



Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Facultad de Ingeniería

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

“Adsorción de clorpirifós del agua mediante telas de carbón activado”

T E S I S

Que para obtener el grado de:

Maestra en Tecnología y Gestión del Agua

Presenta:

I.A. Diana Berenice Rangel Velázquez

Asesor:

Dr. Nahúm Andrés Medellín Castillo

Co-Asesora

Dra. Paola Elizabeth Díaz Flores

San Luis Potosí, S. L. P.

Febrero de 2024





Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Facultad de Ingeniería

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado



**"Adsorción de clorpirifós del agua mediante telas de carbón
activado"**

T E S I S

Que para obtener el grado de:
Maestra en Tecnología y Gestión del Agua
Presenta:

I.A. Diana Berenice Rangel Velázquez

Asesor:

Dr. Nahúm Andrés Medellín Castillo

Co-Asesora:

Dra. Paola Elizabeth Díaz Flores

SINODALES

Dr. Nahúm Andrés Medellín Castillo
Director

Firma

Dra. Paola Elizabeth Díaz Flores
Co-director

Firma

Dra. María Selene Berber Mendoza
Sinodal

Firma

Dr. Alfredo Israel Flores Rojas
Sinodal

Firma

San Luis Potosí, S. L. P.

Febrero de 2024

14 de diciembre de 2023

**ING. DIANA BERENICE RANGEL VELÁZQUEZ
P R E S E N T E.**

En atención a su solicitud de Temario, presentada por los **Dres. Nahúm Andrés Medellín Castillo y Paola Elizabeth Díaz Flores**, Asesor y Coasesora de la Tesis que desarrollará Usted, con el objeto de obtener el Grado de **Maestra en Tecnología y Gestión del Agua**. Me es grato comunicarle que en la sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 14 de diciembre del presente, fue aprobado el Temario propuesto:

TEMARIO:

"Adsorción de clorpirifós del agua mediante telas de carbón activado"

Introducción.

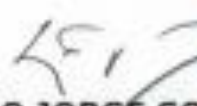
1. Generalidades, aplicaciones, efectos tóxicos del plaguicida organofosforado clorpirifós y métodos de remoción de plaguicidas del agua.
2. Caracterización fisicoquímica de la tela de carbón activado.
3. Equilibrio de adsorción del clorpirifós en agua sobre tela de carbón activado: efecto de temperatura y pH.

Conclusiones.

Referencias.

"MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO"

A T E N T A M E N T E


DR. EMILIO JORGE GONZÁLEZ GALVÁN
DIRECTOR

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE INGENIERÍA
DIRECCIÓN

www.uaslp.mx

Copia. Archivo.
*etn.

DEDICATORIA

Quiéranse tanto que sepan que por quererse tienen el talento y la capacidad para alcanzar cualquier meta que se propongan. Mantengan siempre una actitud positiva, cuando tengan algún tropiezo sepan levantarse, no se queden en el suelo porque en la vida hay momentos alegres y otros no tantos, aprendan incluso de los fracasos, que es de donde se adquieren las mejores lecciones para triunfar en la vida, llegarán tan lejos como se lo propongan, tan lejos como lo imaginen, tan lejos como lo piensen

-EPN-

AGRADECIMIENTOS

A quienes estuvieron presentes durante la elaboración de esta tesis la cual al fin ve la luz.

INDICE

RESUMEN

Capítulo 1: Generalidades, aplicaciones, efectos tóxicos del plaguicida organofosforado clorpirifós y métodos de remoción del agua.....	1
1.1 Disponibilidad de agua.....	17
1.1.1 Agua en la agricultura	17
1.2 Plaguicidas	18
1.3 Clasificación de los plaguicidas.....	22
1.3.1 Organofosforados	22
1.3.2 Organoclorados.....	23
1.3.3 Carbamatos	24
1.3.4 Piretroides	25
1.4 Toxicidad de los plaguicidas.....	25
1.5 Análisis bibliométrico.....	28
1.5.1 Remoción de clorpirifós	28
1.5.2 Adsorción de clorpirifós.....	29
1.5.3 Adsorción de pesticidas con telas de carbón activado.....	30
1.5.4 Adsorción de clorpirifós con carbón activado.....	31
1.6 Contaminación del agua por plaguicidas.....	33
1.7 Clorpirifós (CP)	34
1.7.1 Toxicidad de clorpirifós	37
1.7.2 Contaminación del agua por clorpirifós.....	40
1.8 Tecnologías para la remoción de plaguicidas en efluentes acuosos.....	42
1.8.1 Tratamientos biológicos	43
1.8.2 Tratamientos fisicoquímicos	44

1.8.2.1 Electroquímica	45
1.8.2.2 Fotocatálisis	45
1.8.3 Adsorción.....	47
1.8.4 Remoción de clorpirifós	48
1.9 Fundamentos de adsorción.....	51
1.9.1 Isotermas de adsorción.....	51
1.9.1.1 Langmuir	52
1.9.1.2 Freundlich.....	53
1.9.2 Factores que afectan la adsorción	54
1.9.2.1 Material precursor	54
1.9.2.2 Efecto del pH	54
1.9.2.3 Temperatura.....	55
1.9.2.4 Propiedades de textura y área específica	55
1.9.2.5 Naturaleza del solvente	56
1.9.2.6 Material adsorbente.....	56
1.10 Carbón activado	57
1.10.1 Telas de carbón activado	58
1.11 Justificación.....	60
1.12 Objetivo General	60
1.12.1 Objetivos específicos	60
Capítulo 2: Caracterización fisicoquímica de la tela de carbón activado.....	62
2.1 Tela de carbón activado (TCA)	62
2.1.1 Pretratamiento de la TCA.....	62
2.2 Clorpirifós	62
2.3 Caracterización fisicoquímica y de textura	63

2.3.1 Análisis por fisisorción de Nitrógeno	63
2.3.2 Determinación de la concentración de los grupos funcionales	66
2.3.3 Distribución de la carga superficial y Punto de Carga Cero (PCC).....	67
2.3.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR).....	68
2.3.5 Adsorción.....	69
Capítulo 3: Equilibrio de adsorción del clorpirifós en agua sobre tela de carbón activado: efecto de temperatura y pH.....	72
3.1 Caracterización fisicoquímica y de textura	72
3.1.1 Análisis por fisisorción de nitrógeno.....	72
3.1.2 Determinación de la concentración de los grupos funcionales	74
3.1.3 Distribución de la carga superficial y punto de carga cero (PCC)	77
3.1.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR).....	81
3.1.5 Adsorción.....	82
CONCLUSIONES	97
REFERENCIAS.....	99

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Estructura química de plaguicidas organofosforados	23
Figura 1.2. Estructura química de plaguicidas organoclorados.	24
Figura 1.3. Estructura química de plaguicidas carbamatos.....	25
Figura 1.4. Estructura química de plaguicidas piretroides	25
Figura 1.5. Distribución mundial de intoxicaciones por pesticidas por año. Boedeker, et al., 2020. Tomado del Atlas de Pesticidas (2022).	28
Figura 1.6 Análisis bibliométrico utilizando las palabras “Remoción de clorpirifós”.	29
Figura 1.7 Análisis bibliométrico utilizando las palabras “Adsorción de clorpirifós”	30
Figura 1.8 Análisis bibliométrico utilizando las palabras “Adsorción de pesticidas con telas de carbón activado”.	31
Figura 1.9 Análisis bibliométrico utilizando las palabras “Adsorción de clorpirifós con carbón activado”.	32
Figura 1.10. Estructura de la molécula de Clorpirifós.	35
Figura 1.7. Vías de degradación de Clorpirifós. (Tomado de Jhon y Shaíke, 2015).....	36
Figura 3.1. Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K sobre TCA KoTHmex® AW1104	74
Figura 3.2. Curvas de titulación de TCA.....	79
Figura 3.3. Distribución de carga superficial	79
Figura 3.5. Resultados del FTIR, con TCA sin tratar y TCA con Clorpirifós 200 ppm.....	82
Figura 3.5 Isotherma de adsorción de clorpirifós sobre TCA 15°C. Las líneas representan el modelo de Langmuir.	90

Figura 3.6 Isotherma de adsorción de clorpirifós sobre TCA 25°C. Las líneas representan el modelo de Freundlich.....	90
Figura 3.7 Isotherma de adsorción de clorpirifós sobre TCA 35°C. Las líneas representan el modelo de Langmuir.	91
Figura 3.8 Efecto de la temperatura en la adsorción de clorpirifós sobre TCA a pH 5. Las líneas representan el modelo de Langmuir.	92
Figura 3.9 Efecto de la temperatura en la adsorción de clorpirifós sobre TCA a pH 7. Las líneas representan el modelo de Freundlich.	93
Figura 3.10 Efecto de la temperatura en la adsorción de clorpirifós sobre TCA a pH 9. Las líneas representan el modelo de Freundlich	94

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Lista de los plaguicidas utilizados en México que están prohibidos en otros países Secretaría de Medio Ambiente – INECC, 2017	21
Tabla 1.2. Concentraciones detectadas de clorpirifós en las diferentes matrices ambientales.....	39
Tabla 1.3 Ventajas y desventajas de la activación física y química en telas de carbón activado	59
Tabla 2.1. Tabla de contenido de Clorpirifós Foley 500 CE MAX	62
Tabla 3.1. Propiedades de textura de la tela de carbón activado KoTHmex® AW1104.	72
Tabla 3.2 Comparación del análisis por fisisorción de Nitrógeno	74
Tabla 3.3. Datos experimentales para la determinación de la concentración de grupos funcionales, sitios ácidos totales (SAT) y sitios básicos totales (SBT) presentes en la tela de carbón activado KoTHmex® AW1104	75
Tabla 3.4 de Sitios Ácidos y Básicos	76
Tabla 3.5 Comparación de los Puntos de Carga Cero.....	80
Tabla 3.6 Valores de los parámetros de las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para la adsorción de clorpirifós a 15 °C en solución acuosa sobre TCA a diferente pH.....	84
Tabla 3.7 Valores de los parámetros de las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para la adsorción de clorpirifós a 25 °C en solución acuosa sobre TCA a diferente pH.	85
Tabla 3.8 Valores de los parámetros de las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para la adsorción de clorpirifós a 35 °C en solución acuosa sobre TCA a diferente pH.	85
Tabla 3.9 Valores de los parámetros de las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para la adsorción de clorpirifós a pH 5 en solución acuosa sobre TCA a diferente temperatura.	86

Tabla 3.10 Valores de los parámetros de las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para la adsorción de clorpirifós a pH 9 en solución acuosa sobre TCA a diferente temperatura.....	88
--	----

Tabla 3.11 Comparación de la capacidad de adsorción de clorpirifós en distintos materiales.....	96
---	----

RESUMEN

En la búsqueda por alimentar a la población mundial, el hombre ha generado soluciones que en algunas ocasiones atentan contra el medio, tal es el caso del uso de plaguicidas en la industria agropecuaria; con estos se ha logrado un mayor rendimiento en cuanto a producción y el manejo de plagas.

El uso intensivo y no regulado de plaguicidas en la industria agropecuaria ha desencadenado diversas problemáticas, además de los daños al suelo y aire, constantemente el agua entra en contacto con residuos químicos nocivos debido a las malas prácticas que su uso conlleva, ocasionado principalmente por malas prácticas agrícolas.

Según la FAO & IWMI (2018) en muchos países la mayor fuente de contaminación del agua es la agricultura, debido al uso de plaguicidas, ya que estos insumos pueden penetrar en las diferentes capas del suelo teniendo efectos negativos sobre la calidad del agua (Molina Morales, et al., 2012).

Dentro de los compuestos tóxicos generados por la industria agropecuaria se encuentran los clorpirifós, plaguicida organofosforado, considerado entre los ingredientes activos más peligrosos utilizados en México (PAN, 2021).

Por lo que se requieren insumos capaces de remover estos contaminantes de los efluentes acuosos, el uso de telas de carbón activado (TCA) ha demostrado ser una alternativa viable en la adsorción de plaguicidas nocivos para el entorno.

En el presente trabajo se estudió la adsorción de clorpirifós en solución acuosa sobre la tela de carbón activado.

Las propiedades fisicoquímicas obtenidas para este trabajo fueron: distribución de carga, tamaño y volumen de poros, grupos funcionales, sitios ácidos y básicos.

Los datos experimentales se ajustaron al modelo de isoterma de Freundlich y Langmuir. La caracterización se hizo por las técnicas de: fisisorción de nitrógeno a 77K.

El análisis de fisisorción de nitrógeno mostró un área específica de 1038 m²/g. El diámetro promedio de poros fue de 1.8 nm, por lo que este material es catalogado como microporoso, además de contar con un volumen de poro de 0.45 cm³/g

La carga superficial de la TCA es mayormente negativa y el punto de carga cero es de 4. Lo que se ve reflejado en los sitios ácidos, dado que la tela de carbón activado comercial KoTHmex® AW1104 contiene 2.33 meq/g.

El análisis por espectroscopía infrarrojo (FT-IR) demostró que los grupos funcionales presentes en la superficie de la TCA contienen O-H, C=O, C-N, P-O, grupo amina (NH).

Al trabajar con el plaguicida Foley 500 CE MAX se observó que, a pH bajo, el modelo que se ajustó mejor fue el de Langmuir y al aumentar la alcalinidad de la solución Freundlich, ajustó mejor a las isotermas de la tela de carbón activado en solución con clorpirifós.

Al observar el efecto de la temperatura se concluyó que a medida que aumentaba esta, la isoterma mejoraba su capacidad de adsorción, siendo que a temperaturas más bajas logró remover 110 mg/g, ajustándose mejor al modelo de Langmuir, a temperatura ambiente se obtuvo una mejor adsorción con el modelo de Freundlich, en donde logró remover más de 140 mg/g y a temperatura mayor, es decir, a 35°C la adsorción del plaguicida clorpirifós fue mayor a 220 mg/g. En este trabajo la mejor capacidad de adsorción se dio a pH 5, 35°C.

En lo que concierne a este trabajo, se observó una interacción π - π , al contar con un adsorbente y un adsorbato negativo.

Capítulo 1: Generalidades, aplicaciones, efectos tóxicos del plaguicida organofosforado clorpirifós y métodos de remoción del agua

En el mundo hay millones de personas sin acceso a agua limpia, siendo uno de los mayores problemas el uso de insumos en la agricultura, por su mal manejo. Los residuos de agroquímicos han desarrollado una importante fuente de contaminación en los efluentes acuosos, tanto para la salud humana como para el ambiente, por lo cual, se ha tratado de mejorar las condiciones insalubres en las que encontramos el vital líquido (Forde, et al., 2019).

Dentro de las acciones mundiales por mejorar la calidad de vida de la población mundial en 2015, los miembros de la Organización de las Naciones Unidas, incluidos México aprobaron la agenda 2030, la cual contiene 17 Objetivos del Desarrollo Sostenible (ODS), los cuales incluyen 169 metas y 230 indicadores globales basándose en tres ámbitos importantes: el social, el económico y el ambiental (Londoño-López, 2018). En el ODS número 6 denominado: “Agua limpia y saneamiento”; con el cual se espera garantizar la disponibilidad y la gestión sostenible del agua y saneamiento para todas y todos. Entre las metas de este objetivo se espera lograr el acceso universal y equitativo al agua potable, segura y asequible para todos, además de mejorar la calidad del agua, reduciendo la contaminación mediante la eliminación del vertimiento de contaminantes y minimizando la incorporación de productos químicos y materiales peligrosos a los cuerpos de agua (Ortiz-Polo, 2023).

Es muy importante implementar medidas que nos ayuden a alcanzar estas metas, ya que en 2015 cuando se implementaron los ODS, 663 millones de personas no contaban con acceso a fuentes de agua potable y esta cifra aumentó solo en 2 años a 785 millones de personas, en las proyecciones para 2030 se estima que 700 millones podrían desplazarse por una escasez intensa de agua. En el caso del gobierno mexicano y de las instituciones privadas se plantea la reducción de los insumos contaminantes que afectan los recursos hídricos, reducción en el gasto del agua, mejorar los sistemas de captación y distribución de agua y en especial fortalecer la investigación, acción que a nivel mundial tuvo un aumento en su

inversión, pasando de \$739 mil millones a \$2 billones de dólares en 2016 (Garrido, 2021).

Una de las actividades que se ha evidenciado que daña la calidad del agua es la actividad agrícola, debido al uso de plaguicidas las cuales son sustancias encargadas de acabar con las plagas que afectan a los cultivos y animales producidos por el sector agropecuario. Una de las características más importante y que los que hace más peligrosos es su persistencia ambiental; siendo aún más dañinos aquellos que presentan baja solubilidad en agua, liposolubilidad elevada y alta estabilidad ante la humedad, la luz, el calor. Estas propiedades que favorecen bioacumulación del químico en el ambiente (Aguirre, et al., 2020).

Existen diversos métodos para remoción de plaguicidas presentes en agua, como: la extracción en fase solida (SPE), la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), la extracción por ultrasonido (USE), micro-extracción en fase sólida (SPME) y dispositivos de membrana semipermeable (SPMDs), procesos electroquímicos avanzados (EAOPs), entre otros (Sarria-Villa, et al., 2020), de los que destaca la adsorción con carbón activado, para eliminar olores, sabores y colores contaminantes del agua (Sarria-Villa, et al., 2020). Entre las características más destacables del carbón activado se encuentran su porosidad, alta área específica, capacidad de adsorción, estabilidad química, resistencia a la corrosión, resistencia térmica y conductividad eléctrica, esto de forma general (Navarrete, et al., 2014, Huang, 2009).

Entre las diversas presentaciones del carbón activado se encuentran: polvo, pellets, monolitos, pero una forma que presenta mejores características son las telas de carbón activado (TCA) ya que cuentan con facilidad de manejo, su gran área específica, su integridad mecánica y su excelente conductividad (Fernández-Martínez, et al., 2017; Ouyang y Lee, 2018; Sarria-Villa, et al., 2020).

El objetivo de este documento de tesis es analizar la remoción de un plaguicida organofosforado mediante el uso de telas de carbón activado, optimizando los

parámetros de temperatura y pH de la solución para incrementar la capacidad de adsorción de estos materiales.

1.1 Disponibilidad de agua

En la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos en el artículo 4, en su párrafo 6 reconoce el derecho humano al agua de forma suficiente, salubre, aceptable y asequible, pero debemos saber que existen comunidades sin acceso a esta. Además, se debe considerar la contaminación del agua como factor limitante a la disponibilidad; teniendo en cuenta que México cuenta con 5,068 sitios o estaciones de agua superficial y de acuerdo con CONAGUA (2018), pensaríamos que se podrían satisfacer las necesidades de todos los mexicanos, pero el 70% de los cuerpos de agua tienen algún grado de contaminación (Flores-Díaz, et al., 2019).

En la agricultura, el uso del agua dependerá del cultivo, producción o actividad pecuaria que se trabaje. (Sarabia Meléndez, et al., 2011; Reyes Martínez, et al., 2019).

En muchos países la mayor fuente de contaminación del agua es la agricultura ya que es la responsable del vertido indiscriminado de grandes cantidades de agroquímicos, materia orgánica, sedimentos y sales en los cuerpos de agua. El destino de los plaguicidas en el ambiente constituye un complejo proceso, debido al destino de estos, encontrándose en diversas matrices ambientales, tales como el agua, aire, alimentos, leche materna, entre otros, influenciado por sus propiedades fisicoquímicas, las prácticas de manejo, condiciones climáticas y geográficas. (Leyva Morales, et al., 2017; Fonseca Sánchez, et al., 2019; Silva-Madera, et al., 2021).

