



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN**

**Tren de tratamiento electrofotocatalítico para la oxidación de
paraquat.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTAN:
MÓNICA VIRIDIANA ALFARO BARRERA
LIZBETH SOLEDAD URQUIZA GÓMEZ**

**ASESORA:
Dra. FRANCISCA ALICIA RODRÍGUEZ PÉREZ**

**CO-ASESOR:
Dr. JULIO CÉSAR MORALES MEJÍA**

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2024



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
SECRETARÍA GENERAL
DEPARTAMENTO DE TITULACIÓN

ASUNTO: VOTO APROBATORIO



UNAM

DR. DAVID QUINTANAR GUERRERO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: DRA. MARÍA DEL CARMEN VALDERRAMA BRAVO
Jefa del Departamento de Titulación
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: **Trabajo de Tesis y Examen Profesional.**

Tren de tratamiento electrofotocatalítico para la oxidación de paraquat.

Que presenta la pasante: **Mónica Viridiana Alfaro Barrera**
Con número de cuenta: **415096553** para obtener el título de: **Ingeniera Química**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO.**

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 06 de Febrero de 2024.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez	
VOCAL	M. en C. Graciela Cruz Martínez	
SECRETARIO	Dra. Francisca Alicia Rodríguez Pérez	
1er. SUPLENTE	Dr. Ricardo Baltazar Ayala	Ricardo B.A.
2do. SUPLENTE	Q. Alejandra Daza González	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
SECRETARÍA GENERAL
DEPARTAMENTO DE TITULACIÓN**

ASUNTO: VOTO APROBATORIO



UNAM

**Departamento de Titulación
de la FES Cuautitlán.**

**DR. DAVID QUINTANAR GUERRERO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE**

**ATN: DRA. MARÍA DEL CARMEN VALDERRAMA BRAVO
Jefa del Departamento de Titulación
de la FES Cuautitlán.**

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: **Trabajo de Tesis y Examen Profesional.**

Tren de tratamiento electrofotocatalítico para la oxidación de paraquat.

Que presenta la pasante: **Lizbeth Soledad Urquiza Gómez**
Con número de cuenta: **417075635** para obtener el título de: **Ingeniera Química**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO.**

ATENTAMENTE
“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 06 de Febrero de 2024.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez	
VOCAL	M. en C. Graciela Cruz Martínez	
SECRETARIO	Dra. Francisca Alicia Rodríguez Pérez	
1er. SUPLENTE	Dr. Ricardo Baltazar Ayala	Ricardo B.A.
2do. SUPLENTE	Q. Alejandra Daza González	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional

AGRADECIMIENTOS DE MÓNICA VIRIDIANA ALFARO BARRERA

Esta tesis se la dedico a mis padres Héctor Alfaro y Leticia Barrera, con todo mi amor y cariño. Gracias por ser mi motor principal para lograr todo lo que me propongo y cumplir mi sueño de terminar la carrera como Ingeniera Química, estoy segura de que sin ustedes no lo hubiese logrado.

Gracias porque el amor que me daban, la dedicación y la paciencia con la que cada día se preocupaban por el avance y desarrollo de mi tesis, es simplemente único.

Agradezco a la vida por este nuevo triunfo, gracias a todas las personas que me apoyaron y creyeron en la realización de esta tesis.

De igual manera quiero dar las gracias a mis asesores Dr. Alicia Rodríguez y Dr. Julio Cesar Morales por su tiempo, paciencia y conocimiento para llevar a cabo esta tesis, sin ello no lo hubiésemos logrado.

A Sol Urquiza por ser una excelente compañera de tesis y un gran ser humano.

AGRADECIMIENTOS DE LIZBETH SOLEDAD URQUIZA GÓMEZ

A Dios por brindarme los medios para desenvolverme en mi camino.

Agradezco a mis padres, Edith y Armando; a mis hermanos, Yulim y Zadquiel, por apoyarme siempre en cada una de las etapas de mi vida, entre ellas la académica, por impulsarme a seguir y por darme muchas ideas para hacer mejor mis actividades.

También, quedo grandemente agradecida con la Universidad Nacional Autónoma de México, destacando entre sus planteles a la FES Cuautitlán. Donde atravesé por muchas experiencias, de las cuales conocí a mis asesores: la Dra. Alicia y el Dr. Julio, quienes sentaron las bases y estructura de este proyecto a través de su entusiasmo, paciencia, conocimientos, consejos, observaciones y, principalmente, la concientización sobre la importancia de cuidar nuestro planeta. Además, durante la elaboración de esta tesis me acerqué más con mi colega, Mónica, con quien me organicé para realizar las experimentaciones, redactarla y al mismo tiempo conocernos más.

Finalmente, agradezco a mis amigos: Vanesa, José, Ana, Edgar, Adri, Bryan, Andrés, Laura y Uriel, así como al equipo de tocho quienes me acompañaron en la construcción de buenos recuerdos durante mi paso por la universidad.

ÍNDICE

GLOSARIO DE TÉRMINOS	1
RESUMEN	2
INTRODUCCIÓN.....	3
OBJETIVOS.....	4
GENERAL	4
ESPECÍFICOS	4
HIPÓTESIS.....	4
CAPÍTULO I: GENERALIDADES	5
1.1 PARAQUAT: HISTORIA, USOS Y PROPIEDADES	5
1.1.1 HISTORIA Y USOS.....	5
1.1.2 PROPIEDADES.....	9
1.2 IMPACTOS DEL PARAQUAT EN LA SALUD Y EL AMBIENTE	11
1.3 MARCO NORMATIVO EN MÉXICO Y EN OTRAS NACIONES.....	14
1.4 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA AGRICULTURA.....	16
1.5 PROCESO DE REMOCIÓN DEL PARAQUAT CON BASE EN OXIDACIONES AVANZADAS.....	20
1.5.1 PROCESOS ELECTROQUÍMICOS.....	22
1.5.2 OZONIZACIÓN Y FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	25
CAPÍTULO II: CONDICIONES INDIVIDUALES PARA LA OXIDACIÓN DE PARAQUAT.....	29
2.1 PREPARACIÓN DE LOS SISTEMAS DE ESTUDIO	29
2.2 DIFERENTES CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA OXIDAR EL PARAQUAT	30
2.2.1 PROCESO ELECTROQUÍMICO	30
2.2.2 RESULTADOS DE LA EXPERIMENTACIÓN A DIFERENTES CONDICIONES EN EL PROCESO ELECTROQUÍMICO.....	34
2.2.3 PROCESO FOTOQUÍMICO.....	40
2.2.4 RESULTADOS DE LA EXPERIMENTACIÓN A DIFERENTES CONDICIONES EN EL PROCESO FOTOQUÍMICO	43
CAPÍTULO III: TREN DE TRATAMIENTO POR OXIDACIONES AVANZADAS.....	50
3.1 METODOLOGÍA	50
3.2 RESULTADOS OBTENIDOS DEL TREN DE TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO-FOTOQUÍMICO.....	52
CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES	61
REFERENCIAS.....	62
ANEXOS	68

GLOSARIO DE TÉRMINOS

A Absorbancia

C Concentración

C_{HC} Concentración del paraquat en el herbicida comercial Antorcha

C_{RA} Concentración o pureza del reactivo analítico

C_t Concentración final

C_{to} Concentración inicial

E_c Consumo energético

E_{cell} Potencial de la celda

G_{uv} Irradiancia

H_{uv} Energía ultravioleta

I Intensidad de corriente

j Densidad de corriente

k Constante cinética

k_{app} Constante cinética aparente

M_{NaSO_4} Masa molar de sulfato de sodio

m_{NaSO_4} masa sulfato de sodio

PQ paraquat

$PQ_{\%rem}$ Porcentaje de remoción del paraquat

r Velocidad de reacción

t Tiempo

t_a Tiempo inicial

t_b Tiempo final

V Volumen

V_{PQ} Volumen del paraquat

λ Longitud de onda

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó un estudio sobre la oxidación electroquímica y fotoquímica de paraquat, activo contenido en el herbicida comercial Antorcha, que a su vez se utilizó como producto fuente del paraquat en las experimentaciones descritas a continuación. Además, se realizó el estudio para establecer un tren de tratamiento de aguas residuales agrícolas (escorrentías); caracterizado por emplear un proceso electroquímico haciendo uso del electrodo de Diamante Dopado con Boro (BDD, por sus siglas en inglés); así como un proceso fotoquímico donde participaron oxidantes como el ozono y los radicales $^{\circ}\text{OH}$ generados por TiO_2 . A continuación en los siguientes capítulos se detallan los procedimientos para lograr la desintegración de la molécula de paraquat.

El primer capítulo, está constituido por las generalidades, donde se abordan datos sobre historia, uso y propiedades del paraquat, así como el impacto que genera en el medio ambiente, acompañado de ciertas normativas que se han ido implementando a modo de restringir y/o limitar el uso de este herbicida. Se describen conceptos teóricos sobre los procesos electroquímicos y fotoquímicos, destacados por llevar a cabo oxidaciones avanzadas.

En el segundo capítulo, se explica la metodología empleada para determinar el orden de la secuencia de tratamiento; por ello se describen los materiales, reactivos y equipos que se utilizaron, principalmente, características de los reactores. Una vez concluido el procedimiento y recabado mediciones de variables como la absorbancia, pH, conductividad, radiancia, etc., se realizó un análisis para encontrar los parámetros óptimos.

El tercer capítulo muestra los resultados de la experimentación bajo las condiciones óptimas de operación que se obtuvieron de la experimentación en conjunto, adjuntado de gráficos con su respectivo análisis de resultados, mostrando las mejores eficiencias.

INTRODUCCIÓN

Poco a poco la lista de contaminantes de preocupación emergente se ha ampliado, incorporando en ella al paraquat. Esta sustancia es un herbicida utilizado desde 1955-1961, en los cultivos de diferentes partes del mundo. Sin embargo, a pesar de su eficacia para la remoción de la maleza en el área de cultivo, gran parte del paraquat se transporta a otras partes del suelo y fuentes de agua superficiales y subterráneas, permaneciendo en estas últimas particularmente por años. En ambos casos impactando en las condiciones de los ecosistemas y con ello a los organismos que los habitan.

Afecta eslabones importantes de la cadena alimenticia, escalando principalmente hasta el ser humano, causándoles problemas en su salud; los cuales pueden ir desde irritación en el cuerpo (piel, ojos, tracto respiratorio), problemas respiratorios y renales, daños en el sistema nervioso que en casos más graves se traducen en el desarrollo de Parkinson o incluso la muerte (Della, 2004).

Dada su estructura química, el paraquat es una sustancia difícil de descomponer. Por ello, el empleo de técnicas de oxidación avanzada ha resultado interesante y eficaz. Entre dichas técnicas se tiene a la oxidación electroquímica, la cual será estudiada como parte del presente trabajo. Este proceso emplea electrones para generar radicales OH^\bullet , que al mantenerse fisi-sorbidos sobre el electrodo BDD, descompondrá gran parte de la estructura molecular del contaminante y podrá mineralizarla (convertirla a CO_2 y agua). En adición, en este proyecto se estudia un proceso fotocatalítico asistido con ozono, en cuya remoción se conjunta la actividad de dos oxidantes fuertes (OH^\bullet y O_3) incrementando la oxidación del paraquat. En esta parte el uso de luz solar disminuirá el consumo del servicio eléctrico, además de que se emplearan materiales reutilizables como el TiO_2 .

Cabe destacar que el uso del agua es fundamental para la vida del ser humano, sin embargo, este recurso se ha explotado desmedidamente, afectando a nuestra y a futuras generaciones escaseando cada vez más. Por ello, la idea de realizar un tren de tratamiento de aguas conteniendo un contaminante peligroso, se vuelve una forma de contribuir al saneamiento del agua.

OBJETIVOS

GENERAL

- ❖ Proponer un tren de tratamiento para la eliminación de paraquat, empleando métodos de tratamiento heterogéneos por oxidación avanzada: oxidación electroquímica que incorpora al ánodo BDD y fotocátalisis acompañada de ozono y TiO_2 .

ESPECÍFICOS

- ❖ Detectar y cuantificar por medio de espectrofotometría de luz UV-Vis el paraquat presente en una solución preparada con herbicida comercial.
- ❖ Disminuir la concentración de paraquat por medio de oxidación electroquímica en un reactor electroquímico FM01-LC a diferentes variables experimentales procesos (concentración de paraquat y densidad de corriente).
- ❖ Realizar la degradación fotoquímica del paraquat de la solución del herbicida comercial en un reactor fotoquímico de tipo CPC a diferentes condiciones experimentales de operación (presencia de luz solar, masa de catalizador y cantidad de ozono).
- ❖ Seleccionar las mejores condiciones de operación en ambos procesos.
- ❖ Estudiar la cinética de degradación del paraquat con el proceso electroquímico y fotoquímico.
- ❖ Proponer un tren de tratamiento con las mejores condiciones en los reactores electroquímico y fotoquímico.

HIPÓTESIS

La secuencia de los procesos de oxidación avanzada, electroquímica y fotoquímica tienen una mayor eficiencia en la degradación de paraquat que utilizándolos de manera aislada.

CAPÍTULO I: GENERALIDADES

1.1 PARAQUAT: HISTORIA, USOS Y PROPIEDADES

1.1.1 HISTORIA Y USOS

Como consecuencia del crecimiento demográfico que a su vez ha sido directamente proporcional con la necesidad de producir mayor cantidad de alimentos en plazos más cortos, se han llevado a cabo prácticas, cambios y políticas gubernamentales para modernizar la agricultura mexicana, desde la década de los años cincuenta (Pichardo, 2006). Ahora se recurre al empleo de paquetes tecnológicos conformados por maquinaria, vehículos, fertilizantes y plaguicidas, que van llegando gradualmente a las diversas regiones del país, “transformando los sistemas de producción agrícola tradicionales a sistemas convencionales industrializados y dependientes de insumos químicos” (Bernardino *et. al.*, 2019).

Entre los métodos para aumentar el rendimiento de la producción se encuentran los de prevención y emergencia contra plagas, cuya técnica principal es el uso de plaguicidas, que son un grupo de agroquímicos dentro del cual están los herbicidas. En el Reglamento en materia de registros, autorizaciones de importación, exportación y certificados de exportación de plaguicidas, nutrientes vegetales, sustancias y materiales tóxicos y peligrosos se consideran como formulaciones “de uso directo en vegetales que se destinan a prevenir, repeler, combatir y destruir los organismos biológicos nocivos a estos” (SEGOB, 2014). Las malezas son parte de dichos organismos biológicos perjudiciales pues, en su competencia por conseguir nutrientes, espacio, agua, luz, etc., reducen la cantidad y la calidad de los productos cultivados. Actualmente, se ha dado a conocer en México, la presencia de aproximadamente 2,839 especies de estas malas hierbas (CEDRSSA, 2020).

Siguiendo reporte de (CEDRSSA, 2020), se puede ver el incremento constante en el consumo de plaguicidas dentro del territorio. Donde en el caso de los herbicidas y defoliantes, para 1994 se tenía un uso de 11.1 mil toneladas, mientras que en 2015 se emplearon 26.9 mil toneladas.

Por otra parte, al hablar sobre la producción de plaguicidas se tiene que durante el 2018 fue de 123,552 toneladas, correspondiendo 33,977 toneladas o el 27.5% a los herbicidas (Fig. 1.1) (CEDRSSA, 2020).

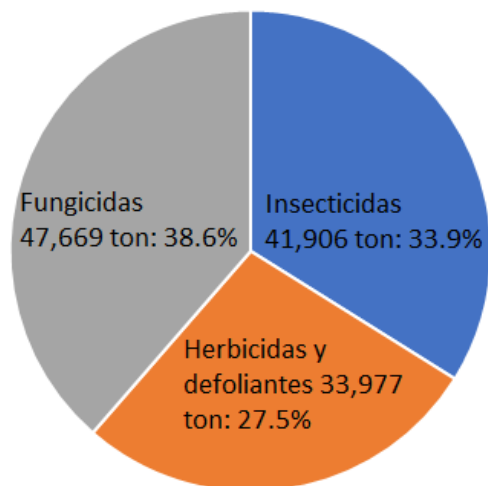


Figura. 1.1.- Producción de plaguicidas en el 2018 (CEDRSSA, 2020).

A continuación, en la tabla 1.1 se presentan distintos criterios de clasificación de los herbicidas, ya sea por su manera de actuar, la forma en que ataca los tejidos y el tipo de planta a combatir, momento en que se pueden aplicar e incluso por la forma y propiedades de su estructura química.

Tabla 1.1.- Clasificación de los herbicidas (CEDRSSA, 2020).

Selectividad	Tipo de acción	Familia química	Época de aplicación	Modo de acción
<p><u>Selectivo:</u> Elimina ciertas plantas, dependiendo de la etapa de crecimiento en la que se encuentran, así como la dosis y la forma de aplicación.</p> <p><u>No selectivo:</u> No diferencia entre plantas.</p>	<p><u>De contacto:</u> Elimina las partes de las plantas con las que entró en contacto.</p> <p><u>Sistémico:</u> Se aplica al suelo o follaje y se transporta por toda la planta hasta las raíces.</p>	<p>Composición de la estructura química del activo. Las principales son:</p> <p>Triazinas Dinitroanilinas Fenoxiacéticos Cloroacetamidas Sulfonilureas Bipiridilos.</p>	<p><u>Pre-siembra:</u> Aplicados antes de sembrar el cultivo.</p> <p><u>Pre-emergencia:</u> Son aplicados una vez sembrado el cultivo, pero antes de que emerja éste o las malezas.</p> <p><u>Post-emergencia:</u> De uso posterior a la emergencia de los cultivos y las malezas.</p>	<p>“La WSSA clasifica con un número y color a los herbicidas con similar modo de acción, mientras que el HRAC asigna letras para su clasificación”. Sin embargo, “esta clasificación no se aplica en México ya que las etiquetas de los herbicidas no muestran su modo de acción”.</p>

Bernardino *et. al.*, (2019) establecen que, de la amplia gama de herbicidas en el mercado, en la mayor parte de las zonas agrícolas de la República Mexicana abunda el uso de cuatro productos comerciales populares que contienen los siguientes activos: Gramoxone (paraquat), Faena (glifosato), Herbipol y Hierbamina (2,4-D).

Tras documentarse sobre las características del primero, en la tabla 1.2 se muestra su cronología histórica desde su origen hasta llegar a su prohibición en varios países europeos, China y en algunas zonas de Estados Unidos (Montero, 2018); sin embargo, esta medida no ha impedido su producción y distribución en otras partes del mundo.

Tabla 1.2.- Principales antecedentes desde el descubrimiento, uso y distribución del paraquat en el mundo (Lebrón, 2007; González *et.al.*, 2017; Montero, 2018).

Año	Suceso
1882	Fue sintetizado químicamente por Weidel y Rosso.
1933	Conocido con el nombre de Metil Viológeno se usó como indicador redox
1955	Descubren sus propiedades herbicidas
1961	Producción industrial para su introducción al mercado en el Reino Unido por Imperial Chemicals Industry (ICI), con el nombre comercial de Gramoxone en formulaciones de 20 % al 40 % de ingrediente activo dicloruro de paraquat.
1989	Suiza prohíbe el uso del paraquat.
1993	La ICI separa sus negocios y crea Zeneca Agroquímicos, que continuó con la producción en Reino Unido, Estados Unidos y Japón.
2000	La ICI vendió Zeneca a la empresa suiza Novartis Agroquímicos conociéndose entonces como Syngenta AG.
2001	Se construye una nueva planta de productora en China volviendo a Syngenta el máximo productor y exportador de paraquat del mundo.
2007	Prohíben el uso del paraquat en el Reino Unido, aunque su producción y exportación continuó.
2009	Países que no presentaban limitaciones normativas en cuanto al uso del paraquat importaron un total de 53 mil toneladas de dicho producto desde China.
2015	El paraquat es considerado el principal plaguicida exportado a México, así como el segundo principal exportado a América Latina.
2016	Para febrero Syngenta es comprada por la empresa ChemChina. A partir del primero de julio China prohíbe la venta y uso de todas las formulaciones líquidas de paraquat. Sin embargo, continúa permitiendo su exportación hacia otras naciones.

El paraquat al ser un veneno de amplio espectro, se usa principalmente para la limpieza de malas hierbas durante “*la presiembra*” de terrenos agrícolas (Fig. 1.2), así como también en medios acuáticos, incluyéndose desde las que tienen hojas anchas, así como las gramíneas o de hojas angostas. En la práctica, los trabajadores diluyen el líquido concentrado en agua limpia para diseminarlo con ayuda de equipos de aspersión.



Figura 1.2.- Área para cultivo de maíz antes de aplicar Paraquat y después de tres días de su aplicación.

Particularmente, siguiendo las especificaciones del productor, se sugiere aplicar en cultivos tropicales (plátano, café, papaya, guayaba, aguacate, manzana, pera, durazno, cítricos y nogal) en una proporción de 1.5-3.0 L/ha, en otros plantíos (pepino, lechuga, melón, col, jitomate, caña de azúcar, piña, chícharo, cebolla, chayote, espárrago, brócoli, zanahoria, calabacita, sandía y coliflor) se suministra de 1.5-2.0 L/ha cuando la maleza llega a medir entre 5 y 15 cm, mientras que en el caso de cultivos como el maíz, frijol, soya y girasol se utiliza en cantidades menores (0.5-1.5 L/ha) cuando la semilla se encuentra madura, por su parte en el caso del algodón se emplean de 1.0 a 2.0 L/ha cuando la mayoría de las bellotas están abiertas (Dragón, 2016).

En otro contexto, en cuanto al combate contra el narcotráfico, la Sedena se ha encargado de erradicar cultivos de marihuana y amapola rociándolos con este agroquímico principalmente en los estados de Guerrero, Sinaloa, Durango y Michoacán (IUSA, 2019).

1.1.2 PROPIEDADES

Químicamente el paraquat es un compuesto orgánico estructurado por dos anillos hexagonales heterocíclicos o heteroaromáticos, en los cuales ambos grupos piridilo quedan enlazados por su correspondiente cuarto carbono (Fig. 1.3) (Barthélemy, Cornago, & Esteban, 2021); en tanto, los grupos metil funcionan como agentes electrófilos, formando una sal de amonio cuaternaria encasillada dentro de la familia de los bipyridilos, también conocidos como “quats” (Neumeister & Isenring, 2011).




