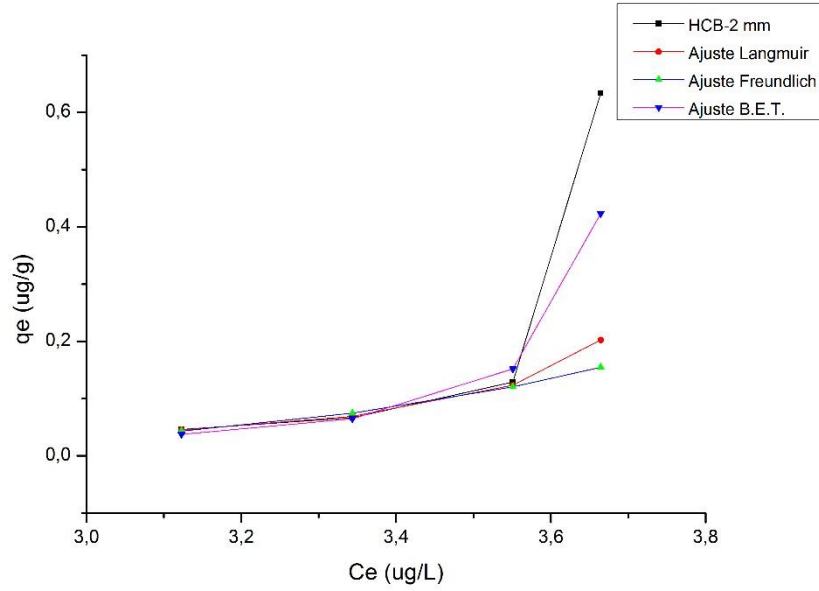


Figura 47.- Isoterma de sorción de HCB para el tamaño de adsorbente de 2 mm.

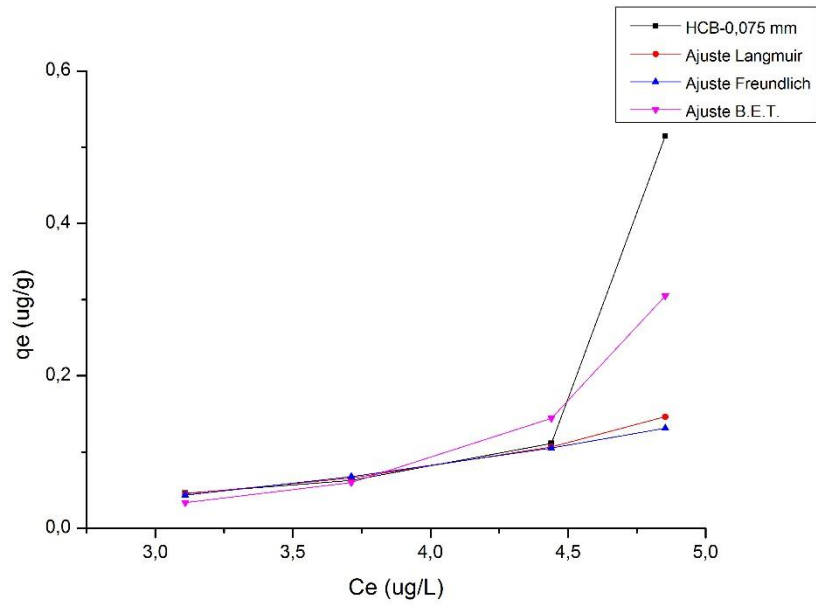


Figura 48.- Isoterma de sorción de HCB para el tamaño de adsorbente de 0.075 mm.

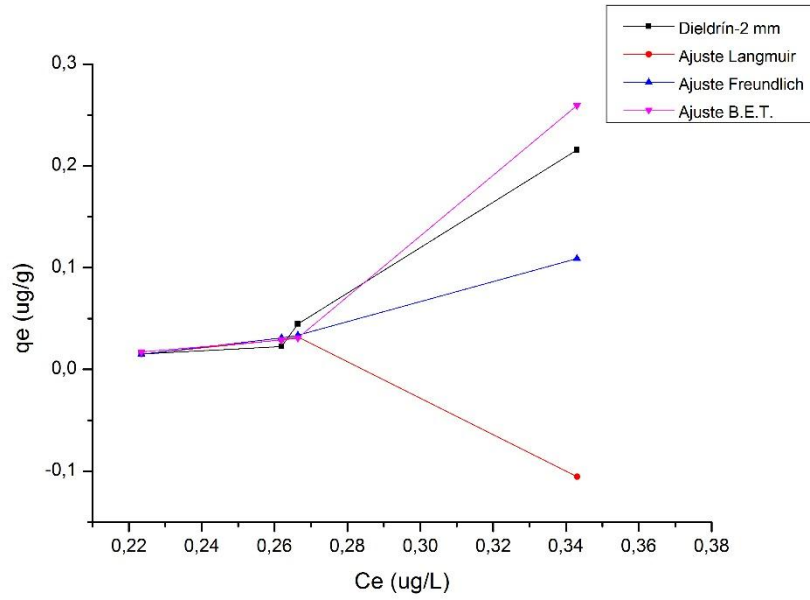


Figura 49.- Isoterma de sorción de Dieldrin para el tamaño de adsorbente de 2 mm.

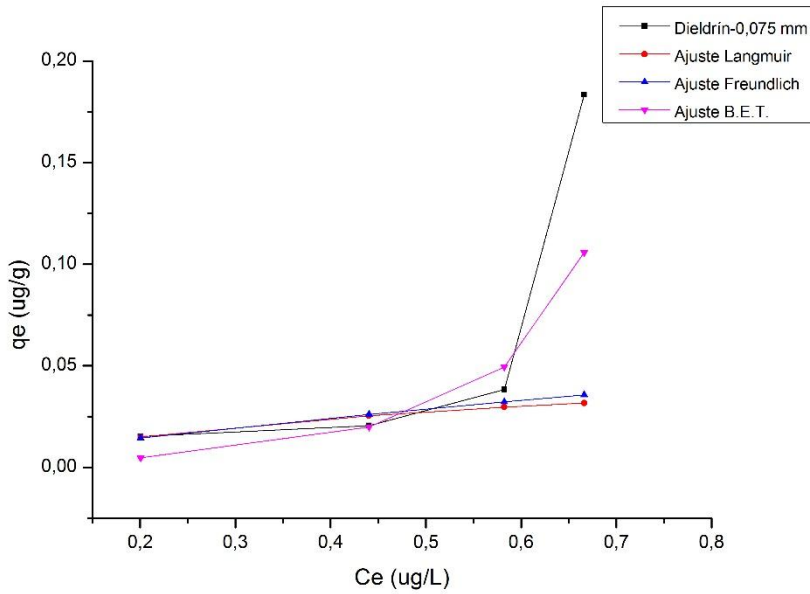


Figura 50.- Isoterma de sorción de Dieldrin para el tamaño de adsorbente de 0.075 mm.

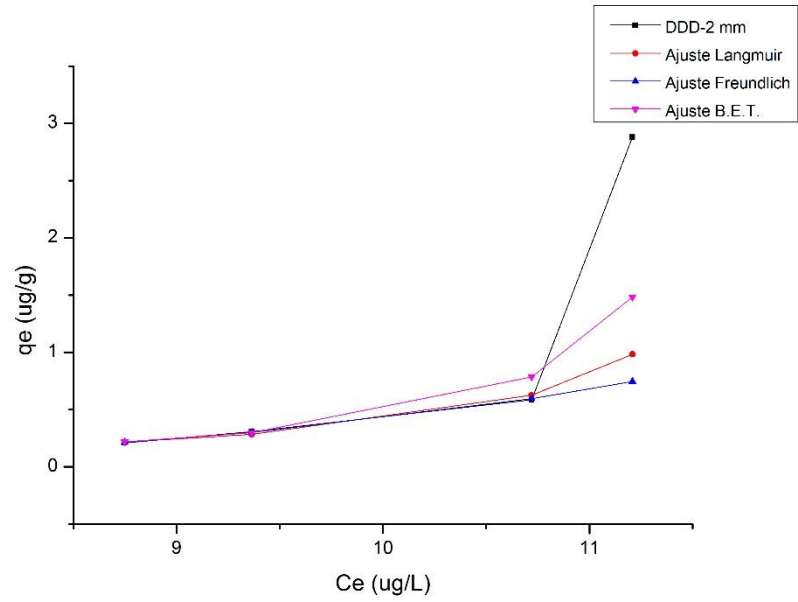


Figura 51.- Isotherma de sorción de 4,4-DDD para el tamaño de adsorbente de 2 mm.

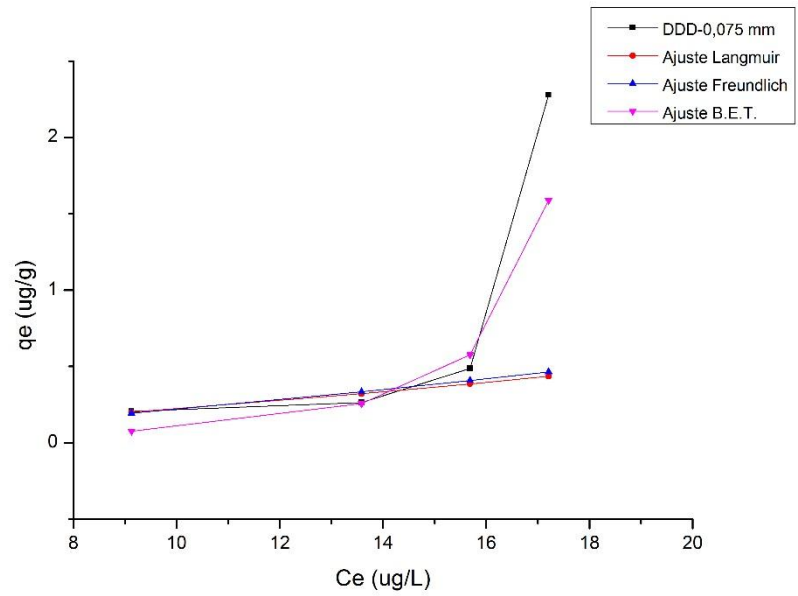


Figura 52.- Isotherma de sorción de 4,4-DDD para el tamaño de adsorbente de 0.075 mm.