1.1.1 Agua en la agricultura

Con el aumento de la población se requiere mayor producción agrícola, y también se usa inadecuado y desmedido de los plaguicidas, que han provocado problemas en el ambiente por sus características tóxicas, provocando contaminación en suelo,

aire y mantos freáticos, modificando los ecosistemas y ocasionando daños a la flora y fauna silvestre (SENASICA, 2018).

Al hablar del uso del agua es importante hacer énfasis en su papel en la agricultura, teniendo en cuenta que, según datos del Banco Mundial (2017), la agricultura ocupa el 70% del agua que se extrae en el mundo, y las actividades agrícolas representan una proporción mayor del "uso consuntivo del agua" debido a la evapotranspiración de los cultivos. A nivel mundial, más de 330 millones de hectáreas cuentan con instalaciones de riego, este tipo de agricultura representa el 20% del total de la superficie cultivada y aporta el 40% de la producción total de alimentos en todo el mundo, lo que indica que no todas las producciones agrícolas cuentan con un sistema de riego establecido y esto puede afectar la cantidad de agua que recibe la plantación (Sarabia Meléndez, et al., 2011).

Aunque es bien sabido que el gasto de agua por su uso en agricultura es muy alto es importante recordar que las proyecciones mundiales, según el Banco Mundial (2017) indican un incremento de la población mundial para 2050, superando los 10 mil millones de habitantes en el planeta, lo cual implica una mayor producción en el sector agropecuario, estimándose en un 70%, lo cual se traduce en un aumento del uso del agua para esta actividad. Para satisfacer la demanda de agua en el futuro se reasignará entre el 25% y el 40% de dicho recurso, hay que considerar el aumento en el uso del agua y los insumos necesarios para esta actividad primaria (Molina Morales, et al., 2012; Bedmar, et al., 2015; Fonseca Sánchez, et al., 2019; Muñiz Valencia, et al., 2019).

1.2 Plaguicidas

A partir de la Revolución Industrial (1850), se incrementó la dependencia de las zonas urbanas para la obtención de los alimentos, lo cual requería de una mayor producción, almacenamiento y protección de estos. Por lo tanto, hubo un incremento en la producción de sustancias químicas como parte del desarrollo industrial y de la agricultura, propiciando se incorporará al mercado sustancias de toxicidad

inespecífica, pero de bajo costo (del Puerto Rodríguez et al., 2014; Rodríguez Aguilar, et al., 2019).

De acuerdo con la FAO (2016) se establece que un plaguicida es la sustancia o mezcla de ellas, destinada a prevenir, destruir o controlar plagas, incluyendo los vectores de enfermedad humana o animal; las especies no deseadas de plantas o animales que ocasionan un daño duradero u otras que interfieren con la producción, procesamiento, almacenamiento, transporte y comercialización de alimentos. Estos protegen a los cultivos de plagas, malezas y enfermedades, se calcula que sin estos insumos la producción mundial de frutas y vegetales, forrajes y fibras disminuir entre un 30 y 40% por la acción de las plagas. (Al-Saleh, 1994).

Los plaguicidas se encuentran entre las principales causas de muerte por autointoxicación, según la FAO (2021), en el mundo se utilizan 4.2 millones de toneladas de plaguicidas, aumentando en un 36% desde el año 2000 al 2019, pero sufriendo un estancamiento en 2012. El mayor contribuidor de plaguicidas fue Asia (52%), con 2.7 millones de toneladas, siendo China el país con mayor consumo de estos insumos, 1.8 millones de toneladas. Seguido por el continente Americano (33%), quienes utilizaron 1.36 millones de toneladas, Europa (11%), con 0.48 millones de toneladas, África (3%), 0.11 millones de toneladas y Oceanía 1% del consumo mundial de plaguicidas, quienes, a pesar de obtener un menor porcentaje a nivel global, tuvieron un mayor aumento en el uso de estos productos, pues de utilizar 0.04 millones de toneladas pasó a utilizar 0.07 millones de toneladas (FAO, 2021).

Los plaguicidas sintéticos surgen entre 1930 y 1940 como resultado de investigaciones enfocadas al desarrollo de armas químicas, las cuales fueron probadas en insectos (Lotter, 2003).

La industrialización, los intereses económicos de los productores de plaguicidas, así como la necesidad de controlar las plagas, ha favorecido la fabricación y consumo de estos insumos a escala mundial, pero el excesivo uso de estos productos ha

hecho evidente los efectos negativos de los plaguicidas sobre la salud del ser humano y sobre el ambiente (Ramírez y Lacasaña, 2001).

Aunque se conozcan los efectos negativos de estos insumos, hoy en día existen miles de productos, los cuales se comercializan a escala mundial, sin que sus efectos nocivos sean obstáculos en su producción, algunos países han tomado medidas como la prohibición del uso y producción de algunos de estos agroquímicos, pero es necesario tomar medidas más exigentes para su control, en el caso de México la cámara de diputados prohibió el uso de: Azinfós-metilo, Captafol, Clordano, DDT, Endosulfán, Lindano, Alaclor, Aldicarb, Fosfamidón, Metilparatión, Carbofurano y Triclorfón, por su alto nivel de riesgo para la salud de la población, así mismo, los diputados del Movimiento Ciudadano han establecido su propuesta para la incorporación de Clorpirifós a esta lista de plaguicidas de alta peligrosidad y lograr su prohibición en el país (Bejarano-González, 2017).

Los plaguicidas han representado el gran sostén del crecimiento en los sistemas de producción agropecuarios, aunque su uso ha dado origen a una creciente preocupación sobre los efectos que pueden causar en el ambiente (daños a la flora y fauna, así como contaminación de agua, aire y suelo) y a la salud humana (enfermedades y muertes), debido a su gran potencial de contaminación (por la adición de partículas de estos insumos en el entorno) (Bedmar, et al., 2015; Fonseca Sánchez, et al., 2019).

El uso de los agroquímicos era una respuesta rápida a un problema que crecía; con esto se logró un mayor rendimiento en cuanto a producción y el manejo de plagas.

En 2021 el uso total de plaguicidas en la agricultura ascendió a 3,5 millones de toneladas en el mundo y en México se consumieron 53.1 miles de toneladas al año (FAO, 2021).

42 plaguicidas, de los más utilizados en México están prohibidos en al menos 31 países por su toxicidad, ocasionando daños permanentes en la salud y los ecosistemas, los cuales están enlistados en la tabla 1.1

Tabla 1.1. Lista de los plaguicidas utilizados en México que están prohibidos en otros países Secretaría de Medio Ambiente – INECC, 2017

Plaguicida	No. de países donde está prohibido	Plaguicida	No. de países donde está prohibido
Endosulfán	75	Metoxicloro	36
DDT	71	Bromuro de metilo	35
Captafol	64	Cloropicrina	34
Pentaclorofenol (PCP) y sales	62	Metidación	34
Monocrotofós	60	Terbufós	34
Paratión metílico	59	Amitraz	33
Aldicarb	56	Benomilo	33
Carbofurán	49	Carbarilo	33
Fosfoamidón	49	Fonofos	33
Metamidofós	49	Vinclozolín	33
Alaclor	48	Zineb	33
Docofol	45	Diclorvós (DDVP)	32
Carbosulfán	40	Ometoato	32
Triazofós	40	Triclorfón	32
Azinfós-metílico	39	Acefate	31
Disulfotón	38	Cadusafós	31
Paraquat	38	Edifenfós	31
Quintozeno	38	Maneb	31
(Pentacloronitrobenzeno)			
Atrazia	37	Quinalfós	31
Forato	37	Simazina	31
Mevinfós	37	Vamidotión	31

En el caso de clorpirifós, antes del año 2017 su uso estaba totalmente prohibido solo en 3 países, pero después de este periodo su prohibición aumento, por lo cual, el uso de clorpirifós etil es ilegal en 40 países para todos sus usos, es decir, en agricultura, hogar, salud, entre otros, aparte de esta clasificación existen otros países donde solo está prohibido algún uso de este plaguicida (Bejarano-González y Rojas-García, 2023).

1.3 Clasificación de los plaguicidas

La clasificación más sencilla de los plaguicidas es en naturales o sintéticos. En los plaguicidas naturales encontramos los producidos en la naturaleza, los seres vivos o sus productos que se han demostrado eficaces para combatir los organismos nocivos, en cambio los sintéticos se producen en laboratorio y suelen ser compuestos más peligrosos y tóxicos para el medio (Pérez-López, 2012).

Los grupos de plaguicidas de mayor uso se presentan clasificados desde su estructura química. Esta clasificación según, Ferrer y Cabral (1993), se divide en 4 grupos principales, los cuales son:

1.3.1 Organofosforados

Los insecticidas organofosforados (O-P) son muy tóxicos y liposolubles y su fórmula general deriva del ácido fosfórico. Estos suelen emplearse como insecticidas, acaricidas, nematicidas y fungicidas. Algunos actúan como insecticidas de contacto y otros sistémicos, sirven para un amplio espectro de plagas, lo que los hace más comunes en el medio. 40% de las cosechas son tratadas con este tipo de insecticida (Jeyaratnam y Maroni, 1994; Aaron y Howland, 1998).

Estos plaguicidas contienen enlaces de carbón y fósforo en su estructura química, con lo cual logran inhibir a la acetilcolinesterasa, tienen alta toxicidad, baja estabilidad química y su degradación varía según el producto. Entre estos podemos encontrar al glifosato, clorpirifós, paratión, malatión, diclorvós, mevinfos, diazinon y demetón. La exposición a los organofosforados por distintas vías (cutánea, mucosa, oral o por inhalación), podría conducir a una toxicidad aditiva seria (Ferrer, 2003).

Las dosis tóxicas varían entre los distintos compuestos, de 0.10 g en el caso del paratión a 10 g del fenitrothion, por lo que su rango de toxicidad es amplio. La mortalidad en las intoxicaciones graves esta entre el 10 y el 25% en proporción a la dosis ingerida pese al tratamiento (Ferrer, 2003).

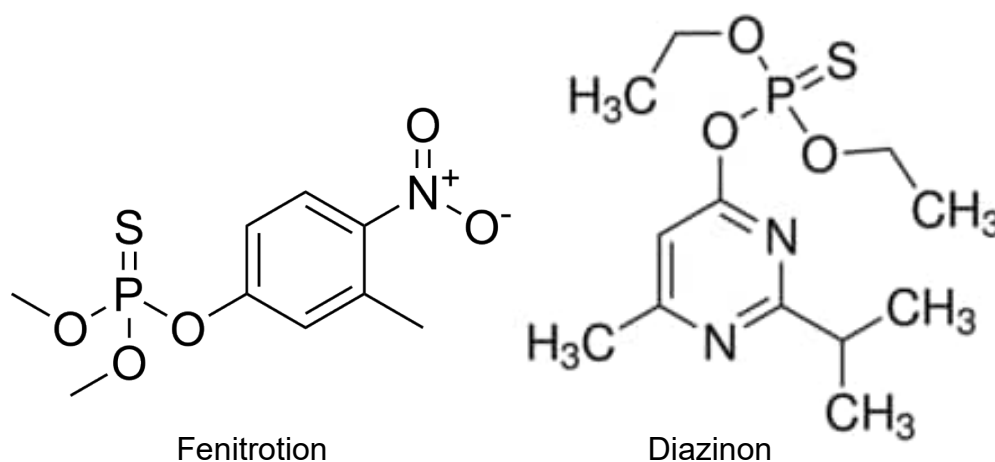


Figura 1.1. Estructura química de plaguicidas organofosforados

1.3.2 Organoclorados

Se han descrito como los primeros insecticidas químicos orgánicos utilizados de forma masiva internacional, demostrándose altamente eficaces y económicos. Sin embargo, su uso se ha visto muy restringido en los países desarrollados tras comprobarse su capacidad de bioacumulación y persistencia ambiental (Ferrer, 2003).

Varían de los anteriores por tener cloro en sus enlaces, ocasionan alteraciones en las transmisiones del impulso nervioso y son de difícil degradación y gran acumulación en el tejido animal, en este caso podemos encontrar al DDT, HCH, aldrín, dieldrín, toxafén, clordano y el tetracloruro de carbono, estos compuestos son poco solubles en agua y tienden a bioacumularse lo cual los vuelve más tóxicos (Hernández-Castellanos, et al., 2021).

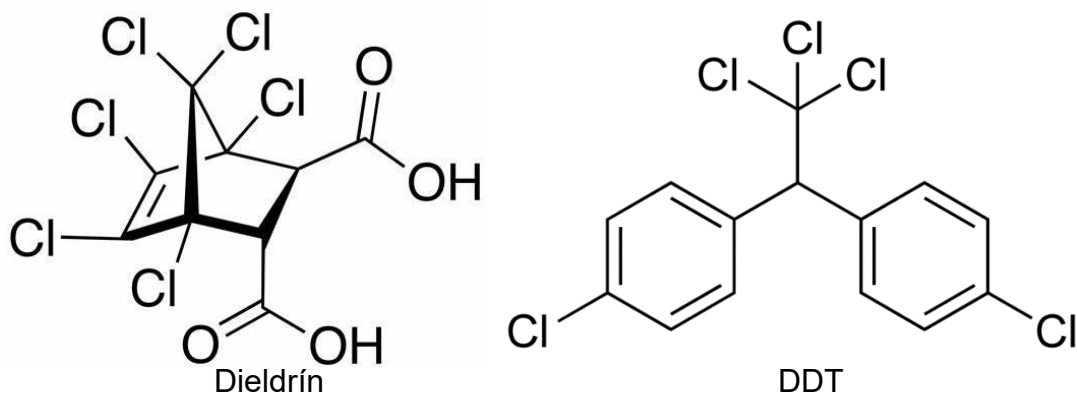


Figura 1.2. Estructura química de plaguicidas organoclorados.

1.3.3 Carbamatos

Compuestos orgánicos derivados del ácido carbámico (NH_2COOH), son inhibidores reversibles de la colinesterasa, suelen revertirse después de 24 a 48 horas, son compuestos biodegradables mediante la exposición a los rayos solares, no son bioacumulables, son liposolubles y en su mayoría son de mediana y baja toxicidad, con excepción del Aldicarb, Carbaryl y el Carbofurán que son de alta toxicidad para el ser humano (Ferrer, 2003).

Esta familia de plaguicidas actúa como inhibidores de las colinesterasas, lo hacen por un mecanismo similar a los O-P produciendo acetilcolinesterasa carbamylada que aparece más rápidamente, pero es más inestable que su equivalente fosforilado debido a que su enlace es electrovalente en lugar de covalente (Marrero, et al., 2017).

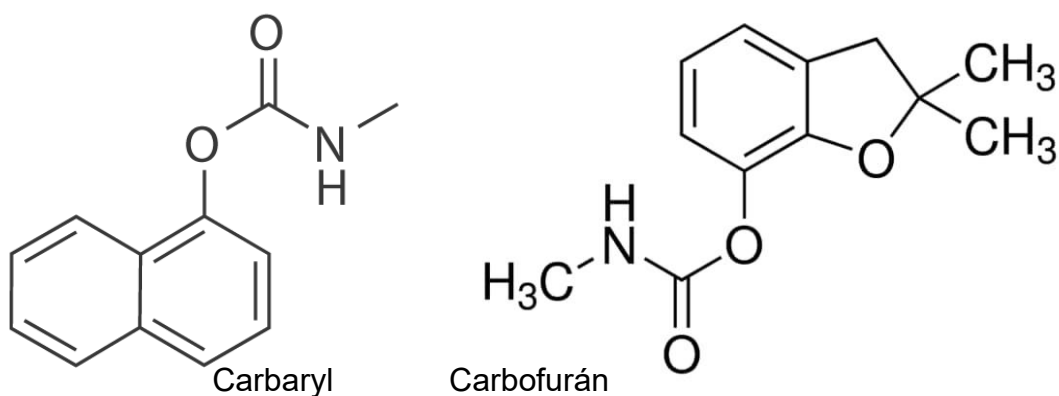


Figura 1.3. Estructura química de plaguicidas carbamatos

1.3.4 Piretroides

En la actualidad se encuentran en más de 2,000 preparaciones comerciales, son una mezcla diversa de principios activos, obtenidos por síntesis a partir de la extracción con disolventes de las flores secas del crisantemo (*Chrysanthemum cinerariaefolium*) (Valle Vega, 2000), atacan al sistema nervioso de todos los insectos. Cuando no están presentes en cantidades fatales para los insectos, siguen actuando como repelente (Reigart y Roberts, 2013), este tipo de insecticida genera una interrupción en la bomba de sodio de las neuronas (Narahashi, 1996; Ray, 2000); provocando interferencia en la propagación de impulsos a nivel neuronal entre los cuales se encuentran: aletrina, cipermetrina, permetrina, resmetrina y bioaletrina (Bartual Sánchez y Berenguer Subils, 1986).

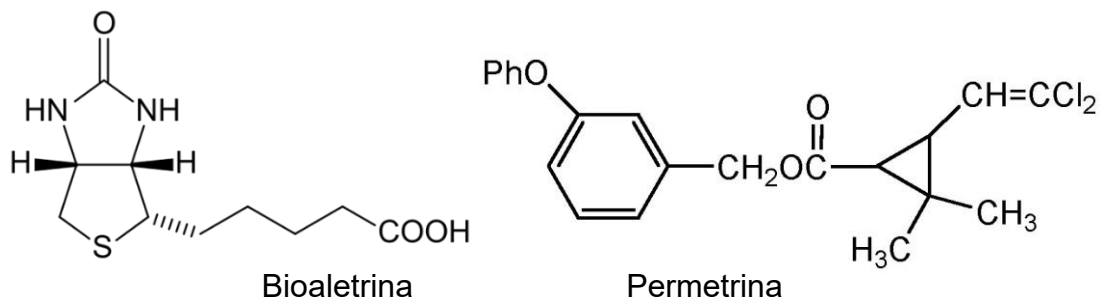


Figura 1.4. Estructura química de plaguicidas piretroides

1.4 Toxicidad de los plaguicidas

Por el poco control en el uso de los plaguicidas, en su venta y aplicación, se han reportado problemas en la salud de los seres vivos y en el ambiente por toxicidad, llegando a considerarse como probablemente cancerígeno para los humanos (García-Hernández, et al., 2018).

Además de los daños que estos insecticidas ocasionan en el medio, existen daños a la salud, que pueden ocasionar enfermedades infecciosas intestinales, la sexta causa de muerte en niños menores de un año en el país, con 353 fallecimientos en 2019 y 315 en 2020, según datos del INEGI (2021).

De forma general se puede decir que entre los efectos adversos a la salud que ocasionan los plaguicidas se sabe que son tóxicos para el desarrollo, inhibidores de colinesterasa, son neurotóxicos, posibles cancerígenos, ocasionan daños a la tiroides, es tóxico para los sistemas respiratorio y cardiovascular, es teratogénico (agente físico, químico o biológico que, al entrar en contacto con un embrión o feto en desarrollo durante el embarazo, tiene el potencial de interrumpir su crecimiento y desarrollo normal, provocando malformaciones congénitas o defectos de nacimiento), además de causar posibles efectos en el aparato reproductor humano y causar efectos mutágenos, la concentración dependerá del plaguicida utilizado, esta capacidad de tolerar estos insumos sin esperar riesgos directos a la salud son conocidos como Límite Máximo de Residuos (LMR) y además de depender del producto, también se ve afectado por la presentación en la que este se encuentra y en el caso de México estos límites pueden consultarse en la NOM-127-SSA1-2021: Límites Máximos Permisibles en Agua para uso y consumo humano. (Silveira-Gramont, et al., 2018, Uniyal y Sharma, 2018; Holguín Céspedes, et al., 2019; Schettler et al., 2022).