Figura. 1.3.- Modelo de la estructura química del paraquat.

Este compuesto se comporta como un herbicida no selectivo, que actúa rápida y únicamente por contacto, no sistémico, sobre la pared celular y demás tejidos verdes de las plantas (Neumeister & Isenring, 2011); ya que, genera una sobreproducción de radicales °OH, que provocan daño a la membrana celular conduciendo a la muerte de la maleza (Hawkes, 2014). Por sus propiedades (tabla 1.3), el exceso de dicho activo muestra una gran capacidad de solubilización en las corrientes de agua, por su elevado coeficiente de partición Kow, tiende a fijarse fuertemente a los coloides del suelo sin que manifieste su potencial herbicida (Montero, 2018).

Afortunadamente, el paraquat presenta una baja presión de vapor manifestando así un bajo potencial para volatizarse, evitando su presencia en el aire.

Tabla 1.3.- Información sobre el paraquat (Lebrón, 2007; Dragón, 2016).

Nomenclatura	
Nombre IUPAC	Ion de dicloruro de 1,1'-Dimetil-4,4'-bipiridilo
Fórmula	$C_{12}H_{14}Cl_2N_2$ o $CH_3(C_5H_4N)_2CH_3Cl_2$
Nombre común	Paraquat
Propiedades fisicoquímicas	
Estado	Sólido cristalino e higroscópico.
Color	Blanco
Olor	Inodoro
Masa molecular	257.16 g/mol
Densidad	1.24 g/mL a 20°C
Punto de fusión	300 °C
Solubilidad en agua	620 g/L (25 °C)
Presión de vapor	1×10^{-9} mmHg
Constante de Henry	$\leq 1 \times 10^{-9}$ atm m ³ /mol
Coefficiente de partición Octanol-Agua (mg/g)	1×10^6
Valores pKa	9-9.5
DL50	234.89 mg/kg oral aguda en rata; 0.55 mg/L aguda por inhalación en rata Por ingestión para el ser humano: 35 mg/kg.
Tipo de plaguicida	Herbicida y desecante Clase toxicológica tipo II, moderadamente peligroso (US EPA 1987)
	

Comercialmente las formulaciones de paraquat se venden bajo nombres y/o marcas como Gramoxone, Paraquat Plus, Pillarzone, Gramocil, Dragoxone, Diabloquat, Antorcha, etc. Éstas vienen en presentación como un concentrado líquido que incorpora al ion dicloruro de paraquat (conteniéndolo desde el 5 % hasta el 72.4 %. Originalmente, estos productos venían como líquidos de color rojizos; o incoloros e inodoros; pero, lamentablemente, debido a las semejanzas con otras bebidas, creció la frecuencia de envenenamientos por su ingestión equivocada. Por ello, se introdujeron tres elementos de protección en las formulaciones comerciales: un colorante azul/verde, una sustancia emética (vomitivo) y un agente repelente con un olor bastante desagradable. Asimismo, existe una formulación granular (sólida) usada con menor regularidad (Hall, 1995).

1.2 IMPACTOS DEL PARAQUAT EN LA SALUD Y EL AMBIENTE

Es de vital importancia considerar que, una vez aplicado, un plaguicida comienza un proceso de interacción con el entorno hasta terminar sus efectos y “desaparecer” (sufrir transporte, descomposición debida a intemperismo o adsorción por parte de las partículas en el suelo). Dicho proceso demorará en función de las propiedades fisicoquímicas y la estructura de la sustancia. No obstante, entre más tardado sea, más se propicia su acumulación principalmente en agua y suelo, con el potencial ingreso a las redes tróficas, llegando hasta los humanos (Jaramillo, Meléndrez, & Aldana, 2009). Ello genera, desde luego, efectos adversos sobre los organismos y sobre el ecosistema.

Tomando como base una gran cantidad de estudios a nivel mundial, el uso del paraquat se puede volver un problema grave debido a razones como la cantidad usada, su aplicación e impactos en la salud y el ambiente.

- Se ha detectado que su existencia en los diferentes medios se debe a mecanismos de arrastre que vienen desde la aplicación en terrenos agrícolas cercanos, y a través de lixiviación del químico se conduce hacia las napas subterráneas para luego transferirse lateralmente hacia las cuencas. “Esto sucede principalmente en suelos arenosos permeables o en zonas donde llueve mucho” (Lebrón, 2007). Como evidencia de esto, tras evaluar la producción de piña en la Región Norte de Costa Rica, se dio a conocer la presencia de paraquat en estos suelos a profundidades desde 0 a 60 cm (Montero, 2018). Más adelante al escarbar hasta los 3 m encontraron también residuos de paraquat en la cuenca del lago Chad en África (Montero, 2018). Detectando con ello que la unión con arcillas, humus y otros materiales lo vuelve más estable. Incluso otro autor, R. Isering, (2007) llegó a la conclusión de que puede quedarse retenido por mucho tiempo, pues alcanza una vida media de 17 años.
- El suelo siendo el componente principal de los hábitats terrestres alberga a gran cantidad de seres vivos, principalmente bacterias y hongos quienes desempeñan un papel fundamental en el reciclaje de nutrientes, la estabilización de la materia orgánica y en los procesos de sucesión bio-ecológica.
- En un experimento cuyos resultados de 4 evaluaciones a intervalos de 3 meses, se mostraron los efectos negativos de este compuesto en el número de bacterias por gramo

de suelos, pasando de $1298.4 - 1801.2 \times 10^3$ a $91.5 - 520.1 \times 10^3$ y efectos negativos en el número de fungi $108.28 - 221.90 \times 10^3$ a $115.88 - 182.14 \times 10^3$. Además de un incremento en la temperatura del suelo de 24.72 a 25.27 °C, el pH de 5.81 a 5.97 y reducción de la materia orgánica de 2.85 % a 2.42 % (Florida, López, & Pocomucha, 2012).

- En otras especies, como en el caso de las aves y los mamíferos se ha reportado un aumento en muertes de liebres y reducción de la cantidad de huevos empollados cuando se usa paraquat, incluso considerando sus recomendaciones (Isenring, 2007). En los roedores la exposición sistemática causa daños neurológicos como la enfermedad de Parkinson, el depósito intraneural de proteínas y la degeneración selectiva de neuronas dopaminérgicas, lo que conduce a disfunciones motoras como temblores de reposo e inestabilidad postural (Kathteen & Maguire, 2008).

Otra parte del reino animal que se ve afectada es la entomofauna, a causa de efectos indirectos resultantes de los cambios en el hábitat, como la pérdida de la cubierta vegetal y a la eliminación de la fuente de alimento de algunos artrópodos (Belden & Lydy, 2000). Así también, en las lombrices se observó una acumulación de residuos del herbicida en sus tejidos. Incluso aún en dosis menores a las utilizadas en la práctica agrícola resulta tóxico para ácaros y fitófagos (Della, 2004).

Al evaluar la selectividad de algunos herbicidas para el maíz, notaron que esta sustancia eleva la mortalidad en adultos de *Hymenoptera* (grupo que abarca a las abejas, avispas, abejorros y hormigas) del género *Trichogramma*, un enemigo natural de algunos insectos que reducen la productividad agrícola (Braga *et. al.*, 2010).

En investigaciones sobre otros insectos se dieron cuenta que en la mosca *Drosophila melanogaster*, tras exponerse durante 36 horas al herbicida reduce la locomoción en individuos tanto jóvenes como adultos. También se verificó que estos insectos presentan un marcado aumento de la sensibilidad al paraquat con la edad, siendo más susceptibles al estrés oxidativo y a la neurodegeneración, contribuyendo a que desarrollen Parkinson al igual que los roedores (Medina *et. al.*, 2014; Rodrigues *et. al.*, 2009).

Cabe señalar que la *Drosophila melanogaster* se ha utilizado en el estudio de neuropatologías humanas, ya que comparten numerosos genes, conservan muchos recursos celulares y moleculares para

el desarrollo neuronal, además de existir una creciente evidencia de conservación a nivel conductual, incluyendo ritmos circadianos, aprendizaje, memoria y sueño (Rodríguez *et. al.*, 2009).

Siguiendo el curso durante su escorrentía hasta un cuerpo hídrico, este contaminante es adsorbido por los materiales allí encontrados y por la vegetación acuática, alterando a las diversas poblaciones y teniendo como efectos la degradación de arrecifes coralinos, el crecimiento desmesurado de otros grupos de algas, bacterias y fitoplancton, el crecimiento de tumores, así como daños por toxicidad en truchas y bagres (Della, 2004).

En el ser humano los principales afectados ante el contacto con este agroquímico son los trabajadores que lo aplican, pues a lo largo de las jornadas casi siempre no cuentan con la protección mínima adecuada como el uso de guantes, gafas de seguridad, mascarillas, etc.

La sintomatología puede variar y agravarse en función del tiempo y la dosis a la que la persona se haya expuesto:

- Aguda: Su ingestión produce quemaduras en boca y garganta, seguido por trastornos gastrointestinales y daños hepáticos. Altas dosis pueden provocar congestión pulmonar, convulsiones, falta de coordinación y muerte por falla respiratoria (Della, 2004).
- Crónica: Daños renales presentando oliguria, hematuria, hasta una falla renal total (Bismuth & Hall, 1995; Della, 2004), depresión a nivel del sistema nervioso central generando dolor de cabeza, vértigo, somnolencia, náuseas, vómito, descoordinación, coma, enfermedad de Parkinson y pérdida de las neuronas dopamenérgicas (Morgan, 1995; Vale, Meredith & Buckley, 1987). Neumopatías como lesiones pulmonares, edema, colapso, fibrosis proliferativa y hemorragia (Smith, 1988). “Anormalidades sensitivas y motoras, espasmo muscular, debilidad y dolor en los brazos y piernas, entumecimiento y hormigueo de dedos de las manos y pies, y parálisis” (Della, 2004). Hasta la fecha no se ha tenido evidencia de efectos mutagénicos, teratogénicos ni carcinogénicos en las personas (US EPA, 2019).

En diferentes países ha sido prohibida la venta de paraquat debido a que, además de la gran cantidad de muertes causadas por su ingesta accidental, también se ha utilizado en suicidios de los cuales no se ha podido rescatar a las personas tras la ingesta, ya que aún no se conoce un antídoto contra la intoxicación, aunque se ha investigado sobre el funcionamiento de algunos absorbentes (Lebrón, 2007). Afortunadamente “la atención médica aplicada en un tiempo no mayor a las dos horas después de

transcurrida la ingesta de cantidades menores a los 20 mL del plaguicida ha logrado salvar vidas” (Delirrad, Majid & Boushehri, 2015; Villalta & Salazar, 2016).

1.3 MARCO NORMATIVO EN MÉXICO Y EN OTRAS NACIONES

Los contaminantes son desechos liberados en el entorno. Sin embargo, por su naturaleza tienden a generar daños de forma aguda o crónica sobre las especies que en él habitan, conduciendo a un desequilibrio ecológico. Hoy en día, se han identificado y dado a conocer listados de los llamados contaminantes emergentes y de preocupación emergente (un contaminante emergente es aquel que es nuevo; mientras que uno de preocupación emergente es un contaminante no nuevo, pero que la preocupación sobre este si es nueva), entre éstos se encuentran: varios fármacos, pesticidas, compuestos perfluorados, hormonas, drogas de abuso, productos para el cuidado e higiene personal, microplásticos, nanomateriales, etc.

Con respecto a los pesticidas a nivel internacional, instituciones como la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), la OMS y la Organización Internacional del Trabajo (OIT) han estipulado desde consejos para su aplicación y distribución hasta normas que buscan proteger a los usuarios, diseñando alrededor de 1986 el Código Internacional de Conducta, así como el Plan de Aplicación de la Cumbre Mundial sobre Desarrollo Sostenible en septiembre de 2002, en donde remarcan la importancia de la precaución y el empleo racional y sustentable de los productos químicos a modo de minimizar los impactos negativos a la salud humana y el medio ambiente, la difusión de la información acerca de éstas sustancias y su gestión adecuada. En consecuencia, la FAO y la OMS han ido restringiendo la disponibilidad de varios compuestos tóxicos. Dando el caso de que, por el alto índice de accidentes mortales y otras graves con el paraquat, éste se ha catalogado como altamente peligroso al grado de ser retirado en varios países e incluso se han establecido normativas para los límites de concentración en alimentos y principalmente en agua potable (Neumeister & Isenring, 2011).

Algunas naciones, como Canadá, cuentan con organismos reguladores, como the Food Directorate of the Department of National Health and Welfare quien, de acuerdo con los límites de tolerancia, establece que la ingesta diaria máxima tolerable de paraquat puede alcanzar un valor de 0.04 mg/d. Mientras que en agua potable la concentración máxima aceptable de este pesticida puede estar entre los 0.007 mg/L y 0.01 mg/L (Health Canada, 2020). Mientras que en países europeos la concentración máxima permisible de pesticidas (lista en la que se incluye el paraquat) en agua potable es de 1×10^{-4} mg/L y aguas superficiales varía de 1×10^{-3} mg/L a 3×10^{-3} mg/L (Ait Sidhoum *et. al.*, 2013).

En lo que respecta en México, se ha incursionado en el tratamiento de diferentes contaminantes a modo de disminuir su concentración a niveles menos perjudiciales. Recientemente, se modificó la Norma Oficial Mexicana sobre el agua para uso y consumo humano y los límites permisibles que garantizan su calidad (NOM-127-SSA1-2021), estipulándola con carácter obligatorio en todo el territorio. En esta norma se introdujeron nuevas sustancias a monitorear, entre las cuales se encuentran varios herbicidas (Tabla 1.4). Además, en el apéndice C de la NOM-127-SSA1-2021 se mencionan métodos de tratamiento como la oxidación con ozono, la oxidación química, los procesos avanzados de oxidación, la adsorción, y el uso de membranas como en nanofiltración y ósmosis inversa.

Tabla 1.4.- “Apéndice A Normativo: parámetros que conforman los grupos de compuestos orgánicos sintéticos. Límites permisibles de compuestos orgánicos halogenados adsorbibles fijos” (NOM-127-SSA1-2021) (SEGOB, 2021).

Herbicidas clorados		
Parámetros	Límites permisibles	Unidades
2,4-D	30	µg/L
2,4,5-T	9.0	µg/L
2,4,5-TP	9.0	µg/L
2,4-DB	90	µg/L
Diclorprop	100	µg/L
Mecoprop	10	µg/L

Sin embargo, el paraquat aún no ha sido contemplado en esta normativa (SEGOB, 2021).

Acorde con lo mencionado, en los últimos años se ha tratado de aminorar su manejo en otras regiones. En atención a lo cual se ha publicado la Ley general del equilibrio ecológico y la protección al ambiente (LGEEPA). En su artículo 144 establece que, “no podrán otorgarse autorizaciones para la importación de plaguicidas, fertilizantes y demás materiales peligrosos cuando su uso no esté permitido en el país donde se hayan elaborado o fabricado” (CÁMARA DE DIPUTADOS DEL H. CONGRESO DE LA UNIÓN, 2022). Si esta Ley se aplicara en su totalidad, se prevendría la contaminación de suelos y aguas, protegiendo su biodiversidad.

1.4 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA AGRICULTURA

El agua es un elemento fundamental para la vida de los seres humanos, está presente en todas las actividades que se realizan y hasta hoy no se conoce otra sustancia para sustituirla, por esta razón, se considera que es el recurso que definirá el desarrollo sustentable (Chavéz & Alipaz, 2015).

El consumo de agua se ha incrementado debido a que todas las actividades del ser humano están directa o indirectamente relacionadas con procesos que involucran agua. En los últimos años se ha tratado de hacer un enfoque principalmente, para la eliminación de compuestos químicos presentes en las aguas residuales, principalmente a los de naturaleza orgánica ya que sus estructuras químicas presentan a veces una mayor complejidad (Rodríguez & Barrera, 2020).

A nivel mundial, la creciente población, la generación de aguas residuales provenientes de las distintas actividades económicas, los cambios y los problemas sociales generados por falta de agua para abastecer las ciudades y para el riego agrícola, son elementos clave que posicionan al reúso del agua tratada como nuevo modelo del presente siglo (Cisneros , Guzmán, & Marka, 2018).

Es muy importante mencionar que, con el paso de los años, la reutilización de agua tratada para riego se ha tornado una buena práctica habitual en el país y especialmente para aquellas personas que se dedican a la agricultura, pero hay que tomar en cuenta que para que este proceso sea seguro, hay que tener buenas prácticas del desarrollo para disminuir el riesgo que se presenta al tratar este tipo de aguas.

Las aguas residuales poseen una composición variada dependiendo de la actividad y uso que les dio origen y por lo tanto las concentraciones de contaminantes presentes varían. Sin embargo, de manera general se puede decir que las aguas residuales contienen materia orgánica, organismos patógenos, grasas y aceites, nutrientes, contaminantes tóxicos orgánicos e inorgánicos y minerales disueltos (Saucedo, 2016).

Actualmente, la reutilización de aguas residuales en la agricultura se ha vuelto de mayor importancia en la mayoría de los países en vías de desarrollo o en desarrollo, esto debido a que constituyen un recurso que permite conservar la actividad agrícola de pequeños productores rurales. Al hacer este tipo de reúso, no presenta ningún costo y que, por su origen, su disponibilidad no depende de la estación del año. A nivel mundial, se estima que existe alrededor de 20 millones de hectáreas regadas con aguas residuales (Cisneros , Guzmán, & Marka, 2018).

A continuación, se muestran en la tabla 1.5 los beneficios y riesgos que se presentan en el tratamiento de aguas residuales en la actualidad, ya que cada vez son más los usos que se le dan a este tipo para obtener nuevos beneficios.

Tabla 1.5.- Beneficios y riesgos en el uso de las aguas residuales (Saucedo, 2020).

Beneficios	Riesgos
Recurso hídrico que permite el desarrollo de la agricultura de riego en zonas áridas o semiáridas, ya que por su ubicación poseen déficit de agua.	Al ser un producto de desecho contienen agentes patógenos y otros contaminantes. Por lo que esta agua al no ser tratada adecuadamente puede producir problemas al medio ambiente.
Contienen nutrientes en forma disponible para las plantas, por lo que reducen los costos de producción al no requerir o disminuir la aplicación de fertilizantes.	Pueden provocar contaminación y eutrofización, cuando son vertidos en cuerpos de agua superficiales.
Se pueden utilizar para aumentar los volúmenes disponibles para riego en zonas agrícolas que poseen déficit.	Cuando son utilizadas en el riego agrícola existe el riesgo de cosechar productos con mala calidad sanitaria que incrementa los riesgos de salud para los consumidores.
Permiten el desarrollo de pequeñas zonas agrícolas de riego, generando empleo y producción de alimentos.	Si se aplican sin considerar prácticas de manejo de suelos y agua, se puede producir un incremento de los niveles freáticos y salinización de los suelos, afectando su productividad.

Debido a la importancia que reviste para la salud el reúso de las aguas residuales, diversas organizaciones internacionales se han pronunciado; entre ellas la Organización Mundial de la Salud (OMS), la cual, busca fomentar el uso regulado y planeado del aprovechamiento de las aguas residuales en la agricultura y promoviendo el cuidado de la salud pública.

Existe una gran variedad de aguas residuales como son (Zarza, 2017):

- Agua residual doméstica: es el agua de desecho que proviene del uso de las casas de una población. Sus principales contaminantes son microorganismos patógenos y alta carga de sólidos disueltos y en suspensión, y concentraciones variables de nitrógeno y fósforo.
- Agua residual industrial: es el agua proveniente de los diferentes procesos de transformación industrial de materia prima para la obtención de un nuevo producto. Los contaminantes presentes son muy variados y dependiendo del giro industrial que se trate, se pueden encontrar grasas y aceites, metales pesados y sustancias tóxicas.

- Agua residual municipal: es el agua de desecho que se genera en un municipio compuesta por las aguas residuales de los hogares más el agua de desecho proveniente de actividades comerciales, de servicio y del agua de lluvia.
- Agua residual tratada: se colecta en un sistema de alcantarillado y es conducida hasta una planta de tratamiento, donde pasa por un tren de tratamiento con procesos que pueden ser fisicoquímicos o biológicos, con el objetivo de remover contaminantes para mejorar su calidad y hacerla apta para reúso.
- Aguas residuales de reúso: son las aguas residuales que han sido tratadas y que cumplen con la calidad (según la normatividad vigente), para ser reutilizadas en diversas actividades productivas, entre ellas la agricultura de riego.

Caracterizar el agua residual debe de ser el primer paso en todo proyecto de reúso. Este proceso se realiza a través del monitoreo de muestras de agua para poder determinar los parámetros físicos, químicos y biológicos que indican su calidad y su aprovechamiento.

En la tabla 1.6 se resume la importancia de cada uno de los parámetros que normalmente se pide para caracterizar el agua residual.

Tabla 1.6.- Parámetros más importantes al caracterizar el agua residual para reúso (Osorio, M., 2020).

Parámetros físicos	Parámetros químicos	Parámetros biológicos
Turbiedad	pH	Coliformes totales
Sólidos totales	Alcalinidad	Coliformes fecales
Sólidos sedimentables	Acidez	Huevos de helminto
Sólidos disueltos totales	Oxígeno disuelto	Protozoarios
Color	Demanda de oxígeno	Virus
Olor	Nitrógeno Total	
Temperatura	Nitrógeno amoniacal	
	Nitrógenos de nitritos	
	Fósforo	
	Cloruros	
	Grasas y aceites	

Determinar los contaminantes presentes en el agua residual y concentración resulta importante debido a los riesgos de salud y ambientales que pueden generarse durante su reúso en las actividades productivas o de servicios.

A continuación, en la tabla 1.7 se muestra la importancia de cada uno de los parámetros fisicoquímicos y bacteriológicos característicos de las aguas residuales, para poder llevar a cabo el tratamiento adecuado.

Tabla 1.7.- “Importancia de los parámetros fisicoquímicos y bacteriológicos que caracterizan las aguas residuales” (Orellana, 2005).