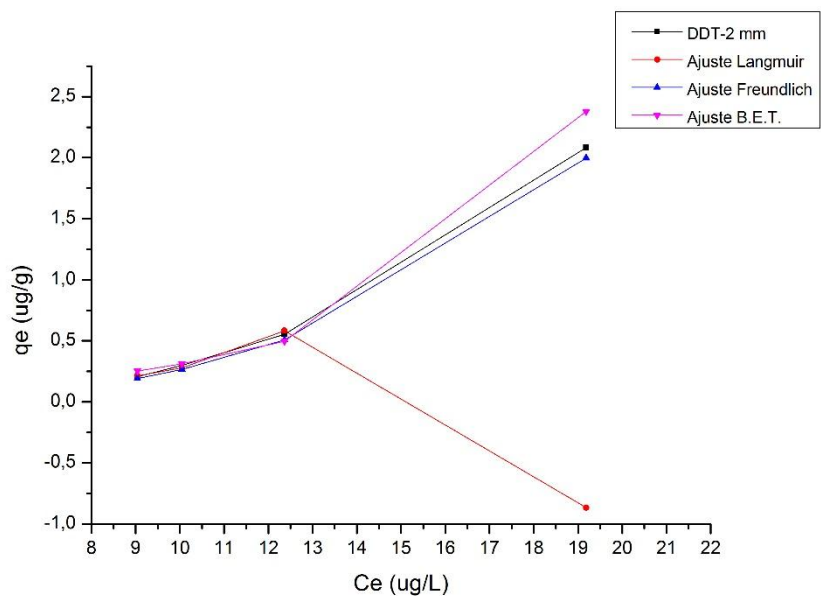


Figura 53.- Isotherma de sorción de p,p-DDT para el tamaño de adsorbente de 2 mm.

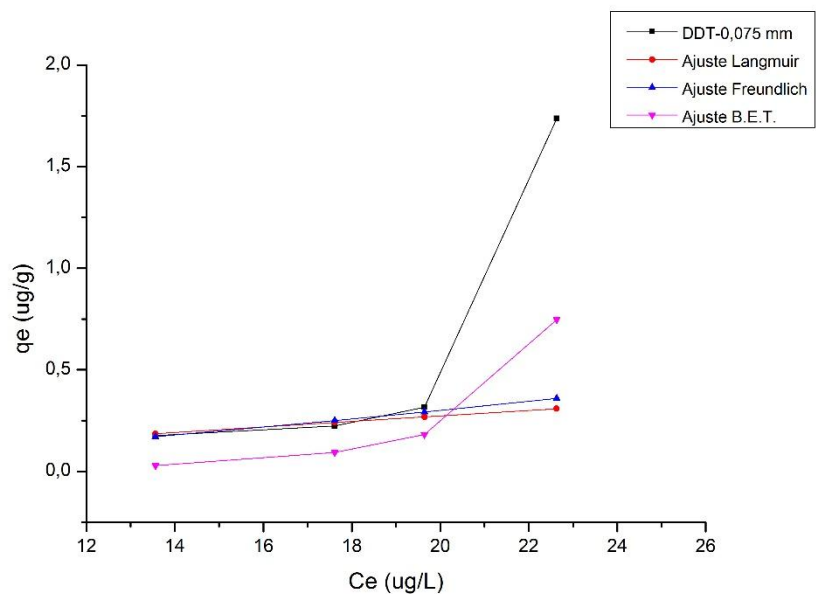


Figura 54.- Isotherma de sorción de p,p-DDT para el tamaño de adsorbente de 0.075 mm.

Anexo 5.- Datos cinéticos de los plaguicidas organoclorados a diferentes concentraciones y tamaños de biosorbente.

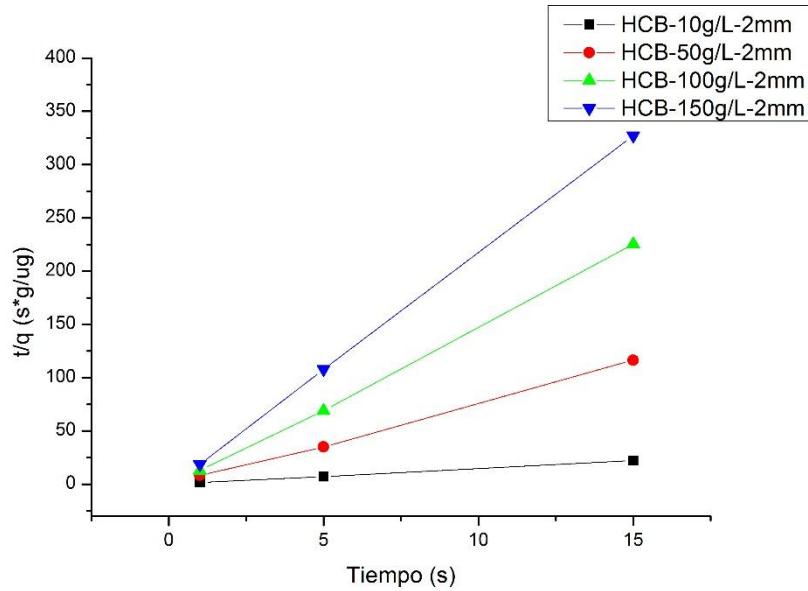


Figura 55.- Ajuste cinético de pseudo-segundo orden del hexaclorobenceno al tamaño de 2 mm.

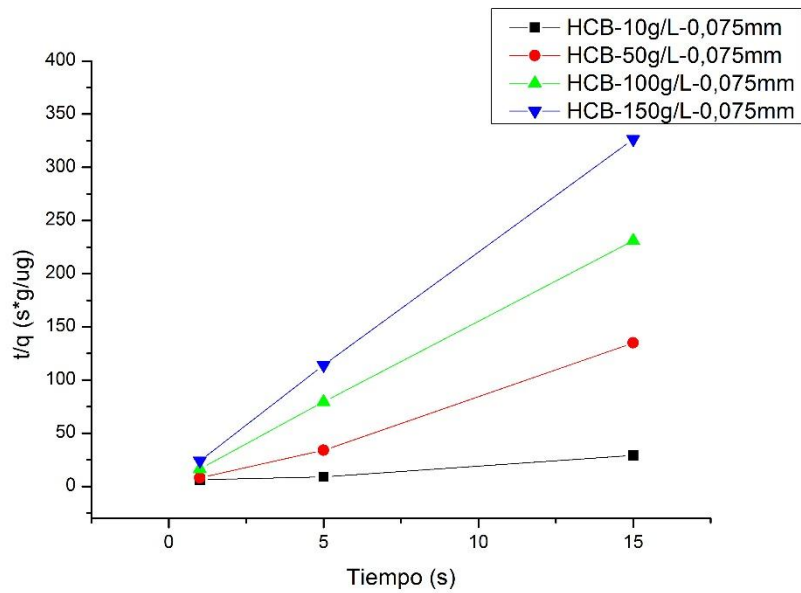


Figura 56.- Ajuste cinético de pseudo-segundo orden del hexaclorobenceno al tamaño de 0.075 mm.

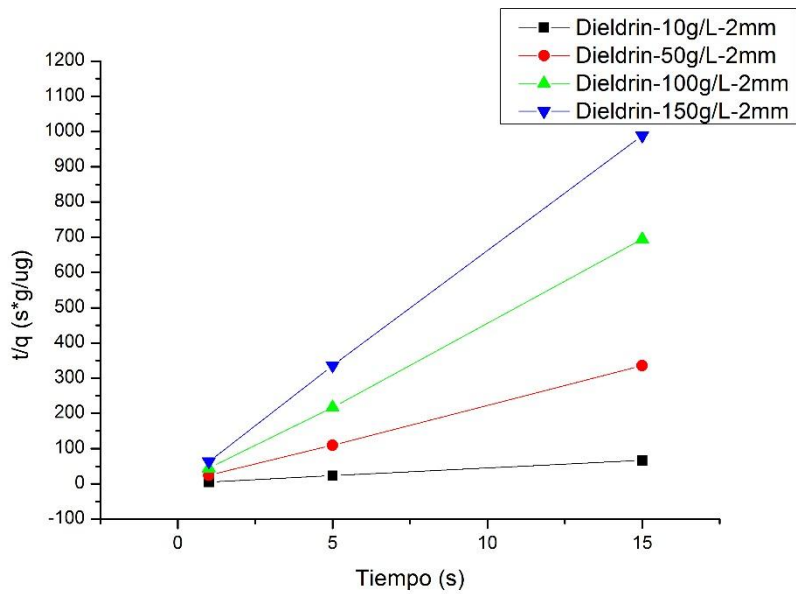


Figura 57.- Ajuste cinético de pseudo-segundo orden del dieldrin al tamaño de 2 mm.

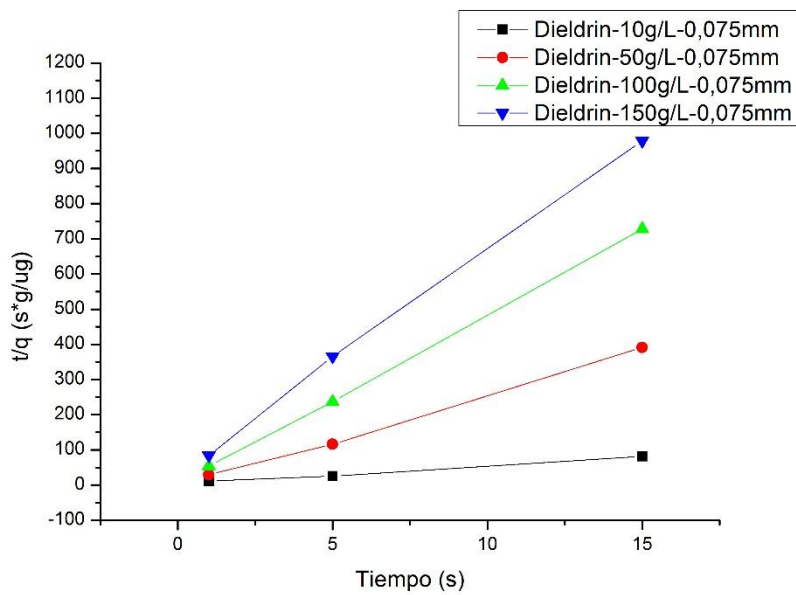


Figura 58.- Ajuste cinético de pseudo-segundo orden del dieldrin al tamaño de 0.075 mm.