Al trabajar con estos compuestos químicos, los seres humanos se exponen a intoxicaciones por contacto dérmico e inhalación, además surge la exposición no ocupacional por la contaminación de agua y alimentos, con lo cual, a lo largo de los años se ha demostrado que han alterado las condiciones naturales del medio ambiente y la salud de los seres vivos (Hernández González, et al., 2007).

Los principales efectos a corto plazo son: Náuseas, vómito, diarrea, pérdida de conocimiento, convulsiones, debilidad extrema, tos y dolor de garganta. A largo plazo de los plaguicidas se pueden agrupar en los que afectan directamente al individuo expuesto como esterilidad, anemia aplásica (el cuerpo deja de producir la cantidad necesaria de células sanguíneas nuevas), cáncer y diversos trastornos; y los que se observan en su descendencia (teratogénesis, mutagénesis, alteraciones del sistema inmunológico o del sistema nervioso central), todos los individuos pueden estar expuestos a intoxicaciones agudas y crónicas por plaguicidas

(Arellano-Aguilar y Montero-Montoya, 2017; Rossi, 2020; Castillo, et al., 2021; Silva-Madera, et al., 2021).

Según los reportes del Atlas de plaguicidas, 2022, el envenenamiento afectó al 44% de los trabajadores agrícolas en todo el mundo y en un país de bajos ingresos hasta al 83%. Según los datos de Boedeker et al., (2020), estimaron que al menos 385 millones de personas sufrieron algún daño en su salud relacionado con los plaguicidas y alrededor de 11,000 personas murieron por estos insumos químicos (Figura 1.5). En el caso de Brasil, durante el gobierno de Bolsonaro (2019-2023), se registró un número récord de envenenamientos por pesticidas, vinculados a plantaciones de soja, tratando en promedio 5,687 intoxicaciones al año.

A pesar de que el suelo es una barrera que retiene algunos componentes de los plaguicidas, algunos de estos logran filtrarse en diferentes cantidades a los recursos hídricos como lagos, arroyos y agua subterránea, tales como pimetrozina, tricyclazol, clorantraniliprol, azoxistrobina y trifloxistrobina, los cuales fueron eliminados por procesos de precipitación, en este caso fueron los procesos de coagulación-floculación los utilizados en una planta de tratamiento de agua en Malasia (Elfikrie, et al., 2020), además de este existen procesos de filtración y sedimentación dentro de estos procesos.

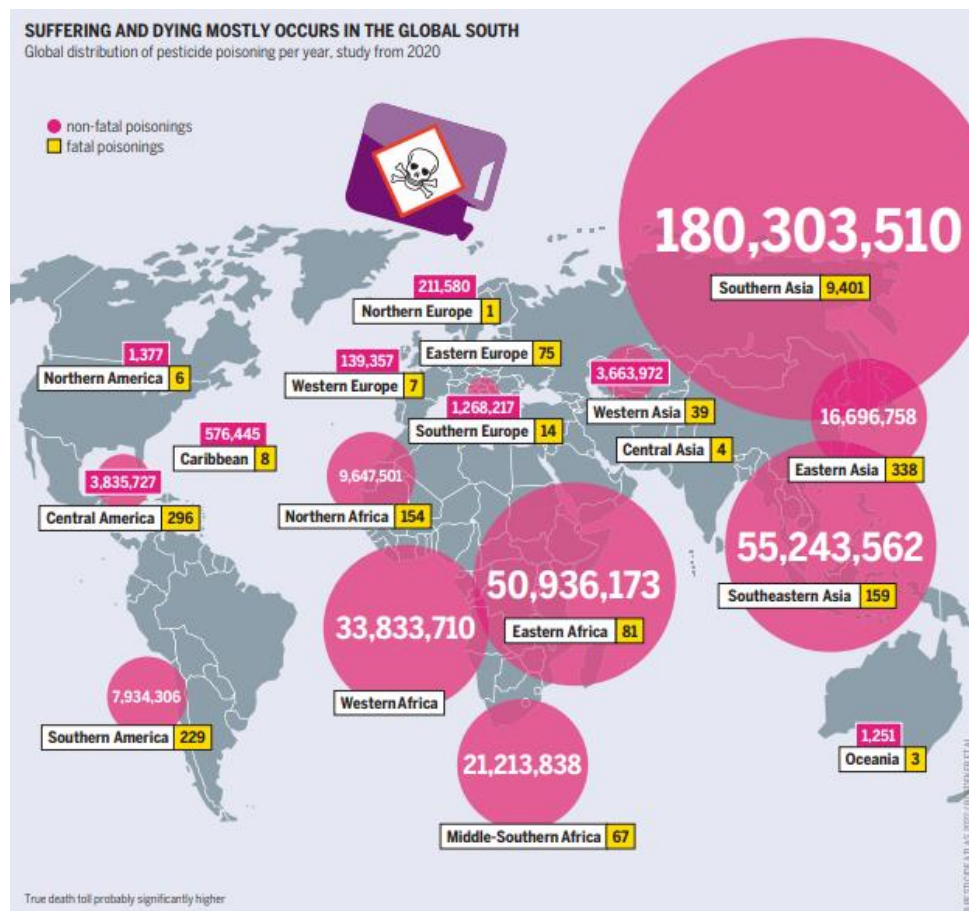


Figura 1.5. Distribución mundial de intoxicaciones por pesticidas por año.
Boedeker, et al., 2020. Tomado del Atlas de Pesticidas (2022).

1.5 Análisis bibliométrico

1.5.1 Remoción de clorpirifós

A través de los años el estudio de la remoción de clorpirifós ha tenido gran importancia en todos los ámbitos, debido a los daños ambientales y a la salud que estos están causando en nuestro entorno. La remoción de clorpirifós tomó relevancia a partir de 1993, empezando la publicación de artículos relacionados con el tema. Durante el tiempo de pandemia se observó un aumento en los artículos realizados con este plaguicida y durante este año al menos hasta Octubre de 2023 se redujeron los trabajos producidos con este plaguicida, esto podría deberse a las restricciones que se han generado para su uso, las prohibiciones en algunos países

y la reducción de su producción en las grandes cadenas de insumos agroquímicos, puede ser un factor en la reducción de estudios de este plaguicida, además de la conciencia de los productores para reducir o eliminar su uso en sus producciones. La mayoría de estos trabajos se enfocaron en los Objetivos del Desarrollo Sostenible (ODS) 2 y 6, que se mencionaron en este trabajo, que se enfocan en el hambre cero y agua limpia y saneamiento, además de que en su mayoría se enfocaron a problemas ambientales y, específicamente, solo el 8 % se enfoca en recursos hídricos. China e India son los países que han producido más artículos sobre el tema y en el caso de nuestro país, México solo ha aportado el 1.6% del conocimiento sobre el tema.

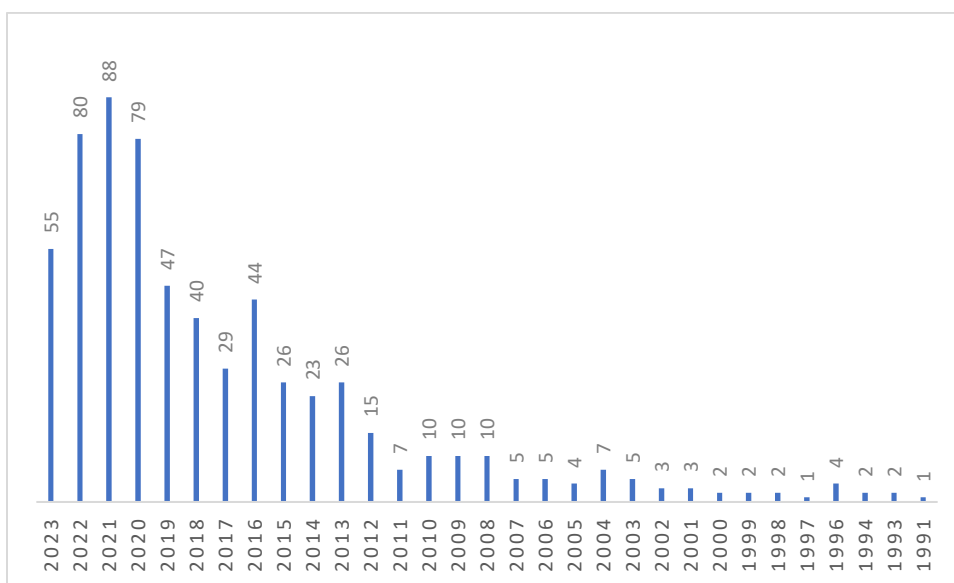


Figura 1.6 Análisis bibliométrico utilizando las palabras “Remoción de clorpirifós”.

1.5.2 Adsorción de clorpirifós

La adsorción de clorpirifós representa una gran cantidad de artículos relacionados con el tema, está registrado que desde 1994 se empezó a publicar sobre el tema, aunque su desarrollo al principio no fue constante, o sea que difiere de los últimos años, donde se ha observado un aumento en el número de artículos publicados, siendo 2022 el año con mayor número de publicaciones, enfocándose en temas ambientales y en este caso análisis químicos, aunque en este caso, las

publicaciones se enfocan más en las intoxicaciones por este tipo de plaguicidas y en un porcentaje menor estos artículos tratan sobre la contaminación del agua, que es lo que nos interesa en este caso. La mayoría de estos trabajos los investigaron Universidades o Institutos dedicados al área química y, en menor cantidad, los dedicados a la agricultura. México aporta menos de 2% de estos estudios, siendo India y China quienes producen más del 40% de estos artículos. Y estos están más relacionados con el objetivo 2 de los ODS, hambre 0, seguidos por el objetivo 6, el cual representa solo el 20% de estos trabajos.

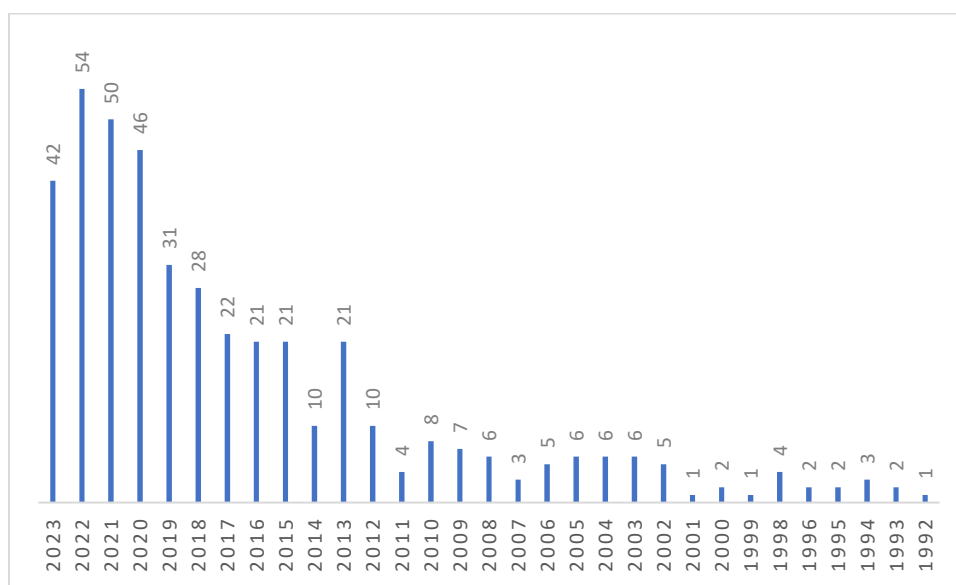


Figura 1.7 Análisis bibliométrico utilizando las palabras “Adsorción de clorpirifós”

1.5.3 Adsorción de pesticidas con telas de carbón activado

Al hablar de las telas de carbón activado (TCA), los trabajos relacionados con la adsorción de los plaguicidas disminuyen considerablemente y es que de estos solo encontramos 5 artículos publicados y esto sin hacer énfasis a los clorpirifós, el cual no cuenta con un trabajo similar al realizado por nosotros, específicamente con las TCA AW1104. Las TCA son una herramienta que podríamos aprovechar más, pero es necesario abordar más el tema.

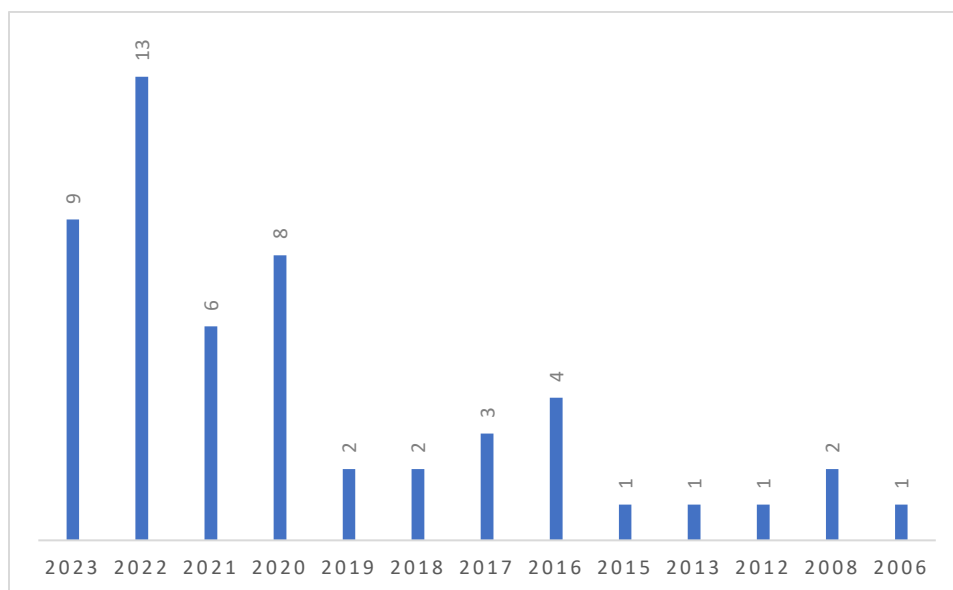


Figura 1.8 Análisis bibliométrico utilizando las palabras “Adsorción de pesticidas con telas de carbón activado”.

1.5.4 Adsorción de clorpirifós con carbón activado

A medida que se profundiza en el tema, el número de publicaciones disminuye, concluyendo que existen 53 artículos a la fecha de publicación de este trabajo, los cuales se empezaron a enfocar en la adsorción de clorpirifós con carbón activado (CA) a partir de 2008, siendo 2022 el año con el mayor número de publicaciones de este tópico tan importante, así mismo existen años donde este tema no fue publicado, por su parte, la mayoría de los artículos publicados fueron enfocados a la parte química y sobre todo enfocados a los problemas ambientales, en cuanto a los recursos hídricos solamente se enfocan 8 artículos de los 53 relacionados con el tema. En este caso India es quien más se enfoca en el tema, seguido por Egipto, Irán, China y Estados Unidos de América, los cuales representan más del 65% de las publicaciones, en este caso México ni siquiera presenta un artículo relacionado con el tema. Hablando de los ODS, en este caso la mayoría de las publicaciones presentadas se encojan en el objetivo 6, agua limpia y saneamiento, seguido por el objetivo 11, ciudades y comunidades sostenibles.

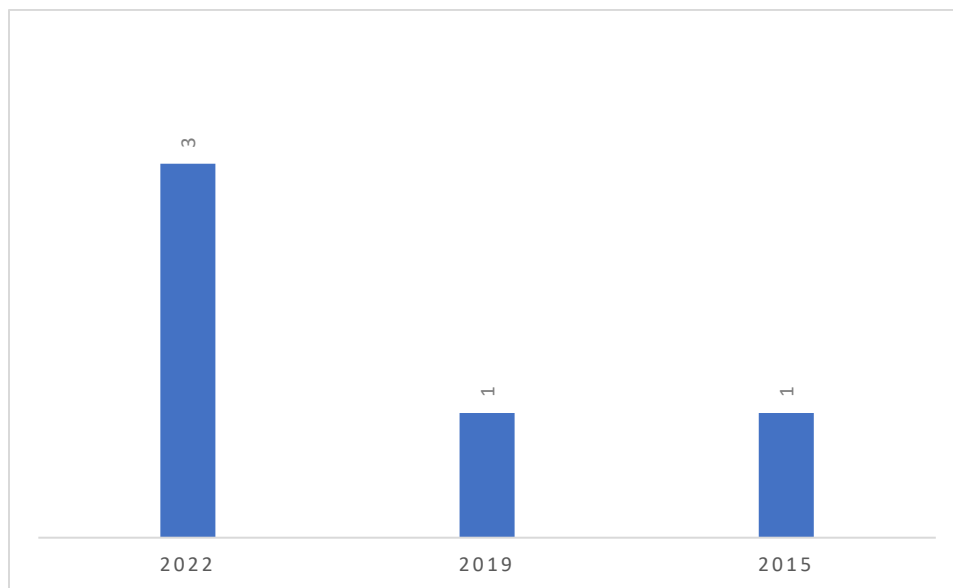


Figura 1.9 Análisis bibliométrico utilizando las palabras “Adsorción de clorpirifós con carbón activado”.

De forma general, a pesar de tratarse de un plaguicida ampliamente utilizado en la agricultura y en el sector salud, existen muy pocos estudios enfocados en estos ámbitos para clorpirifós y su adsorción, podría deberse al tema tratado, aunque es importante que el sector agropecuario se enfoque en la remediación de la contaminación generada por este tipo de insumos, debido a que es el sector que más lo utiliza. Algunos países donde su uso se da indiscriminadamente están realizando estudios para eliminar este plaguicida de las matrices ambientales, pero solo algunos sectores se interesen por el tema, es necesario cambiar la forma de pensar respecto a estos insumos y lograr eliminarlos o controlar la contaminación que estos ocasionan. La investigación es una forma importante de conocer nuevas y mejores formas de controlar este problema, es importante una mayor inversión en este sentido.

1.6 Contaminación del agua por plaguicidas

El uso intensivo y no regulado de agroquímicos ha desencadenado diversas problemáticas ambientales, debido a que estos insumos pueden penetrar en las diferentes capas del suelo teniendo efectos negativos sobre la calidad del agua, tanto superficial como subterránea (Bedmar, et al., 2015; Fonseca Sánchez, et al., 2019; Silva-Madera, et al., 2021).

Al aplicar plaguicidas en los campos de cultivo se corre el riesgo de derrames y filtración de estos a los mantos acuíferos, donde ponen en riesgo la vida de animales y plantas acuáticas, así como del consumidor final, debido a que estos compuestos químicos pueden ser consumidos por estos organismos ocasionando su muerte o acumulándose en sus tejidos y causando daños en la cadena trófica de quien los consume (Albert, 2005).

Dando como resultado graves consecuencias para la calidad del agua, el reciclaje de nutrientes y la actividad biológica, ocasionando un desequilibrio ambiental el cual llega a afectar a los organismos que habitan en esas zonas, esto debido principalmente por las malas prácticas agrícolas, las cuales implican agregar más insumo del necesario, realizar las aplicaciones aun cuando estén contra indicadas, el mal manejo en el transporte de los insumos y las fugas durante su proceso de elaboración y consumo (Bedmar, et al., 2015; Dalpíaz y Andriulo, 2017; Sasal, et al., 2017; Sierra Cortés, et al., 2019).