Parámetro	Importancia
Temperatura	Cuando rebasa los valores establecidos en la normatividad vigente puede dañar o provocar la muerte de fauna acuática. Lo más recomendable es que la temperatura del agua en el sitio de descarga no rebase los 25°C.
Turbidez	Afecta la efectividad de los procesos de desinfección utilizados para tratar el agua, por lo que en el efluente pueden sobrevivir microorganismos patógenos que ponen en riesgo la salud de los trabajadores agrícolas que entren en contacto con el agua de riego, así como la de los consumidores de productos regados con las aguas residuales.
Color	Puede ser indicativo de algunos contaminantes disueltos.
Sólidos	Provocan azolvamientos que pueden reducir el caudal de distribución o azolvamiento en el sitio de descarga.
Grasas y aceites	En cuerpos de agua forman películas superficiales que impiden la transferencia de oxígeno y luz; aumenta la demanda bioquímica de oxígeno. En los suelos afecta la permeabilidad provocando reducción en la velocidad de infiltración del agua.
Sales solubles (Ca, Na, Mg, Cl o B)	En los suelos crean costras superficiales, se afecta la presión osmótica por lo que la planta no puede absorber eficientemente el agua. En el cultivo puede provocar daño.
Metales pesados y plaguicidas	Provocan toxicidad, pueden afectar la estructura celular de los microorganismos presentes en los sitios de descarga o en la zona de aprovechamiento.

El ideal reúso de las aguas residuales para la agricultura es que el agua cumpla con los requisitos de calidad para el riego agrícola, es decir, que provenga de un sistema de tratamiento y que el efluente cumpla con los límites de contaminantes que marca la normatividad vigente en México (NOM-001-SEMARNAT-2021), o con los referentes internacionales que maneja la OMS. Pero la realidad es que las aguas residuales aún no cumplen con la calidad de reúso para agricultura, por lo que en la mayoría de los casos la calidad del agua que llega a las parcelas, para regar los cultivos, requiere de un tratamiento complementario a fin de mejorar su calidad, sobre todo en el aspecto bacteriológico, para hacerlas aptas para su reúso.

1.5 PROCESO DE REMOCIÓN DEL PARAQUAT CON BASE EN OXIDACIONES AVANZADAS.

El tratamiento de agua residual es un tema que se ha pospuesto en países como el nuestro; sin embargo, la disponibilidad de agua en los próximos años será cada vez más reducida. Debido a ello, en los últimos años se han propuesto procesos de oxidación fotoquímicos y electroquímicos como alternativa a la depuración de aguas con trazas de contaminantes (Rodríguez & Barrera, 2020).

Una opción que actualmente está siendo desarrollada, para poder llevar a cabo el tratamiento de agua que contenga contaminantes, es el desarrollo de los llamados Procesos de Oxidación Avanzada (por sus siglas POA), que posiblemente constituyan, en un futuro próximo, uno de los recursos tecnológicos más utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas con productos orgánicos recalcitrantes. Fueron introducidos por Glaze *et. al.*, (1987) como procesos que involucran radicales hidroxilo en cantidad suficiente para la purificación del agua, usándose como agentes oxidantes.

Los Procesos de Oxidación Avanzada son de gran importancia, ya que tienen la capacidad de oxidar contaminantes tipo orgánicos. Además, se fundamentan en los procesos fotoquímicos; es decir, favorecen a la formación de elevadas concentraciones de radicales hidroxilo ($^{\circ}\text{OH}$), especie que representa un elevado potencial de oxidación (2.8 V) (Jones & James, 1999).

La eficiencia de los $^{\circ}\text{OH}$ depende del método de oxidación avanzada seleccionado, las características físicas y químicas del contaminante objetivo y las condiciones de operación. Sin embargo, una de sus principales ventajas es que estos pueden generarse a presión y temperatura ambiente, convirtiéndose en alternativa atractiva para su uso en el tratamiento de agua residual, pues genera un costo de operación bajo, en comparación a tratamientos de aguas residual convencionales.

Los radicales $^{\circ}\text{OH}$ están compuestos por un átomo de hidrógeno unido a un átomo de oxígeno que los hace altamente reactivos, permitiendo robar fácilmente átomos de hidrógeno de otras moléculas para formar moléculas de agua (Gligorovski *et. al.*, 2014).

La generación de radicales $^{\circ}\text{OH}$ se realiza a partir de oxígeno, agua oxigenada y catalizadores soportados, por lo que los subproductos de reacción son únicamente agua y dióxido de carbono. La generación de radicales hidroxilos se puede acelerar por la combinación de algunos agentes oxidantes

como ozono, peróxido de hidrógeno, radiación UV, sales de hierro y catalizadores como dióxido de titanio (TiO_2) (Monge, Silva, & Bengoa, 2019).

Son muchas las discrepancias sobre la clasificación de los procesos de oxidación avanzada, por lo que muchos autores los clasifican como un nivel terciario. Pignatello, Oliveros & Mackay, (2007) mencionan que los POA pueden clasificarse en fotoquímicos y no fotoquímicos. La principal diferencia entre ambos es la necesidad de usar una fuente de luz (natural o artificial) que permita una generación eficaz de radicales hidroxilo en los procesos fotoquímicos.

En la figura 1.4 se muestra una clasificación de los procesos de oxidación avanzada distribuidos según el uso para la generación de radicales $^{\circ}\text{OH}$.

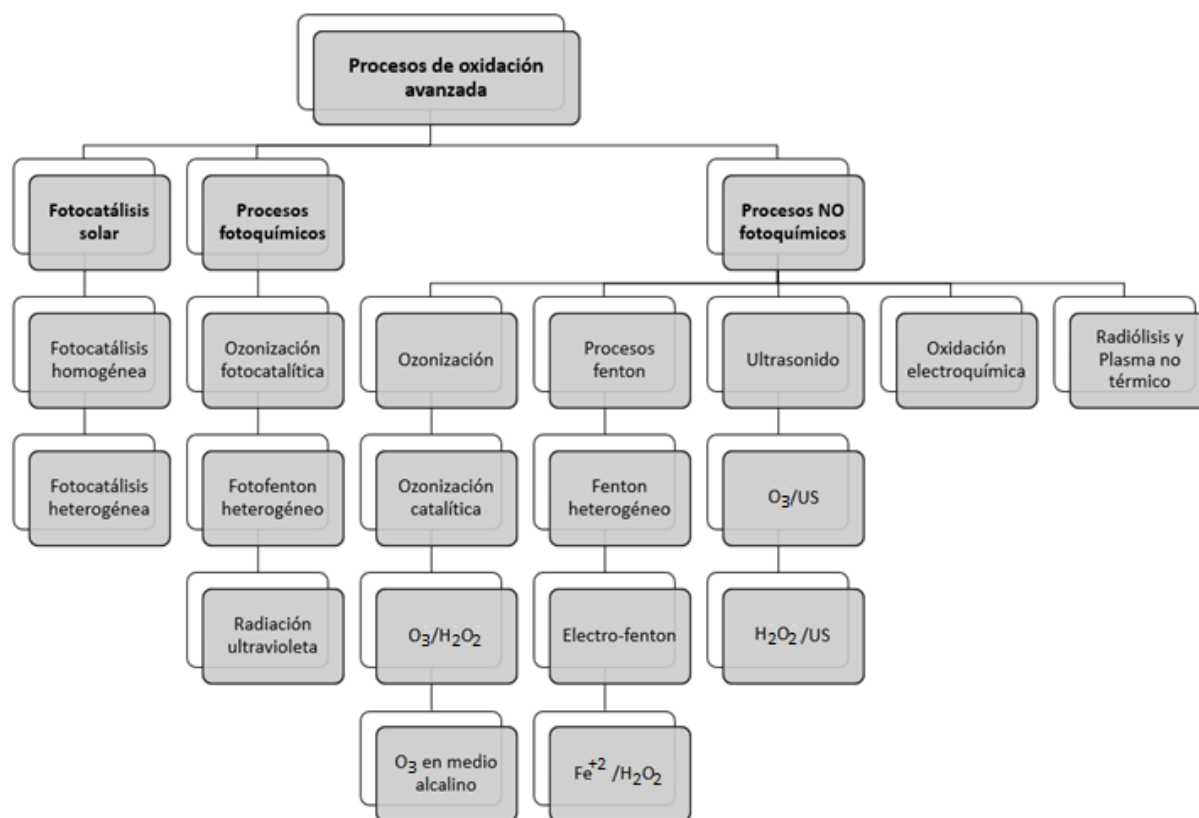


Figura 1.4.- Clasificación de los procesos de oxidación avanzada (Amado, 2014).

1.5.1 PROCESOS ELECTROQUÍMICOS

La electroquímica ofrece alternativas y herramientas para la descontaminación de aguas residuales, así como para eliminar los residuos industriales y tóxicos. Cabe mencionar que con el paso de los años se ha generado una gran cantidad de técnicas nuevas y eficientes para el tratamiento de aguas residuales.

La oxidación electroquímica avanzada representa una alternativa muy atractiva frente a los métodos tradicionales para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con compuestos orgánicos persistentes (Panizza, Delucchi, & Cerisola, 2001).

Los tratamientos electroquímicos se pueden agrupar en función del tipo de eliminación que se realiza en la electrólisis, como se muestra en la figura 1.5

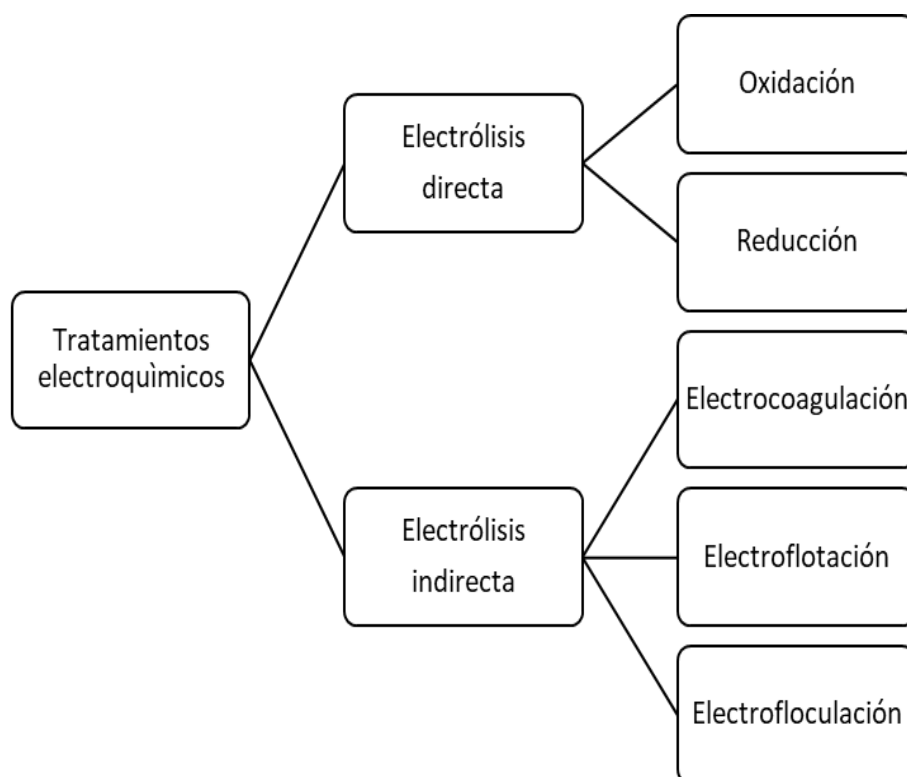


Figura 1.5.- Clasificación de los métodos de tratamiento electroquímico (Mongoe, Silva, & Bengoa, 2019)

La electrólisis es uno de los principales métodos químicos de separación, por lo tanto, separa los elementos de un compuesto por medio de la electricidad, usando una corriente continua mediante un par de electrodos conectados a una fuente de alimentación eléctrica, donde los electrodos son sumergidos en la solución, ya que ésta actúa como un conductor o también conocida como electrolito

soporte. Una de las ventajas principales de este método es que no es necesario aumentar la temperatura para que la reacción tenga lugar evitando pérdidas energéticas o reacciones secundarias. La electrólisis también puede ser empleada en las reacciones electroquímicamente irreversibles para producir poderosos agentes oxidantes como el Cl_2 , H_2O_2 y O_3 ; estas especies son muy recurridas como agentes desinfectantes, blanqueadores y bactericidas, no solo por sus propiedades sino por todas las ventajas que ofrece su síntesis electroquímica (González, 2016).

- **Oxidación electroquímica con el electrodo BDD**

Los electrodos con elevados potenciales estándar de reducción son los más utilizados, por ejemplo, aluminio, cobre, acero inoxidable, grafito. Además, actualmente los electrodos más modernos se producen de titanio con cobertura de metales nobles y diamante dopado con boro (BDD por sus siglas en inglés), los cuales son muy eficientes (Fisher, Gandini, & Blank, 1998).

Con el paso de los años se ha ido incrementando el desarrollo de nuevos electrodos, como es el caso de los electrodos de BDD. Este tipo de electrodo surge como un nuevo material anódico que presenta propiedades únicas, que han permitido degradar agentes contaminantes como amoníaco, cianuro, fenol, clorofenoles, anilina, varios colorantes, surfactantes, alcoholes y mucho otros compuestos (Amado, 2014).

Como se ha venido mencionando, el electrodo BDD es uno de los materiales más usados en procesos de oxidación electroquímica, porque presenta ciertas características tales como:

- Resistencia a la corrosión
- Resistencia al ensuciamiento
- Buena conductividad térmica
- Bajo coeficiente de fricción
- Gran capacidad para generar radicales $^{\circ}\text{OH}$

Una de las características más sobresaliente del BDD es que no reacciona con los radicales ($^{\circ}\text{OH}$) sino que los mantiene fisi-sorbidos en la superficie y esta no se modifica fácilmente. Además, los electrodos BDD presentan gran estabilidad cuando se usan, incluso en condiciones extremas de pH (2-13) y temperatura menor a 100°C (Ochoa, 2009).

La electro-oxidación ha empleado electrodos BDD, en la cual se oxida el agua y se generan radicales °OH que luego son oxidantes en el tratamiento de aguas residuales (Ec.1.1) (Ganoluiza, 2013).



La reacción anterior, es muy sencilla de describir; muestra la disociación del agua, donde se están generando radicales °OH, un protón y un electrón.

Como se puede observar, la presencia del electrón llama mucho la atención, y esto es porque, dentro de la oxidación electroquímica del agua, el proceso es considerado “químicamente verde”, ya que busca reducir o eliminar el uso de sustancias peligrosas. En este caso el reactivo que se utiliza es el electrón (Marselli *et. al.*, 2003).

Anteriormente se describieron cada uno los procesos de oxidación avanzada y tratamientos electroquímicos, que se caracterizan por generar radicales hidroxilos (°OH) y no es la excepción con los electrodos BDD cuando reaccionan con el agua.

En la Fig. 1.6 se puede observar el mecanismo de oxidación del agua y la etapa en donde son formados los radicales °OH. De igual manera ocurre una serie de reacciones de tipo oxidación, que se muestran a continuación:

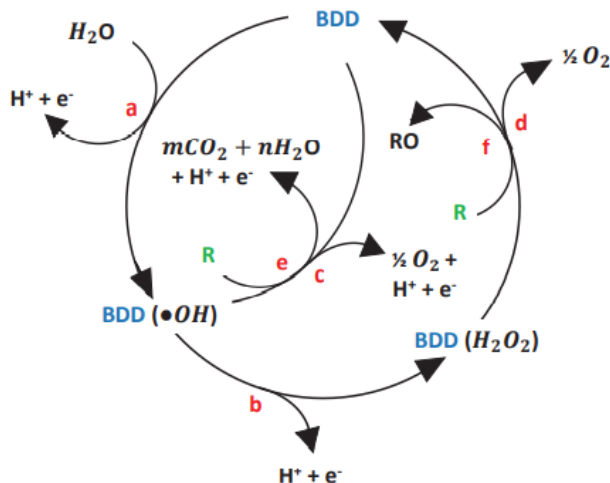


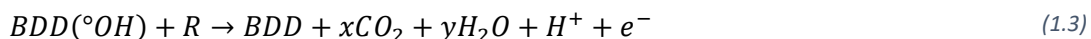
Figura 1.6.- Mecanismo de oxidación del agua en un electrodo BDD (Amado, 2014).

Reacción intermedia para la generación de radicales hidroxilos utilizando un ánodo BDD, se representa por medio de la ecuación 1.2:

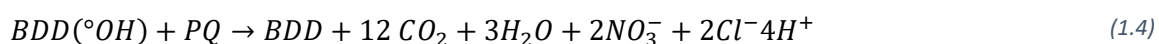


Durante la electrólisis con ánodos BDD y en altos potenciales, se logra mineralizar por completo diferentes contaminantes orgánicos, mediante la electro-generación de radicales °OH, obteniendo como resultado CO₂ y H₂O (Linssens & Pieters, 2003).

A continuación, se muestra la reacción de oxidación final de un compuesto orgánico genérico (R) mediante los radicales °OH fisorbidos en el electrodo BDD:



Al modificar este modelo de reacción con la molécula de paraquat (PQ), (Fig. 1.3), queda de la siguiente manera, (Ec. 1.4):



1.5.2 OZONIZACIÓN Y FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La ozonización es una técnica de oxidación química con una gran variedad de aplicaciones, entre las que se incluyen: desinfección, oxidación de micro contaminantes orgánicos recalcitrantes, oxidación de contaminantes inorgánicos, eliminación de color y sabor, potabilización de aguas y depuración de aguas residuales (Be, S., Silva, A., & Bengoa, C., 2018).

El elemento principal para este proceso es el ozono, y como sabemos éste es un gas aplicado en la mineralización de moléculas orgánicas. También se puede utilizar para obtener agua de buena calidad para ser reutilizada en diferentes tipos de actividades como pueden ser: en la industria alimentaria, la farmacéutica, tratamiento de agua de piscina, entre otras actividades de uso diario.

En general, los procesos de oxidación avanzada (POA) se han mostrado eficaces en cuanto a su capacidad para degradar contaminantes altamente estables o que no pueden destruirse fácilmente mediante procesos biológicos o de oxidación convencionales.

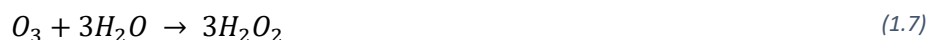
Entre estos está la fotocatalisis heterogénea, en la cual se efectúan reacciones fotoquímicas, donde se transforma la estructura de las sustancias involucradas en el proceso tras la exposición del sistema a una fuente de luz, muchas veces radiación UV que transmite la energía suficiente para excitar los electrones presentes en un semiconductor, como el dióxido de titanio (TiO₂) que es un fotocatalizador sólido, desplazándolos de la banda de valencia a la banda de conducción, generando huecos (h^+) en la primera banda así como corriente eléctrica o electrones disponibles en la segunda (Ec. 1.5):



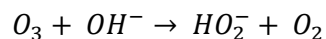
En combinación con oxidantes de gran potencial como el ozono ($E=2.08$ V) que, en función de las condiciones del medio, así como del contaminante a tratar (R), pueden ocurrir diferentes vías de reacción: una directa y las indirectas (Zeng *et. al.*, 2019); donde el ozono disuelto busca descomponerse en radicales $^{\circ}\text{OH}$ (Ec.1.6):



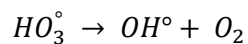
Para ello, su mecanismo de reacción con el agua puede seguir diferentes rutas. Durante la iniciación, el ozono interactúa con moléculas de agua para formar peróxido de hidrógeno, H_2O_2 (Ec.1.7):



A su vez, la corriente eléctrica puede transformar al peróxido y al ozono en iones y radicales hidroxilo y ozónido (Ec.1.8 a Ec.1.11):



También parte de los protones liberados por disociación del agua pueden interactuar con los radicales, observándose a partir del ozónido (Ec.1.12) la formación del radical $^{\circ}\text{OH}$ (Ec.1.13):



Finalmente, la parte relevante de todo el conjunto de reacciones se representa en la Fig. 1.7, y es la producción de radicales $^{\circ}\text{OH}$, pues estos se caracterizan por tener un potencial oxidativo incluso más elevado que el del O_3 ($E=2.8\text{ V}$), incrementando a su vez la destrucción del contaminante, llegando incluso a su mineralización (Ec. 1.14 y Ec.1.15):

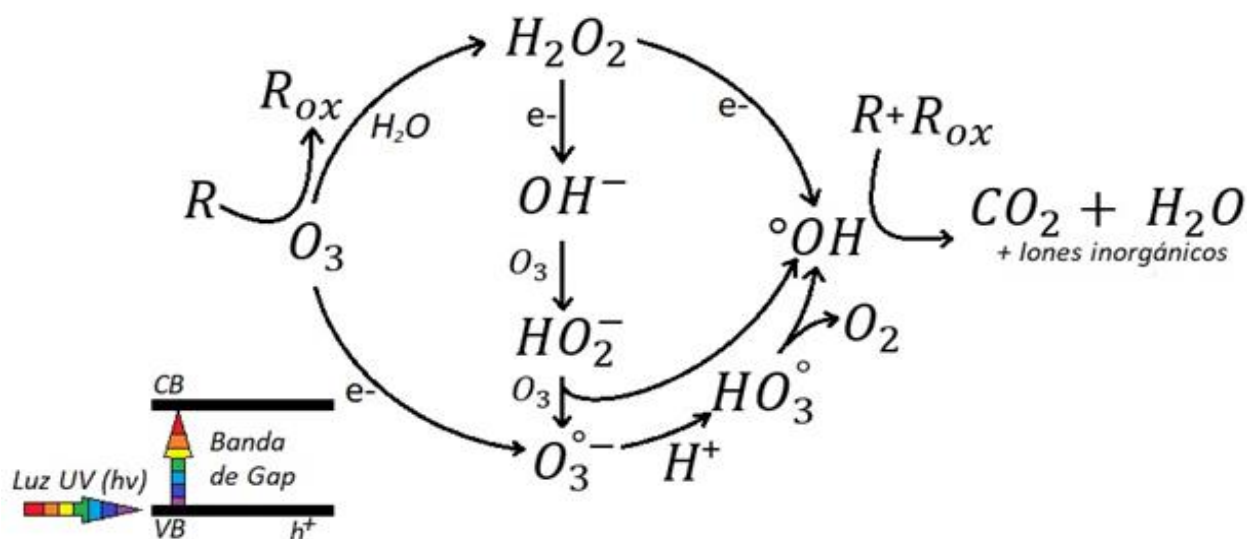
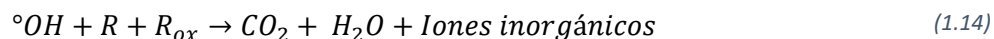


Figura 1.7.- Mecanismo de reacción para la oxidación de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea (Zeng *et. al.*, 2019).