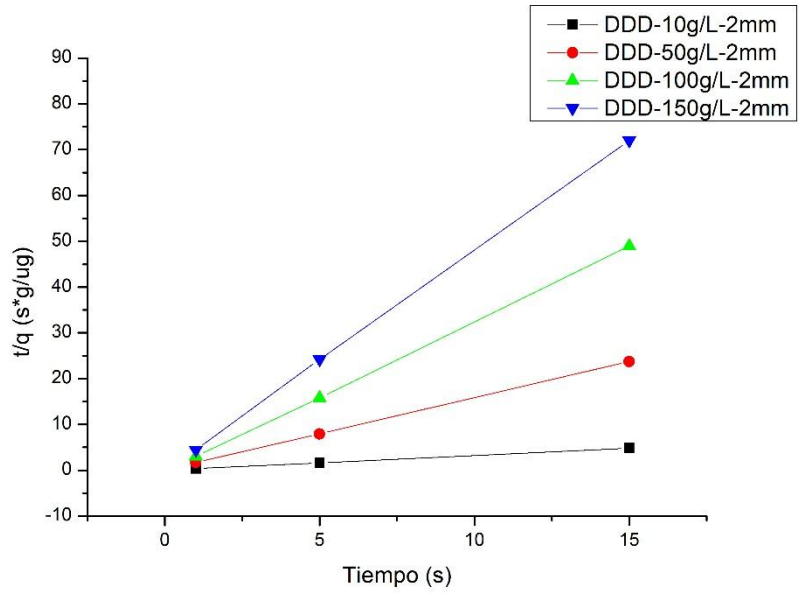


Figura 59.- Ajuste cinético de pseudo-segundo orden del 4,4-Diclorodifenildicloroetano al tamaño de 2 mm.

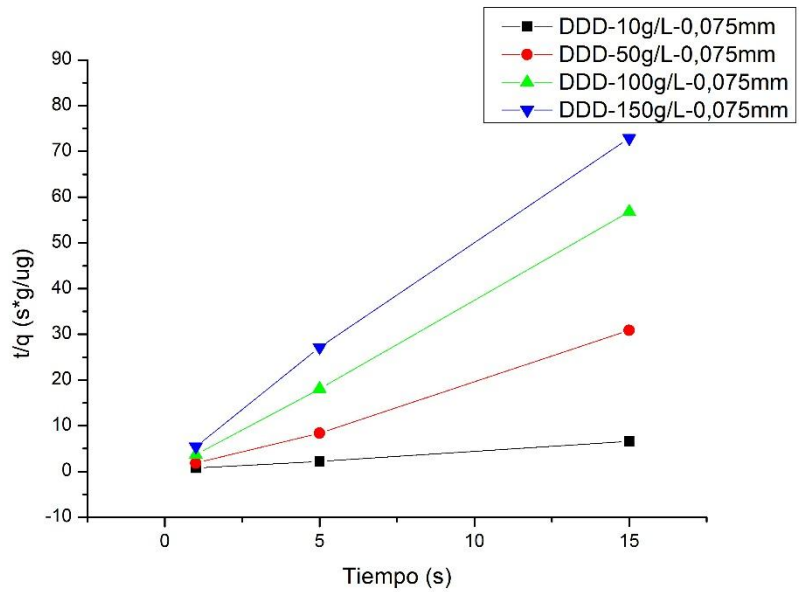


Figura 60.- Ajuste cinético de pseudo-segundo orden del 4,4-Diclorodifenildicloroetano al tamaño de 0.075 mm.

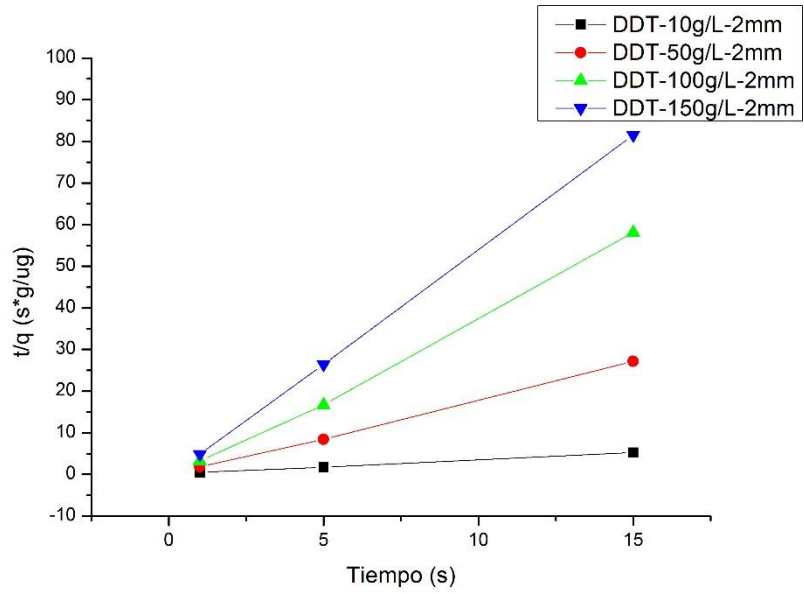


Figura 61.- Ajuste cinético de pseudo-segundo orden del p,p-diclorodifeniltricloroetano al tamaño de 2 mm.

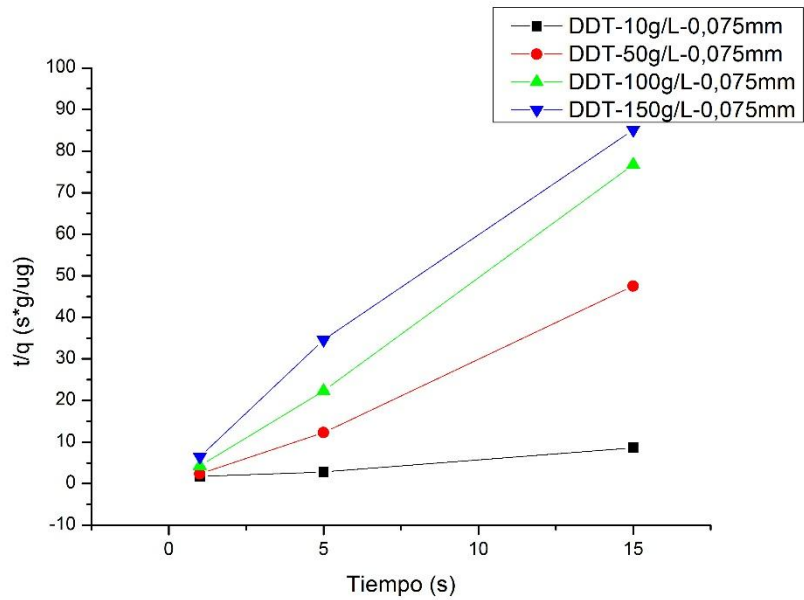
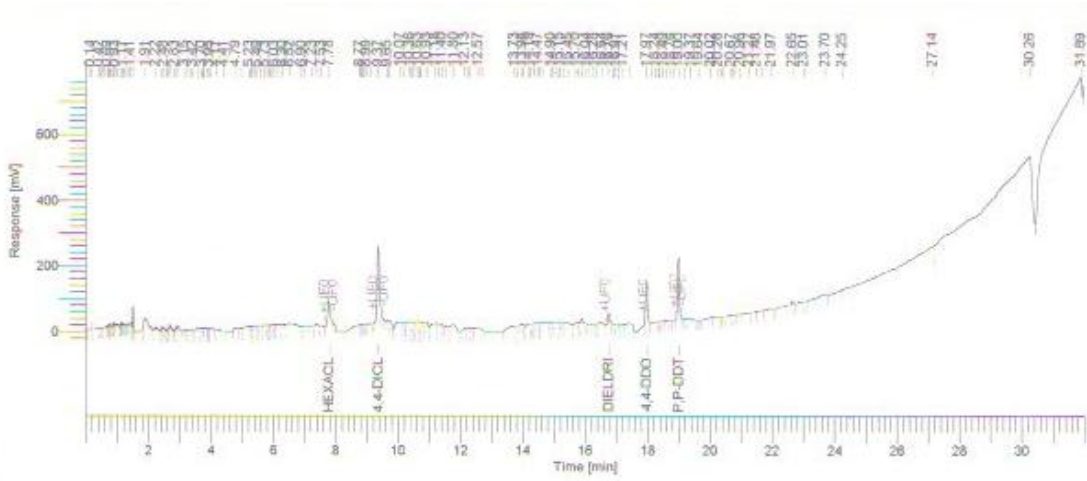


Figura 62.- Ajuste cinético de pseudo-segundo orden del p,p-diclorodifeniltricloroetano al tamaño de 0.075 mm.

Anexo 6.- Cromatogramas de la curva de calibración y los experimentos.