De forma general no se conoce la cantidad de agua contaminada en México o el mundo por el uso de plaguicidas, debido a que algunos de estos pueden degradarse después de un tiempo en contacto con el ambiente, por lo que su impacto es difícil de conocer, pero se estima que en México existen al menos 125 sitios contaminados por plaguicidas, los plaguicidas que más se detectaron fueron: el DDT, el hexaclorociclohexano y el endosulfán (INEEC, 2019).

Según el atlas de pesticidas (2022), en Brasil se han hecho estimaciones sobre la contaminación del agua potable con pesticidas y el porcentaje creció

considerablemente durante el periodo registrado, en 2014 el porcentaje se estimaba en 75% y para 2017 en más del 90% de las muestras estudiadas se detectó la presencia de pesticidas.

Torres y Capote (2004), estiman que solo el 0.1% del plaguicida aplicado llega a la plaga, mientras que el restante circula por el medio, contaminando así el suelo, el agua y la biota, dato que se asemeja a lo dicho por Citartan y Tang (2019), quienes explican que más del 95% de los plaguicidas llegan a un destino que no es la especie objetivo, lo que podría provocar la contaminación del agua y productos alimenticios.

1.7 Clorpirifós (CP)

Clorpirifós es un insecticida organofosforado de amplio uso en la agricultura, donde controla polilla, pulgón, escamas, conchuelas, mosquita blanca, pulgones, áfidos, gusanos, cuncunilla, hormigas, trips, chinche, minador, langostinos y otros insectos plaga. Entre los cultivos en los que es utilizado podemos encontrar; manzano, naranjo, maíz, tomate, alfalfa, papa, cebolla, trigo, avena, lechuga, ajo, cebada, arándano, moras, frambuesas, entre otros. Además de estos usos, es un insecticida en el hogar para el control de cucarachas, pulgas y termitas, y también se usa como ingrediente activo en collares antipulgas, es un insecticida de amplio espectro, atacando muchas plagas (ATSDR, 2016).

En México, en los últimos cuarenta años, el clorpirifós se ha autorizado como insecticida para una amplia variedad de usos, desde el control de cucarachas, moscas y termitas en el hogar, para el control de insectos y ácaros en más de 50 cultivos en la agricultura, contra ectoparásitos en el ganado, en collares para animales domésticos, en campos de golf, así mismo se ha usado y está autorizado en campañas de salud pública para el control de mosquitos transmisores de enfermedades como el dengue o el paludismo (Bejarano-González y Rojas-García, 2023).

Clorpirifós es una neurotoxina, que afecta al sistema nervioso, inhibiendo a la acetilcolinesterasa (AChE), enzima que sirve para enviar mensajes a otras células nerviosas, células musculares y células glandulares. Provocando la sobreestimulación del sistema nervioso, que puede conducir a la muerte; sin embargo, también puede ocasionar efectos retardados en el sistema nervioso resultado de una exposición continua a dosis menores. Clorpirifós en muy bajas dosis provoca alteraciones hormonales de la tiroides, que juega un papel importante en el desarrollo neurológico cerebral, además otros padecimientos y puede ser encontrado en lugares alejados de los lugares de su aplicación al ser transportado por las corrientes atmosféricas o por vía acuática en ríos o corrientes oceánicas (Bejarano-González y Rojas-García, 2023).

Este plaguicida tiene baja solubilidad en el agua, 1.4 mg/L^{-1} a 25°C alta capacidad de adsorción en la materia orgánica ($\text{Log } K_{ow} = 4.78-5.11$) logrando atravesar membranas biológicas y acumulación en lípidos y tendencia a asociarse más con la fase orgánica que con la acuosa y que según la OMS y la EPA es moderadamente peligroso y tóxico basado en sus efectos a corto plazo; las empresas que lo venden afirman que si se siguen las instrucciones de las etiquetas en su aplicación y manejo es un producto efectivo y no representa un peligro; sin embargo, la realidad es que su uso representa una amenaza para la salud y ambiente, especialmente para la salud de las niñas y niños (Schettler, et al., 2022; Bejarano-González y Rojas-García, 2023).

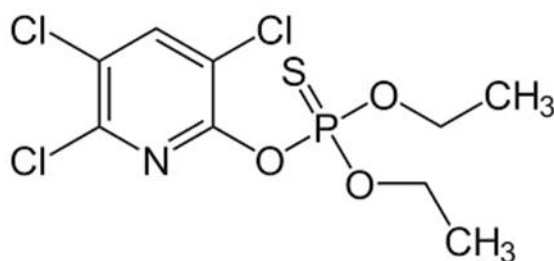


Figura 1.10. Estructura de la molécula de Clorpirifós.

Las características de clorpirifós son muy variables y esto se puede deber a que su degradación genera diferentes productos, según los estudios realizados por Chai, et al., (2013) dentro de los más significativos encontramos a los metabolitos toxicológicamente relevantes de clorpirifós, los cuales son: el 3,5,6-tricloro-2-piridinol (TCP), 3,5,6-tricloro-2-metoxipiridina (TMP), O-etil-O-(3,5,6-tricloro-2-Piridilo) y Clorpirifós oxón (CPO).

Clorpirifós oxón (CPO) y el 3,5,6-tricloro-2-piridinol (TCP) son más peligrosos en comparación con el compuesto principal, a causa de su estructura cíclica y de cloración en las posiciones 3,5,6 estructura similar a los compuestos organoclorados.

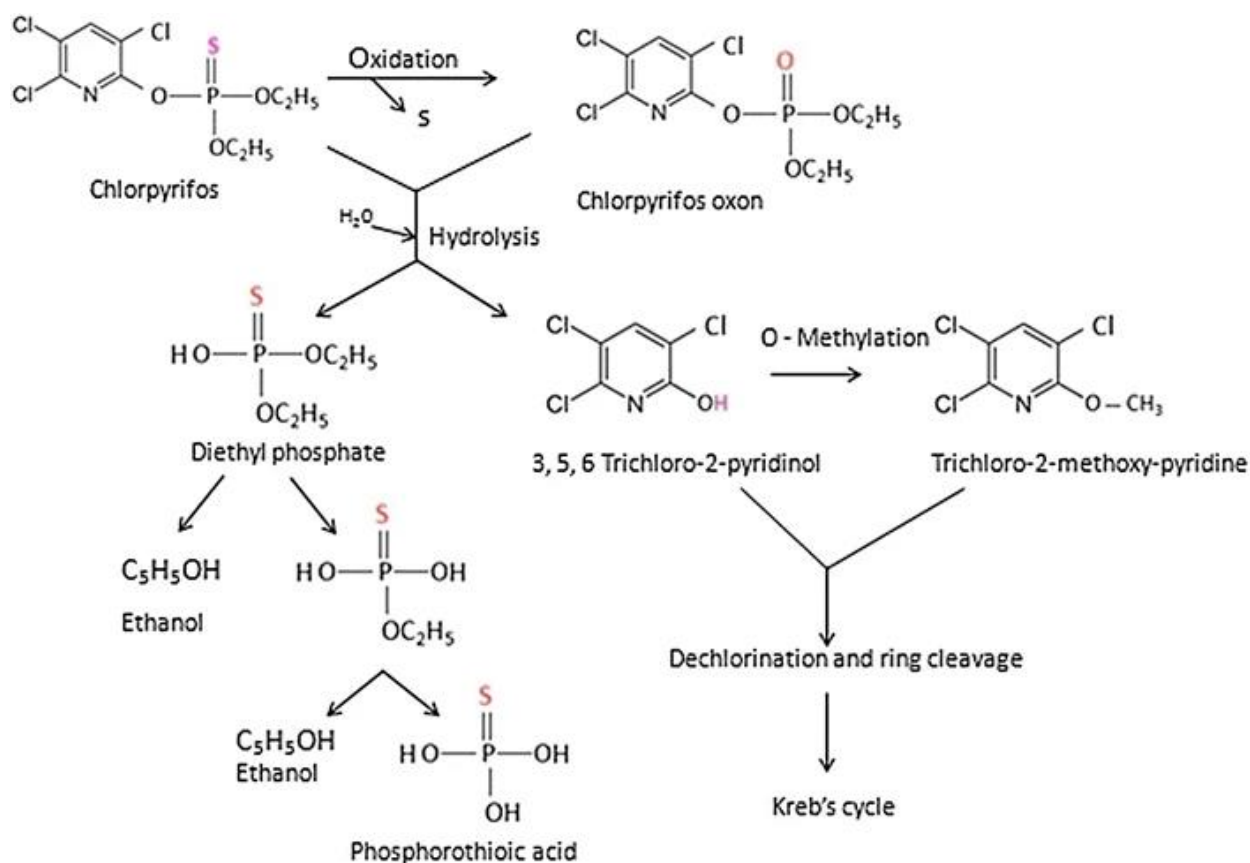


Figura 1.7. Vías de degradación de Clorpirifós. (Tomado de Jhon y Shaike, 2015)

Según la FAO (2022) la vida media de clorpirifós también depende de su pH, siendo que a pH de 5 y 7, este tiene una duración de 72 días, y en el caso de elevar el pH a 9, dura máximo 16 días en el ambiente, esto a 25 °C.

Además de esto es importante saber que pH del medio juega un papel importante en la adsorción del clorpirifós. A pH bajos, el clorpirifós tiende a estar en forma no ionizada y muestra una mayor afinidad por las superficies sólidas cargadas negativamente, como las arcillas. Y a pH más altos, la ionización de clorpirifós puede disminuir su adsorción en algunas superficies sólidas.

1.7.1 Toxicidad de clorpirifós

Clorpirifós se encuentra en constante revisión por la EPA por los riesgos asociados a la salud humana y medio ambiente, según la ATSDR (Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades, por sus siglas en inglés), la exposición por periodos cortos de tiempo a niveles bajos de clorpirifós puede causar mareos, fatiga, secreción nasal, lagrimeo, salivación, náusea, molestia intestinal, sudor y cambios en el ritmo cardíaco. La exposición oral a niveles más altos (gramos) de clorpirifós puede causar problemas endocrinos y cardiovasculares, histopatologías anormales, inmunotoxicidad, estrés oxidativo, parálisis, convulsiones, desmayos y muerte, además puede causar debilidad muscular en las personas. Otras consecuencias de la exposición al plaguicida abarcan cambios de conducta o hábitos de sueños, cambios de humor y efectos en el sistema nervioso y en los músculos de las extremidades (como insensibilidad u hormigueo o como debilidad muscular) (Hussain, et al., 2023).

De acuerdo con sus características químicas es un compuesto que presenta volatilización intermedia, lo que le permite encontrarse en el medio ambiente en forma de vapor o adheridos a partículas atmosféricas y recorrer largas distancias antes de depositarse en alguna superficie, tal es el caso de su metabolito oxón en la atmósfera, el cual es uno de los más peligrosos de este compuesto. Sanghi, et al. (2003) han detectado clorpirifós oxón en la sangre, el hígado y en los tejidos ricos en lípidos, incluyendo el cerebro, de los individuos expuestos, además, debido a la

naturaleza hidrofóbica de este tóxico, este compuesto puede acumularse en la leche materna y estos mismos han reportado casos, de Clorpirifós en la leche materna en mujeres durante el período de lactancia.

Estudios epidemiológicos han reportado una relación entre la exposición de trabajadores que utilizan clorpirifós y el desarrollo de gliomas (multiplicación de células que comienza en el cerebro o la médula espinal y cuando estas aumentan su tamaño se forman masas de células, terminando en cáncer), cáncer de colon y de pulmón, indicando que el plaguicida podría alterar el control normal del crecimiento celular (Lee, et al., 2004; Lee, et al., 2005; Lee et al., 2007; Cocca, et al., 2015). Según el Departamento de Salud y Servicios para Personas Mayores y el Servicio de Salud Ocupacional de New Jersey (2002), el límite de exposición en el aire, según la NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), no debe de exceder de 0.2 mg/m^3 en promedio durante un periodo laboral de 10 horas y de 0.6 mg/m^3 , lo cual no debe sobrepasarse de 15 minutos. Y según la ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienist), el límite de exposición recomendado en el aire es de 0.1 mg/g , promedio durante un turno laboral de 8 horas. La actualización de estos valores es algo que debería de preocupar debido al uso intensivo de este insecticida, además de la preocupante combinación de este con otros productos químicos, especialmente aquellos que, como este, inhiben la acción de la colinesterasa, como los carbamatos.

Como consecuencia de lo anterior, se ha prohibido el uso de Clorpirifós en algunos países porque daña el sistema hormonal humano, también altera el metabolismo de grasas e insulina, siendo de alto riesgo para las personas diabéticas y niños en desarrollo (Cocca, et al., 2015).

Se ha confirmado la presencia de clorpirifós en diferentes matrices ambientales como lagunas y sedimentos, leche comercial pasteurizada, agua de escorrentía, desagües y ríos, en distintos estados de la república. Además, se han encontrado residuos de este insecticida en alimentos como frutas, vegetales, miel y cera, a pesar de esto, no hay un monitoreo sistemático, con datos accesibles al público que

den cuenta del monitoreo actualizado de residuos de este u otros plaguicidas en alimentos.

Tabla 1.2. Concentraciones detectadas de clorpirifós en las diferentes matrices ambientales

Autores	Matriz	Concentraciones detectadas
Hu, et al., 2020	Agua de lago	3.27-9.31 µg/L
Sanghi, et al., 2003	Leche pasteurizada	0.085-0.355 mg/L
Han, et al., 2017	Nueces	7.2-77.2 µg/kg
Marchis, et al., 2012	Maíz	0.00-12.4 µg/L
Climent, et al., 2019	Agua de río	0.2 µg/L
Arduini, et al., 2006	Tubería de aguas	0.5 µg/L
Chawla, et al., 2018	Agua de riego	0.012 43 µg/L
Koukouvinos, et al., 2017	Agua y uvas para vino	0.6 g/mL
Kurt-Karakus, et al., 2011	Agua de lluvia	0.5 ng/L
Torres, et al., 2021	Lago	43 µg/L

1.7.2 Contaminación del agua por clorpirifós

El riesgo de contaminación por uso de plaguicidas afecta a los diferentes ambientes acuáticos y en el caso de la vida marina también sufre los estragos de la mala aplicación de los plaguicidas en la región. La presencia de residuos de plaguicidas y sus productos de degradación en los recursos hídricos ha causado preocupación entre las autoridades a nivel mundial ya que se ha detectado en la fase disuelta y en partículas, concentraciones superiores a las establecidas por las legislaciones de diferentes países (Torres, et al., 2021).

El estudio de Osuna Flores et al. (1997), donde encontró residuos a más de 100 km de distancia de la costa de Mazatlán, en Sinaloa, siendo el que mayor residuo generó entre los insecticidas estudiados, además que en este caso el plaguicida empezó su proceso de degradación tras 12 horas, siendo el que más tardo en reducir la peligrosidad de su principio activo.

Tobón Marulanda et al., (2010) encontraron diversos restos de plaguicidas en fuentes hídricas de la zona, siendo Clorpirifós unos de estos, en este estudio se hace referencia a lo peligroso que es la aplicación de diferentes plaguicidas comerciales con el mismo ingrediente activo, o que ataquen a la misma plaga y que estos al aplicarse de forma descontrolada representan problemas para el ambiente y es importante recordar que los límites permisibles de cada compuesto varían entre países y no porque en alguno este dentro del rango implique que está bien para el medio o la salud de quien resida en la zona de aplicación.

1.7.3 Marco Legal en México e Internacional

En el caso de México, las instancias que regulan los plaguicidas son: la Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural (SADER), a través del Servicio de Sanidad, Inocuidad y Calidad Agroalimentaria (SENASICA), y los plaguicidas que se utilizan y comercializan en nuestro país son registrados ante la COFEPRIS.

Dentro de las regulaciones encontramos los Límites Máximos Permisibles, estos, en cuanto a la calidad de agua en México se dice no deben exceder los 30 µg/L

según la NOM-127-SSA1-2021, de la misma forma la EPA recomienda 0.03 mg/L^{-1} , pero en el caso de Japón estos límites son más estrictos, siendo 0.01 mg/L^{-1} . Según Venturino y Álvarez (2019), el límite máximo admisible de clorpirifós debería establecerse en $0.0007 \text{ } \mu\text{g/L}^{-1}$ o ppb, que corresponde a un valor diez veces más bajo que el actual, para asegurar la protección del 95% de las especies acuáticas.

Teniendo en cuenta el informe realizado por Bejarano-González y Rojas-García en 2023 las regulaciones a nivel mundial sobre clorpirifós se pueden resumir de la siguiente manera:

- Nicaragua prohibió el uso de clorpirifós etilo en 2020.
- En Argentina y Chile, clorpirifós etilo fue prohibido en 2021.
- En Colombia, la Corte Constitucional ha ordenado la suspensión de la comercialización y usos del Clorpirifós etilo a fines de 2022.
- En Estados Unidos de América, desde el año 2000 se iniciaron las acciones en contra del uso del plaguicida y dos décadas después, la EPA revocó las tolerancias de este insecticida para productos agrícolas en cultivos alimenticios en 2021.
- En Canadá, Clorpirifós ha sido prohibido de manera gradual por la Agencia Reguladora para el Manejo de Plagas (PMRA) del Ministerio de Salud (Health Canadá), según la notificación de diciembre de 2021.
- En la Unión Europea (UE). Clorpirifós etilo fue prohibidos por la Comisión Europea como biocidas desde 2008 y para uso agrícola en 2020. Los Estados miembros de la UE revocaron todas las autorizaciones de productos fitosanitarios que incluyen Clorpirifós. Esta sustancia ya estaba prohibida o no aprobada en Alemania y otros siete países de la UE. Sin embargo, todavía se usaban en el sur de Europa y en Estados no miembros.

En 2021 la Unión Europea propuso incluir a clorpirifós y sus productos en el Anexo A del Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP) y eliminar su uso en todo el mundo. Debido a su persistencia, bioacumulación,

efectos adversos para la salud humana o el medio ambiente, y el potencial de desplazarse a grandes distancias en el medio ambiente (DOUE, 2021).

En estos casos no se mencionan las cantidades que estos países encontraron para determinar la prohibición del insecticida, solo se hace énfasis en los daños a la salud humana y medio ambiental que estos ejercieron en sus países.

Como parte de las acciones tomadas por los autores antes mencionados, la Comisión Nacional de los Derechos Humanos (CNDH) realizó la recomendación 82/2018, dirigida a la Cofepris, SEMARNAT, SADER y el SENASICA, dentro de la cual se espera disminuir el uso de Clorpirifós en el país, las cuales han hecho caso omiso de la misma, cabe resaltar que la recomendación no se encuentra disponible en la página de la CNDH.

1.8 Tecnologías para la remoción de plaguicidas en efluentes acuosos

La contaminación del agua se debe a diversos factores, en este caso enfatizamos las sustancias depositadas en las plantas y en el suelo, que no las retienen y se filtran a los efluentes acuosos ocasionando problemas que no siempre vemos, deteriorando las condiciones del entorno y dañando la salud de los animales y los humanos que estamos en contacto con el agua contaminada.

El grado en que un compuesto puede ser eliminado está influenciado por las propiedades químicas y biológicas del compuesto, además por las características y proceso de tratamiento utilizado. La elección de un método concreto de tratamiento de aguas contaminadas precisa en primer lugar determinar los plaguicidas presentes y conocer la localización y variabilidad espacial y temporal de la contaminación (Jiménez Peña, 2017).