El empleo de estos compuestos ha vuelto atractivo el estudio del tratamiento de aguas por técnicas de oxidación avanzada, buscando desarrollar métodos que empleen procedimientos cada vez más económicos.

Entre las ventajas que muestra la fotocatalisis heterogénea han sido la reutilización de los catalizadores, entre ellos el TiO_2 (Preparado in-situ o bajo formulaciones comerciales como el producto P25, de Evonik); una operación a temperatura y presión ambientales, una alta capacidad oxidativa de una amplia gama de compuestos, no formación de lodos, el contaminante se destruye sin cambiar de fase, la emisión de los fotones que cederán la energía de activación, se obtiene directamente del Sol o de lámparas UVC, de 200 nm a 400 nm (Ramírez, 2013).

En experimentaciones hechas por Moctezuma, Zamarripa & Leyva, (2003) se utilizó un reactor fotocatalítico cilíndrico anular de acero inoxidable equipado con lámparas de luz UV de 15 watts, en el que se alimentó una solución de 100 ppm de paraquat con 0.2 g de catalizador (TiO_2), así como un flujo constante de 0.1 L/min de O_2 . Después de 5 horas de reacción se obtuvo una disminución de la concentración del pesticida del 70%, de acuerdo con las lecturas de carbón orgánico total (COT).

CAPÍTULO II: CONDICIONES INDIVIDUALES PARA LA OXIDACIÓN DE PARAQUAT

En las siguientes líneas se describen las actividades realizadas durante la búsqueda de las mejores condiciones para la operación, correspondiente a cada etapa del tren de tratamiento de aguas contaminadas con paraquat (PQ). Dichas etapas abordan métodos de tratamiento por oxidación avanzada.

Se describen los materiales, equipo, sustancias utilizadas, además de las características y condiciones a las que operaron los reactores en las partes electroquímica y fotoquímica para degradar la mayor cantidad del contaminante en muestras preparadas en el laboratorio. Una vez conseguido esto, se integraron ambos procesos para así observar los efectos de su acción secuencial.

2.1 PREPARACIÓN DE LOS SISTEMAS DE ESTUDIO

En la mayoría de las pruebas experimentales se inició con la preparación de soluciones de paraquat a una concentración de 10 mg/L a partir del herbicida comercial Antorcha (HCA) (Fig. 2.1), (dicho producto tiene una concentración de 200 mg de PQ por 1 mL de solución), para conocer el volumen de herbicida necesario en la preparación de las soluciones. Se empleó la ecuación 2.1.

$$V_{PQ} = \frac{C * V}{C_{HC}} \quad (2.1)$$

Además, para los casos con el proceso electroquímico se preparó otra solución de sulfato de sodio (Na_2SO_4) a una concentración de 0.05 M, a partir del reactivo analítico al 99.5% de Na_2SO_4 , cuya masa necesaria se determinó con la ecuación 2.2.

$$m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{V * C * M_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{C_{RA}} \quad (2.2)$$

Para dar seguimiento a las variaciones de concentración de paraquat en el sistema durante el tiempo de tratamiento se construyó una curva de calibración con intervalo de 0 a 12.8 ppm (Anexo 1).



Figura 2.1.- Herbicida comercial utilizado en las experimentaciones.

2.2 DIFERENTES CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA OXIDAR EL PARAQUAT

2.2.1 PROCESO ELECTROQUÍMICO

El reactor empleado se constituye por una celda electroquímica, en la cual se efectúan reacciones de naturaleza heterogénea. Éste se integra por dos electrodos (sólidos) conectados a una fuente de poder externa. A su vez, estos electrodos se encuentran en contacto con una solución electrolítica (parte líquida), cuya propiedad se adquiere por la presencia de un electrolito soporte (sulfato de sodio, Na_2SO_4), o sea, un compuesto que forma iones y permite el flujo de la corriente eléctrica.

Lo anterior se integró en un reactor tipo prensa, el cual se denominó FM01-LC; éste tiene partes de diferente material que dan soporte, estructura y aislamiento eléctrico (Fig.2.2).

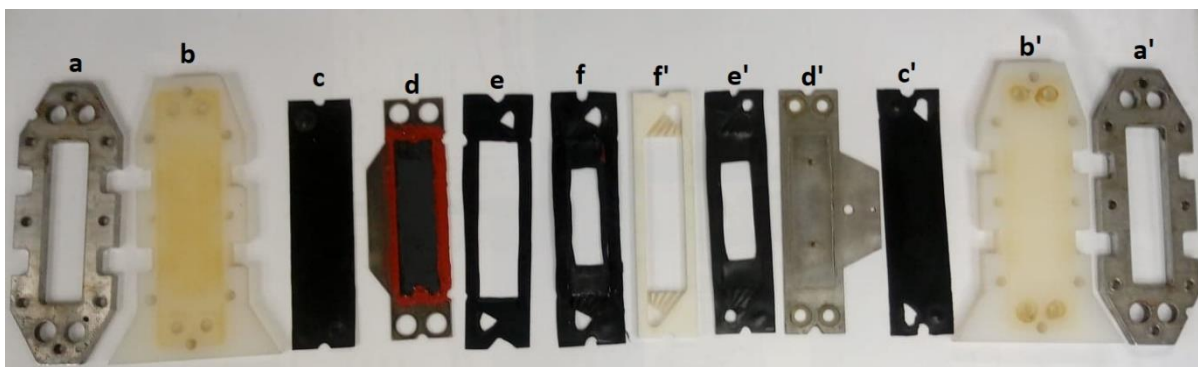


Figura 2.2.- Conformación del reactor electroquímico: Placas de acero inoxidable para contener al resto de placas (a y a'), bases de nylamid (b y b'), empaque de caucho (c, c', e, e' y f), ánodo BDD adherido a una placa de titanio por donde fluye la carga eléctrica (d), cátodo de acero inoxidable (d') y placa de polipropileno como distribuidor del reactor (f').

Cabe señalar que los empaques de caucho (f y e') tienen un corte rectangular en el centro de 3 cm por 10 cm, dejando una superficie de contacto de 30 cm^2 (Fig 2.3).



Figura 2.3.- Corte rectangular de 10 cm largo por 3 cm de ancho en el empaque para una superficie de contacto con el electrodo de 30 cm^2 .

Durante el armado del reactor FM01-LC, se requirió de la instalación de tuberías para la circulación de la solución a tratar. Se conectó la fuente de poder BK Precisión 1672 al igual que los caimanes: (el cable con carga positiva unido al ánodo BDD y el de carga negativa con el cátodo de acero inoxidable).

Después se calibraron los electrodos para medir pH ($\text{Ag}^\circ/\text{Ag}^+$) y conductividad. Para ello, se utilizaron las soluciones buffer contenidas en el kit del medidor, en estas se sumergió su respectivo electrodo y se ajustó la lectura a un valor de 7 para el pH y $1413 \mu\text{S}$ en el de conductividad. Una vez calibrados se introdujeron junto con un litro de solución de paraquat de 10 ppm al tanque pequeño de alimentación al reactor electroquímico, de acuerdo con el diagrama de la Fig. 2.4 quedando el montaje de los equipos como en la Fig. 2.5.

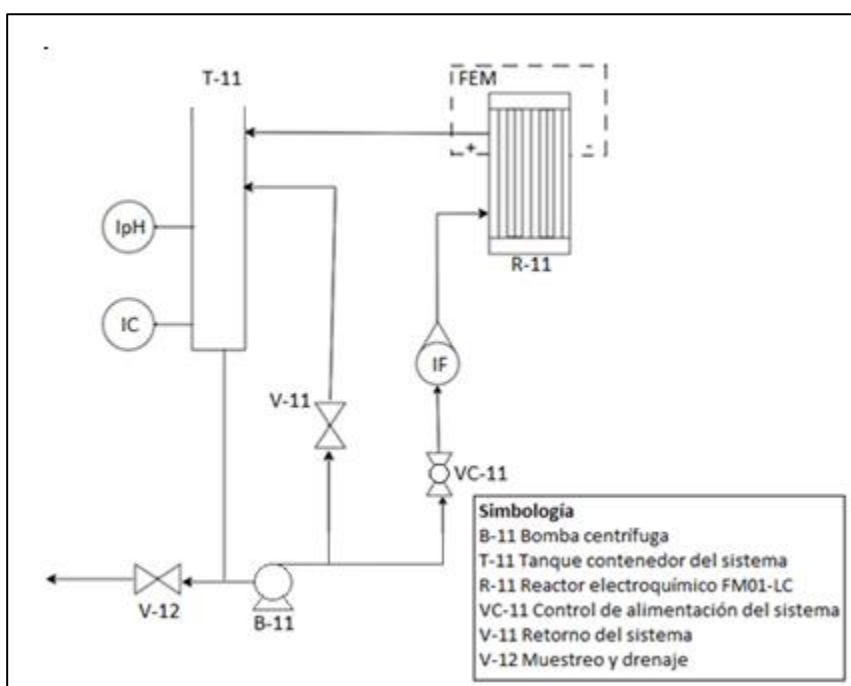


Figura 2.4.- Diagrama de flujo del proceso electroquímico.



Figura 2.5.- Montaje del equipo para el proceso electroquímico: Contenedor de la solución problema (1), reactor FM01-LC (2), fuente de poder (3), medidor de propiedades fisicoquímicas (a: electrodo de pH y b: electrodo de conductividad), controles de flujo (c: válvula de alimentación al reactor; d: válvula de retorno del sistema; e: muestreo y drenaje) y bomba centrífuga (5).

Se abrió totalmente la válvula del “bypass” y se encendió la bomba Little Giant 1MD. Posteriormente; se giró la válvula de alimentación al reactor, regulando flujo con el rotámetro a 2 L/min. Cronológicamente, tras dejar circulando el agua en el sistema, se encendió el espectrofotómetro Genesys 10S UV-VIS, se calibró y trazó la línea base con un blanco de agua destilada en una celda de cuarzo de 1 cm de longitud de paso óptico, adecuando a un rango de medición para efectuar un barrido de 190 nm a 400 nm. Se tomó la primera muestra, correspondiente a un tiempo de 0 min; se le midió a esta muestra (y a todas las demás) absorbancia, pH y conductividad. Anotadas las lecturas, se activó el cronómetro junto con la fuente de poder ajustando la intensidad de corriente. Se vigiló que tanto el flujo de alimentación como la intensidad de corriente fueran constantes. Se llevó a cabo la experimentación por 2 horas con 40 minutos, en la que se muestrearon y registraron lecturas cada 20 minutos.

2.2.2 RESULTADOS DE LA EXPERIMENTACIÓN A DIFERENTES CONDICIONES EN EL PROCESO ELECTROQUÍMICO

Estas pruebas se realizaron a distintas condiciones de operación a modo de seleccionar las que alcanzaron una mejor eficiencia para degradar el contaminante paraquat. Para proceder con ello, el primer paso fue detectarlo a través del espectrofotómetro de luz UV-Vis. Pues como se observa en la Fig. 1.3, este herbicida cuenta con grupos heteroaromáticos cromóforos que absorben luz en la región UV (Fernández, M., 2009). Para tener mayor confianza en las lecturas obtenidas, se consideró además que paraquat emite su señal de absorción a una longitud de onda de 257 nm (Moctezuma, Zamarripa, & Leyva, 2003); de modo que con el barrido entre 190-400 nm se pudo detectar una banda con el máximo de absorbancia a los 258 nm, próximo a lo reportado en la literatura (Fig. 2.6).

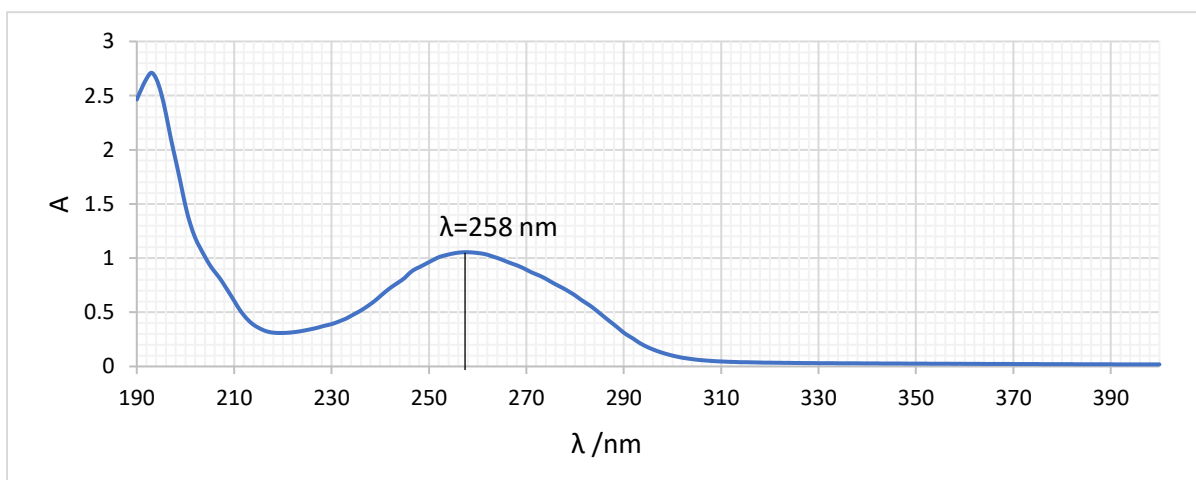


Figura 2.6.- Absorbancia de la muestra tomada al tiempo 0 min del proceso electroquímico.

Entre las primeras experimentaciones efectuadas destaca el empleo de muestras con concentraciones de paraquat iniciales de: 5 ppm, 10 ppm y 15 ppm. Transcurridos los 160 min de electrólisis en la Fig. 2.7 se observa una disminución en la absorbancia de las muestras de paraquat. Sin embargo, también se visualiza que no existe un efecto en la velocidad de disminución del paraquat al utilizar soluciones con concentraciones iniciales diferentes del contaminante. Para poder diferenciar a detalle el cambio, en cada caso se determinaron las razones entre la concentración de la muestra tomada al tiempo t y su concentración inicial de cada uno de los casos, logrando visualizar una mayor degradación a la concentración intermedia de 10 ppm, donde se redujo un 71.52% de la presencia del herbicida.

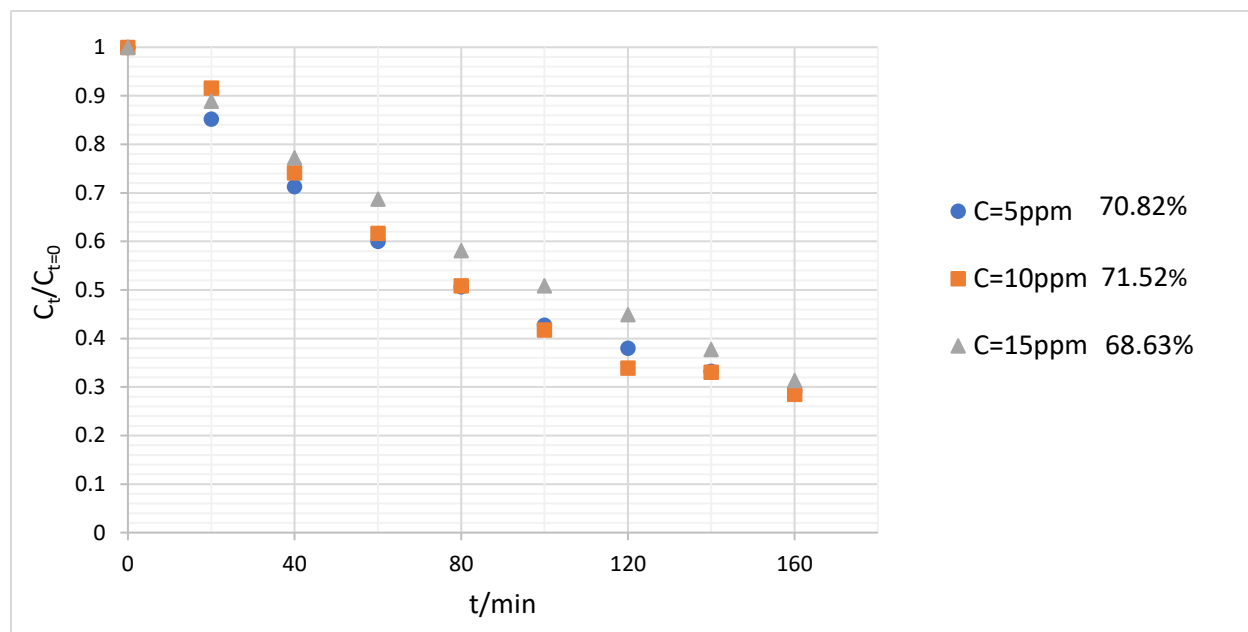


Figura. 2.7.- Disminución la concentración de paraquat, $C_t/C_{t=0}$, partiendo de diferentes concentraciones iniciales (5 ppm, 10 ppm y 15 ppm), a densidad de corriente constante ($j = 10 \text{ mA/cm}^2$) y caudal volumétrico constante ($\dot{Q} = 2 \text{ L/min}$) durante la oxidación electroquímica en un reactor FM01-LC tipo prensa.

Por otra parte, durante las experimentaciones en la degradación del paraquat, también se dio seguimiento a los cambios de pH (Fig. 2.8). Observándose que las mediciones en su mayoría se mantuvieron constantes durante cada experimentación. En cuanto a las pequeñas elevaciones en los primeros minutos cuando se experimentó a 10 ppm, éstas pueden atribuirse a la activación de la fuerza electromotriz (FEM) cuyo aporte de electrones desencadena la generación de radicales $^{\circ}\text{OH}$ fisisorbidos modificando el pH (Paucar, 2021). Mientras que a 5 y 15 ppm, el pH inicial es aproximado a 8.7 y conforme pasa el tiempo de electrólisis disminuye a 7.59 para 5 ppm y 7.99 para 15 ppm. El cambio de pH en los procesos de oxidación avanzada depende del tipo de contaminante, ya que la estructura orgánica

de sus intermediarios de degradación puede cambiar el pH, también depende del electrolito y el material del electrodo utilizado (Nejmeddine, *et.al.*, 2013).

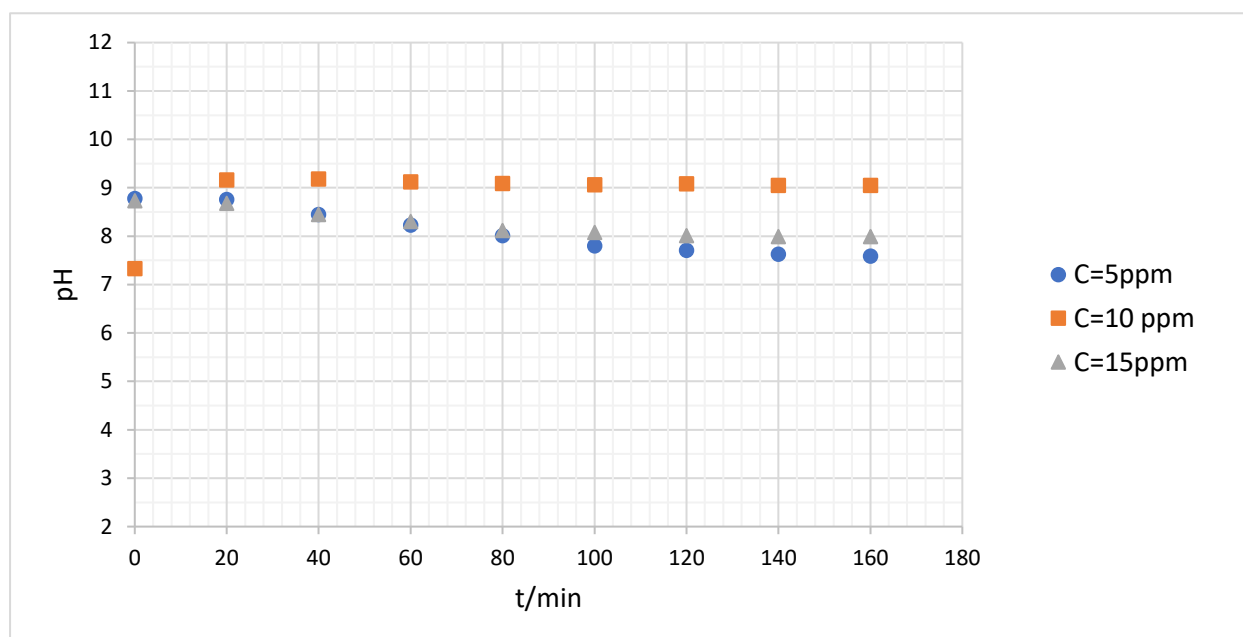


Figura 2.8.- Gráfico del comportamiento del pH a densidad de corriente y caudal constantes ($j=10\text{mA}/\text{cm}^2$ y $\dot{Q}=2\text{L}/\text{min}$) a diferentes concentraciones de paraquat.

Por otra parte, también se monitoreó la conductividad, la cual se mantuvo constante en cada experimentación (de 7 a 8 mS), esto debido a la presencia del electrolito soporte, Na_2SO_4 , cuya concentración en el sistema se mantiene constante ya que no reacciona en el medio y solo favorece el paso de corriente eléctrica en la solución.

Continuando con el análisis de la influencia del uso de la FEM en el proceso, se ajustaron intensidades de corriente a valores de 0.15 A, 0.30 A y 0.45 A. Además, recordando que el área geométrica expuesta es de 30 cm^2 , se obtuvieron las respectivas densidades de corriente, j , mostradas en la Fig. 2.9.