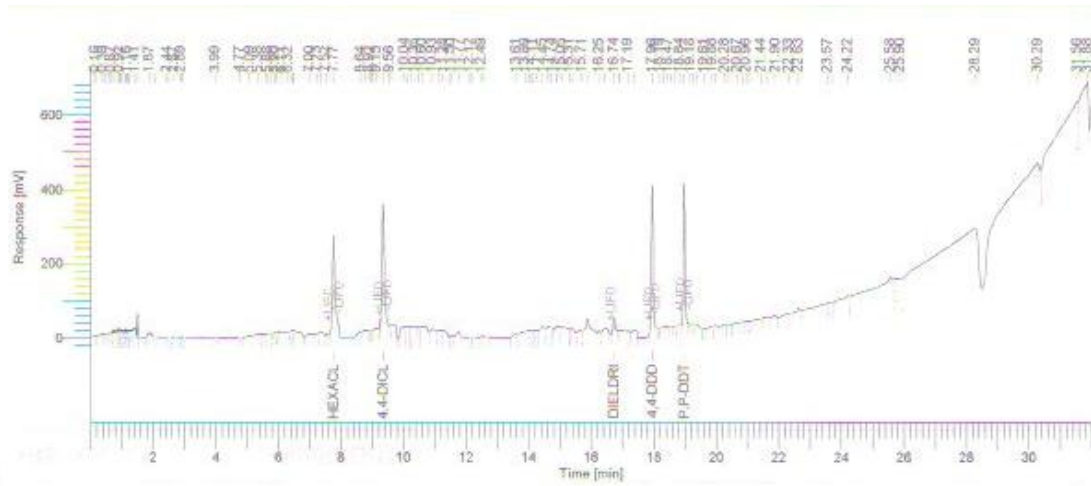


Figura 65.- Punto 3 de la curva de calibración.

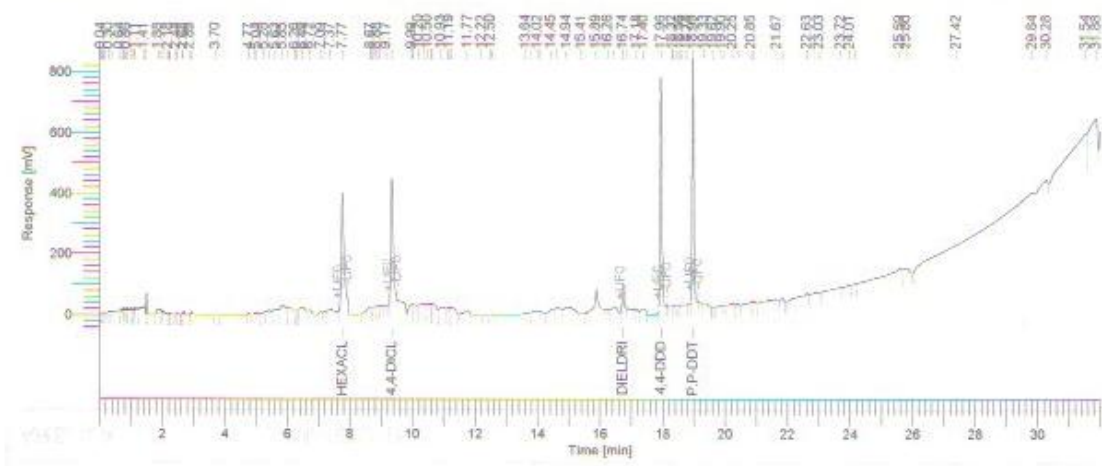


Figura 66.- Punto 4 de la curva de calibración.

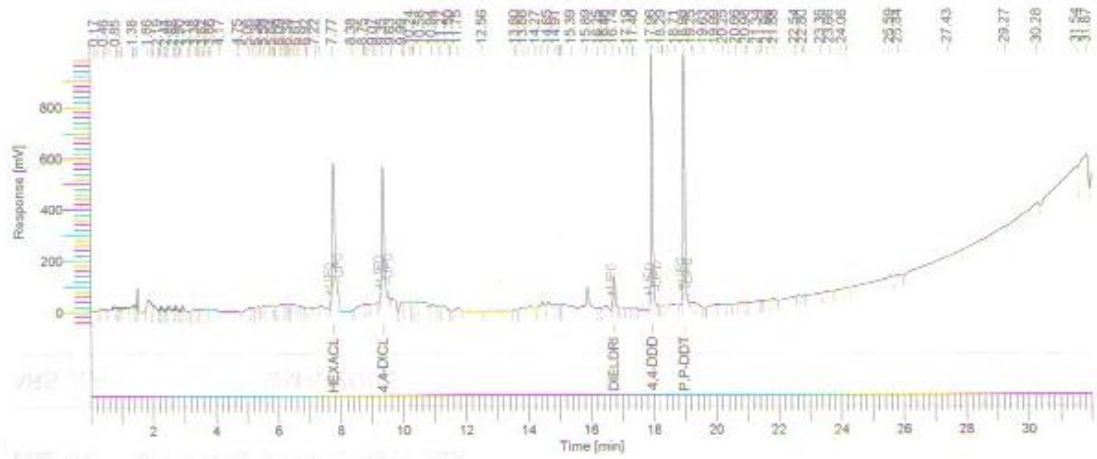


Figura 67.- Punto 5 de la curva de calibración.

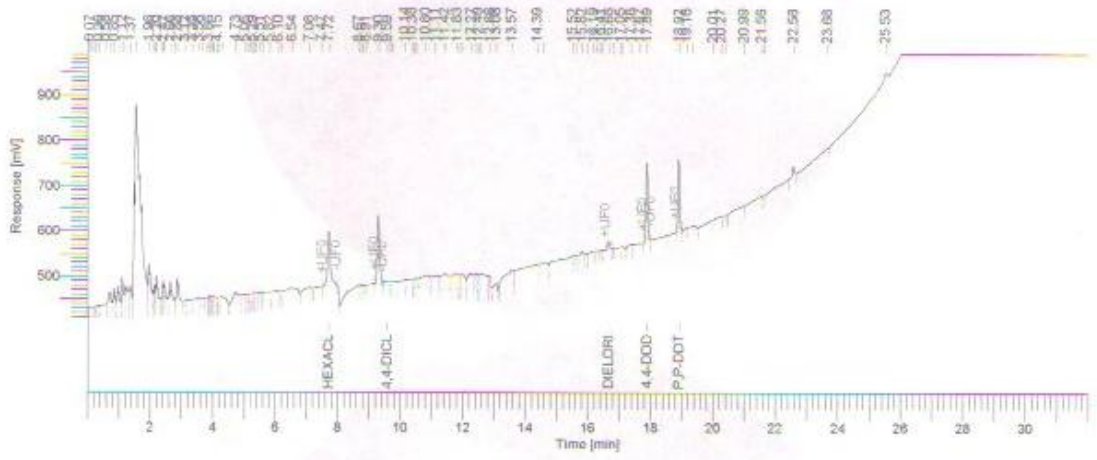


Figura 68.- Blanco positivo para el tamaño de 2 mm.

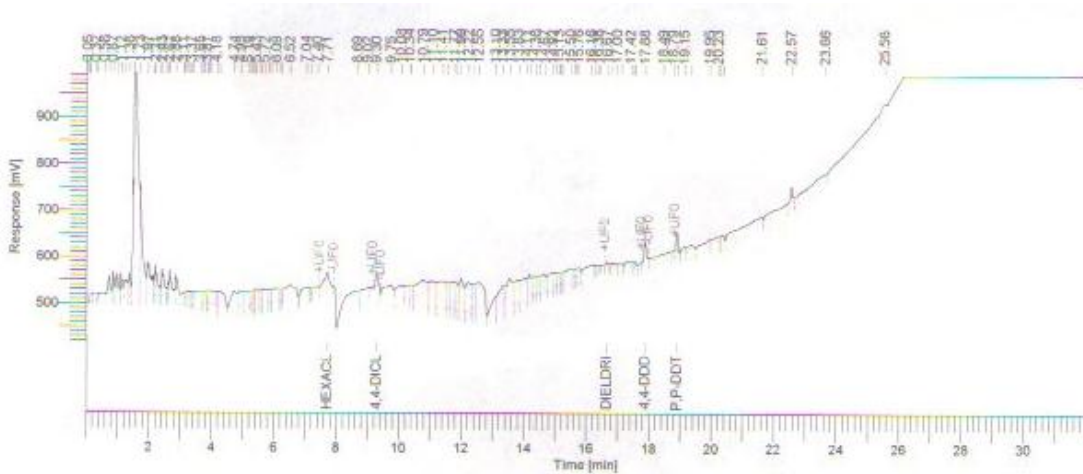


Figura 69.- Experimento en las condiciones de tiempo inicial, concentración de 10 g/L y diámetro de 2 mm.

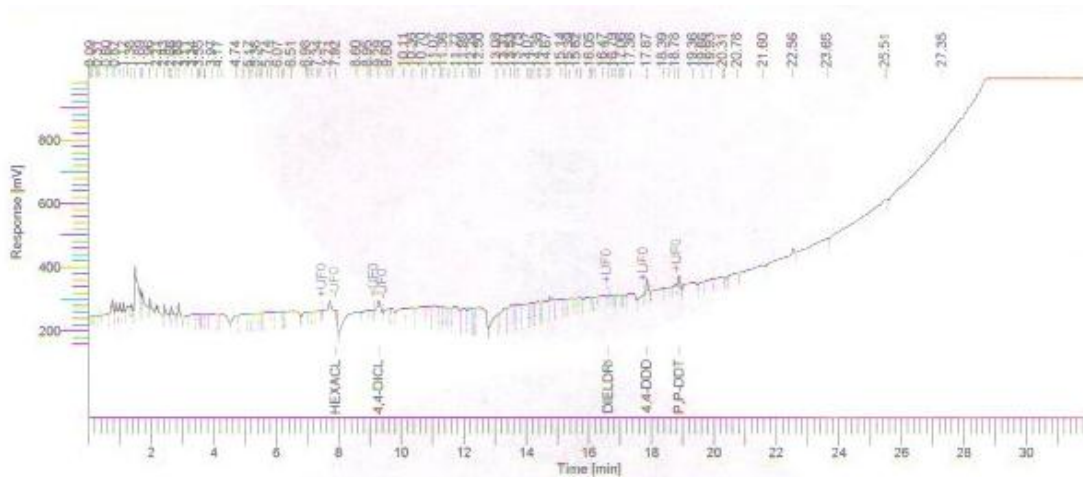
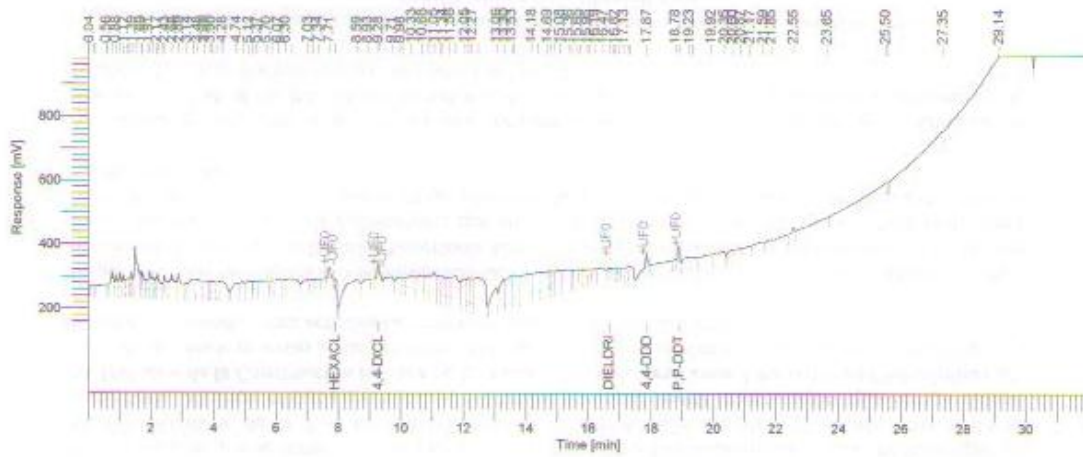


Figura 70.- Experimento en las condiciones de tiempo inicial, concentración de 150 g/L y diámetro de 2 mm.