Varios procesos se han investigado para remover plaguicidas en solución acuosa y los procesos se pueden clasificar en fisicoquímicos y biológicos.

Luego, se enlistan brevemente algunos métodos utilizados para tratar las aguas.

1.8.1 Tratamientos biológicos

En los procesos biológicos el compuesto orgánico se descompone en sustancias inertes por la acción de los microorganismos, a este proceso se le llama mineralización. Los pesticidas organoclorados no se pueden biodegradar por su estabilidad y toxicidad. A estos compuestos se les conoce como recalcitrantes por su alta resistencia a la biodegradación (Moreno, et al., 2020).

Tratamientos convencionales como sistemas de lodos activados o filtros biológicos percoladores pueden rápidamente convertir diversos compuestos orgánicos en biomasa que posteriormente por medio de clarificadores pueden ser separados. Sin embargo, no sucede lo mismo con moléculas como los emergentes, ya que sólo producen una eliminación parcial (García-Hernández, et al., 2018).

En plantas tratadoras de agua a nivel laboratorio se realizó la degradación de los plaguicidas isoproturon, terbutilazina, mecoprop y metamitrona donde se alcanzó casi el 100% de remoción, pero con un largo tiempo de adaptación de los lodos activados. Esto representa una desventaja ya que la aplicación de plaguicidas en los cultivos se realiza en grandes cantidades y durante un corto periodo de tiempo y cuando el agua con residuos llega a la planta de tratamiento, el lodo activado recibe una carga para la cual no se encuentra aclimatado y por tanto no se tiene una remoción exitosa (Nitscheke, et al., 1999).

Los reactores biológicos de membrana (MBR) se consideran una mejora al tratamiento microbiológico de aguas residuales, pero se aplica limitadamente por sus costos. Los reactores biológicos de membrana suponen un adelanto a los sistemas tradicionales, incorporando en una única etapa las operaciones de aireación, decantación secundaria y filtración. Su funcionamiento se basa en que el agua del reactor biológico es filtrada pasando a través de las paredes de una membrana, debido a una pequeña depresión, diferencia de presión producida por una bomba centrífuga. El agua filtrada es extraída del sistema mientras el fango y los compuestos de tamaño superior al poro de la membrana quedan retenidos y permanecen o retornan al reactor biológico. Este ciclo se alterna con un corto

contralavado retrolavado, en el que se invierte el sentido del flujo para forzar el paso del agua filtrada desde el interior al exterior de la membrana para limpiarla. Periódicamente, en función del grado de ensuciamiento, se realizan limpiezas químicas en profundidad de las membranas mediante su inmersión en una solución de limpieza (Tadkaew, et al., 2011).

La mayoría de los estudios se centran en los microorganismos y su uso en la biorremediación de sitios contaminados. Además de los microorganismos, algunas plantas también pueden estimular la degradación o eliminar el clorpirifós mediante el proceso de fitorremediación (Jhon y Shaike, 2015).

El proceso de biodegradación de plaguicidas es una serie de reacciones complejas que involucran tres fases (Hatzios, 1991):

- Fase I. Implica oxidación, reducción o hidrólisis.
- Fase II. Los metabolitos de los pesticidas se conjugan con azúcar, aminoácidos o glutatión, y los productos formados pueden almacenarse en orgánulos celulares (Marrs, 1996).
- Fase III. Conversión de los metabolitos en conjugados secundarios no tóxicos (Jhon y Shaike, 2015).

1.8.2 Tratamientos fisicoquímicos

Existen diferentes tipos de tratamientos fisicoquímicos para la eliminación de los pesticidas. Entre los procesos fisicoquímicos sobresalen la adsorción sobre carbón activado, la ozonización, los procesos de oxidación avanzada como la degradación fotocatalítica, y la degradación foto-Fenton, entre otros (Jianlong, et al., 2000).

Para el caso de los procesos fotocatalíticos, cuando se expone directamente a los rayos UV o a la luz solar, el clorpirifós sufre la fisión de los ésteres de fosfato con la liberación preferencial de tricloropiridino, que sufre una mayor fotodeshalogenación y escisión del anillo oxidativo (Walia, et al., 1988).

La combinación de radiación UV y de peróxido de hidrogeno (H_2O_2/UV) ha demostrado ser un método simple y eficaz que puede mineralizar totalmente el clorpirifós en agua (Ikehata y El-Din, 2006). La molécula de peróxido de hidrógeno se divide en dos radicales hidroxilos mediante fotólisis UV requiere una dosis relativamente alta de H_2O_2 y/o un tiempo de exposición UV más largo. El proceso depende en gran medida del pH, la tasa de fotólisis del peróxido de hidrógeno aumenta con condiciones alcalinas (de Oliveira, et al., 2014). Se han logrado conversiones del 93% de clorpirifós en 20 min con H_2O_2 , con una concentración inicial de 450 mg L^{-1} (0,16 mg de clorpirifós degradado por mg de H_2O_2 consumido) (Femia, et al., 2013).

Entre los métodos químicos, la ozonización se considera como el más prometedor ya que se produce una reacción relativamente rápida del ozono con clorpirifós (Jhon y Shaike, 2015).

1.8.2.1 Electroquímica

La celda electroquímica genera electricidad mediante una reacción redox espontánea donde la sustancia oxidante está separada de la reductora, y los electrones deben atravesar un alambre de la sustancia reductora hacia el oxidante. Consta de dos semiceldas conectadas eléctricamente mediante un conductor metálico y cada una de estas semiceldas consta de un electrodo y un electrolito, en este caso existe una reducción y una oxidación, en el caso de la oxidación, se pierden electrones y en la reducción ocurre la acción contraria, es decir, se ganan electrones, este se hace con la finalidad de separar la solución que se tiene en un inicio, teniendo un puente salino para evitar que estas se vuelvan a unir (Cabrera Hernández, et al., 2012).

1.8.2.2 Fotocatálisis

Reacción catalítica que involucra la adsorción de luz por parte de un catalizador o sustrato, es la aceleración de una fotorreacción en presencia de un catalizador. Este proceso se caracteriza por un fotocatalizador particulado suspendido en una

disolución o puesto en contacto con un sustrato (s) en fase gaseosa y bajo irradiación con energía suficiente para producir foto-excitación (Ohtani, 2016).

La actividad fotocatalítica es la propiedad de un material sólido inducida por la irradiación de fotones con energía igual o superior a la energía de la banda prohibida ("band gap") del material en su superficie, lo que provoca que los e^- de la banda de valencia (BV) se exciten hacia la banda de conducción (BC) y dejen huecos en la primera. De esta manera, se generen pares e^-/h^+ llamados excitones, que posteriormente pueden aprovecharse para llevar a cabo reacciones redox (Grcic, et al., 2009).

La fotocatálisis hace posibles reacciones que requieren el suministro de energía ($\Delta G > 0$) tales como la hidrólisis del agua para generar hidrógeno y oxígeno (Ohtani, 2014)

En medio acuoso, la producción de radicales por medio del proceso fotocatalítico permite la degradación de contaminantes tanto inorgánicos como orgánicos. Los contaminantes inorgánicos no pueden ser removidos, pero sí detoxificados. Aniones de elementos como S, N, P, C, As etc. (Xie, et al., 2016) Por otro lado, los contaminantes orgánicos constituyen el campo principal de aplicación para la descontaminación fotocatalítica; de esta forma, compuestos tóxicos biorresistentes tanto de naturaleza alifática como aromática pueden ser totalmente mineralizados a productos que dependiendo de la composición química del contaminante pueden ser de manera general CO_2 , sulfatos, nitrógeno, nitratos y H_2O (Kisch, 2014).

Según el trabajo realizado por Rodríguez Sánchez y Barrientos Murcia (2018), donde se compararon los procesos biológicos con los fotocatalíticos, en las pruebas realizadas para el proceso biológico se obtuvieron remociones de DQO y COT del 46,4% y 86,6%, respectivamente, mientras que mediante la aplicación de procesos fotocatalíticos, bajo óptimas condiciones de TiO_2 (100 mg/L), pH de 3 y tiempo de retención de 3 horas, se obtuvieron mejores eficiencias de biodegradabilidad (72,2% y 53,0% de remoción de DQO y COT). Los resultados revelaron que el uso combinado de procesos de oxidación con tecnologías de tratamiento biológico es

viable, ya que aumenta la eficiencia de eliminación de contaminantes de efluentes agrícolas con contenido de clorpirifós.

1.8.3 Adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial que involucra la acumulación o concentración de sustancias en una superficie o interfase. La adsorción es uno de los tratamientos más utilizados por su alta eficacia y rentabilidad, así como por la disponibilidad y variabilidad de diversos adsorbentes, se usa para tratar aguas residuales municipales e industriales y para potabilizar el agua (Leyva Ramos, 2017).

El fenómeno de adsorción es el proceso por el cual átomos o moléculas de una sustancia de una fase se retienen en la superficie de otra sustancia, que está en otra fase, el compuesto que se adsorbe se llama adsorbato y la fase donde ocurre la adsorción se conoce como adsorbente. Además de estos métodos de remoción existen materiales que pueden usarse como adsorbentes y ayudan a mitigar los daños de los plaguicidas utilizados en las producciones agrícolas. Algunos de los adsorbentes más usados son el carbón activado, las zeolitas, la sílica gel y la alúmina activada. Una de las aplicaciones más importantes de la adsorción en fase líquida es en la remoción de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en aguas potables y aguas residuales municipales e industriales (Cooney, 1998; Sun y Yang, 2003, Leyva Ramos, 2017).

Al hablar específicamente de adsorción de plaguicidas podemos hablar del trabajo de Ayranci y Hoda (2005), quienes estudiaron la remoción de aldicarb, ametryn, dinoseb y diurón, los autores consideraron que la adsorción de los pesticidas tenía lugar principalmente por fuerzas de dispersión entre los electrones π en la estructura del plaguicida y los electrones π en la superficie de la tela de carbono. La presencia de anillos aromáticos en la estructura del pesticida aumentó la posibilidad de interacciones, atribuibles a la deslocalización de π electrones sobre el anillo.

1.8.4 Remoción de clorpirifós

Para la remoción de clorpirifós se han utilizado humedales de flujo superficial, extracción en fase sólida SPE, procesos de adsorción obteniendo remoción mayor al 80% (Agudelo, et al., 2010; Rincón Bedoya y Cortés Rodríguez, 2016).

Agudelo y et al., (2010), evaluaron la eliminación de clorpirifós y materia orgánica disuelta en agua utilizando humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal (SSFCW), donde plantaron *Phragmites australis*, utilizando concentraciones de 209.7, 305.5 y 425.6 μgL^{-1} de clorpirifós y se logró una adsorción del 93.6% para la menor concentración (209.7 μgL^{-1}) y una remoción del 97.8% del plaguicida para la mayor concentración (425.6 μgL^{-1}). Se encontró que a medida que aumentaba la concentración de Carbono Orgánico Disuelto (COD), aumenta la eliminación del clorpirifós, lo que es consistente con la bioestimulación en los procesos de biorremediación de suelos contaminados con pesticidas. Estos mencionan que los resultados se pueden deber a la acción de varios procesos:

- Descomposición por microorganismos desarrollados tanto en la grava como en el agua que condujo a la mineralización de clorpirifós.
- Degradación química del pesticida producido por hidrólisis, convirtiéndolo en 3,5,6-tricloro, 2-piridinol (TCP).
- Adsorción del agroquímico al medio granular y a las raíces de las macrófitas.
- Absorción en las raíces y rizomas de las plantas.
- Descomposición DOC generando un doble efecto en los resultados del clorpirifós.

Rincón Bedoya y Cortés Rodríguez (2016), proponen un protocolo para la extracción y detección de clorpirifós en agua cruda por medio de extracción en fase sólida SPE, ellos utilizaron 2 tipos de carbón activado, de madera y nuez de palma a dos concentraciones, 15 y 30 ppm, la cual fue contaminada con clorpirifós, manejaron dos pH distintos, dependiendo del tipo de agua a utilizar, 7.34 para agua turbia y

7.63 para agua limpia, durante estos experimentos se trabajó con una concentración de clorpirifós que variaba entre 0.01 a 0.5 $\mu\text{g/mL}^{-1}$ del pesticida con una pureza del 99.5%. Para los resultados finales se siguió con la concentración mayor, 0.5 ppm y en otros trabajos citados en esta investigación, para el carbón activado (CA) de nuez de palma con menor concentraciones del carbón, se logró un mayor porcentaje de adsorción, siendo este del 99.8%, obteniendo una concentración final de 0.001 ppm, esto a 7.63, para el pH más bajo (7.34) se logró un porcentaje de remoción menor, siendo del 89.0%. En cuanto a los resultados del CA de madera observamos que para el pH de 7.34 una remoción del 96.6%, finalizando con una concentración de clorpirifós de 0.017 ppm, con una dosis de carbón de 15 ppm, para el pH de 7,63 nos encontramos con un resultado igual al CA de nuez, donde con una concentración mayor de carbón (30 ppm) obtenemos un mayor porcentaje de remoción, siendo este del 99.0%, encontrándonos con una concentración final de 0.005 ppm de clorpirifós al final del estudio. Se estima que una remoción mayor al 83% se valora como una alta remoción del plaguicida y aun con una remoción del 60% este seguirá siendo un indicativo de una eficiente remoción.

Por su parte Hussain, et al. (2023), evaluaron la adsorción de clorpirifós con carbón activado de cascara de naranja, semilla de dátil, cascara de granadas y cascara de plátano, logrando una adsorción de poco más del 90% con la cascara de plátano. Este trabajo se realizó con 2 concentraciones de material adsorbente, 0.25 y 0.50 gramos y concentraciones pequeñas de contaminante variando para cada material, en el caso de la cascara de plátano se trabajó con 0.54 y 1.12 $\mu\text{g/mL}^{-1}$, logrando una adsorción del 90.61 y 80.52% respectivamente. En el caso de la cascara de granada se utilizó una concentración de 0.15 y 2.52 $\mu\text{g/mL}^{-1}$, adsorbiendo el 97.39 y 56.17 del plaguicida. Con la cascara de naranja se observó una menor adsorción, removiendo 71.48 y 65.91% para las concentraciones de 1.64 y 1.96 de contaminante. Y para la semilla de dátil se contaron con concentraciones de 2.76 y 1.03 de clorpirifós, removiendo el 52.00 y 82.09% del contaminante. En este caso se observó que a menores concentraciones de CA (0.25 g), se removía un mayor porcentaje de clorpirifós, excepto en el caso de la semilla de dátil, donde ocurrió lo contrario. Esto suponen se debe a que cuentan con un área específica mayor.

Además de los adsorbentes ya mencionados, Ettish, et al. (2021), estudiaron residuos de canela para la adsorción de clorpirifós, prepararon las ramas de canela mediante una activación física, en presencia de dióxido de carbono (CO_2), a diferencia de los adsorbentes anteriores se logró un área específica de $894 \text{ m}^2/\text{g}$, en este caso se trabajó a distintas temperaturas y tiempos para probar la efectividad de adsorción. Después de realizar sus experimentos, determinaron que preparar el CA de rama de canela a 900°C , durante 120 minutos utilizando CO_2 era la mejor opción para lograr la remoción del plaguicida, en este caso se trabajó con concentraciones de 20, 30, 40 y 50 ppm. Las investigaciones se realizaron con una dosis fija de adsorbente (0.1 g), a temperatura ambiente ($25 \pm 1^\circ\text{C}$), pH neutro ($7,0 \pm 0,02$) y velocidad de agitación de 100 rpm. Observando que el aumento de la concentración de clorpirifós de 10 ppm a 50 ppm conduce a un aumento de la capacidad máxima de adsorción. Además de esto, la capacidad de adsorción se estableció en 12.37 mg/g a 25°C , disminuyéndose con el aumento de la temperatura, las condiciones de este trabajo son las que más se asemejan al nuestro, con la diferencia del material utilizado, con lo cual se ve la diferencia al utilizar las TCA.

Estos resultados, en cuanto a la capacidad de adsorción pueden ser comparados con los estudios de Moradeeya, et al. (2017) quien obtuvo una $q_{\text{máx}}$ de 11.3 mg/g , con nanocelulosa.

Sin desestimar el uso de otros materiales se ha observado una capacidad de adsorción menor en los estudios de Zhao, et al. (2013), quienes trabajaron con residuos de plantas de tratamiento de agua, logrando una $q_{\text{máx}}$ de 0.445 mg/g , además de esto, también trabajaron con arroz, logrando una $q_{\text{máx}}$ de 0.0082 mg/g , por su parte, los trabajos con biochar generaron una mayor capacidad, tal es el caso de Zhang, et al. (2019), quienes lograron una $q_{\text{máx}}$ de 4.32 mg/g con biochar derivado de caña. Y con el biochar de gabazo se obtuvo una $q_{\text{máx}}$ de 3.20 mg/g , según el trabajo de Jacob, et al. (2020), cabe resaltar que todos estos trabajos se realizaron utilizando el insecticida clorpirifós, como se logra observar, el trabajo de

Ettish (2021) refiere mejores resultados en el caso de la adsorción de nuestro plaguicida.

1.9 Fundamentos de adsorción

En los últimos años, la adsorción se ha reconocido como una forma comúnmente económica para la eliminación de contaminantes de las aguas residuales (Nwosu, et al., 2019). La técnica presenta remoción de una amplia variedad de contaminantes, alta capacidad de adsorción, cinética rápida y posiblemente selectiva dependiendo de adsorbente de lo cual también depende su rendimiento, básicamente por la estructura física del mismo (Caviedes Rubio y Espinosa Pastrana, 2020).

Una de las aplicaciones más importantes de la adsorción en fase líquida es en la remoción de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en aguas potables y aguas residuales municipales e industriales (Leyva Ramos, 2017).

1.9.1 Isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción determina cómo se distribuyen las moléculas del adsorbato entre las fases líquida y sólida en la superficie del adsorbente cuando se alcanza el equilibrio y se definen como la relación matemática entre la masa del soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente y la concentración del soluto en la solución cuando se ha alcanzado el equilibrio a temperatura constante (Leyva Ramos, 2017).

Los datos del equilibrio de adsorción se obtienen colocando un volumen determinado de solución con una cantidad conocida de adsorbato. La mezcla se mantiene a temperatura y agitación constante hasta que alcanza el equilibrio. Cuando esto sucede la concentración en la fase acuosa del adsorbato es medida y la capacidad de adsorción en el equilibrio para cada experimento se calcula utilizando el balance de masa siguiente (Bansal y Goyal, 2005; Crittenden y Montgomery Watson Harza, 2012):

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \text{ (ec. 1.1)}$$

Donde:

q_e = Masa de soluto adsorbido por el adsorbente (mg adsorbato/ g de adsorbente).

C_e = Concentración del adsorbato en el equilibrio (mg/L).

C_0 = Concentración inicial del adsorbato (mg/L).

V = Volumen de la fase acuosa (L).

m = Masa del adsorbente (g).

Existen diferentes modelos matemáticos para la elaboración de estas isothermas, dentro de los cuales se encuentran los de Langmuir y Freundlich, los cuales se explican brevemente a continuación:

1.9.1.1 Langmuir

La isoterma de Langmuir es uno de los modelos más poderosos y descriptivos del proceso de adsorción. En el caso de superficies fluidas, proporciona una clara descripción física del comportamiento de la tensión superficial en términos moleculares (Sandoval-Ibarra, et al., 2015).