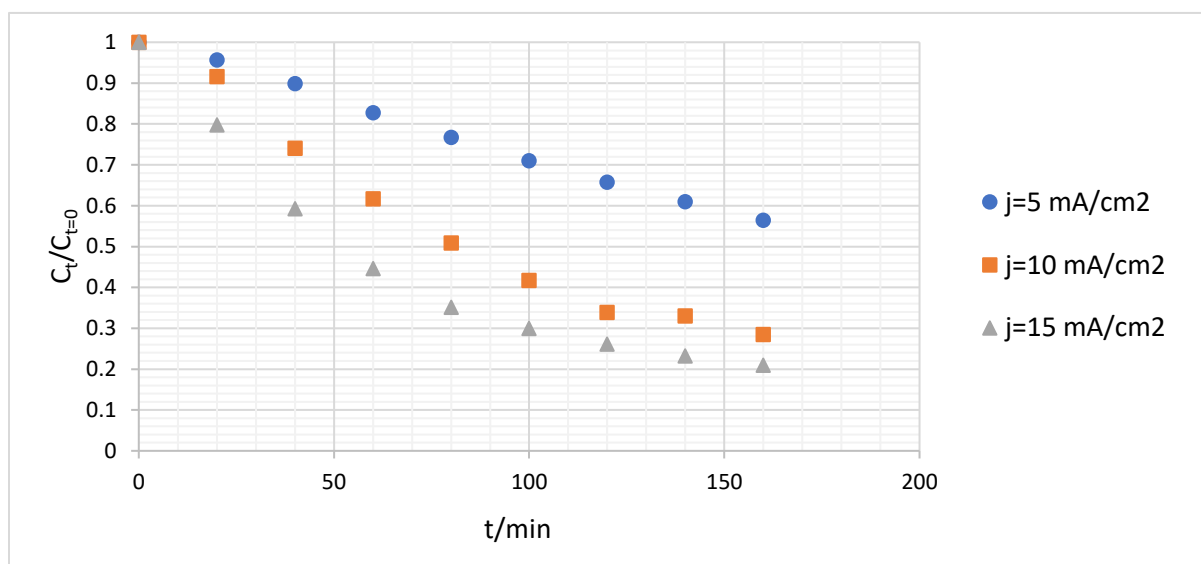


Figura 2.9.- Variación de la concentración ($C_t/C_{t=0}$) del paraquat en el sistema, partiendo de una concentración inicial de 10 ppm, operando un flujo de alimentación de 2 L/min y suministrando diferentes densidades de corriente eléctrica, j . Experimentaciones realizadas en un reactor FM01-LC tipo prensa.

Como se había mencionado, en la Fig. 2.9 se observa que el incremento de la corriente eléctrica promueve la generación de radicales $^{\circ}\text{OH}$; éstos, a su vez reaccionan con las moléculas de contaminante disminuyendo su concentración; por ello al final de las experimentaciones se nota la remoción de paraquat, principalmente de un 79.4% a la máxima densidad utilizada (15 mA/cm²). El alcance de la generación del radical $^{\circ}\text{OH}$ se puede controlar con la adecuada elección de la densidad de corriente, resultados similares fueron informados por otros trabajos previos (Nejmeddine, *et.al.*, 2013; Muruganathan, *et. al.*, 2007) en donde también se manejaron electrodos BDD para generar agentes oxidantes y degradar contaminantes.

No obstante, para seleccionar el mejor valor de operación además del nivel de degradación, también se considera el consumo y costo de la energía utilizada. Para ello se emplea la Ec.2.3, para calcular dicho consumo energético E_c

$$E_c = \frac{ItE_{cell}}{V} \quad (2.3)$$

Así, considerando las tarifas de la (CFE, 2023) del mes de abril para la demanda industrial en transmisión aplicada en la división del Valle de México Norte, se obtienen los respectivos costos por volumen de solución a tratar bajo cada una de las densidades de corriente aplicadas anteriormente (tabla.2.1). Una vez obtenidos los valores de la concentración de paraquat al inicio y a los 160 min de experimentación, se utilizó la ecuación 2.4 para determinar el porcentaje de herbicida degradado.

Tabla 2.1.- Comparación del costo de la energía utilizada por los electrodos del reactor electroquímico FM01-LC para degradar al paraquat suministrando diferentes cantidades de corriente eléctrica.

Densidad de corriente, j (mA/cm ²)	Intensidad de corriente, I (A)	Voltaje, E_{cell} (V)	Energía consumida, E_c (kW h/m ³),	Costo de la energía utilizada (\$/m ³)	Contaminante degradado (%)
5	0.15	4.4	1.76	2.3637	43.5
10	0.30	5.4875	4.39	5.8958	71.52
15	0.45	5.7875	6.945	9.3271	79.04

Como se observa, a pesar de que se obtiene un menor porcentaje de oxidación, se opta por la densidad de corriente de 5 mA/cm² como condición de operación para el proceso electroquímico ya que en proporción resulta más económico en comparación con las demás intensidades de corriente manejadas.

Otro parámetro que se consideró fue el porcentaje de degradación del paraquat, $PQ_{\%REM}$. Esta se calculó a partir de la ecuación 2.4 donde; $C_{t=0}-C_t$ son las diferencias de concentración inicial y a un tiempo, t (160 min, el cual es el tiempo que se dejó encendida la FEM y el punto donde comenzó a observarse más lenta la velocidad de degradación del contaminante) después de encender la fuente de poder (FEM).

$$PQ_{\%REM} = 100 * \frac{[C_{t=0} - C_t]}{C_{t=0}} \quad (2.4)$$

Al sustituir en la ecuación 2.2 las concentraciones iniciales y finales después de cada experimentación, se reporta en la tabla 2.2 los porcentajes de degradación de paraquat.

Tabla 2.2.- Porcentaje de eliminación de paraquat en cada uno de los sistemas experimentales en el proceso electroquímico. Estos consistieron en 1 L de solución que se alimentó a un caudal \dot{Q} de 2 L/min al reactor electroquímico FM01-LC, con una duración de 160 min y variando propiedades como la concentración inicial de contaminante ($C_{t=0}$) y la densidad de corriente eléctrica suministrada (j).

Características de las experimentaciones.	Porcentaje de paraquat removido (%).
$C_{t=0} = 5$ ppm $j = 10$ mA/cm ²	70.82
$C_{t=0} = 10$ ppm $j = 10$ mA/cm ²	71.52
$C_{t=0} = 15$ ppm $j = 10$ mA/cm ²	68.63
$C_{t=0} = 10$ ppm $j = 5$ mA/cm ²	43.50
$C_{t=0} = 10$ ppm $j = 15$ mA/cm ²	79.04

En la tabla 2.2, se observa que el porcentaje de paraquat degradado fue más alto en los sistemas con mayor densidad de corriente suministrada (10-15 mA/cm²). Sin embargo, como se menciona anteriormente, la aplicación de una densidad de corriente de 5 mA/cm² resulta más económica además de que la degradación es más alta que lo esperado proporcionalmente. Por ello una vez realizadas las pruebas experimentales en la parte electroquímica y comparados los resultados obtenidos para cada condición, se seleccionaron las más eficientes; intensidad de corriente de 5 mA/cm².

También, como se investigó en diferentes fuentes, organismos reguladores en países como Canadá y europeos consideran permisibles concentraciones de 0.04 ppm y rangos entre 0.007 ppm y 0.01 ppm de paraquat en agua potable y cuerpos de agua superficial (Health Canada, 2020). Mientras que, en ciudades como Valencia, se han detectado concentraciones entre 1×10^{-5} ppm y 3×10^{-5} ppm. Por otra parte, en pruebas de degradación de paraquat por fotocátalisis hechas por Giane, G. *et. al.* (2021), se utilizaron muestras con 15 ppm de concentración de paraquat, valor que se encuentra entre las 5 y 50 ppm, intervalo de concentración que utilizaron Phuintiang y Kajitvichyanukul (2019) en su estudio. Por lo cual se consideró adecuado preparar las muestras experimentales a al intervalo de 5 y 15 ppm de contaminante.

2.2.3 PROCESO FOTOQUÍMICO

Dado que la principal característica de este proceso es el uso de luz, se buscó comenzar alrededor del mediodía solar con el fin de aprovechar la máxima incidencia de los rayos solares. Aproximadamente a dicha hora, se montó el equipo a la intemperie según el diagrama de la Fig. 2.10.

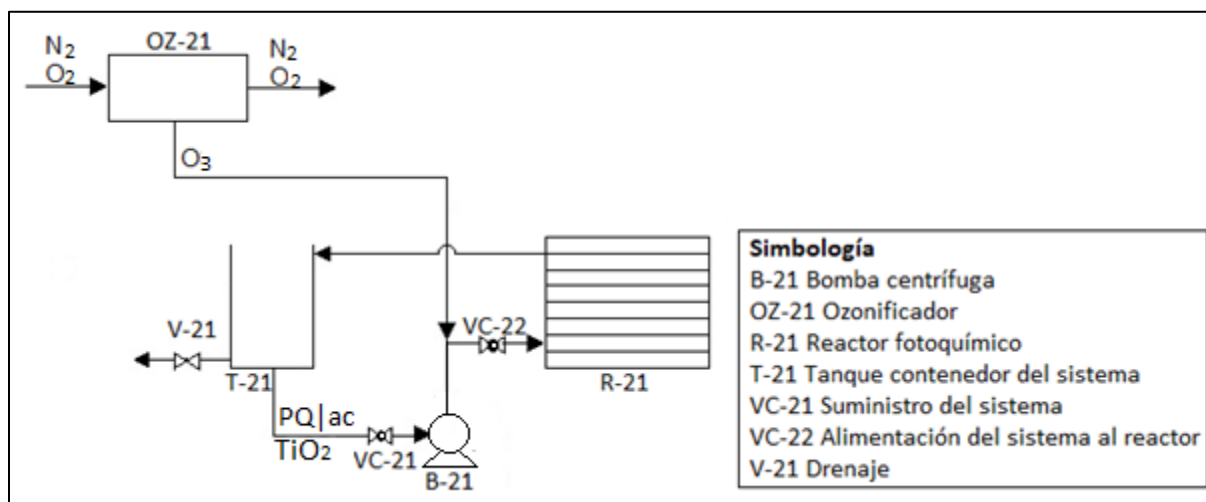


Figura 2.10.- Diagrama de flujo del proceso fotoquímico donde se acopló el reactor fotoquímico de tipo colector parabólico compuesto (CPC) para la degradación de paraquat.

Entre los equipos, se contó con un reactor de tipo colector parabólico compuesto (CPC), simbolizado en el diagrama como R-21 y constituido por 4 canales de 0.24 m de largo con perfil geométrico en forma de involuta, diseñadas bajo una relación de concentración geométrica unitaria ($RC_g = 1$) e impresas con ácido poliláctico (PLA). Como superficie reflectora, se le colocó un *film* de aluminio pulido (*Reflectek*). Mientras que en el foco de los colectores se colocaron tubos de cristal de boro-silicato de 0.2 m de longitud y ½ pulgada de diámetro nominal, unidos por *tubing* flexible. Para darle mayor estabilidad y adherencia a la estructura, se soportaron unas bases de madera de 1.5 cm de grosor a los extremos de los colectores. Todo sostenido sobre una base de aluminio y madera, dispuesto con llantas para transportarse con mayor facilidad (Trejo Arredondo, 2017).

A su vez, se instaló también el ozonificador (OZ-21) marca Biozon, conectándolo al igual que la bomba centrífuga (B-21) de 127 V de CA a la toma eléctrica más cercana (Fig. 2.11).



Figura 2.11.- Montaje de los equipos involucrados en el proceso fotoquímico: a) Bomba centrífuga, b) ozonificador Biozon, c) reactor fotoquímico de tipo CPC, d) tanque de PVC, e) alimentación del sistema, f) drenaje, salida para muestreo y retorno del sistema.

Dentro del laboratorio se encendió el espectrofotómetro Shimadzu UV-1601, calibrándose y trazando la línea base con dos blancos de agua destilada, ya que el equipo cuenta con dos soportes: el del lado interior funciona como porta referencias y el otro como porta muestras. Esto también en celdas de cuarzo de 1 cm de longitud de paso óptico.

Por su diseño, el montaje del equipo se caracterizó por necesitar volúmenes mayores a un litro para mantener en circulación el sistema evitando el sobrecalentamiento y parada de la bomba. Por ello se propuso practicar con 1.2 L de solución de paraquat de 10 ppm. Una vez determinado el volumen de trabajo, se consideró una primera relación de 0.1 g catalizador por cada litro de solución, para lo cual se pesaron masas de 0.12 g de TiO_2 , aproximadamente.

Tras verter la solución en el tanque de PVC conectado a la estructura del reactor, se arrancó la bomba, alimentando la solución a un flujo de 2.828 L/min a través de los tubos de boro-silicato. Con ayuda del radiómetro Lutron YK-35 UV (Fig. 2.12) se midió la irradiancia UV en ese momento, sujetando el sensor paralelamente sobre el soporte de madera del reactor fotocatalítico a modo de detectar la incidencia de los rayos solares en un punto equivalente al de incidencia con los tubos donde se lleva a cabo la reacción; así también, se extrajo (directamente del tanque con ayuda de una jeringa) una muestra para medir su absorbancia.



Figura 2.12.- Radiómetro Lutrón modelo YK-35 UV.

En seguida, para añadir el oxidante se encendió el ozonificador Biozon, cuyo mecanismo permitió la succión del aire haciendo pasar una parte del O_2 por un arco eléctrico para transformarlo en O_3 , teniendo en consecuencia un suministro de éste a través de una manguera de goma unida a la entrada del reactor, percibiéndose en consecuencia el burbujeo dentro de los tubos transparentes (Fig. 2.13), además de un olor picante característico. Dado que este gas es corrosivo, se recomendó mantener una distancia mínima de 2 m de la zona de reacción para evitar lesiones. Sin demorar, se depositó el TiO_2 en el tanque; activando simultáneamente el cronómetro y tomando otra muestra; la cual, se filtró por papel de 45 μm de poro. Una vez separada la porción del sólido suspendido, el líquido se dejó listo en una celda de cuarzo para medir su absorbancia.



Figura 2.13.- Flujo del sistema (solución de paraquat, O_3 y TiO_2) a través del reactor fotocatalítico de tipo CPC.

Finalmente, se muestreó a los tiempos de 5, 15, 25, 35, 45 y 60 min de proceso siguiendo los pasos descritos. Sin olvidar la toma de las lecturas de radiancia.

2.2.4 RESULTADOS DE LA EXPERIMENTACIÓN A DIFERENTES CONDICIONES EN EL PROCESO FOTOQUÍMICO

El análisis en las pruebas efectuadas en este proceso giró en torno a la presencia de los agentes detonantes de la disminución del contaminante (Fig. 2.14).

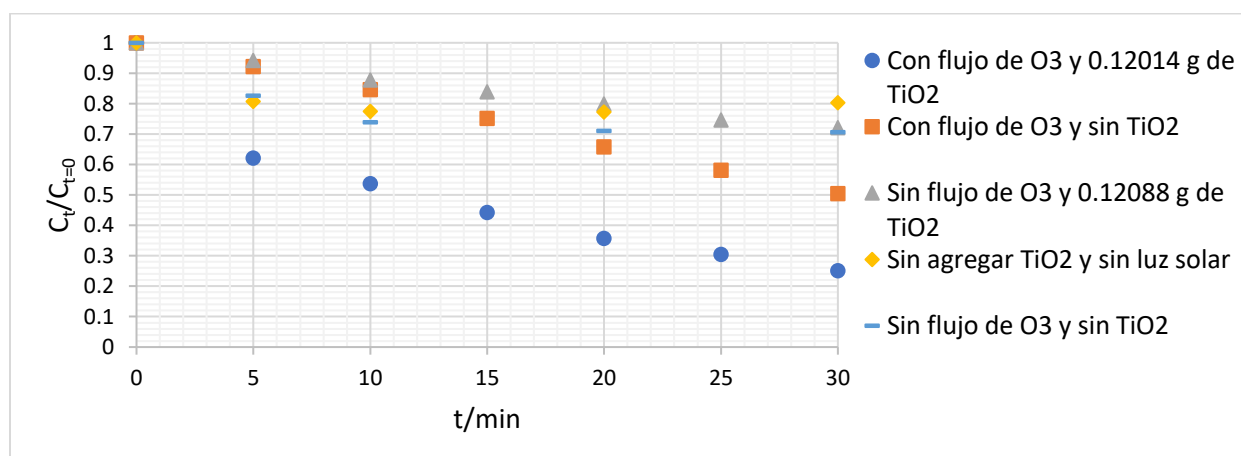


Figura 2.14.- Variación de la concentración de paraquat durante experimentaciones realizadas en el reactor fotoquímico tipo CPC en presencia y ausencia de agentes oxidantes, catalizador y luz solar.

Utilizando la ecuación 2.4 para calcular el porcentaje de paraquat removido en las experimentaciones anteriores se obtiene la tabla 2.3:

Tabla 2.3.- Porcentaje de eliminación de paraquat en cada uno de los sistemas a diferentes condiciones experimentales en el proceso fotoquímico. Estos consistieron en 1.2 L de solución de 10 ppm que se alimentó a un caudal \dot{Q} de 2.828 L/min al reactor fotoquímico tipo CPC, durante 30 min. Variando la exposición del sistema a agentes como el O_3 , luz solar y la adición de fotocatalizador TiO_2 .

Características de las experimentaciones.	Porcentaje de paraquat removido (%).
Flujo de $O_3 = 1.2$ g/h Presencia de luz solar Masa de TiO_2 agregada = 0.12014 g	74.96
Flujo de $O_3 = 1.2$ g/h Presencia de luz solar Sin agregar TiO_2	49.51
Sin flujo de O_3 Presencia de luz solar Masa de TiO_2 agregada = 0.12014 g	29.41
Sin flujo de O_3 Presencia de luz solar Masa de TiO_2 agregada = 0.12088 g	27.91
Flujo de $O_3 = 1.2$ g/h Sin exposición a la luz solar in TiO_2	19.68

Como se observa, a partir de las lecturas de absorbancia y las concentraciones equivalentes obtenidas se confirma que el ozono es un gran promotor en la oxidación directa del paraquat, pues en los casos donde estuvo presente el descenso de la concentración del contaminante fue más notorio en comparación con las experimentaciones donde no se utilizó. Sin embargo, a pesar de la degradación obtenida por sí solo no alcanza una degradación eficiente, de modo que el proceso necesita mejorarse. Para ello se tiene en cuenta, la existencia de agentes con mayor capacidad oxidativa como el radical $^{\circ}OH$. Así este compuesto se generó de forma indirecta con la incorporación de TiO_2 al sistema. Una vez hecho esto, se desencadenan las reacciones descritas en el apartado 1.5.2 del primer capítulo duplicando la descomposición del herbicida. Demostrando la incorporación de O_3 , catalizador y luz solar garantiza la efectividad del tratamiento.

En cuestión del concepto del ahorro de materiales, se experimentó con la variación de la masa de fotocatalizador (Fig. 2.15) donde se proyecta al principio que la degradación del contaminante aumenta de forma directa con la masa de TiO_2 .

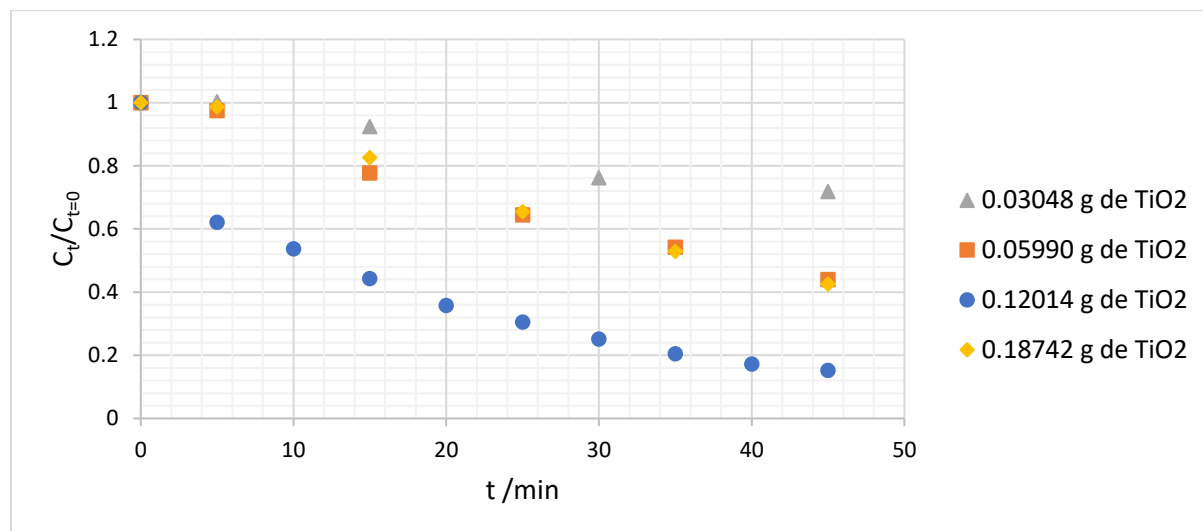


Figura 2.15.- Variación de la concentración de paraquat tras la adición de diferentes masas de catalizador, TiO_2 . Experimentaciones realizadas en un reactor fotoquímico tipo CPC.

Empleando nuevamente la ecuación 2.4 se llenó la tabla 2.4 donde se determinó el porcentaje de paraquat degradado en los casos donde se añadieron diferentes masas de TiO_2 .

Tabla 2.4.- Porcentaje de eliminación de paraquat sistemas de 1.2 L de solución a concentración de 10 ppm, alimentados a un caudal \dot{Q} de 2.828 L/min al reactor fotoquímico tipo CPC, durante 45 min, suministrando O_3 a 1.2 g/h y exponiendo a luz solar.

Masa de TiO_2 añadido al sistema	Porcentaje de paraquat removido (%).
0.03048 g	28.18
0.05990 g	56.08
0.12014 g	84.79
0.18742 g	57.50

Sorpresivamente, se observó que pasando los 0.12014 g de fotocatalizador, el efecto fue contraproducente y se redujo la tasa de eliminación, haciendo pensar que el exceso de TiO₂ satura y bloquea la superficie disponible para absorber los fotones incidentes en el sistema. Para evitar esto, en el diseño del proceso se consideró como punto óptimo la utilización de la relación de 0.1 g de catalizador por litro de solución a tratar.

Como limitante se tiene que el TiO₂ es un material que se activa solo bajo la región del ultravioleta, por ello se hizo seguimiento de la irradiancia (G_{UV} , mW/cm²) a diferentes tiempos de el experimento (Tabla 2.5).