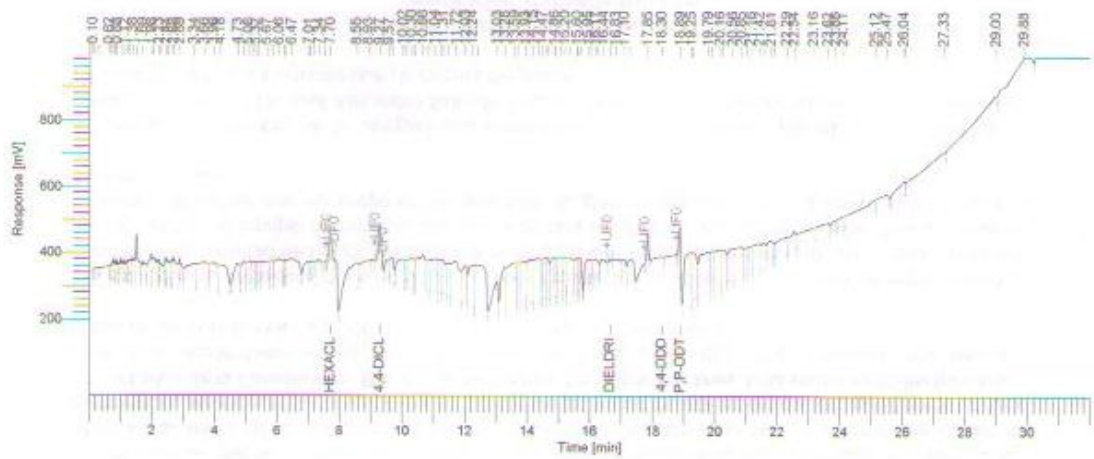


Figura 73.- Experimento en las condiciones de tiempo de 1 h, concentración de 10 g/L y diámetro de 2 mm.

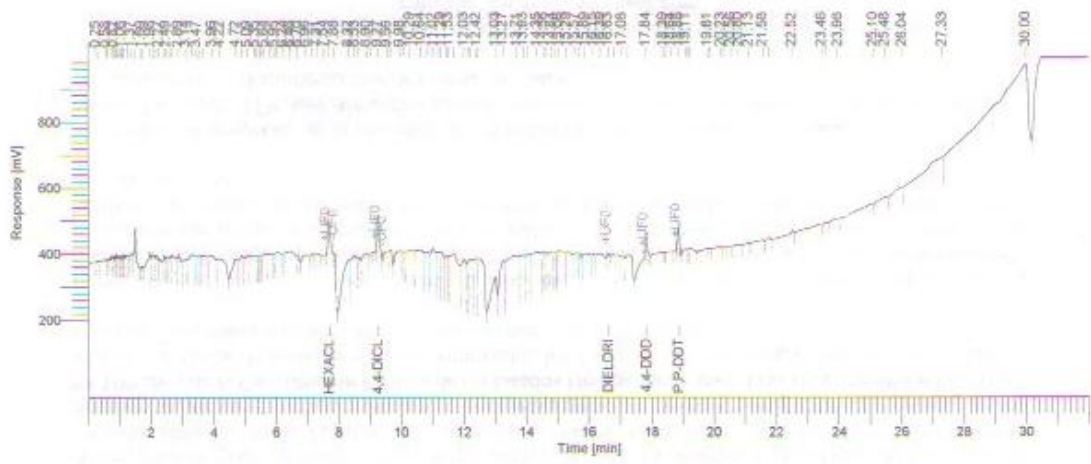


Figura 74.- Experimento en las condiciones de tiempo de 1 h, concentración de 50 g/L y diámetro de 2 mm.

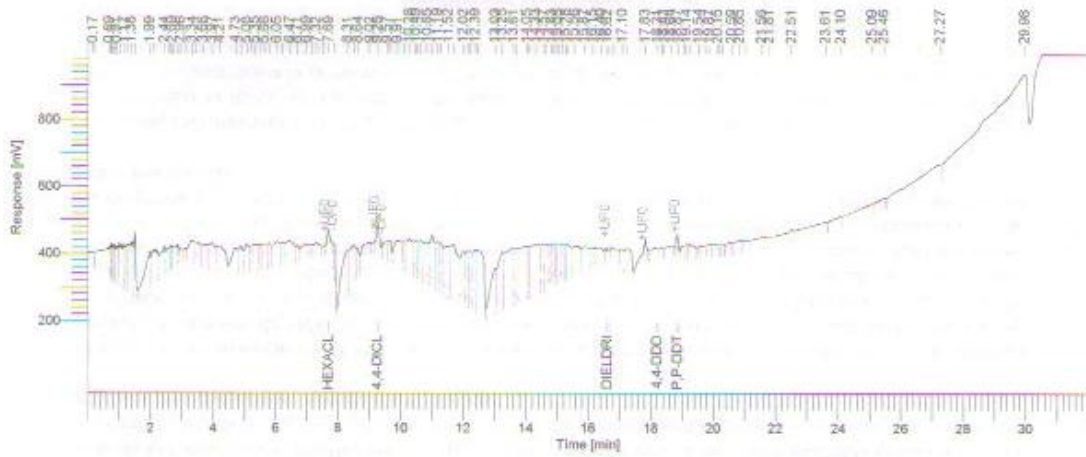


Figura 75.- Experimento en las condiciones de tiempo de 1 h, concentración de 100 g/L y diámetro de 2 mm.

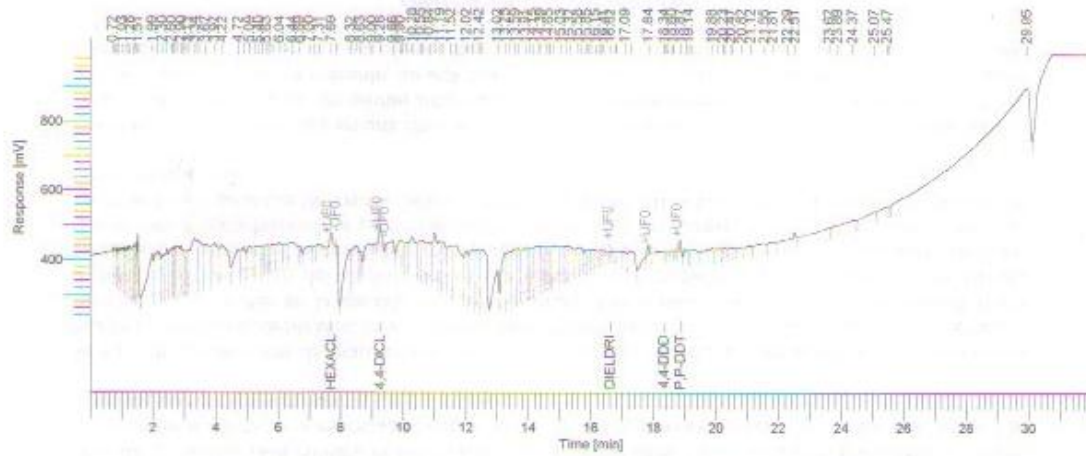
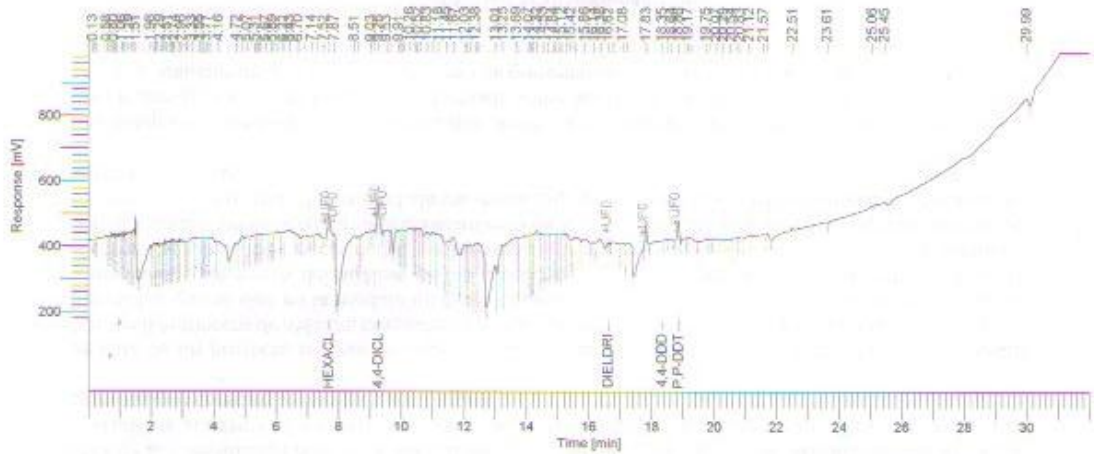


Figura 76.- Experimento en las condiciones de tiempo de 1 h, concentración de 150 g/L y diámetro de 2 mm.