Y se representa de la siguiente manera:

$$q_e = \frac{Q_{max}^0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \text{ (ec. 1.2)}$$

Donde:

C_e = Concentración de soluto en el equilibrio, mg/L.

q_e = Masa de soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente, mg/g.

Q_{max}^0 = Máxima masa de soluto que se adsorbe sobre el adsorbente, mg/g.

K_L = Constante de la isoterma de Langmuir relacionada con el calor de adsorción, L/mg.

En el desarrollo de la ecuación de Langmuir, Q_{max}^0 representa la masa de soluto adsorbido que se requiere para formar una monocapa sobre el adsorbente.

Las isothermas de Langmuir suelen tener un comportamiento asintótico.

1.9.1.2 Freundlich

La isoterma de Freundlich se realiza considerando que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea; es decir, que la superficie del adsorbente tiene diferentes tipos de sitios activos.

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad (ec. 1.3)$$

Donde:

q_e = Cantidad adsorbida, mmol/g.

C_e = Concentración de equilibrio del adsorbato, mmol/L.

K = Constante de la isoterma de Freundlich relacionada a la capacidad de adsorción, (mmol/g)*(L/mmol^{1/n})

n = Constante que indica que tan favorable es el proceso de adsorción

Esta isoterma teóricamente puede obtener la distribución de la energía de adsorción en los sitios activos del adsorbente, es de tipo exponencial, la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea. Además, la masa de soluto adsorbido sobre el adsorbente continúa aumentando cuando se incrementa la concentración del soluto en el equilibrio y no se hace asintótica a altas concentraciones como ocurre con la isoterma de Langmuir (Sandoval Ramírez, 2020).

1.9.2 Factores que afectan la adsorción

La adsorción en fase líquida-sólido se debe a las interacciones entre el soluto en solución y a los grupos funcionales o sitios activos en la superficie del adsorbente sólido. La capacidad de adsorción depende de los parámetros que afectan estas interacciones y estos factores están relacionados a las características del adsorbente, soluto y solución (Segovia Sandoval, 2015, Jiménez Peña, 2017).

Los principales factores que afectan la adsorción son: el material precursor utilizado como adsorbente, el efecto del pH, la temperatura, propiedades de textura y área específica, la naturaleza del solvente y las propiedades fisicoquímicas del adsorbente (Bravo Zapata, 2020).

1.9.2.1 Material precursor

En los últimos años se ha incrementado la importancia de generar materiales adsorbentes a partir de distintos materiales con un contenido de carbón tan importante que sirva para la adsorción de contaminantes (Tejada-Tovar, et al., 2015).

1.9.2.2 Efecto del pH

El pH de la solución influye en las características de adsorción debido a que los Clorpirifós tienen grupos funcionales ionizables con hidrofilia que dependen del pH, según algunas fichas técnicas de los productos elaborados con Clorpirifós, disminuyen su toxicidad al aumentar el pH del producto, esto también se ve afectado por el tiempo en que el plaguicida este a ese pH.

Dependiendo del pH de la solución los grupos funcionales de la superficie del adsorbente ceden (sitios ácidos) o aceptan protones (sitios básicos). Así, los sitios ácidos imparten carga negativa a la superficie del adsorbente y los sitios básicos carga positiva. La carga de la superficie de un adsorbente depende de las concentraciones superficiales de los sitios ácidos y básicos (Leyva-Ramos, 2017).

1.9.2.3 Temperatura

La isoterma de adsorción representa el equilibrio termodinámico entre el soluto adsorbido y el soluto en solución y por esta razón, es dependiente de la temperatura. La temperatura afecta el equilibrio porque las interacciones entre la superficie y las moléculas en solución dependen de la temperatura (Leyva-Ramos, 2017).

En distintos estudios realizados con metales pesados y algunos pesticidas se ha demostrado que al aumentar la temperatura también se tendrán efectos adversos, como la disminución de la capacidad de adsorción del material en cuestión, siendo en al menos estos experimentos, la temperatura ambiente 25 °C, la que mejores resultados dio en cuanto a la capacidad de adsorción de estos contaminantes (Díaz-Flores, et al., 2006; Pastrana-Martínez, et al., 2009; Moreno-Castilla, et al., 2010), pero esto no siempre es así, en el caso de Alonso-Dávila, et al. (2012), ellos no observaron una diferencia significativa entre el rango de temperatura que ellos utilizaron: 15 a 35 °C.

1.9.2.4 Propiedades de textura y área específica

La capacidad de adsorción depende de las propiedades de textura (área específica, volumen de poros y diámetro promedio de poros), ya que afectan la disponibilidad y accesibilidad de la superficie en donde se llevará a cabo la adsorción (Álvarez Valero, 2015; Jiménez Peña, 2017).

Algunas de las principales propiedades de textura que afectan la adsorción en fase líquida son (Giraldo, 2008):

- Área específica: A mayor área específica, mayor será la capacidad de adsorción
- del adsorbente.
- Tamaño de poro: influye en la capacidad de adsorción del adsorbente, ya que afecta la accesibilidad de las moléculas a los sitios de adsorción.
- Volumen de poro: influye en la cantidad de moléculas que pueden ser adsorbidas en el adsorbente.

- Distribución de tamaño de poro: influye en la capacidad de adsorción del adsorbente, ya que afecta la accesibilidad de las moléculas a los sitios de adsorción.

Es importante considerar estas propiedades de textura al seleccionar un adsorbente para la eliminación de plaguicidas o contaminantes en general en el agua.

El área específica juega un papel muy importante en la adsorción en fase gaseosa y por esta razón, algunos investigadores consideran que lo mismo ocurre en fase líquida (Leyva-Ramos, 2017).

1.9.2.5 Naturaleza del solvente

Un solvente es una sustancia que puede disolver otras moléculas y compuestos, a los que se les conoce como solutos (Rye, et al., 2016).

El solvente tiene un efecto importante porque compite con la superficie del adsorbente por la atracción del adsorbato. Un aumento en la fuerza iónica de la solución reduce la capacidad del solvente para remover el contaminante ya que existirá una competencia por los sitios activos del solvente. El adsorbato que se adsorba será según las condiciones de operación, la naturaleza del soluto y la solución (Jiménez Peña).

1.9.2.6 Material adsorbente

Cualquier material barato con alto contenido de carbón, bajo en compuestos inorgánicos y fácil de activar, se puede usar como precursor para la producción de carbón activado. En el ámbito industrial se usan preferentemente madera, cáscara de coco, cáscara de nuez, huesos de frutas, turba, carbón de madera, lignito, carbón bituminoso y coque de petróleo. Los carbonizados obtenidos de estos materiales se pueden activar fácilmente y producir carbones activados con una razonable alta capacidad de adsorción (Leyva-Ramos, 2017).

Los subproductos y residuos agrícolas se producen en grandes cantidades, son baratos y representan un problema de disposición. Por lo que el desarrollo de los

materiales adsorbentes de bajo costo se ha enfocado principalmente en producir carbón activado a partir estos materiales de desecho agrícola o agroindustrial (Kim, et al., 2001).

1.10 Carbón activado

El carbón activado (CA) es un material carbonoso y poroso, el cual es altamente utilizado por su capacidad de remoción ante diferentes tipos de contaminantes, puede presentarse como: carbón activado granular (CAG), las fibras de carbón activado (FCA), los nanotubos de carbón activado (NTC) y las telas de carbón activado (TCA), estas últimas utilizadas durante este estudio (Navarrete, et al., 2014, Huang, 2009).

Este tipo de materiales se prepara mediante una carbonización de la materia prima que se desea utilizar. La capacidad de adsorción de este material dependerá de sus propiedades textuales y químicas, aunque pueden modificarse según la materia prima utilizada (Garzón-Santamaría y González-López, 2012). Este material cuenta con una elevada área superficial, alta porosidad, un buen volumen y diámetro de poros; lo que le brinda unas excelentes propiedades físicas (Taoufik, et al., 2019). Estas propiedades fisicoquímicas del carbón activado son las que le proporcionan gran capacidad de adsorción al material (Dilokekunakul, et al., 2020).

El carbón activado se aplica en el tratamiento de diversos tipos de efluentes residuales gracias a su gran capacidad de adsorción y versatilidad (Leyva Ramos, 2017).

La composición química del carbón activado es aproximadamente un 75-80% en carbono, 5–10% en cenizas, 60% en oxígeno y 0,5% en hidrógeno (Kordek, et al., 2019; García-Guel, et al, 2019).

Los materiales carbonosos que poseen distintos grupos funcionales, llamados también sitios ácidos y básicos, los cuales se encuentran coexistiendo en su superficie (Ovín, 2003). Los grupos funcionales que pueden presentarse en el carbón activado son el hidroxilo (-OH), carboxilo (-COOH), carbonilo (-C=O), éter (-

O-), amina (-NH₂), lactona (-O=C=O), quinona (-C=O-), cromeno (2H-cromeno, 4H-cromeno, cromenonas, benzocromenos y naftocromenos), pirona, etc.; estos grupos pueden beneficiar en cierta medida la adsorción del material (Zhou, et al., 2017; Rincón y Boves, 2013).

Este se clasifica principalmente por el tamaño de los poros, según la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemists), esta clasificación se basa en el diámetro de estos, de acuerdo con lo siguiente:

- Microporo: Menores a 2 nm
- Mesoporos: Entre 2 y 50 nm.
- Macroporos: Mayores a 50 nm

1.10.1 Telas de carbón activado

Las Telas de carbón activado (TCA) son materiales que poseen propiedades que las hacen superiores en comparación con las formas tradicionales del carbón activado y se producen a partir de precursores, mediante diversos procesos que incluyen activación física o química, entre los agentes activantes más utilizados se encuentran el KOH, H₃PO₄, ZnCl₂, AlCl₃, NH₄Cl, Na₂CO₃ y K₂CO₃, cuya función principal es servir como deshidratantes (García Guel, et al., 2019).

Las características y propiedades que adquieren las TCA dependen de la naturaleza del material que se utilizó para producirlas, estas características han sido aprovechadas en una gran cantidad de aplicaciones, como: medicina, sistemas de soporte de catalizadores, en la industria para la adsorción de contaminantes, purificación de aguas y tratamiento de aguas residuales, entre otras (García Guel, et al., 2019).

Las Telas de carbón activado (TCA) son materiales que poseen elevadas porosidades (principalmente microporos), gran área específica (1000 – 2100 m²/g), pequeño diámetro de la fibra, una cinética de adsorción más rápida en comparación con las formas tradicionales de carbón activado (Estévez et al., 2006).

La estructura porosa de las TCA está constituida principalmente por microporos. Los diámetros de las fibras de las TCA se encuentran entre 0.006 a 0.017 mm, y son en promedio 100 veces menores que los diámetros de las partículas de carbón activado en forma granular (1 a 3 mm) y menores que los diámetros de las partículas de carbón activado en forma de polvo (0.015 a 0.025 mm). Por lo tanto, la velocidad de adsorción en las TCA es mucho más rápida que las formas tradicionales del carbón activado (Leyva Ramos, et al., 2004), además de la fácil manipulación en su aplicación, las han convertido en adsorbentes muy prometedores en la retención de contaminantes, gracias a su forma fibrosa delgada, se produce una alta cinética de adsorción intraparticular tanto en fase acuosa como gaseosa (Rodríguez, et al., 2007).

Para la producción de TCA, se distinguen dos métodos de activación: físico y químico (Ospina-Guarín, et al., 2014; Peng y Lin, 2017). En la tabla 1.3 se describen algunas de las diferencias que existen entre los dos procedimientos que se utilizan para la activación de las TCA.

Tabla 1.3 ventajas y desventajas de la activación física y química en telas de carbón activado

<i>Método</i>	<i>Ventajas</i>	<i>Desventajas</i>
<i>Activación Física</i>	Bajo costo	Requiere mayor temperatura (800 - 1000 °C).
	Desarrolla un alto grado de porosidad.	Requiere mayor tiempo de activación.
<i>Activación Química</i>	Proporciona altos rendimientos.	Mayor costo.
	Se desarrolla a temperaturas de activación más bajas (400 – 800 °C).	Es necesario un lavado exhaustivo del carbonizado resultante para eliminar residuos de los activante
	Requiere menor tiempo de activación.	

En las últimas décadas, los materiales a base de carbono, como las TCA, se usan para descontaminar el agua de materiales orgánicos e inorgánicos debido a su alta capacidad de adsorción y no toxicidad (Matovic et al., 2016; Gineys, et al., 2016).

La capacidad de adsorción de un carbón activado depende de las propiedades de su textura, las propiedades químicas de la superficie, la naturaleza del adsorbente utilizado, así como la naturaleza y la concentración del adsorbato, además del pH de la solución (Kumita et al., 2018; Blanco, et al., 2007; Babic, et al., 2002). Las TCA son materiales adsorbentes, porosos y versátiles y son utilizadas para el tratamiento de aguas contaminadas.

1.11 Justificación

El uso de plaguicidas representa un problema para la salud de los humanos y todos los seres vivos alrededor de su proceso, además del daño ambiental que estos provocan. El uso desmedido de algunos de estos insumos como el clorpirifós ha ocasionado daños irreversibles a la salud de los aplicadores, consumidores y del entorno donde estos son aplicados, por lo cual es necesario reducir los daños que estos han generado a lo largo de los años, buscar formas de minimizar este daño es crucial para la salud de los agricultores y del medio ambiente, por ello que el uso de telas de carbón activado se propone como una alternativa de adsorción de este plaguicida en los efluentes acuáticos cercanos a su área de aplicación.

1.12 Objetivo General

Evaluar y optimizar la eficiencia de remoción de clorpirifós presente en afluentes acuáticos sobre tela de carbón activado

1.12.1 Objetivos específicos

Determinar las propiedades de textura y fisicoquímica de los materiales a través de técnicas como: fisisorción de N₂, FTIR, sitios activos, PCC.

Evaluar la capacidad de adsorción para determinar la eficiencia de remoción, mediante experimentos en lote.

Optimizar la capacidad de adsorción a través del estudio del efecto del pH y la temperatura.

Capítulo 2: Caracterización fisicoquímica de la tela de carbón activado

2.1 Tela de carbón activado (TCA)

La TCA utilizada en este estudio fue la tela comercial: KoTHmex® AW1104, basadas en poliacrilonitrilo (PAN)

2.1.1 Pretratamiento de la TCA

La tela de carbón activado (TCA) fue lavada en repetidas ocasiones con agua desionizada para eliminar el polvo e impurezas. Posteriormente, se secó en una estufa a 110 °C durante 24 h, posteriormente a este proceso, la tela se guardó en un recipiente sellado para que no sufriera alteraciones del exterior.

2.2 Clorpirifós

El insecticida clorpirifós etil, en su versión comercial utilizado para este trabajo fue: Foley 500 CE MAX en su presentación de 950 mL El cual cuenta con el registro RSCO-INAC-0115-0270-009044.65 y cuya composición se encuentra en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Tabla de contenido de Clorpirifós Foley 500 CE MAX

Composición (%)	Agento activo
44.65%	Clorpirifos etil: O, O-dietil O-3,5,6-tricloro-2-piridil fosforotiato.
55.35%	Ingredientes inertes: emulsificantes, solvente, impurezas y compuestos relacionados.

2.3 Caracterización fisicoquímica y de textura

2.3.1 Análisis por fisisorción de Nitrógeno

Las propiedades de la estructura del adsorbente se denominan propiedades de textura, incluyen el área específica, volumen de los poros y diámetro promedio de los poros. Estas propiedades se determinan mediante el método de fisisorción de Nitrógeno líquido. La estructura porosa de un material adsorbente depende del precursor o materia prima que se usó para prepararlo, así como del procedimiento de preparación y activación. El área específica de un material adsorbente corresponde al área interna de los poros y al área externa de las partículas del adsorbente (Leyva-Ramos, 2017).

Las propiedades de textura se determinaron por medio de un equipo de fisisorción Micromeritics, modelo ASAP 2020. El principio de este equipo se fundamenta en el método de adsorción de nitrógeno a temperatura de ebullición del N_2 (77 K). La determinación del área específica se efectuó por el método Brunauer, Emmett y Teller (BET). En el equipo de fisisorción se determinó el volumen del N_2 adsorbido (V) a diferentes presiones del N_2 en el equilibrio (P), el volumen del N_2 está referido a la temperatura y presión total estándares (0 °C y 1 atm) y se grafica contra la presión relativa del N_2 (P/P_0).

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción de N_2 sobre el material adsorbente se obtuvieron de la siguiente forma: un tubo limpio y seco se selló con un tapón de hule y se colocó en una cámara desgasificante y se aplicó vacío hasta alcanzar una presión menor de 100 μ m de Hg. Posteriormente se introdujo N_2 y el tubo se retiró de la cámara de desgasificación y se pesó en una balanza analítica. Después se retiró el tapón y el rodillo de relleno y se agregó la muestra del adsorbente secado previamente en una estufa a 110°C, durante 24 horas. Posteriormente, el rodillo de relleno y el tapón se colocaron en un portaobjetos y se pesó nuevamente con la muestra y se sujetó a uno de los puertos de desgasificación. El portaobjetos se calentó por medio de una canastilla de calentamiento a una temperatura de 110°C y se procedió a la desgasificación

automática de la muestra durante 12 horas. Al finalizar este tiempo, el portaobjetos se desmontó del puerto de desgasificación y se pesó, mientras que el peso de la muestra después de desgasificación se calculó por diferencia. Por último, el portaobjetos se introdujo en la cámara de adsorción de N₂ y se analizó automáticamente con el software del equipo (Jiménez Peña, 2017).

Los datos de la isoterma de adsorción de N₂ sobre el adsorbente (V_{gas} vs P/P_0) se interpretaron con la ecuación de la isoterma de BET expresada en forma lineal que se representa de la siguiente manera (Sparks, 1995):

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_{mc} - c} + \left[\left(\frac{c - 1}{V_{mc} - c} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) \right] \quad (ec. 3.1)$$

$$c = \exp \left[\frac{(E_1 - E_2)}{RT} \right] \quad (ec. 3.2)$$

Donde:

P = Presión del N₂ en equilibrio con el gas adsorbido sobre el adsorbente, atm.

P_0 = Presión de saturación del N₂ a la temperatura del experimento, atm.

V = Volumen del N₂ adsorbido referido a presión y temperatura normales, m³/g.

V_{mc} = Volumen del N₂ adsorbido referido a presión y temperatura normales que se requiere para formar una monocapa sobre la superficie del adsorbente, m³/g.

E_1 = Calor de adsorción de la primera capa de N_2 , cal/mol.

E_2 = Calor de licuefacción del N_2 , cal/mol.

R = Constante de los gases ideales, $cm^3 \text{ atm/mol K}$.

T = Temperatura absoluta, K.

El área específica del adsorbente (S_{BET}) se evaluó a partir de V_{mc} y el área ocupada por una molécula de nitrógeno a las condiciones a las cuales se determinó la isoterma de adsorción. El cálculo de S_{BET} se efectuó con la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = \left(\frac{P_s V_{mc}}{RT_0} \right) N S_{N_2} \quad (ec. 3.3)$$

Dónde:

N = Número de Avogadro, 6.023×10^{23} moléculas/mol.

P_s = Presión estándar, 1 atm.

S = Área específica del adsorbente, m^2 .

S_{N_2} = Área proyectada que ocupa una molécula de N_2 , $16.2 \text{ nm}^2/\text{molécula}$.