Tabla 2.5.- Energía a la que se expuso el sistema durante la experimentación y la generación de ecuaciones de la recta entre los puntos de lectura tomados, donde x representa el tiempo, t (s) y y la irradiancia UV, G_{UV} (W/m²).

Tiempo (s)	Irradiancia, G_{UV} (mW/cm ²)	Irradiancia, G_{UV} (W/m ²)	Recta	Energía, H_{UV} (J/m ²)	Energía acumulada, ΣH_{UV} (J/m ²)
0	5.57	55.7		0	0
300	5.73	57.3	$y = 0.0053x + 55.7$	16948.5	16948.5
600	5.72	57.2	$y = -0.0003x + 57.4$	17179.5	34128
900	5.8	58	$y = 0.0053x + 55.7$	17287.5	51415.5
1200	5.8	58	$y = 0.0027x + 55.6$	17400	68815.5
1500	5.7	57	$y = -0.0033x + 62$	17263.5	86079
1800	5.68	56.8	$y = -0.0007x + 58$	17053.5	103132.5
2100	5.81	58.1	$y = 0.0043x + 49$	17215.5	120348
2400	5.87	58.7	$y = 0.002x + 53.9$	17520	137868
2700	5.89	58.9	$y = 0.0007x + 57.1$	17665.5	155533.5

Ya con las lecturas de tiempo e irradiancia, se graficaron los puntos a modo de generar pequeños segmentos de recta, de los cuales se generaron sus modelos. Y una vez obtenidas las ecuaciones representativas se calculó el área bajo la curva mediante la Ec.2.5, cuyo valor representa la energía (H_{UV} , J/m²) a la que se estuvo exponiendo el sistema, apareciendo en la Fig.2.16 como el área sombreada.

$$H_{UV} = \int_{t_b}^{t_a} G_{UV} dt \quad (2.5)$$

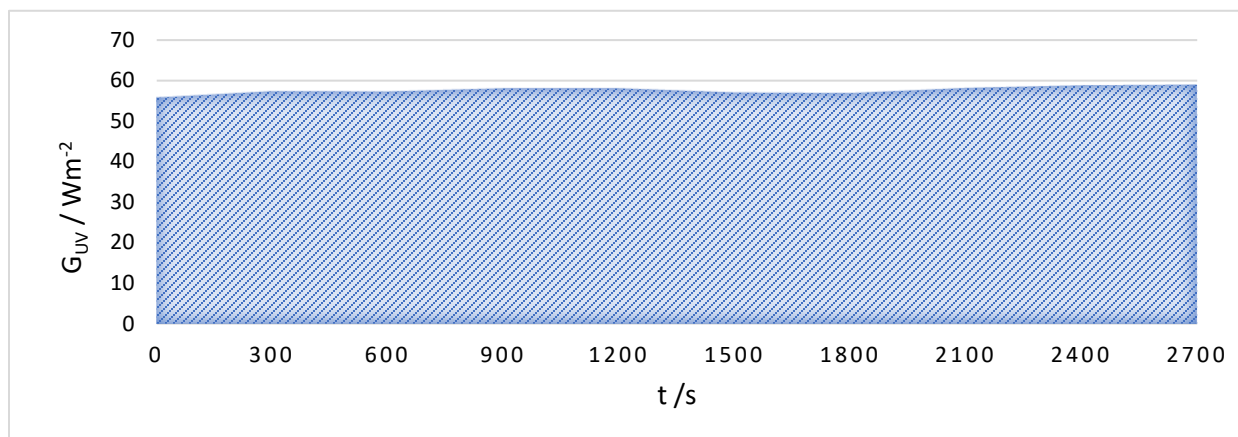


Figura 2.16.- Exposición del sistema a radiación UV (Concentración de 10 ppm de paraquat, 0.12014 g de TiO₂, flujo de O₃ de 1.2 g/h) al experimentar en un reactor fotoquímico de tipo CPC.

Como muestra de la integración de los agentes para descomponer el paraquat, se tienen los gráficos de la Fig. 2.17, donde a pesar de que se tuvieron situaciones con mayor incidencia de luz, la disminución de la concentración del activo no se alcanzó un rendimiento similar que al añadir los otros dos componentes (a).

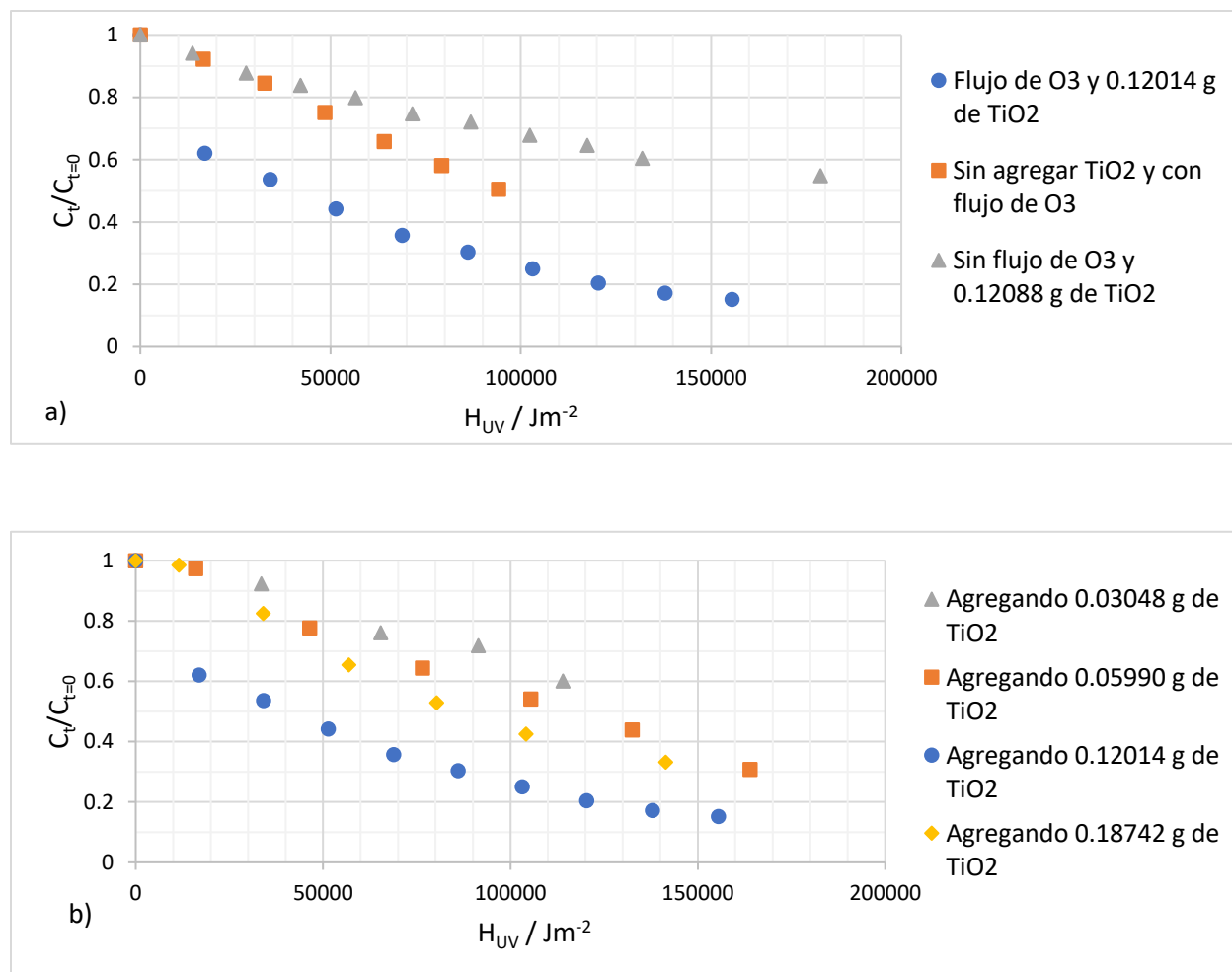


Figura 2.17.- Seguimiento de la degradación de paraquat en función de la energía UV a la que se expone el sistema (H_{UV}), así como bajo la incorporación de elementos como ozono, TiO_2 (a), observando el cambio al añadir diferentes masas de catalizador (b).

Mientras que en el caso de la Fig. 2.14, aunque el sistema se exponga a una cantidad considerable de energía, si no se incorpora suficiente catalizador, no se alcanza una degradación eficiente. Viendo por el contrario que si se agrega catalizador demás tampoco se aprovecha dicha luz incidente.

Finalmente se llega a la conclusión que las condiciones eficientes para el proceso fotoquímico son: la adición de 0.1 g por cada litro de solución a tratar, la alimentación de ozono, así como operar el sistema bajo un buen día soleado. En otras investigaciones “se demostró que la oxidación del paraquat en la ausencia de luz, oxígeno y catalizador no es significativa”. Comprobando además que, en diferencia con nuestras pruebas, el empleo de “masas de catalizador en el rango de 0.05 g y 0.3 g por 100 mL son adecuadas para asegurar la oxidación completa del paraquat”; así como el suministro de oxígeno (otro

agente oxidante) a la reacción “es vital para asegurar la eficiencia del proceso fotocatalítico” (Moctezuma, Zamarripa, & Leyva, 2003).

La fotocatalisis ha sido una técnica ampliamente estudiada para el tratamiento de otros contaminantes, pues en su empleo el TiO_2 ha demostrado tener una alta estabilidad química, bajo costo y ser amigable con el medio ambiente; en combinación con oxidantes como el ozono, se ha utilizado para degradar otras sustancias contaminantes como el ciprofloxacino, un antibiótico de amplio espectro, cuya estructura molecular también se conforma por anillos heteroaromáticos y que al ser tratado se han alcanzado valores arriba del 90% de degradación (Zeng *et.al.*, 2019).

CAPÍTULO III: TREN DE TRATAMIENTO POR OXIDACIONES AVANZADAS

3.1 METODOLOGÍA

Como primera alternativa, se trabajó con el proceso electroquímico. Para ello, una vez preparados 1.5 L de la solución de estudio (agregando las cantidades de reactivos correspondientes, de acuerdo con el apartado 2.1) y montado el equipo necesario (Fig. 2.4 y Fig.2.5), se llevaron a cabo los pasos descritos durante las pruebas de búsqueda de las mejores condiciones, ajustando el caudal de alimentación a 2 L/min y una densidad de corriente de 5 mA/cm². Con ello, se efectuó la experimentación por 100 minutos y se tomaron muestras cada 20 minutos para medirles absorbancia, pH y conductividad. Concluido este tiempo, se drenó y recolectó la solución de paraquat tratada (efluente) para continuar con la etapa de tratamiento fotoquímico.

Se revisó el volumen extraído del reactor electroquímico FM01-LC y se trasladó al reactor fotoquímico donde corroboramos que la pérdida de solución fue mínima (15 mL). Tras conocer el volumen de trabajo, se pesaron aproximadamente 0.15 g de TiO₂; (*Evonik P25*). Además, se comparó la absorbancia de dicha solución para corroborar que no hubiese variación con la última cuantificación del espectrofotómetro ocupado en el proceso electroquímico, detalle con el que tampoco se tuvo problema.

Una vez acomodado el equipo e instrumentos a utilizar, así como verificada la presencia de una buena irradiancia solar, se inició la circulación de la mezcla a través del reactor, adicionando el fotocatalizador y el flujo de ozono inmediatamente al inicio de la reacción. Al igual que en las primeras pruebas experimentales; se tomaron las respectivas muestras a los 0, 5, 15, 25, 35, 45 y 60 min.

El experimento se realizó también de forma inversa, siendo la primera parte: el proceso fotoquímico y luego electroquímico. Igualmente se siguieron los pasos mencionados para esta etapa de forma individual (como se describió en el capítulo 2). Al terminar la hora de experimentación, se drenó la solución del reactor fotoquímico, para filtrarse con papel de 0.45 micrómetros de poro con el fin de eliminar el TiO_2 que pudiera interferir en la parte electroquímica, principalmente con el funcionamiento del ánodo BDD (Fig. 3.1).

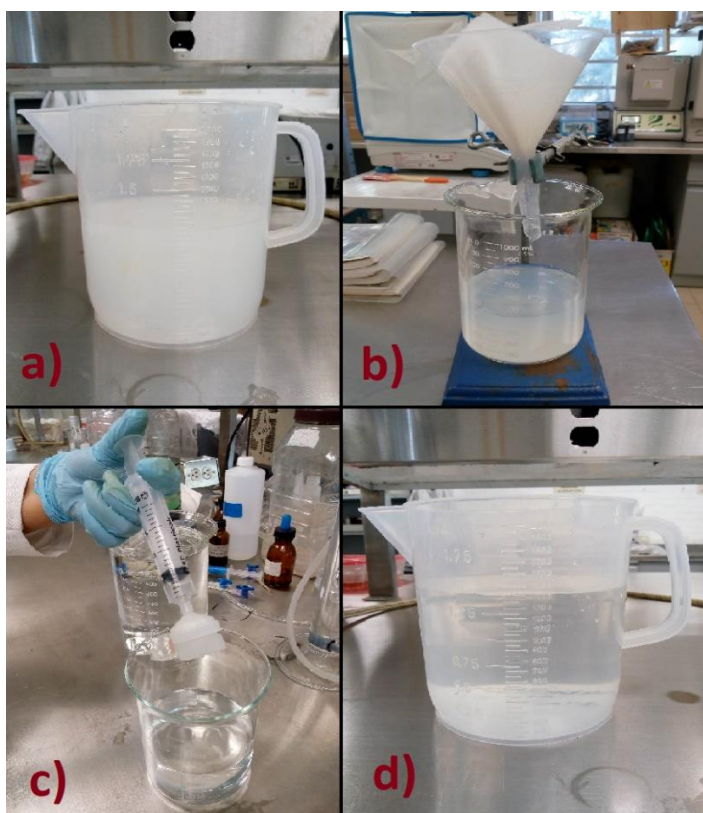


Figura 3.1.- a) Efluente del proceso fotoquímico, b) Primera filtración del efluente, c) Segunda filtración con papel de 45 μm de poro, d) Solución lista para el proceso electroquímico.

Terminada esta parte, se llevó el efluente para el tratamiento electroquímico. Verificando nuevamente el volumen trasladado, el cual se mantuvo en un valor aproximado de 1.5 L, entonces se disolvieron en éste 10.71 g de electrolito soporte Na_2SO_4 , introduciendo después al tanque de alimentación para hacerlo circular por el sistema. Se midió la absorbancia de la muestra inicial, se aplicó una densidad de corriente 5 mA/cm^2 . A su vez, se registraron los parámetros de pH y conductividad. De este modo se tomaron muestras cada 20 minutos con el fin de obtener la absorbancia en el espectrofotómetro y monitorear la oxidación del paraquat hasta terminar el proceso (1:40 horas de reacción).

3.2 RESULTADOS OBTENIDOS DEL TREN DE TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO-FOTOQUÍMICO

Considerando los barridos de absorbancia, se muestra una banda de absorción con un máximo en 258 nm (Fig. 3.2); donde la disminución de absorbancia se percibe conforme va pasando el tiempo de reacción. Iniciando desde un valor de absorbancia de 1.018 al tiempo 0 min y finalizando con 0.760 a los 100 min.

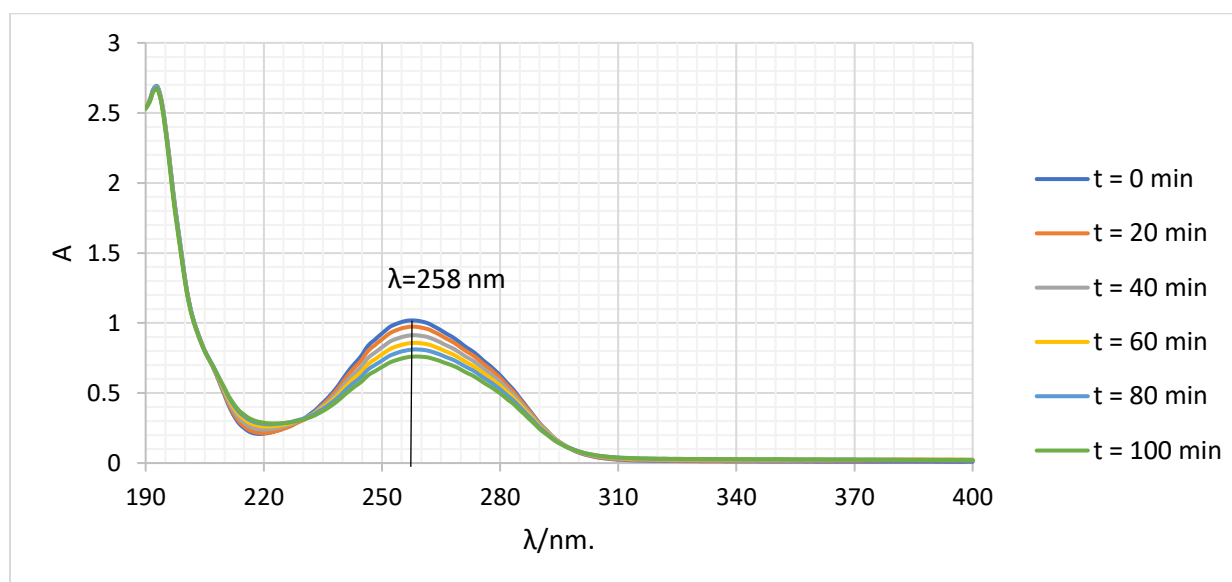


Figura 3.2.- Espectro de absorción de muestras de solución de paraquat en el proceso electroquímico utilizando el reactor electroquímico FM01-LC, tomadas al tiempo t, después de cada 20 min.

Como se menciona en la descripción de la metodología, una vez terminado el proceso electroquímico se drenó la solución y llevó al reactor fotoquímico, iniciando con la siguiente etapa de la prueba. Durante ésta se midió la absorbancia de las muestras a partir de un primer barrido en el espectrofotómetro, alcanzando un valor de 0.732 al inicio de esta etapa. Al comparar con la absorbancia que se obtuvo en la parte final de electroquímica (0.760), se observó que ocurrió una pequeña disminución en la variable. Ello puede ser debido a que quedan radicales °OH en la solución aún después de haber apagado la fuente de poder, continuando con la descomposición del herbicida.

La Fig. 3.3 muestra la disminución de una serie de bandas de absorbanza (longitud de onda máxima 258 nm) durante la degradación en un reactor fotoquímico; iniciando con un valor de 0.732 hasta llegar a 0.304 después de 1 hora.

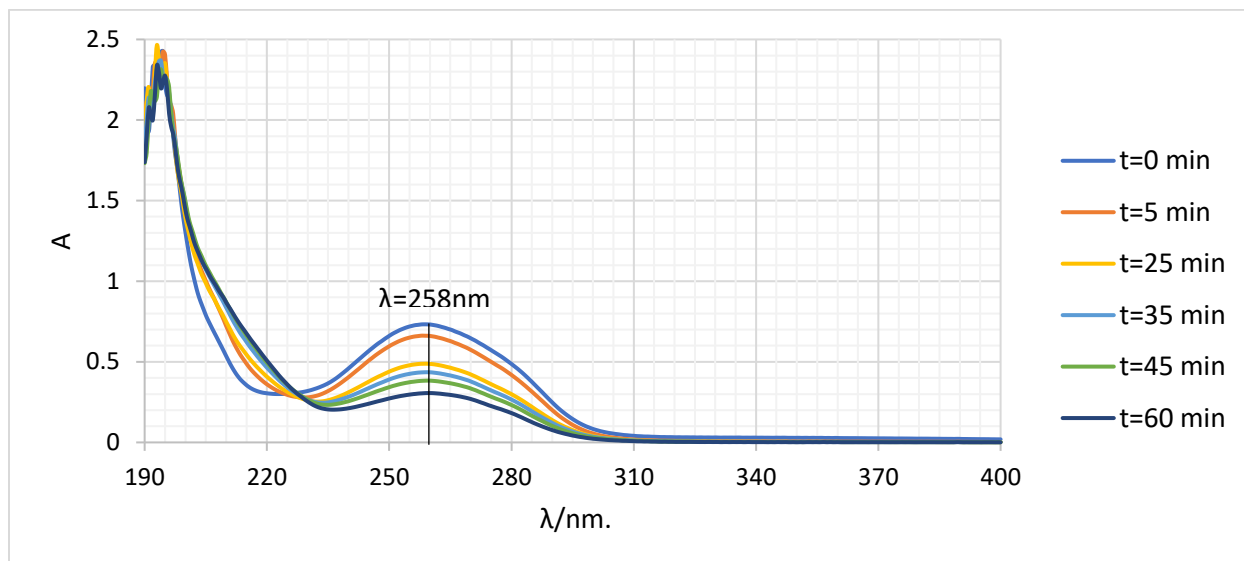


Figura 3.3.- Espectros de absorción de muestras de solución de paraquat tratada en un reactor fotoquímico tipo CPC, procedente del reactor electroquímico FM01-LC. Dichas muestras se tomaron al tiempo, t, de experimentación.

Con ayuda de las curvas de calibración del anexo 1 se calcularon las concentraciones de paraquat durante el tratamiento de ambos reactores (Fig. 3.4) facilitando que se observe mejor la descomposición del paraquat.

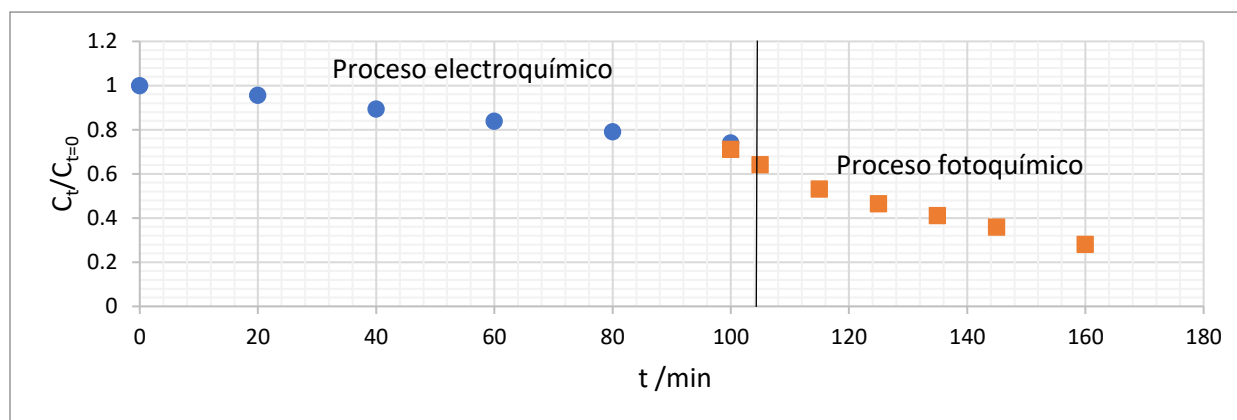


Figura 3.4.- Cambio de la concentración de paraquat durante la experimentación en el reactor electroquímico FM01-LC y el reactor fotoquímico tipo CPC.