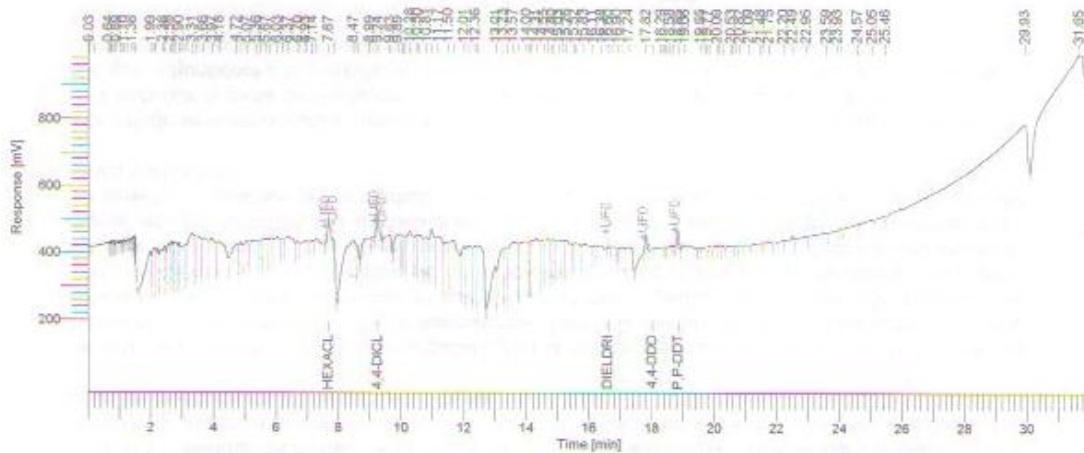


Figura 79.- Experimento en las condiciones de tiempo de 5 h, concentración de 100 g/L y diámetro de 2 mm.

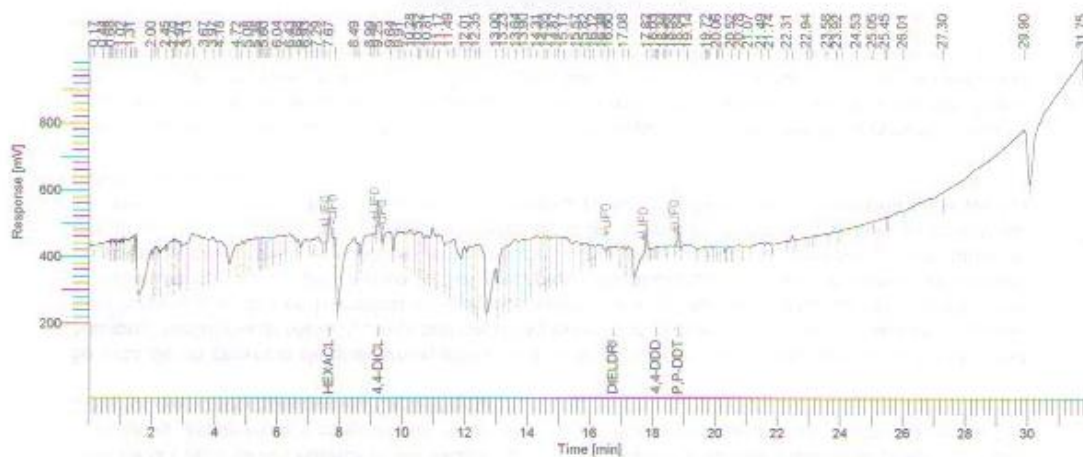


Figura 80.- Experimento en las condiciones de tiempo de 5 h, concentración de 150 g/L y diámetro de 2 mm.

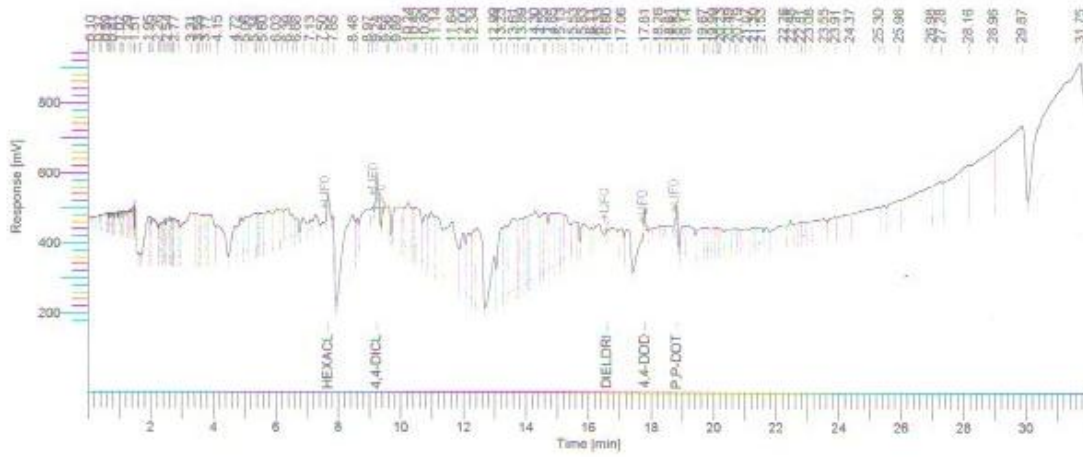


Figura 83.- Experimento en las condiciones de tiempo de 15 h, concentración de 100 g/L y diámetro de 2 mm.

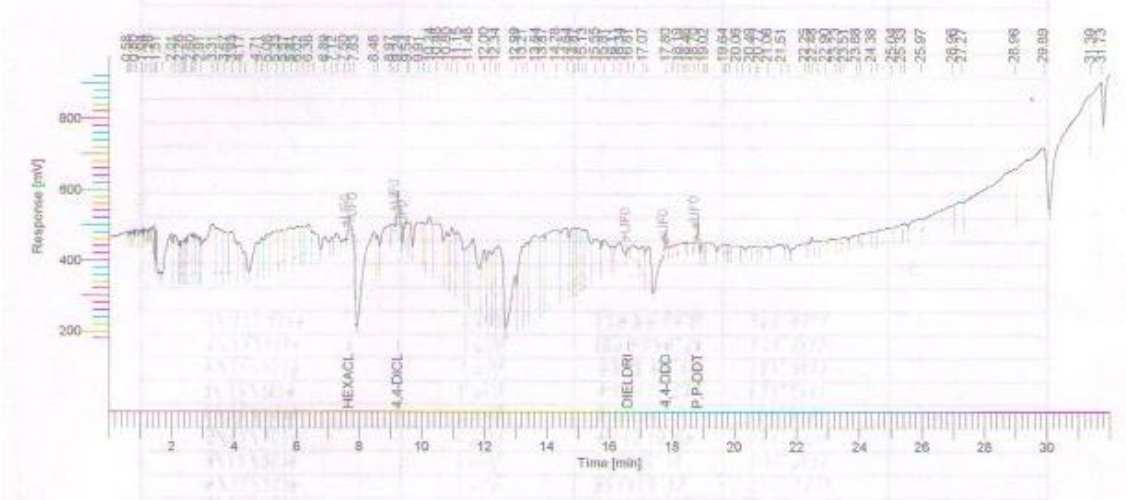


Figura 84.- Experimento en las condiciones de tiempo de 15 h, concentración de 150 g/L y diámetro de 2 mm.

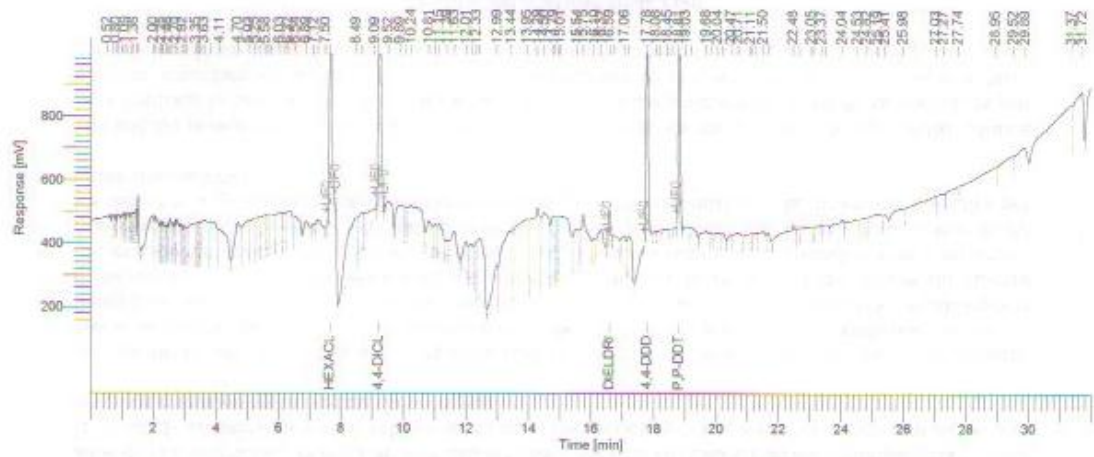


Figura 85.- Blanco positivo para el tamaño de 0.075 mm.

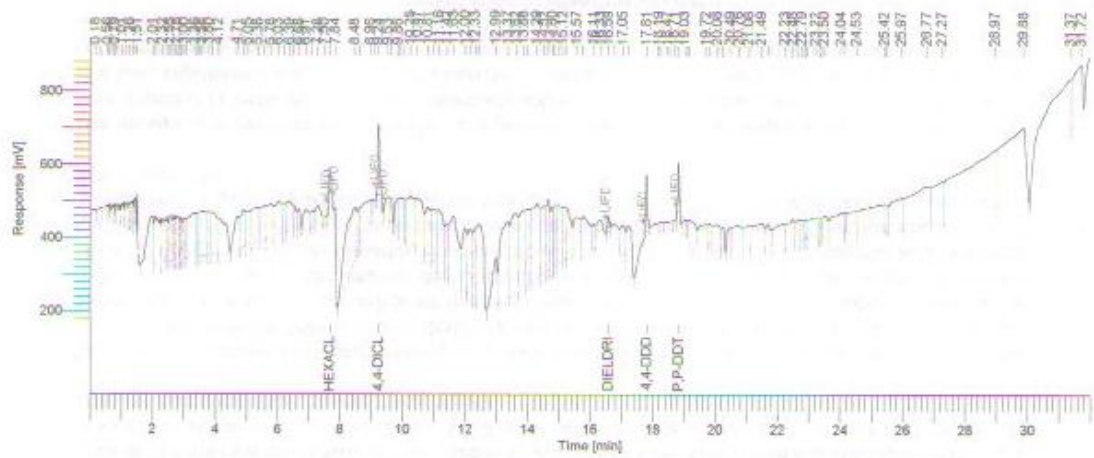


Figura 86.- Experimento en las condiciones de tiempo inicial, concentración de 10 g/L y diámetro de 0.075 mm.