T_0 = Temperatura estándar, 273.15 K.

2.3.2 Determinación de la concentración de los grupos funcionales

Las concentraciones de los grupos funcionales presentes en la superficie de la TCA se determinaron empleando el método de titulación ácido-base propuesto por Boehm (1994). El método está fundamentado en la neutralización de los ácidos y básicos en la superficie de la TCA con una solución neutralizante, y luego, la titulación de la solución neutralizante con una solución titulante. Los sitios ácidos se neutralizaron con una solución valorada 0.01 N de NaOH y los sitios básicos se neutralizaron con una solución valorada 0.01 N de HCl. Los sitios carboxílicos, fenólicos y lactónicos fueron neutralizados con una solución de NaOH 0.01 N, y los sitios carboxílicos con una solución de HCl 0.01 N (Bandosz, et al., 1992).

La concentración de los sitios activos de las TCA se realizó agregando 0.1 g del adsorbente a un tubo de centrifuga de 50 mL, el cual contenía 45 mL de la solución neutralizante. El tubo se sumergió parcialmente en un baño de acrílico con agua durante 5 días a temperatura ambiente de 25°C; esto con la finalidad de que se alcanzara el equilibrio. Al concluir el periodo de equilibrio se tomó una alícuota de 40 mL y se tituló con una solución valorada de NaOH o HCl 0.01 N, según fuera el caso. La titulación se llevó a cabo utilizando un titulador automático, marca Mettler, modelo Toledo DL50. Las concentraciones de los sitios activos de los materiales adsorbentes se calcularon con la siguiente ecuación:

$$C_{SA} = \frac{V_{in}(C_{in} - C_{fn})}{m} \times 1000 \quad (ec. 3.4)$$

Donde:

C_{SA} = Concentración de los sitios activos, meq/g

C_{in} = Concentración inicial de la solución neutralizante, eq/L

C_{fn} = Concentración final de la solución neutralizante, eq/L

m = Masa del material adsorbente, g

V_{in} = Volumen inicial de la solución neutralizante, L

La concentración final de la solución neutralizante se estimó usando los datos de la titulación y la expresión siguiente:

$$C_{fn} = \frac{V_T C_T}{V_m} \quad (ec. 3.5)$$

Donde:

C_T = Concentración de la solución titulante, eq/L

V_T = Volumen utilizado de la solución titulante, mL

V_m = Volumen de la muestra de la solución neutralizante, mL

2.3.3 Distribución de la carga superficial y Punto de Carga Cero (PCC)

El PCC, se define como el valor del pH en el cual la carga neta total (externa e interna) de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es neutra, es decir, el número de sitios positivos y negativos es igual (Amaringo y Hormaza, 2013).

La carga superficial de la TCA se determinó de acuerdo con el método utilizado por Babić, et al., (1999): En matraces volumétricos de 50 mL se prepararon soluciones colocando volúmenes de 0.1, 0.2, 0.6, 1.0, 1.5, 3.0, y 5.0 mL de HCl y NaOH 0.1 N, el matraz se aforó con una solución de NaCl 0.1 N. Después, en tubos falcón de 50 mL se agregaron 0.1 g de material adsorbente y 25 mL de las soluciones preparadas. Los otros 25 mL se utilizaron como blanco de referencia. Las soluciones con el material adsorbente se agitaron a 300 rpm durante 15 minutos, esto se realizó durante 5 días, durante los cuales se mantuvo una temperatura ambiente de 25°C. Después se determinó el pH por medio de un potenciómetro, así como del blanco.

El PCC corresponde a la intersección entre las curvas de titulación potenciométricas de la solución con adsorbente y sin adsorbente (blanco).

La distribución de carga superficial se estimó de la siguiente manera: se graficaron las curvas potenciométricas para el adsorbente y el blanco (volumen de la solución neutralizante vs pH). Determinándose gráficamente los volúmenes correspondientes del blanco y el adsorbente a diferentes valores de pH.

La carga superficial se obtuvo con la ayuda de la siguiente ecuación:

$$C_S = \frac{C_N(V_B - V_A)}{m} \times F \quad (ec. 3.6)$$

Donde:

C_S = Carga superficial de la TCA a un valor determinado de pH, Coulomb/g

C_N = Concentración de la solución neutralizante, mol/L.

V_A = Volumen empleado de solución 0.1N de NaOH o HCl para alcanzar un valor determinado de pH en el experimento con TCA, L.

V_B = Volumen empleado de solución 0.1N de NaOH o HCl para alcanzar un valor determinado de pH en el experimento sin TCA, L.

m = Masa de la TCA, g.

F = Constante de Faraday, 96485 Coulomb/mol.

2.3.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

Para identificar diferentes materiales se utiliza el análisis de espectroscopía de infrarrojo, determinando la composición de las mezclas, monitoreando el curso y el alcance de las reacciones que ocurren con el material estudiado (Harvey, 2000).

Se basa en la excitación de las moléculas cuando absorben radiación infrarroja, esto se refiere a que las moléculas tienen frecuencias específicas asociadas con las

vibraciones internas de grupos de átomos. estas frecuencias se producen en la región FTIR del espectro electromagnético: $\sim 7000\text{ cm}^{-1}$ a $\sim 400\text{ cm}^{-1}$. Cuando la muestra se sitúa en un haz del IR esta absorbe la radiación correspondiente a las frecuencias de vibración molecular, pero transmite a las demás frecuencias. El espectrómetro mide las frecuencias de radiación absorbida (Bray y Sibilia, 1996).

La energía adsorbida aumenta la amplitud de las vibraciones de los átomos enlazados, provocando que las moléculas se sitúen en un estado excitado. La identificación de los materiales estudiados con esta metodología es posible por diferencias estructurales en su estructura química, que generan vibraciones características y producen un espectro IR único, algo así como la huella digital de cada material, y también se pueden determinar grupos funcionales presentes. De manera visual, en un espectro infrarrojo se pueden observar estos grupos funcionales como picos característicos provocados por las vibraciones de cada uno de estos grupos, esto puede variar según la concentración que se esté midiendo (Bray y Sibilia, 1996, Harvey, 2000).

El procedimiento que se llevó a cabo fue el siguiente: se sumergió 0.1 g de TCA en la solución de clorpirifós, la cual se secó para posteriormente triturar en el mortero de Ágata y obtener una consistencia polvosa de las TCA para posteriormente realizar una mezcla de 1:100 con KBr. Antes de analizar la muestra, se obtuvo un espectro IR del aire para descartar interferencias presentes en el aire, ese espectro se quitará automáticamente del espectro de la muestra. Posteriormente, la muestra de la TCA se colocó en el objetivo del aditamento del IR y se obtuvo el espectro infrarrojo de la muestra en la región $4000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$.

2.3.5 Adsorción

Partiendo de una solución patrón de 480 ppm, del plaguicida organofosforado clorpirifós en su presentación comercial Foley 500 CE MAX, la cual se realizó según las especificaciones del producto, se trabajó con concentraciones de 100 y 200 ppm. En el caso de la tela de carbón activado se trabajó con diferentes masas, siendo

estas: 0.01, 0.03, 0.05 y 0.08 gramos de este material los utilizados para los experimentos realizados durante la realización de este trabajo.

Además, se realizaron modificaciones en el pH de la solución, ya que esto modifica la carga superficial del adsorbente y la especiación en la solución, en este caso se establecieron a 5, 7 y 9 el pH utilizado, así mismo se modificó la temperatura ya que interacciones entre el soluto en la solución y los sitios activos de la superficie dependen de la temperatura, esta variación puede favorecer, desfavorecer o no afectar el equilibrio de adsorción (Leyva-Ramos, 2017). Las temperaturas utilizadas para este trabajo fueron de 15°, 25° y 35 °C.

Para los experimentos se colocaron 0.01, 0.03, 0.05 y 0.08 g de TCA KoTHmex AW 1104 (la cual fue tratada previamente para eliminar las impurezas que pudiera tener), en tubos Falcón de 50 mL, los cuales contenían 40 mL de la solución acuosa utilizada, previamente preparada a 100 o 200 ppm de la solución de clorpirifós según correspondiera, los tubos fueron colocados en una gradilla y se sumergieron parcialmente en el baño María a temperatura constante (T= 15, 25 o 35°C), durante 5 días, así mismo se reguló el pH durante los días del experimento (pH: 5, 7 y 9).

El pH se reguló de la siguiente forma: diariamente se retiraron las muestras del baño María para ajustar el pH de la solución con NaOH y HCl 0.01 N, durante 5 días agregando gotas de soluciones de HCl y NaOH 0.01 N, según corresponda. Después, regresaban las muestras al baño María.

Cuando los experimentos alcanzaron el equilibrio, se tomó una muestra de cada uno y se analizó en el espectrofotómetro UV-Vis.

La masa adsorbida sobre las TCA se calculó por medio del balance de masa, cuya ecuación matemática se representa de la siguiente forma:

$$q = \frac{V}{m} (C_o - C_e) \text{ (ec. 3.6)}$$

Donde:

C_o = Concentración inicial de clorpirifós, mg/L.

C_e = Concentración en equilibrio de clorpirifós, mg/L.

m = Masa del adsorbente (TCA), g.

q = Masa de clorpirifós adsorbido por unidad de masa del adsorbente (TCA), mg/L.

V = Volumen de la Solución, L.

Capítulo 3: Equilibrio de adsorción del clorpirifós en agua sobre tela de carbón activado: efecto de temperatura y pH

3.1 Caracterización fisicoquímica y de textura

Conocer estas propiedades es muy importante, ya que con estas podremos elegir mejor los materiales al remover contaminantes de los efluentes acuosos.

3.1.1 Análisis por fisisorción de nitrógeno

En la Figura 3.1 se muestran las isothermas de adsorción de N₂ a 77 K sobre tela de carbón activado, estas isothermas presentan un comportamiento parecido a la isoterma tipo I que es característica de los sólidos microporosos. Esto según la bibliografía antes citada nos indica que las TCA son materiales con alta capacidad de adsorción

El área específica se calculó a partir de la aplicación de la ecuación de BET, en la tabla 3.1 se enlistan los valores del área específica (SBET), volumen total de poros (Vo), diámetro promedio de los poros (Dp), volumen de microporos (Vmic) y área de microporos (Smic).

La tela de carbón activado KoTHmex® AW1104 presento un área BET de 1038.26 m²/g. El volumen de los microporos (Vmic) representaron el 64.5% del volumen total de poros de la TCA activado KoTHmex® AW1104, con esto se corrobora que la isoterma resultante de la fisisorción de N₂, sea de tipo I en donde el material es un material altamente microporoso.

Tabla 3.1. Propiedades de textura de la tela de carbón activado KoTHmex® AW1104.

Adsorbente	S_{BET} (m ² /g)	V_o (cm ³ /g)	D_p (nm)	V_{mic} (cm ³ /g)	S_{mic} (m ² /g)
TCA	1,038.26	0.45085	1.8	0.1635	401.011

Donde: área específica (S_{BET}), volumen total de poros (V_o), diámetro promedio de los poros (D_p), volumen de microporos (V_{mic}) y área de microporos (S_{mic}).

En la tabla 3.2 se observa la comparación de este método en diferentes trabajos, utilizando la TCA KoTHmex® AW1104, en donde se puede observar un área de BET menor a la de este trabajo (Leyva Ramos, et al. 2010 y 2012), en donde obtuvieron 1004 y 988 m^2/g respectivamente. Arcibar Orozco, et al. (2015), quienes obtuvieron área de 1198 m^2/g , seguidos por Alonso Dávila, et al. (2012), quienes obtuvieron un resultado de 1138 m^2/g . Así mismo, el volumen de poro se encuentra por debajo de la media, siendo este de 0.45 cm^3/g , en este caso quienes obtuvieron un mayor volumen de poro fueron Alonso Dávila, et al. (2012) y Arcibar Orozco, et al. (2015), quienes tuvieron un resultado de 0.59 cm^3/g en ambos casos.

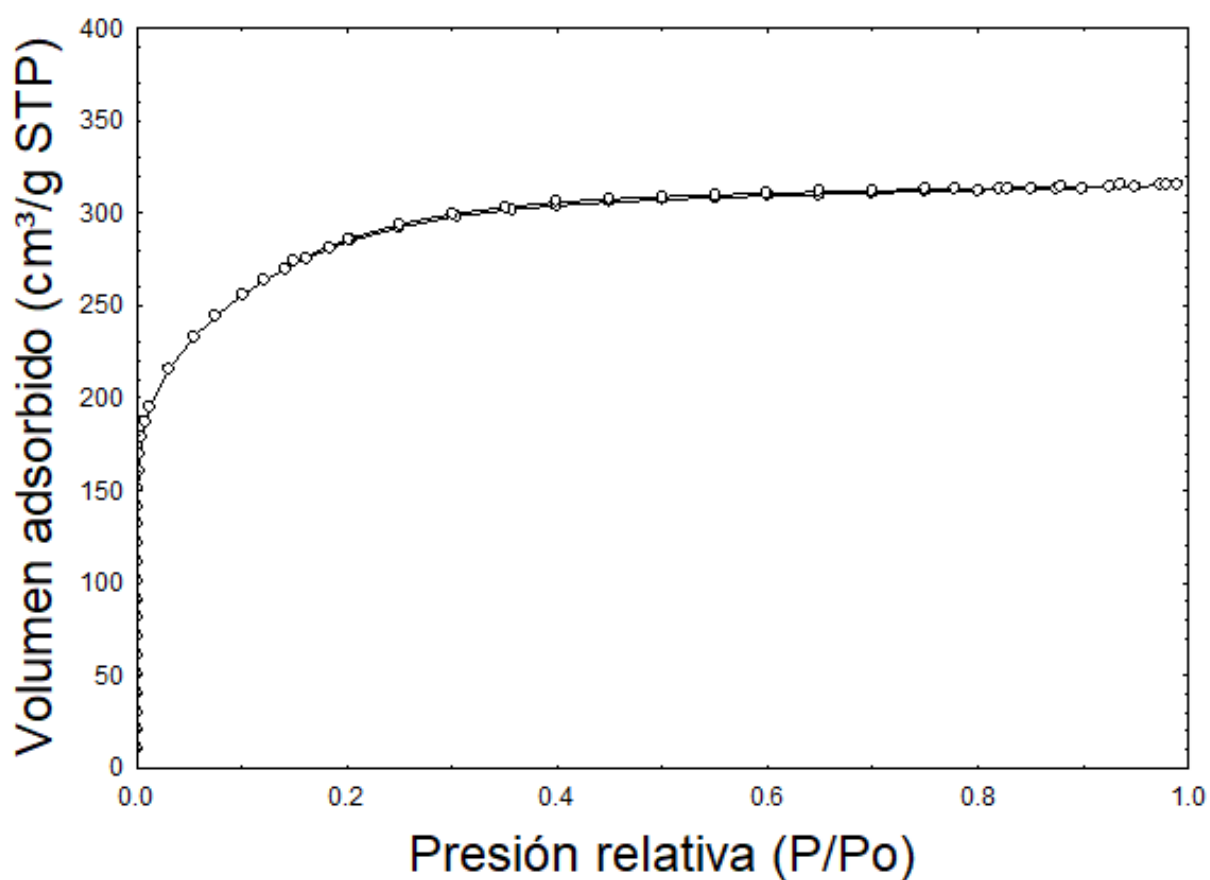


Figura 3.1. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K sobre TCA KoTHmex®
AW1104

Tabla 3.2 Comparación del análisis por fisisorción de Nitrógeno

Autores	Adsorbente	S _{BET} (m ² /g)	Vo (cm ³ /g)	Dp (nm)
En este trabajo	AW 1104	1038	0.45	1.8
Leyva Ramos, et al., 2010	AW 1104	1004	0.49	1.94
Leyva Ramos, et al., 2010	AW 1104 Ox	1127	0.55	1.94
Arcibar Orozco, et al., 2015	AW 1104	1198	0.59	1.94
Leyva Ramos, et al., 2012	AW 1104	988	0.48	1.95
Alonso Dávila, et al., 2012	AW 1104	1138	0.59	1.96
Leyva Ramos y Díaz Flores, 2005	AW 1102	1140	0.45	1.9
Leyva Ramos y DíazFlores, 2005	AM 1132	1120	0.60	2.00

Además de la comparación con la TCA KoTHmex® AW1104 se puede observar una similitud con la tela AW 1102, en donde Leyva Ramos y Flores Díaz (2005) obtuvieron un área de 1140 m²/g, un volumen similar al obtenido por nosotros, 0.45 cm³/g y un diámetro de poro de 1.9 nm. Lo cual la vuelve una opción viable para sustituir a la tela trabaja durante esta tesis.

3.1.2 Determinación de la concentración de los grupos funcionales

La TCA tiene sitios activos en su superficie, los cuales poseen características ácidas y básicas. La concentración de los sitios activos de la TCA KoTHmex® AW1104 se

evaluó utilizando las ecuaciones (2.1) y (2.2). Los datos experimentales para la determinación de la concentración de los sitios ácidos totales y sitios básicos totales se encuentran en la Tabla 3.3.

Para calcular la concentración final de la solución neutralizante se utilizan estos datos en la ecuación 2.3.

$$C_{fn} = \frac{(0.005 \text{ L})(0.01 \text{ eq/L})}{0.10 \text{ L}} = 0.00005 \text{ eq/L}$$

Después de obtener la concentración final de la solución neutralizante, se estimó la concentración de los sitios ácidos totales, usando la ecuación X:

$$C_{fn} = \frac{(0.01 \text{ L})(0.01 \frac{\text{eq}}{\text{L}} - 0.00005 \frac{\text{eq}}{\text{L}})}{0.1369 \text{ g}} = 2.33 \text{ meq/L}$$

Como podemos observar en la tabla 3.3 la tela de carbón activado KoTHmex® AW1104 presentan una mayor cantidad de sitios ácidos, siendo casi ocho veces mayor que los sitios básicos, lo cual se puede reforzar con el PCC obtenido para este material

Tabla 3.3. Datos experimentales para la determinación de la concentración de grupos funcionales, sitios ácidos totales (SAT) y sitios básicos totales (SBT) presentes en la tela de carbón activado KoTHmex® AW1104

<i>Masa (g)</i>	<i>Volumen gastado (mL)</i>	<i>Cin (eq/L)</i>	<i>Vin (mL)</i>	<i>Ct (eq/L)</i>	<i>Vm (mL)</i>	<i>Concentración de sitios (meq/g)</i>
0.1369	9.5	0.01 NaOH	20	0.01 HCl	10	2.33

0.1169	9.7	0.01	20	0.01	10	0.29
		HCl		NaOH		

Los resultados demuestran que las TCA KoTHmex® AW1104 representan un valor de 2.33 meq/g, existiendo una diferencia significativa con los sitios básicos de nuestra tela, donde obtuvimos un resultado de 0.29 meq/g, una diferencia de más del 87% comprobando así la tendencia de este material por los sitios ácidos.