Para determinar el orden de reacción es necesario tener datos experimentales sobre la variación de la concentración o propiedades que den una relación directa con la concentración en función del tiempo (Obaya, Vargas & Mendoza, 2017).

Con el método integral gráfico se logró determinar el orden de la reacción ya que este método se basa en la obtención de ajustes lineales de los datos experimentales, se cuantifica la concentración de los productos o reactantes en función del tiempo, posteriormente se trazan las gráficas de las funciones y se realiza una regresión lineal y el orden se define para aquel que encuentre una mejor correlación (R^2).

Al calcular y graficar las concentraciones en función del tiempo, se nos facilitó visualizar de cierta manera, el avance de la oxidación de las moléculas del paraquat. Con esto, se pudo hacer un análisis desde el punto de la cinética de la reacción (Fig. 3.5).

En dicha figura se aprecia el avance la descomposición de las moléculas de paraquat, haciendo un análisis desde el punto de la cinética de la reacción.

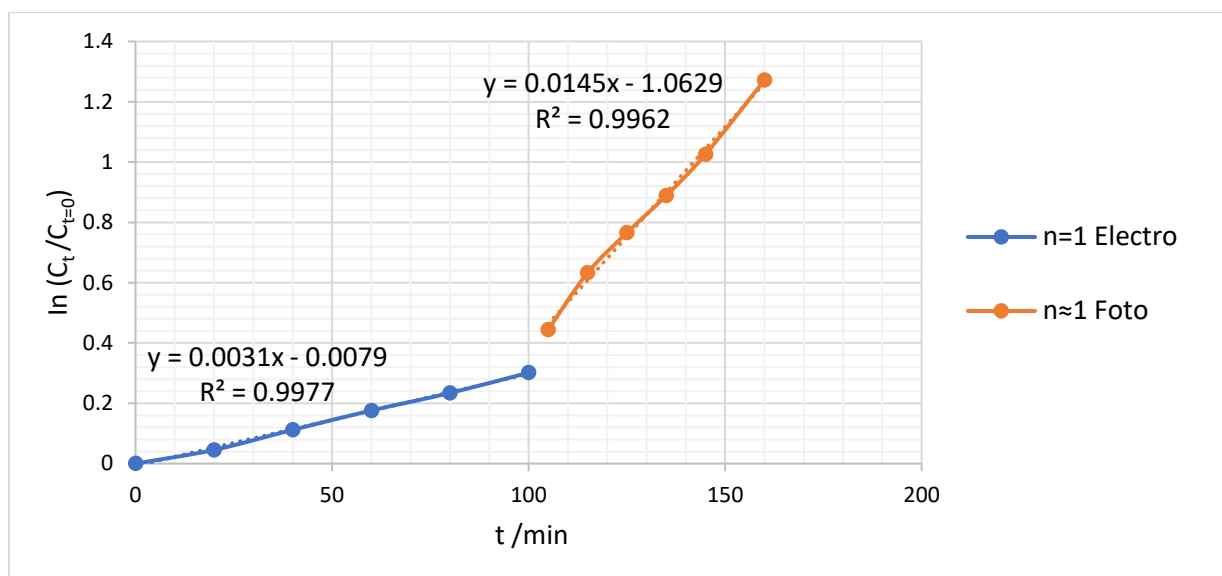


Figura 3.5.- Modelo cinético de primer y pseudoprimer orden ($n=1$ y $n\approx 1$) para la eliminación de paraquat, siendo la parte azul correspondiente con el proceso en el reactor electroquímico FM01-LC y la naranja con el proceso en el reactor fotoquímico tipo CPC.

En cuanto al proceso electroquímico se obtuvo un coeficiente de correlación (R^2) muy aproximado al 1 por lo que el modelo de la reacción se adecua con el de orden 1. Sustituyendo de la Ec. 3.1 la ecuación generada de la regresión (Ec. 3.2).

$$\ln\left(\frac{C_{t=0}}{C_t}\right) = kt \quad (3.1)$$

$$y = 0.0031x - 0.0079 \quad (3.2)$$

De modo que, se obtiene una constante cinética k , de 0.0031 min^{-1} para la reacción electroquímica.

Por otra parte, para la reacción fotocatalítica se recurrió al modelo de Langmuir-Hinshelwood (Ec.3.3) pues éste se adapta a reacciones catalizadas con TiO₂, donde la velocidad de reacción (**r**) es directamente proporcional a la superficie cubierta por el paraquat (**θ_x**). Además, toma en cuenta la constante de velocidad de reacción (**k_r**), la concentración contaminante (**C**) y la constante de absorción de Langmuir del contaminante (**K**) (Malato, *et al.*, 2009).

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r K C}{1 + K C} \quad (3.3)$$

De acuerdo con el modelo cinético y considerando que se utilizó una solución de paraquat muy diluida ($C_0 = 10 \text{ ppm} = 3.88 \times 10^{-5} \text{ M}$), el producto de la constante de absorción ($K \leq 1$) con la concentración adquiere un valor próximo a cero, reduciendo la ecuación anterior de la siguiente manera (Ec.3.4):

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r k C}{1 + K C} \approx k_r k C \approx k_{app} C \quad (3.4)$$

De manera que al integrar termina ajustándose a un pseudo primer orden (Ec. 3.5-3.7) (Martínez, 2019).

$$-\frac{dC}{dt} \approx k_{app} C \quad (3.5)$$

$$-\int_C^{C_0} \frac{dC}{C} = k_{app} \int_t^{t_0} dt \quad (3.6)$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{app} t \quad (3.7)$$

Al observar la ecuación generada de la regresión en la Fig. 3.5. y sustituyéndola en la adaptación del modelo de Langmuir-Hinshelwood (Ec. 38) se obtiene el modelo de la Ec. 3.9.

$$\ln\left(\frac{C_{t=0}}{C_t}\right) = k_{app} t \quad (3.8)$$

$$y = 0.0154x - 1.0629 \quad (3.9)$$

En donde la constante cinética aparente, **K_{app}**, alcanza un valor de 0.0154 min⁻¹.

Como se mencionó en la metodología, el tren de tratamiento se llevó a cabo de forma inversa. Y de igual manera, razonando la concentración a cada tiempo que se tomaron las muestras con el valor de la concentración inicial, se facilitó observar la disminución del paraquat en el sistema (Fig. 3.6)

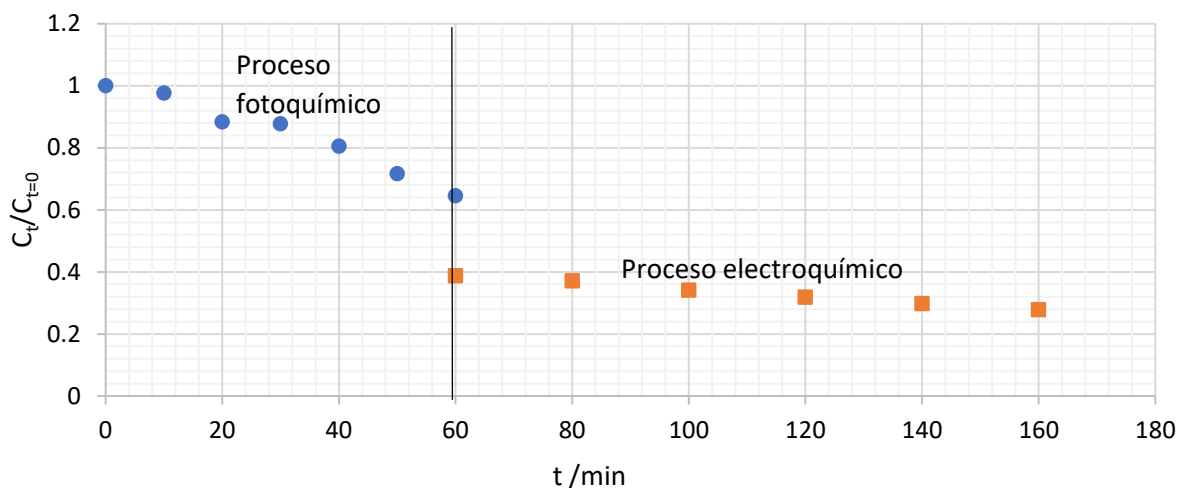


Figura 3.6.- Cambio de la concentración de paraquat durante la secuencia inversa de los procesos, en el reactor fotoquímico tipo CPC y electroquímico FM01-LC.

Al analizar el comportamiento de las reacciones en los procesos fotoquímico y electroquímico, nuevamente se observa que se ajustan al modelo cinético de pseudo primer orden (Fig. 3.7).

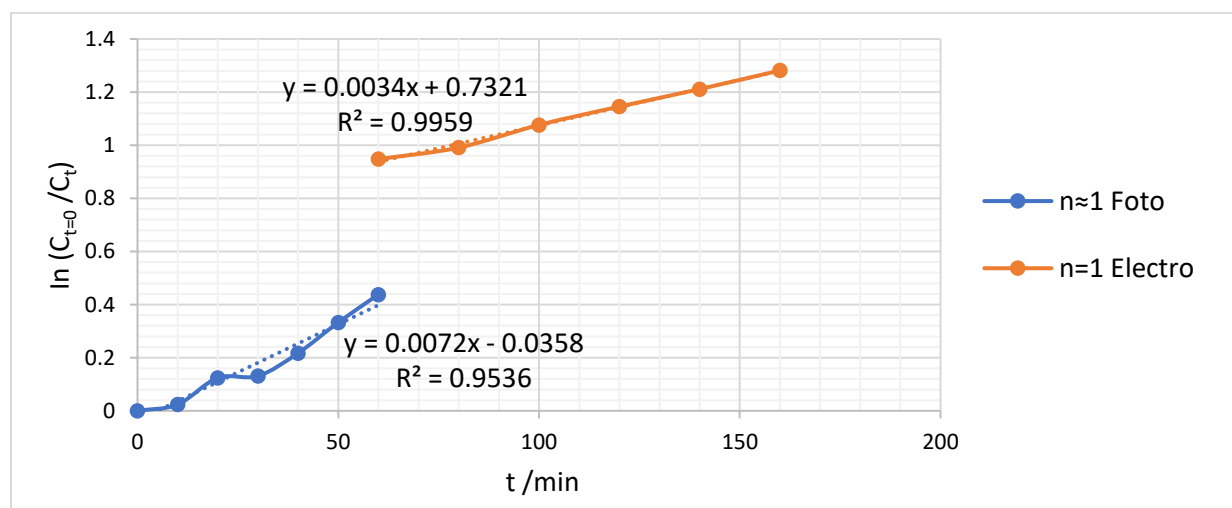


Figura 3.7 Modelo cinético de primer y pseudoprimer orden ($n=1$ y $n\approx 1$) del tratamiento de paraquat, siendo la parte azul correspondiente con el proceso en el reactor fotoquímico tipo CPC y la naranja con el proceso en el reactor electroquímico FM01-LC.

Comparando con lo obtenido en la secuencia electroquímica-fotoquímica, se puede decir que el comportamiento cinético es reproducible, ya que el coeficiente de correlación en todos los casos se aproxima a 1 y las constantes de reacción son muy similares (tabla 3.1). Por otra parte, Ghavy, Bagherian & Rezaei-Vahidian, (2021) estudiaron la degradación del paraquat mediante el proceso fotoquímico utilizando diferentes agentes oxidantes, persulfato y peryodato, las constantes cinéticas fueron de 0.0299 y 0.0609 min^{-1} respectivamente, proponen la formación de diferentes agentes oxidantes que se encargan de la mineralización del paraquat, encontrándose entre los oxidantes el radical hidroxilo y obtuvieron la cinética de degradación de primer orden.

En otro estudio de la cinética investigaron la degradación con el método fotocatalítico utilizando TiO_2 como catalizador y como agente oxidante H_2O_2 a diferentes condiciones de pH y concentración inicial de paraquat, proponiendo así que la formación del radical hidroxilo es la responsable de degradar la materia orgánica, también muestran que obtuvieron una cinética de pseudo primer orden y unas constantes cinéticas de 0.0014 a 0.0584 min^{-1} (Phuinthiang & Kajitvichyanukul, 2019).

Resultados similares se obtuvieron en el presente trabajo en la degradación del paraquat mediante el método fotoquímico con TiO_2 y con ozono como agente oxidante. Por lo tanto, la degradación del paraquat con radicales hidroxilos sigue una cinética de degradación de pseudo primer orden sin importar los agentes oxidantes utilizados por el método fotocatalítico.

En el proceso de oxidación avanzada con electroquímica no existen muchas investigaciones de la cinética de la degradación de paraquat con electrodos BDD, pero si se ha investigado la degradación de diferentes pesticidas utilizando dichos electrodos, por ejemplo, el pesticida mecoprop fue degradado con electrodos BDD (Sirés, I. *et al.*, 2008), con la generación de los radicales hidroxilos, se encontró que la cinética es de pseudo primer orden con la constante cinética de 0.01428 min^{-1} , así mismo Brillas *et al.*, (2004) encontraron que la cinética de degradación de diferentes pesticidas es de pseudo primer orden utilizando electrodos de BDD, también encontraron constantes cinéticas en un intervalo de 0.0054 a 0.00713 min^{-1} , las cuales se encuentran en el orden de magnitud con las estimadas en este trabajo de tesis con el proceso de degradación de electroquímica con electrodos BDD.

Tabla 3.1 Datos obtenidos de la cinética de los trenes de tratamiento del paraquat.

Secuencia de tratamiento	Modelo cinético		Coeficiente de correlación (R^2)		Constante cinética (k , min^{-1})	
	Electro	Foto	Electro	Foto	Electro	Foto
Electro-foto	$y= 0.0031x-0.0079$	$y=-0.0145x-1.0629$	0.9977	0.9962	0.0031	0.0145
Foto-electro	$y= 0.0034x-0.7321$	$y= 0.0072x-0.0358$	0.9959	0.9536	0.0034	0.0072

En los procesos electroquímicos de las secuencias de tratamiento se obtuvieron constantes cinéticas similares 0.0031 y 0.0034 min^{-1} mientras que en los procesos fotoquímicos la constante se observa más elevada en la primera secuencia, debido a que durante el día en el que se llevó a cabo el proceso el sistema se expuso a una mayor cantidad de radiación UV (Fig.3.8).

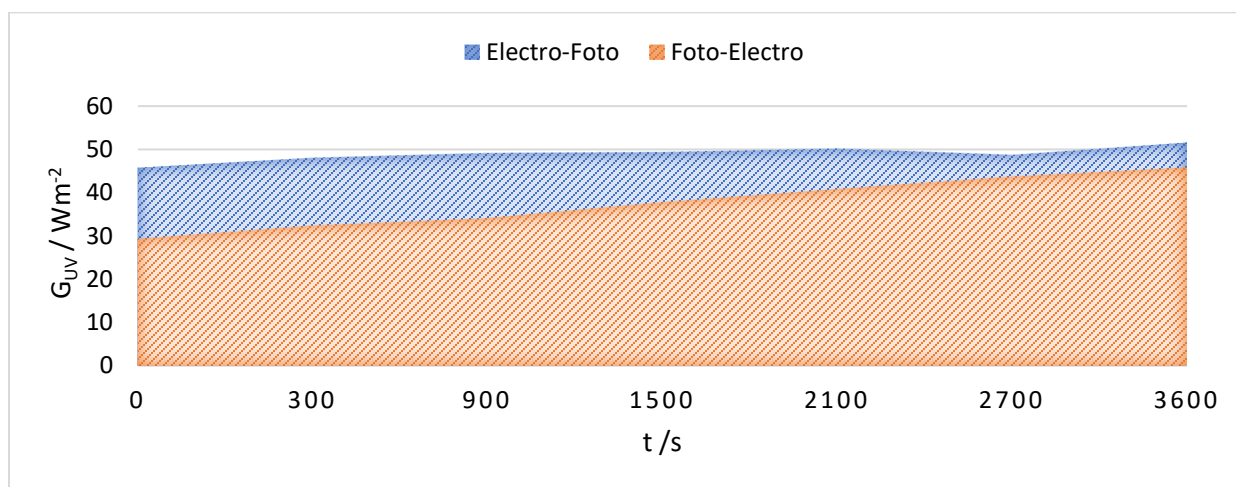


Figura 3.8.- Energía solar G (W/m^2) a la que se expuso el sistema durante 1 h de tratamiento fotoquímico en el reactor tipo CPC.

Tomando en cuenta la Ec. 2.5, las áreas bajo las curvas de la Fig. 3.8 representan la energía acumulada ($H_{UV} = 135\ 774 \text{ J/m}^2$) durante el proceso fotoquímico, siendo el área naranja la energía correspondiente con la secuencia Foto-Electro, mientras que la secuencia Electro-Foto ($H_{UV} = 178\ 216.5 \text{ J/m}^2$), equivale a la suma del área naranja y la azul.

Finalmente, con ayuda de la Ec. 2.2, se obtuvieron los porcentajes de degradación del paraquat para cada tren de tratamiento (Tabla 3.2).

Tabla 3.2 Porcentaje de remoción total de paraquat en el tren de tratamiento

Secuencia de tratamiento	Porcentaje de degradación
Electro- Foto	71.9645 %
Foto-Electro	85.4367 %

En dicha tabla se tiene un mayor porcentaje de descomposición del herbicida en la secuencia foto-electro. Sin embargo, para llevar a cabo este orden de procesos en el paso del tratamiento fotoquímico al electroquímico es necesario realizar un filtrado, el cual demora una cantidad de tiempo considerable, volviendo al proceso laborioso en comparación a la secuencia inversa.

De modo que se optó por la secuencia electro-foto. Pues a pesar de que la degradación resultó ser ligeramente menor, el procedimiento fue más factible para realizar.

CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES

- En la parte electroquímica se hizo pasar la solución a través del reactor de placas FM01-LC, cuyo ánodo BDD favoreció la formación de radicales OH^\bullet alcanzando un 26.01% de eliminación.
- Para continuar con la descomposición del paraquat, se pasó al fotoreactor de tipo CPC en cuya presencia del catalizador TiO_2 favoreció también la formación de radicales OH^\bullet que en conjunto con ozono oxidaron mayor cantidad de moléculas de herbicida, hasta disminuir un 71.96% de su concentración inicial.
- Una vez terminada la experimentación del tren de tratamiento y con base en los resultados obtenidos, se decidió que la mejor ruta era comenzando por la parte electroquímica, pasando a la fotoquímica. Es importante mencionar que se obtuvieron mejores resultados de eficiencia, empezando por la parte fotoquímica y después aplicando la electroquímica, pero resultó un proceso con más consumo de tiempo al tener que filtrar la solución para pasarla al reactor FM01-LC. Por lo tanto, se descartó esta opción ya que la diferencia de eficiencias no es elevada.
- Cabe mencionar que para obtener una experimentación exitosa influyen muchos factores, como el tener una buena incidencia de irradiación solar, la concentración de catalizador en el sistema (o sea 0.1 mg de TiO_2 por cada litro de solución a tratar), así como el potencial eléctrico suministrado. Para que la oxidación de paraquat fuera más eficiente, también se debe revisar que los reactores estén bien armados; es decir, sin ninguna fuga evitando pérdidas o contaminación de esta.