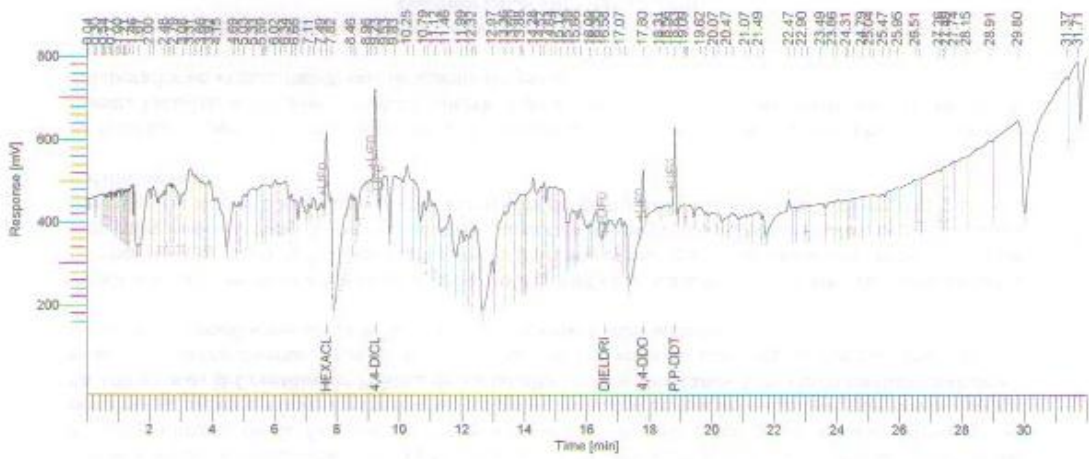
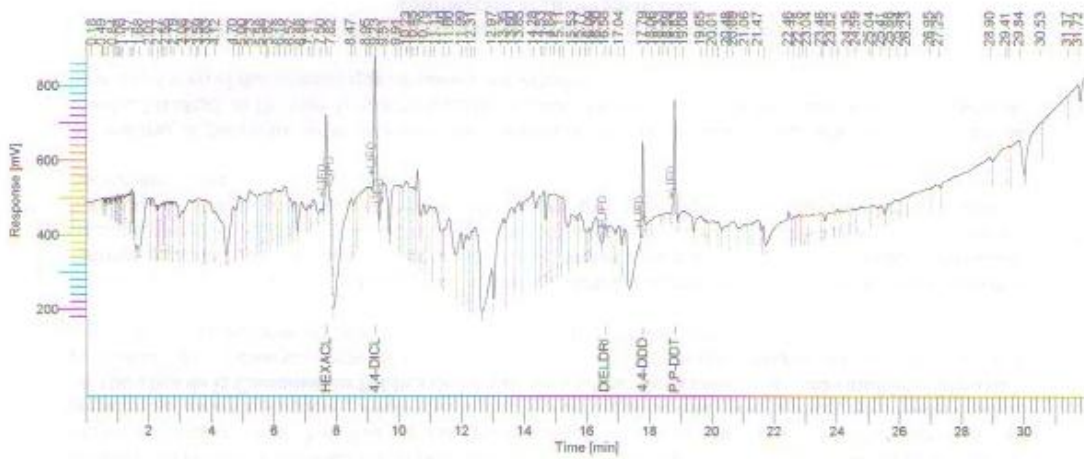


Figura 89.- Experimento en las condiciones de tiempo inicial, concentración de 150 g/L y diámetro de 0.075 mm.



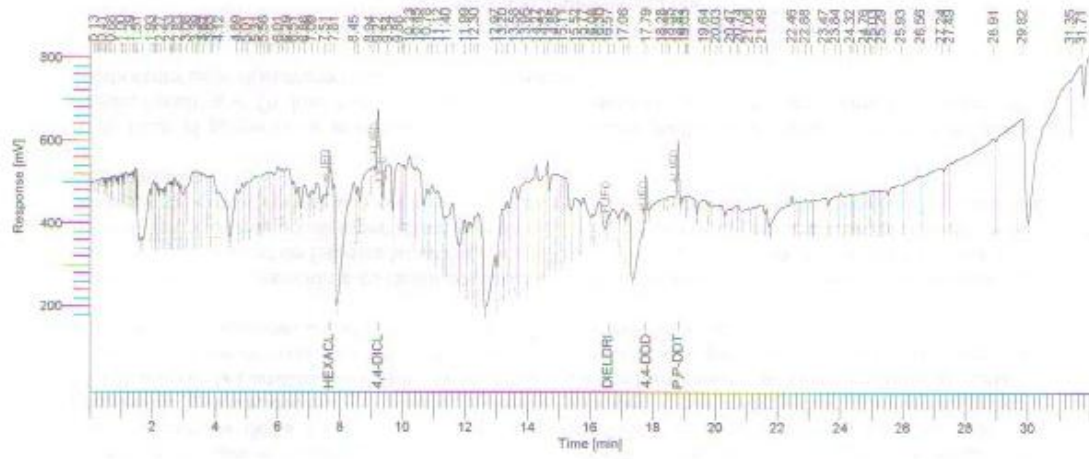


Figura 91.- Experimento en las condiciones de tiempo de 1 h, concentración de 50 g/L y diámetro de 0.075 mm.

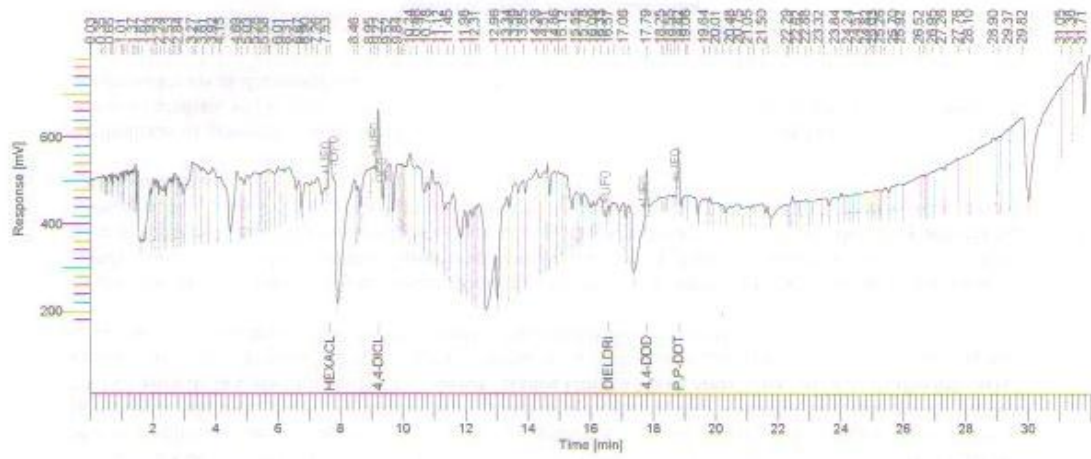


Figura 92.- Experimento en las condiciones de tiempo de 1 h, concentración de 100 g/L y diámetro de 0.075 mm.

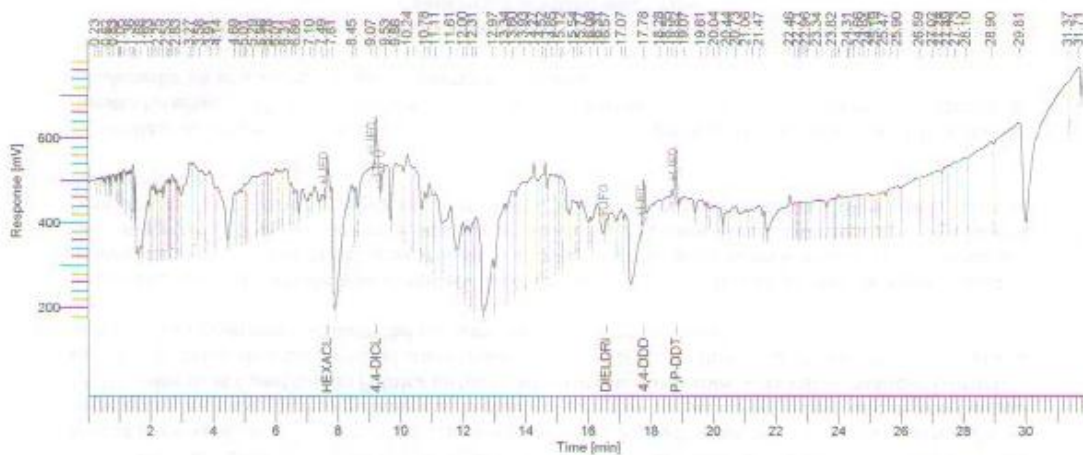


Figura 93.- Experimento en las condiciones de tiempo de 1 h, concentración de 150 g/L y diámetro de 0.075 mm.