REFERENCIAS

- Ait Sidhoum, D., Socías-Viciano, M., Ureña-Amate, M.D., Dourdour, A., González-Pradas, E. & Debbagh-Bourtarbouch, N., (2013). *Removal of paraquat from water by an Algerian bentonite*. Applied Clay Science, 83, 441-448. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131713002123>
- Amado, (2014). *Degradación del fenol mediante un tratamiento electroquímico combinado con: ozono y electrodos de diamante dopados con boro (DDB)* (tesis de maestría). Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, México.
- Barthélemy, C., Cornago, M., & Esteban, S. (2021) *Química Heterocíclica*. 20-28. Obtenido de https://www.google.com.mx/books/edition/Qu%C3%ADmica_Heteroc%C3%ADclica/zZ4_EAAAQBAJ?hl=es&gbpv=1&dq=grupo+heteroarom%C3%A1tico&pg=PT19&printsec=frontcover
- Be, S., Silva, A., & Bengoa (2018). *Manual técnico sobre procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas residuales industriales*. RED TRITÓN. 13-18. Obtenido de 316RT0508https://www.cytod.org/sites/default/files/manual_sobre_oxidaciones_avanzadas_0.pdf
- Belden, J., & Lydy, M. (2000). *Impact of atrazine on organophosphate insecticide toxicity*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19(9), 2266-2274.
- Bernardino Hernández, H., Torres Aguilar, H., Sánchez Cruz, G., Reyes Velasco, L., & Zapién Martínez, A. (2019). *Uso de plaguicidas en el cultivo de maíz en zonas rurales del Estado de Oaxaca, México*. *Rev. salud ambient*, 19(1), 23-31. Obtenido de <file:///C:/Users/Sol/Downloads/admin,+05+ORIGINALES+03.pdf> ¿Qué son las aguas residuales? (2017). Obtenido de <https://www.iagua.es/respuestas/que-son-aguas-residuales>
- Barthélemy, C., Cornago, M., & Esteban, S. (2021). *Química Heterocíclica*. Obtenido de https://www.google.com.mx/books/edition/Qu%C3%ADmica_Heteroc%C3%ADclica/zZ4_EAAAQBAJ?hl=es&gbpv=1&dq=grupo+heteroarom%C3%A1tico&pg=PT19&printsec=frontcover
- Bismuth, C., & Hall, A. (1995). Paraquat poisoning. 195-210.
- Brillas, E., Boye, B., Sirés, I., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., Arias, C., . . . Comninellis, C. (2004). Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta* 49, 4487-4496. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013468604004773>
- CÁMARA DE DIPUTADOS DEL H. CONGRESO DE LA UNIÓN. (2022). LEY GENERAL DEL EQUILIBRIO ECOLÓGICO Y LA PROTECCIÓN AL AMBIENTE, ART. 144. *DOF 11-04-2022*. Obtenido de <https://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/LGEEPA.pdf>

- Carmona , J. (2016). Evaluación del sistema de producción de piña (*Ananas comosus* L. Merr.) y la implementación tecnológica de buenas prácticas agrícolas integradas en la Región Huetar Norte y Noratlántica de Costa Rica. Obtenido de <http://cep.unep.org/repcar/proyectos-demostrativos/costa-rica-1/publicaciones-banacol/estudio%20de%20caso%20Banacol.pdf>
- CEDRSSA. (2020). Uso y regulación de herbicidas en México. *Palacio Legislativo de San Lázaro*, 6-12. Obtenido de <http://www.cedrssa.gob.mx/files/b/13/76Herbicidas.pdf>
- CFE. (2023). Tarifas de la demanda industrial en transmisión. Obtenido de <https://app.cfe.mx/Aplicaciones/CCFE/Tarifas/TarifasCREIndustria/Tarifas/DemandaIndustrialTran.aspx>
- Chavez , & Alipaz . (2015). Calidad del agua con fines de riego. *Revista digital de medio ambiente*, págs. 2-12. Obtenido de <file:///C:/Users/Monic/Downloads/Dialnet-CalidadDelAguaConFinesDeRiego-5362999.pdf>
- Cisneros , Guzmán, & Marka. (2018). Aguas residuales y su uso en la agricultura. *Guia tecnica para el reúso de aguas residuales*, págs. 8-118. Obtenido de https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/429934/guia_reuso_aguas_residuales.pdf
- Delirrad, M., Majidi, M., & Boushehri, B. (2015). Clinical features and prognosis of paraquat poisoning: a review of 41 cases. *International Journal of Clinical and Experimental Medicine*, 8(5), 8122-8128.
- Della, Á. (2004). Impacto del herbicida paraquat sobre invertebrados acuáticos. (*Tesis Doctoral*) *Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires*. Obtenido de https://bibliotecadigital.exactas.uba.ar/download/tesis/tesis_n3764_DellaPenna.pdf
- Dragón. (2016). Carta Técnica. Obtenido de <https://www.dragon.com.mx/herbicidas/antorcha/>
- Equipos y laboratorio de Colombia. (2016). Electrólisis. Obtenido de https://www.google.com.mx/search?q=https%3A%2F%2Fwww.equiposylaboratorio.com%2Fportal%2Farticulo-ampliado%2Felectrolisis%26as_qdr%3Dy15&sca_esv=573033479&sxsrf=AM9HkKkuZt5Nc5khNJXRzYjglR1BvDzVw%3A1697156225867&source=hp&ei=gYwoZcebM_ynkPIPwp64iAU&iflsig=
- Fisher , Gandini, & Blank. (15 de September de 1998). Preparation and characterization of Ti/Diamond electrodes. *Electrochimica Acta*, págs. 521-524. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013468698001169>
- Florida, N., López, C., & Pocomucha, V. (2012). Efecto del herbicida Paraquat y Glifosato en las propiedades del suelo que condicionan el desarrollo de bacterias y fungi. *Investigación y Amazonia*, 2(1-2), 35-43. Obtenido de <https://revistas.unas.edu.pe/index.php/revia/article/view/100/84>
- Ganoluiza. (Noviembre de 2013). Dimensionamiento de un sistema de electrocoagulación aplicado al tratamiento de aguas residuales domésticas, con y sin irradiación de electrones acelerados. (QUITO/EPN, Ed.) Obtenido de <https://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/7062>
- Ghavi, A., Bagherian, G., & Rezaei-Vahidian, H. (2021). Degradation of paraquat herbicide using hybrid AOP process: statistical optimization, kinetic study, and estimation of electrical energy

- consumption. *Environmental Sciences Europe*, 33(117), 1,4-8. Obtenido de <https://enveurope.springeropen.com/articles/10.1186/s12302-021-00555-2>
- Giane G. Lenzi, Paula Freitas, Michel Z. Fidelis, Mauricio A. Ribeiro, Rodrigo Brackmann, Leda M. S. Colpini & Angelo M. Tusset. (2021). Paraquat degradation by photocatalysis: experimental design and optimization. *Journal of Environmental Science and Health, Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*. 56 (6). Obtenido de <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/03601234.2021.1913020>
- Gligorovski, S. et al. (2014). "Environmental Implications of Hydroxyl Radicals ($\bullet\text{OH}$)²" en *Chemical Reviews*, vol. 115, núm. 24.
- González. (2016). Electrólisis. *Equipos y laboratorio de Colombia*. Obtenido de https://www.google.com.mx/search?q=https%3A%2F%2Fwww.equiposylaboratorio.com%2Fportal%2Farticulo-ampliado%2Felectrolisis%26as_qdr%3Dy15&sca_esv=573033479&sxsrf=AM9HkKkuZt5Nc5khNJXRzYjglgR1BvDzVw%3A1697156225867&source=hp&ei=gYwoZcebM_ynkPIPwp64iAU&iflsig=
- González, F., Márquez, D., Solís, J., Meraz, E., Aguilar, O., Bastidas, P., & Kubiak, S. (2017). Los Plaguicidas Altamente Peligrosos en México. *RAPAM Texcoco*, 352. Obtenido de <https://www.greenpeace.org/static/planet4-mexico-stateless/2018/11/8075ba39-8075ba39-libro-plaguicidas-final-14-agst-2017sin-portada.pdf>
- Hall, A. (1995). Paraquat usage: environmental fate and effects. . In: *Bismuth C, and Hall AH (eds), Paraquat poisoning: mechanisms, prevention, treatment.*, 17-36.
- Hawkes, T. (2014). Mechanisms of resistance to paraquat in plants. *Pest management science*, 70(9), 1316-1323.
- Health Canada. (septiembre de 2020). Guidelines for Canadian Drinking Water Quality. Obtenido de <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/environmental-workplace-health/reports-publications/water-quality/guidelines-canadian-drinking-water-quality-summary-table.html>
- Iserning, R. (2006). Paraquat: Riesgos inaceptables para la salud de los usuarios. *Instituto Regional de Estudios en Sustancias Tóxicas de la Universidad Nacional*. Obtenido de <http://www.iret.una.ac.cr/Publicaciones/07-0013.pdf>
- Iserning, R. (2007). Adverse health effects caused by paraquat, a bibliography of documented evidence. *Public Eye, Pesticide Action Network UK and Pesticide Action Network Asia-Pacific*. Obtenido de https://www.publiceye.ch/fileadmin/files/documents/Syngenta/Paraquat/PE_Paraquat_2-17_def.pdf
- IUSA. (28 de Agosto de 2019). *Agricultura, Fertilizantes*. Obtenido de PARAQUAT Y GLIFOSATO SE EMPLEAN INDISCRIMINADAMENTE EN MÉXICO: <https://iausa.com.mx/paraquat-y-glifosato-se-emplean-indiscriminadamente-en-mexico/>
- Jaramillo, F., Meléndrez, M. E., & Aldana, M. L. (2009). Toxicología de los Plaguicidas. (F. R. Jaramillo, Ed.) *Toxicología Ambiental*, 270.

- Jones, & James. (1999). *Activation of hydrogen peroxide using inorganic and organic species*. Applications of hydrogen peroxide and derivatives. Obtenido de https://books.google.com.mx/books?id=emwoDwAAQBAJ&printsec=frontcover&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false
- Kathteen, A., & Maguire. (2008). α -Synuclein: a therapeutic target for Parkinson's disease? *Pharmacological Research*, 58(5/6), 271-280.
- Lebrón, R. (2007). Adsorción de Paraquat con polímeros naturales. (Proyecto de graduación). *Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Catalunya*.
- Linssens, & Pieters. (30 de May de 2003). Electrochemical degradation of surfactants by intermediates of water discharge at carbon-based electrodes. *Electrochimica Acta*, págs. 1655-1663. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013468603000847>
- Marselli, B., Garcia-gomez, J., Michaud, P., Rodrigo, M. A., y Mo, M. (2003). Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003 79–83. doi: 10.1149/1.1553790
- Martínez, W. (2019). *Caracterización y actividad fotocatalítica de tres fotocatalizadores de dióxido de titanio para la oxidación de triclosán*. Cuautitlán Izcalli. Obtenido de <http://132.248.9.195/ptd2019/enero/0784910/Index.html>
- Moctezuma, E., Zamarripa, H., & Leyva, E. (2003). Degradación fotocatalítica de soluciones de alta concentración de paraquat. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 19(3), 117-125. Obtenido de <https://www.revistascca.unam.mx/rica/index.php/rica/article/view/23752>
- Monge, Silva, & Bengoa. (2019). Manual técnico sobre procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas residuales industriales. pág. 60. Obtenido de <https://es.scribd.com/document/405331429/manual-sobre-oxidaciones-avanzadas-0-pdf>
- Montero, M. (2018). Consecuencias ambientales y riesgos para la salud causados por el plaguicida Paraquat en Costa Rica. *Revista Pensamiento Actual*, 18(30), 56-67.
- Morgan, D. (1995). *Diagnóstico y tratamiento de envenenamientos por plaguicidas* (4 ed.). (E. Health effect Division, Ed.) Washington DC: Busa Publicaciones.
- Nejmeddine, R., Younes, M., Mohamed, S., Bedoui, A., & Elimame, E. (2013). Anodic oxidation of nitrobenzene on BDD electrode: Variable effects and mechanisms of degradation. *Separation and Purification Technology*, 318-323. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586613000695>
- Neumeister, L., & Isenring, R. (2011). Paraquat: Riesgos inaceptables para la salud de los usuarios. (3. Edición, Ed.) 42. Obtenido de https://www.pestizidexperte.de/Publikationen/Neumeister_EvB_11_Paraquat_UnacceptableHealthRisk_Spanisch.pdf
- Ochoa, S. (2009). Descomposición electroquímica de ciclofosfamida, 5-fluorouracilo e ifosfamida utilizando un reactor de flujo continuo con un electrodo de diamante dopado con boro (tesis de pregrado). EPN, Quito, Ecuador.

- Olson, K. (1994). *Paraquat and diquat*. (2 ed.). (O. K. Overdose, Ed.) Norwalk CT: Appleton & Lange.
- Orellana. (2005). Tratamiento de las aguas. *Ingeniería Sanitaria*. Obtenido de https://www.frro.utn.edu.ar/repositorio/catedras/civil/ing_sanitaria/Ingenieria_Sanitaria_A4_Capitulo_06_Tratamiento_de_Aguas.pdf
- Osorio, M. (Mayo de 2020). Calidad de las aguas residuales. págs. 233-245. Obtenido de <file:///C:/Users/Monic/Downloads/Dialnet-LaCalidadDeLasAguasResidualesDomesticas-7926905.p>
- Panizza, Delucchi, & Cerisula. (2001). Electrochemical treatment of wastewaters containing organic pollutants on boron-doped diamond electrodes. *Prediction of specific energy consumption and required electrode area*. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1388248101001667>
- Paucar, M. (2021). *Degradación anódica del herbicida paraquat utilizando electrodos de carbón vítreomodificados con nanopartículas de níquel y paladio*. Cusco: Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco. Obtenido de https://repositorio.unsaac.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12918/5994/253T20210240_TC.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Phuinthiang, P., & Kajitvichyanukul, P. (2019). Degradation of paraquat from contaminated water using green TiO₂ nanoparticles synthesized from *Coffea arabica* L. in photocatalytic process. *Water Science & Technology*, 905-911. Obtenido de <https://iwaponline.com/wst/article/79/5/905/65040/Degradation-of-paraquat-from-contaminated-water>
- Pichardo, B. (2006). La revolución Verde en México. *Agraria*, 4, 40-68. Obtenido de <https://core.ac.uk/download/pdf/268328398.pdf>
- Pignatello, Oliveros, & Mackay. (2007). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. págs. 1-84. Obtenido de <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643380500326564>
- Pond, S. (1990). Manifestations and management of paraquat poisoning. *Med. J.Aus!*, 152, 256-259.
- QUITO/EPN/2013 (Ed.). (Noviembre de 2013). Dimensionamiento de un sistema de electrocoagulación aplicado al tratamiento de aguas residuales domésticas, con y sin irradiación de electrones acelerados. Obtenido de <https://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/7062>
- Ramírez, Y. (2013). DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y PUESTA EN MARCHA DE UN REACTOR TUBULAR FOTOCATALÍTICO (UV-A) PARA LA DEGRADACIÓN DE DESECHOS QUÍMICOS ORGÁNICOS. Obtenido de <https://repositorio.utp.edu.co/server/api/core/bitstreams/48e71252-f513-44a5-a793-e80c193e7b56/content>
- Rodrigues, M., Saur, L., Bernardino, G., Martini, F., Bagatini, P., Vianna, M., & Xavier, L. (2009). Variação gênero-dependente na atividade motora de *Drosophila melanogaster* após indução de Parkinsonismo por paraquat. *SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA-PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE DO RIO GRANDE DO SUL*, 10, 297-299.

- Rodríguez & Barrera. (2020). Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua. págs. 13-232. Obtenido de http://ri.uaemex.mx/bitstream/handle/20.500.11799/109361/Procesos_Oxidacion.pdf?sequence=1&isAllowed=y&fbclid=IwAR04YAgDt78RLc3Nh6ps5_NnP3O2tfzJK4clxqCHvtHNa-KeEV4bwInPS-A
- Saucedo. (2020). Características de las aguas residuales. *Instituto Mexicano de Tecnología del Agua*, págs. 7-10, 174. Obtenido de https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/429934/guia_reuso_aguas_residuales.pdf
- Saucedo. (2016). Características de las aguas residuales. *Instituto Mexicano de Tecnología del Agua*, págs. 7-174. Obtenido de https://www.imta.gob.mx/biblioteca/libros_html/riego-drenaje/reuso-aguas-residuales.pdf
- Saucedo. (2020). Características de las aguas residuales. *Instituto Mexicano de Tecnología del Agua*, págs. 7-10. Obtenido de https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/429934/guia_reuso_aguas_residuales.pdf
- SEGOB. (2014). Reglamento en materia de registros, autorizaciones de importación y exportación y certificados de exportación de plaguicidas, nutrientes vegetales y sustancias y materiales tóxicos o peligrosos. (D. o. Federación, Ed.) *Secretaría de Gobernación*.
- SEGOB. (2021). NORMA Oficial Mexicana: Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua. *NOM-127-SSA1-2021*. Obtenido de https://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5650705&fecha=02/05/2022#gsc.tab=0
- Sirés, I., Brillas, E., Ceristola, G., & Panizza, M. (2008). Compartaive depollution of mecoprop aqueous solutions by electrochemical incineration using BDD and PbO₂ as high oxidation power anodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 613, 151-159. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022072807005049>
- Smith, J. (1988). Paraquat poisoning by skin absorption. *Hum. Toxicol.*, 7, 15-19.
- Trejo Arredondo, V. M. (2017). *Eliminación de atrazina acuosa mediante fotocátalisis heterogénea solar*. Cuautitlán Izcalli. Obtenido de <http://132.248.9.195/ptd2017/mayo/0759725/Index.html>
- US EPA. (2019). Paraquat Dichloride: Draft Human Health Risk Assessment in Support of Registration Review. *Office Of Chemical Safety And Pollution Prevention*(2), 1-103. Obtenido de <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32016R0679&from=PT%0Ahttp://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:52012PC0011:pt:NOT>
- Vale, J., Meredith, T., & Buckley, B. (1987). Paraquat poisoning: Clinical features and immediate general management. *Hum. Toxicol*, 6, 41-48.
- Villalta, H., & Salazar, V. (2016). Factores que determinan la supervivencia de los pacientes intoxicados por paraquat, estudio realizado en el centro de información y asesoramiento toxicológico del Ministerio de Salud Pública de Ecuador. *Pontificia Universidad Católica del Ecuador (Tesis doctoral)*.

Zarza. (2017). ¿Qué son las aguas residuales? Obtenido de <https://www.iagua.es/respuestas/que-son-aguas-residuales>

Zeng, Y., Chen, D., Chen, T., Cai, M., Zhang, Q., Xie, Z., . . . Ly, W. (2019). Study on heterogeneous photocatalytic ozonation degradation of ciprofloxacin by TiO₂/carbon dots: Kinetic, mechanism and pathway investigation. 227, 198-206. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653519306861>

ANEXOS

Para poder obtener las concentraciones del paraquat en el intervalo de 0 a 12.8 ppm y con ellas trazar una curva de calibración, se preparó una solución stock de 80 ppm a partir de 10 µL de paraquat disueltos en un volumen de 25 mL. De ésta se pipetearon los volúmenes de la tabla 4.1 para añadirlos a matraces volumétricos de 25 mL, aforándolos después con agua destilada y otros con solución de Na₂SO₄ 0.05 M, esta última para simular el contenido del sistema durante el proceso electroquímico (Fig 4.1).

Tabla 4.1.- Absorbancias correspondientes a las soluciones de concentración establecidas para construir las curvas de calibración.

Volumen de solución stock(mL)	Solución de paraquat		Solución de paraquat + Na ₂ SO ₄	
	Concentración de paraquat, C (ppm)	Absorbancia, Abs	Concentración de paraquat, C (ppm)	Absorbancia, Abs
0	0	0.004	0	0.016
0.5	1.6	0.217	1.6	0.301
1	3.2	0.418	3.2	0.569
1.5	4.8	0.634	4.8	0.88
2	6.4	0.827	6.4	1.112
2.5	8	1.054	8	1.406
3	9.6	1.268	9.6	1.683
3.5	11.2	1.485	11.2	1.95
4	12.8	1.673	12.8	2.212

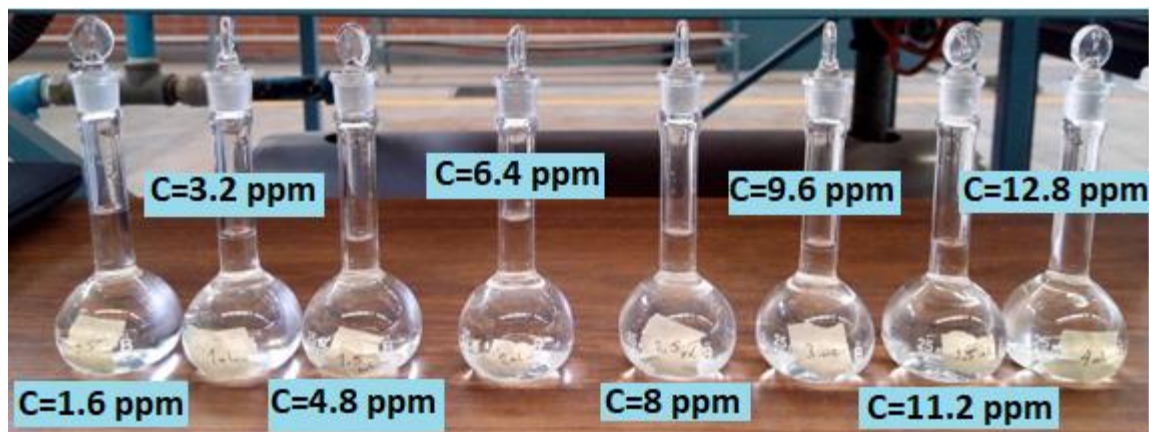


Figura 4.1.- Soluciones preparadas para trazar la curva de calibración.

Una vez registrados los datos de absorbancia y concentración se graficaron las siguientes curvas de calibración (Fig. 4.2).

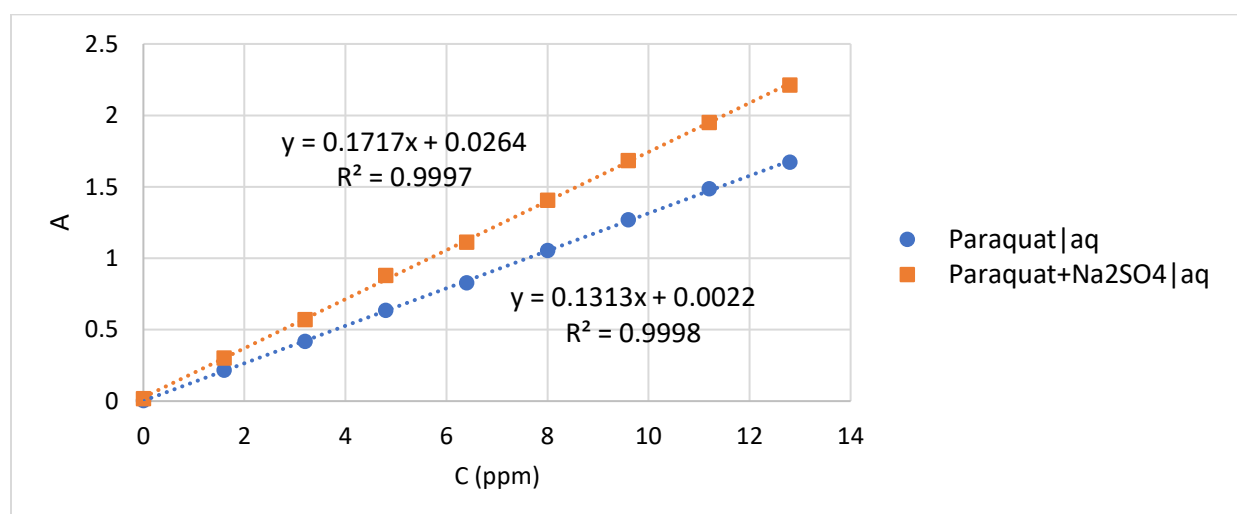


Figura 4.2.- Curvas de calibración para seguir los cambios de concentración del paraquat durante los tratamientos.

Nota: Las discrepancias dadas en las lecturas de absorbancia en las muestras sin contenido de paraquat, pueden deberse a errores experimentales como impurezas en el agua para la preparación y el reactivo analítico de Na₂SO₄, así como a la misma incertidumbre del equipo.