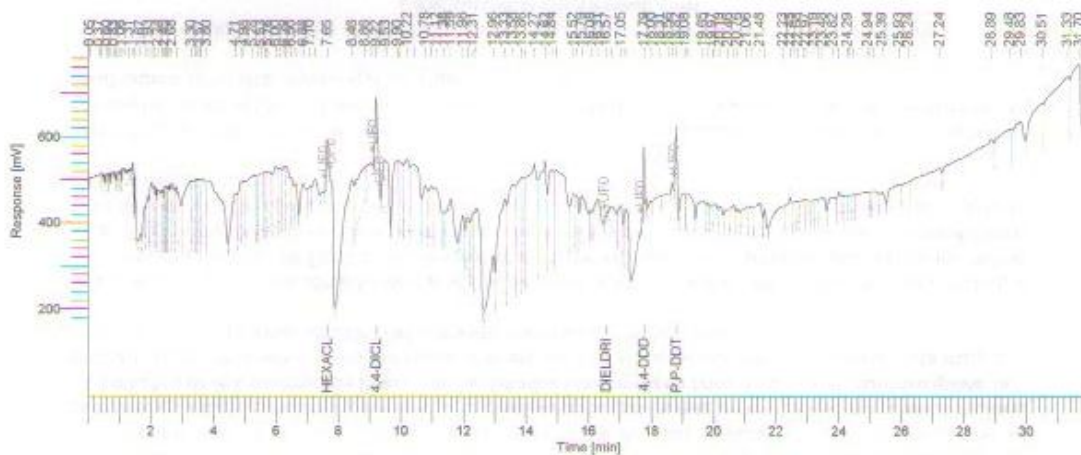


Figura 94.- Experimento en las condiciones de tiempo de 5 h, concentración de 10 g/L y diámetro de 0.075 mm.

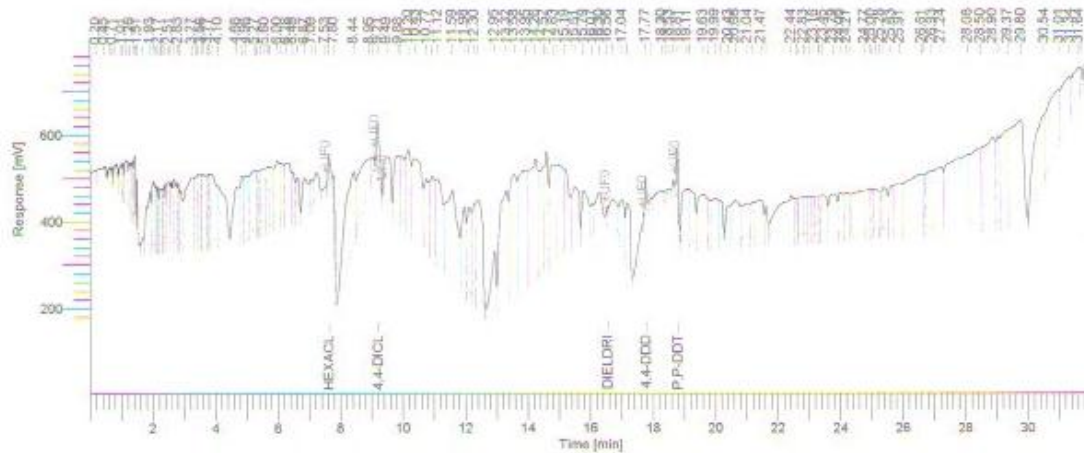


Figura 95.- Experimento en las condiciones de tiempo de 5 h, concentración de 50 g/L y diámetro de 0.075 mm.

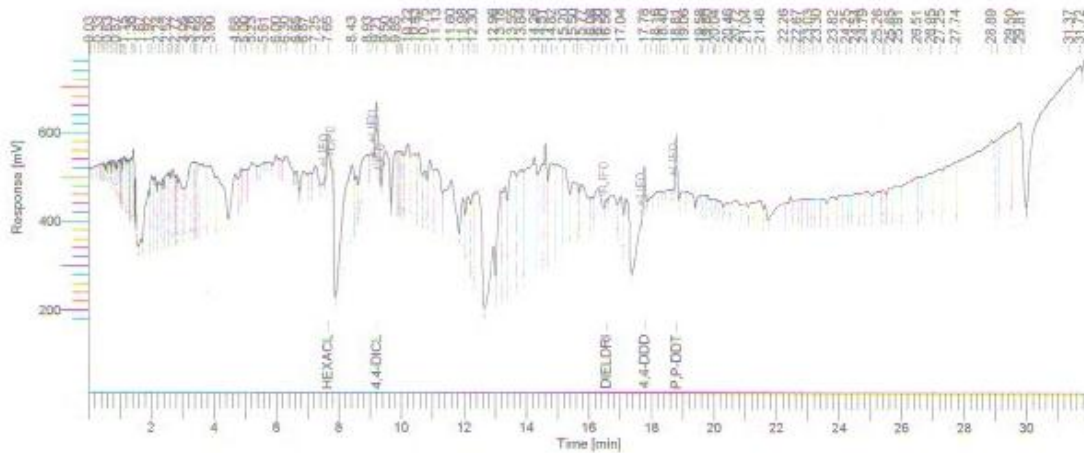


Figura 96.- Experimento en las condiciones de tiempo de 5 h, concentración de 100 g/L y diámetro de 0.075 mm.

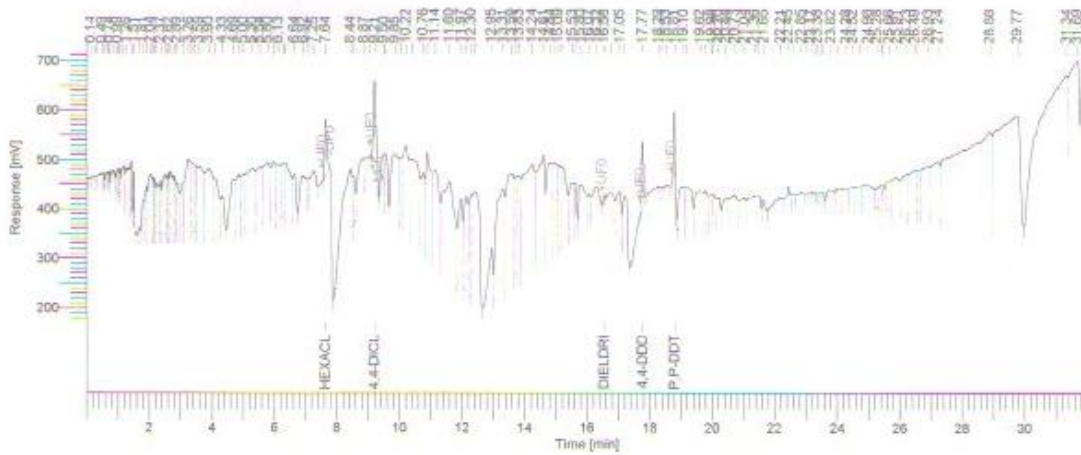


Figura 99.- Experimento en las condiciones de tiempo de 15 h, concentración de 50 g/L y diámetro de 0.075 mm.

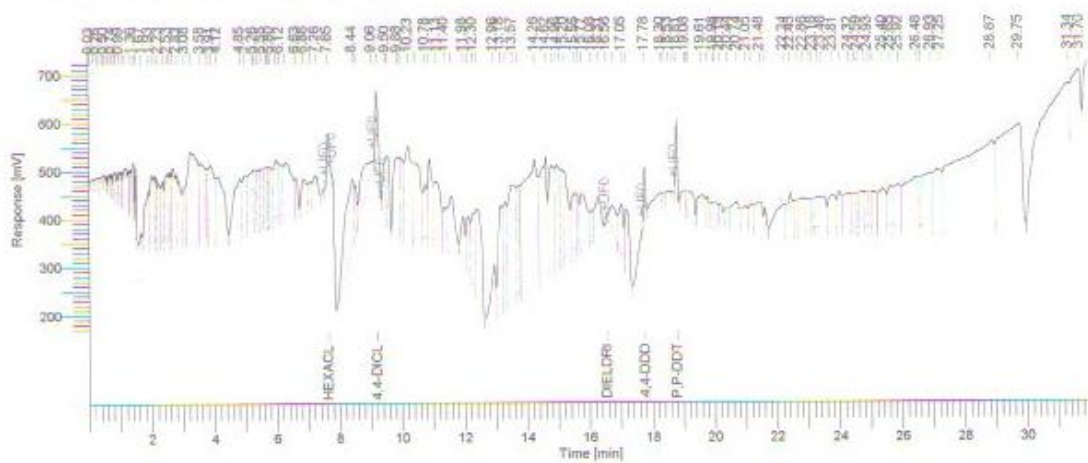


Figura 100.- Experimento en las condiciones de tiempo de 15 h, concentración de 100 g/L y diámetro de 0.075 mm.

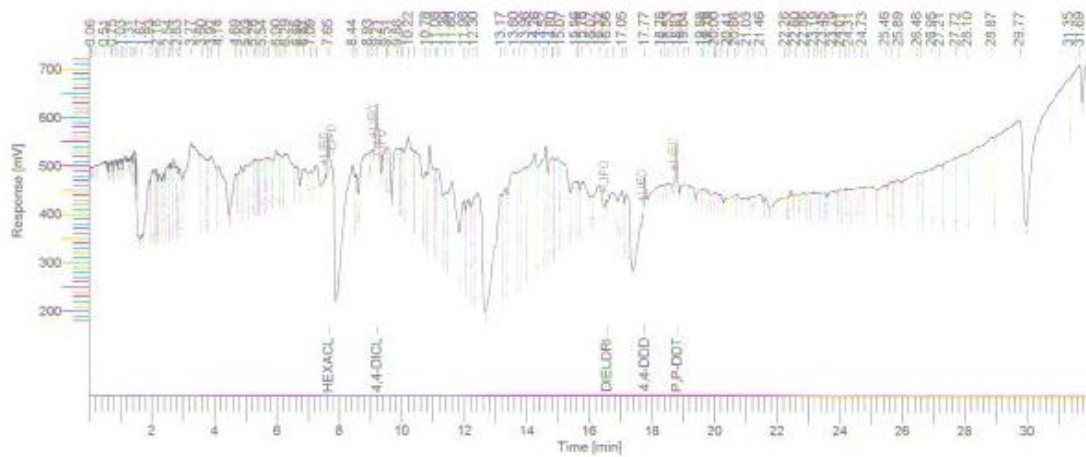


Figura 101.- Experimento en las condiciones de tiempo de 15 h, concentración de 150 g/L y diámetro de 0.075 mm.