Tabla 3.4 Comparación de Sitios Ácidos y Básicos

Autores	Adsorbente	Sitios Ácidos (meq/g)	Sitios Básicos (meq/g)
En este trabajo	AW 1104	2.330	0.299
Alonso Dávila, et al., 2012	AW 1104	1.529	0.594
Leyva Ramos, et al., 2010	AW 1104	1.125	0.320
Leyva Ramos, et al., 2010	AW 1104 Ox	1.755	0.411

Al momento de comparar los resultados obtenidos en este trabajo de tesis contra otros con los cuales se trabajó con la misma tela se llegó a la conclusión de que en nuestro caso se obtuvo un mayor número de sitios ácidos y caso contrario, se obtuvo un menor número de sitios básicos, esto se puede observar en la tabla 3.3, en donde Leyva Ramos, et al. (2010), obtuvo el menor número de sitios ácidos, con

un resultado de 1.125 meq/g y en el caso de los sitios básicos fueron Alonso Dávila, et al. (2012) quienes obtuvieron la mayor concentración de sitios básicos en sus TCA KoTHmex® AW1104, en su caso obtuvieron 0.59 meq/g.

*Los resultados al utilizar TCA comerciales pueden varían debido al equipo utilizado y otros factores externos, como el pH utilizado, la temperatura a la cual se realizó el experimento, el quipo con el que se midió la absorción, así como el tiempo de almacenamiento o el lugar donde se guardaron las telas y el pretratamiento que estas llevaron.

3.1.3 Distribución de la carga superficial y punto de carga cero (PCC)

El punto de carga cero (PCC) se define como el valor del pH en el cual la carga neta de la superficie de un adsorbente en la solución es neutra (cero). La carga superficial de un material será positiva para un pH menor al PCC; neutra para pH igual al PCC y negativa para un pH mayor al PCC (Amaringo Villa, 2013). Las interacciones entre los iones en la solución y los grupos funcionales que contiene el adsorbente, son las responsables de la carga positiva o negativa de la superficie del adsorbente, debido a la aceptación o donación de protones de los grupos funcionales presentes en la superficie. Esta carga superficial será función de la cantidad de grupos funcionales y el pH de la solución (Jiménez,2018).

La distribución de la carga superficial (DCS) y el punto de carga cero (PCC) se determinaron a partir de curvas de titulación potenciométricas. En la Figura 3.2 se ejemplifican las curvas de titulación potenciométricas resultantes del uso de TCA en donde se puede observar que el PCC es la intersección de las curvas de titulación potenciométricas de la solución sin él adsorbente (blanco) y de la solución con el adsorbente (tela de carbón activado), de manera que el PCC las TCA es de 4 indicando pH un ácido, lo cual concuerda con la cantidad de sitios activos presente en el material.

Existe una diferencia entre nuestros resultados y los obtenidos por Arcibar-Orozco, et al. (2015), quienes obtuvieron un pH de 5.1, que aún sigue siendo ácido, lo cual atribuyen al alto contenido de grupos ácidos (carboxílicos y láctónicos).

Se calculó la carga superficial a partir de la ecuación 2.4, donde: A es un determinado valor de pH y de él se lee el valor del volumen correspondiente a la solución del blanco (VB) y a la solución del adsorbente (VA). Posteriormente se sustituyen los valores restantes, esto se puede representar de la siguiente manera:

$$\text{pH} = 2 \quad C_N = 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad V_B = 0.005 \quad LV_A = -0.00502 \quad m = 0.1 \text{ g} \quad F = 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$$

$$C_s = \frac{(0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}})(-0.005 \text{ L} - (-0.00502) \text{ L})(96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}})}{0.1 \text{ g}} = 14472.75 \frac{\text{C}}{\text{g}}$$

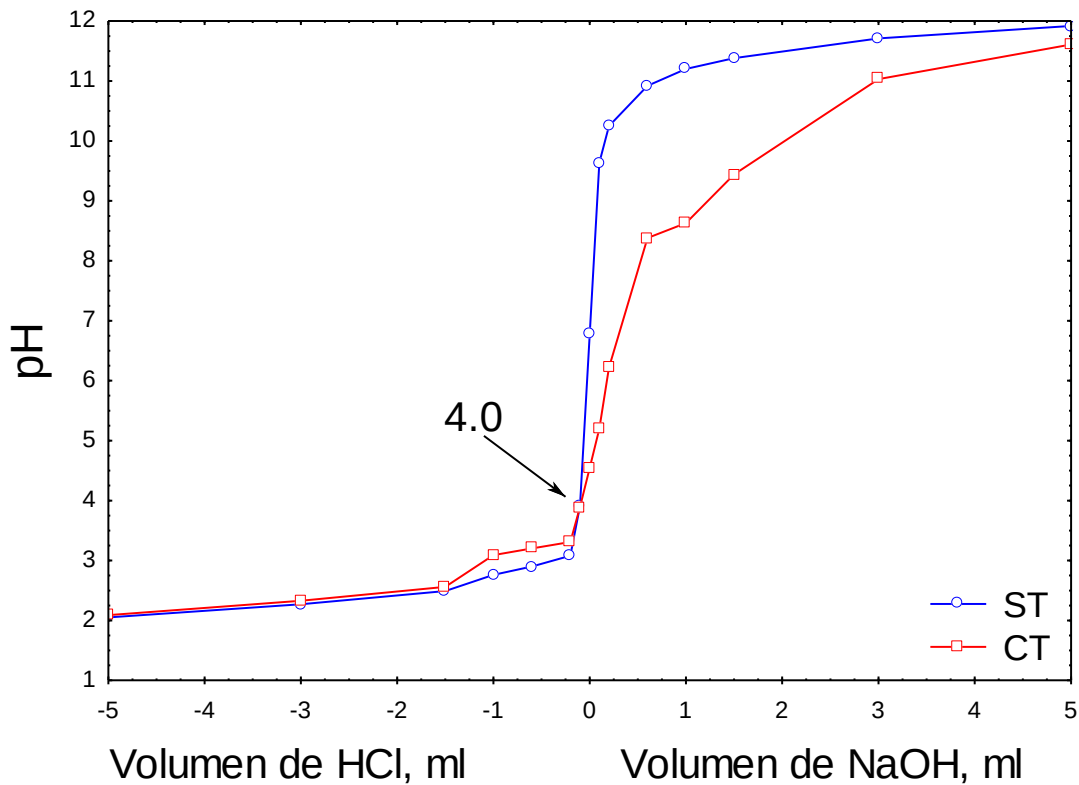


Figura 3.2. Curvas de titulación de TCA

En la Figura 3.3, las TCA presentan una mayor densidad de carga negativa, esto refiere que la cantidad de sitios ácidos es mayor y se refleja en la carga del material, lo cual concuerda con los datos obtenidos anteriormente.

La adsorción de los iones depende de la química de la superficie del material. La superficie estará cargada positivamente a valores de $\text{pH} < \text{PCC}$ mientras que a valores de $\text{pH} > \text{PCC}$ la superficie del material es más negativa debido a la disociación de los grupos oxigenados en los sitios ácidos (Rangel-Méndez y Streat, 2002).

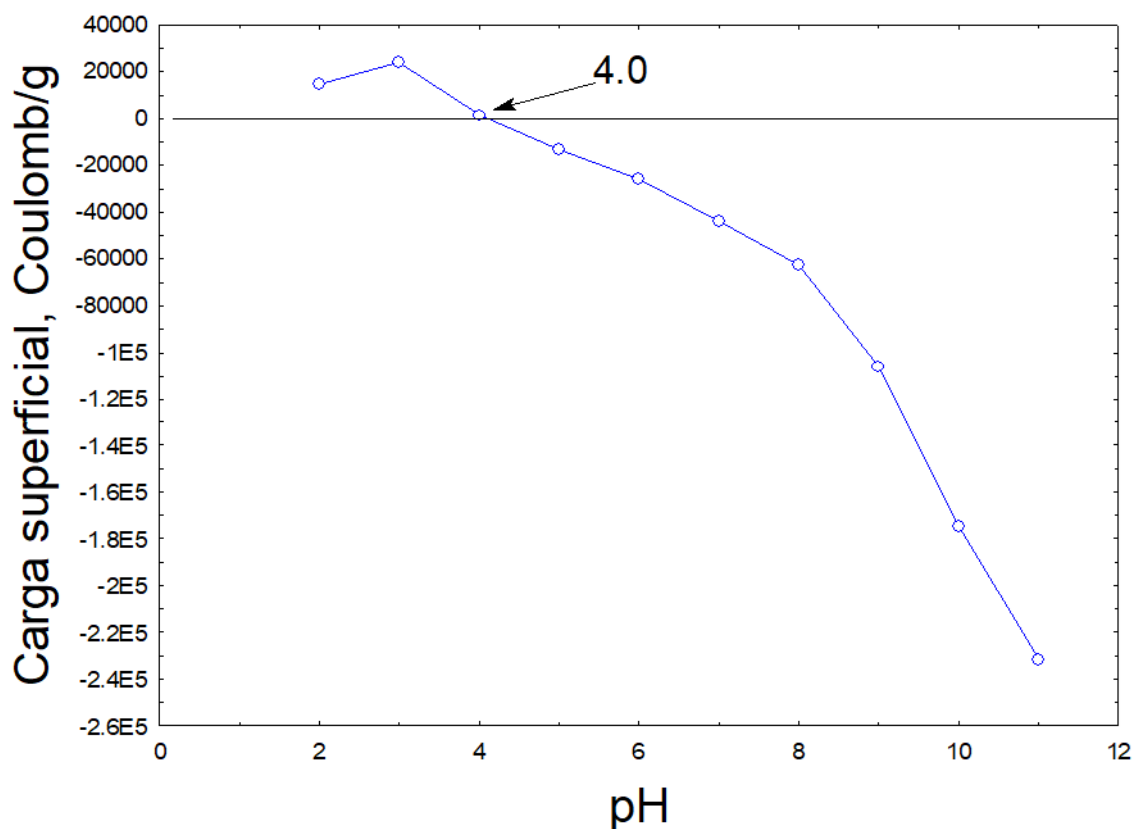


Figura 3.3. Distribución de carga superficial

En el caso de Leyva Ramos y Díaz Flores (2005), ellos obtuvieron resultados similares con los materiales tratados con PAN, recordemos que son las telas AW1102 y las fibras AM1132, obteniendo un PCC de 3.8 y 4.3 respectivamente,

repitiendo el patrón de que este material posee, al contar con más sitios ácidos que básicos dentro del material. Estos resultados dejan abierta la opción de usar estos materiales, como alternativa al uso de la tela KoTHmex® AW1104.

Tabla 3.5 Comparación de los Puntos de Carga Cero

Autores	Adsorbente	PCC
En este trabajo	AW 1104	4.0
Leyva Ramos, et al., 2010	AW 1104	6.0
Leyva Ramos, et al., 2010	AW 1104 Ox	3.0
Arcibar Orozco, et al., 2015	AW 1104	5.1
Alonso Dávila, et al., 2012	AW 1104	4.4
Leyva Ramos y Flores Díaz	AW 1102	3.8
Leyva Ramos y Flores Díaz	AM 1132	4.3

Como se puede observar en la tabla 3.5, la mayoría de los productos KoTHmex® AW refieren una tendencia acida, teniendo una leve alteración en el trabajo de Leyva Ramos, et al. (2010), quienes obtuvieron un pH de 6, el cual sigue dentro de la

tendencia acida de estos productos. Así mismo fue Leyva Ramos, et al., (2010) quien obtuvo el pH más bajo, pero trabajando con un material oxidado. Lo cual en este caso no se puede asegurar funcione de la misma forma para la remoción de este plaguicida.

3.1.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

Conocer la frecuencia de nuestro material nos da la pauta para reconocer los grupos funcionales que lo conforman.

Este análisis se realizó para identificar los grupos funcionales presentes en la superficie de la TCA KoTHmex® AW1104 con clorpirifós y sin estos, dando como resultado la figura 3.4, en donde se observan los carboxilos y los hidroxilos, además de grupos aminos, los cuales son comunes dentro de las telas de carbón activado, además de esto, al agregarle una concentración de 220 ppm de clorpirifós se obtuvieron grupos funcionales que contienen: Nitrógeno, Fosforo, Carbón, lo cual concuerda con lo presentado en el plaguicida elegido para este trabajo.

En el caso directo de telas de carbón activado con clorpirifós no se encuentra un referente en donde se trate el mismo tipo de procedimientos tratados aquí, en el ámbito del agro no se toman las consideraciones pertinentes en relación al daño que este plaguicida está generando y las posibles remediaciones que disminuyan el tiempo de adsorción de este, especialmente en México los trabajos presentados tienen un rezago en la información presentada, siendo propuesto pero no realizado este tipo de estudios.

En el caso de las telas de carbón activado, se observan los grupos funcionales C-H, C=O, y O-H, por su parte, Zhao, et al. (2018), removieron Cr_6^{+} , utilizado electrosorción en telas de carbón modificado.

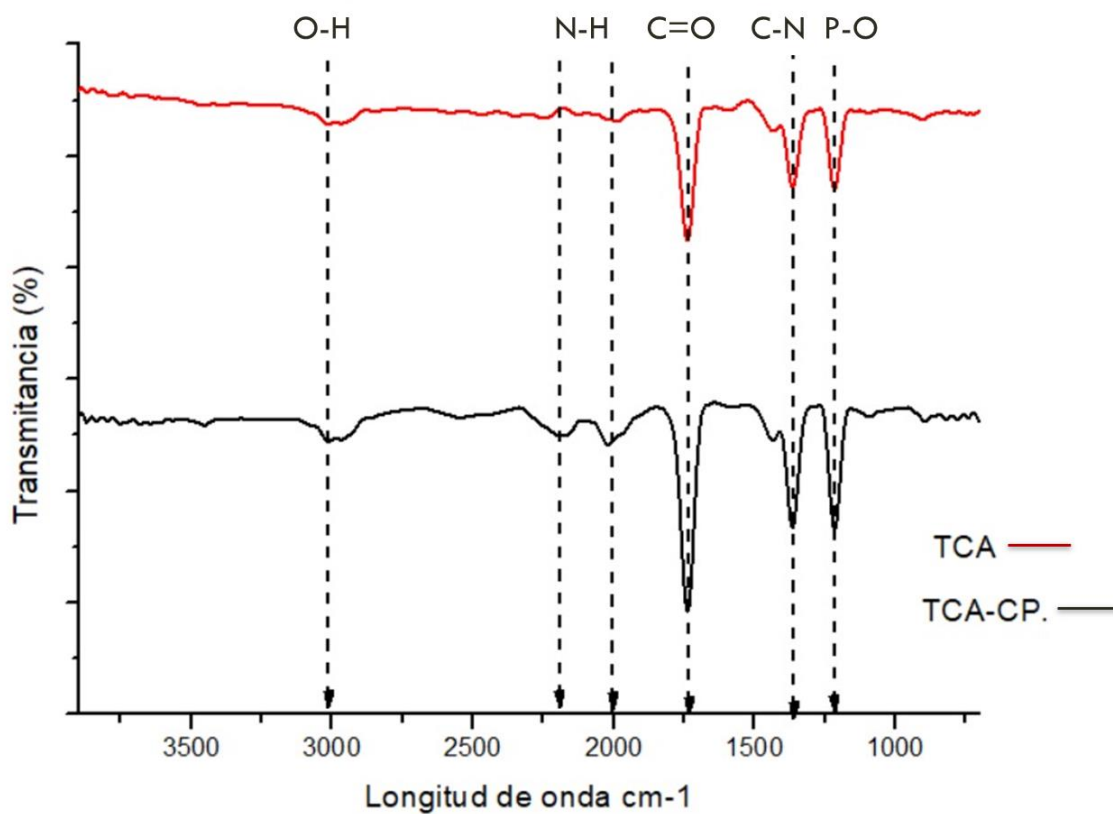


Figura 3.4. Resultados del FTIR, con TCA sin tratar y TCA con Clorpirifós 200 ppm

Tabla de espectro de infrarrojos por intervalo de frecuencia (Sigma-Aldrich)

3.1.5 Adsorción

La cantidad de clorpirifós adsorbidos sobre TCA se calculó empleando la ecuación (3.6). El cálculo para obtener la concentración adsorbida en el equilibrio se ejemplifica utilizando un dato del experimento de adsorción de clorpirifós sobre TCA.

$$q = 0.04 \text{ L} / 0.0533 \text{ g} \left(99.48 \frac{\text{mg}}{\text{L}} - 4.03 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = 120.56 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$$

Una vez obtenidos los valores de la concentración en el equilibrio (C_e) y la capacidad de adsorción (q), es necesario ajustar esos datos a un modelo de isoterma de adsorción como Freundlich o Langmuir, para ver a cuál modelo se ajustan los datos experimentales.

Los parámetros de los modelos de las isothermas de adsorción se obtuvieron ajustando los modelos a los datos experimentales por un método de optimización, el cual se fundamentó en el algoritmo de Rosenbrock Pattern Search, usando como software STATISTICA 7.

Para saber a cuál modelo ajusta mejor con los datos obtenidos, se evaluó el porcentaje de desviación promedio de cada isoterma. El menor porcentaje de desviación promedio, se utilizará para representar los datos experimentales; para obtenerlo, se utilizó la siguiente ecuación:

$$\%D = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{exp} - q_{pred}}{q_{exp}} \right| \right) \times 100 \text{ ec. 3.1}$$

Donde:

%D= Porcentaje de desviación promedio.

N= Número de datos experimentales de la isoterma de adsorción.

q_{exp} = Cantidad del fármaco adsorbido determinada experimental, mg/L.

q_{pred} = Cantidad del fármaco adsorbido que se predice con la isoterma de adsorción, mg/L.

Los porcentajes de desviación promedio de los modelos de isothermas de adsorción se muestran en las Tablas 3.5-3.11, con estas desviaciones se eligió el mejor modelo matemático para cada isoterma, en este trabajo de tesis nos enfocamos en dos de las isothermas más utilizadas, siendo las isothermas de Langmuir y de Freundlich.

Al tratarse de la temperatura, es decir, comparando las isothermas a 15, 25 y 35° se logró observar una mejor adecuación al modelo matemático de Langmuir, el menor de los porcentajes de desviación se dio a pH 5, con una temperatura de 35°C, con lo cual se puede decir que a pH más bajos clorpirifós tiende a adsorberse de una mejor manera y como se puede observar a mayor pH, es decir a 9, la ionización

disminuye su adsorción en algunas superficies, como fue el caso de la TCA KoTHmex® AW1104.

Tabla 3.5 Valores de los parámetros de las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para la adsorción de clorpirifós a 15 °C en solución acuosa sobre TCA a diferente pH.

15°C			Freundlich			Langmuir		
pH	Ce (mg/L)	Qexp (mg/g)	N	Qpred (mg/g)	%D	n	Qpred (mg/g)	%D
5	4.241	120.561	43.858	87.937	27.060	41.02 9	74.139	38.50 5
	5.050	70.871		89.881	26.824		76.594	8.076
	9.445	44.409		95.008	113.939		86.096	93.87 2
	19.349	138.701		98.305	29.125		98.433	29.03 2
	36.326	81.616		99.850	22.341		110.72 1	35.66 1
7	5.454	115.375	33.721	78.871	31.639	32.51 1	73.211	36.54 6
	6.161	70.834		81.235	14.685		74.943	5.801
	5.353	47.541		78.495	65.110		72.949	53.44 2
	26.119	128.879		98.658	23.449		98.861	23.29 2
	42.743	75.729		101.265	33.721		108.65 3	43.47 6
9	6.010	123.399	38.885	84.182	31.781	35.74 5	77.549	37.15 6
	4.696	71.946		79.660	10.722		73.772	2.539
	10.102	43.708		91.724	109.857		86.147	97.09 7
	33.951	133.156		101.062	24.103		110.10 2	17.31 3
	27.837	84.869		100.113	17.962		105.76 5	24.62 2

Tabla 3.6 Valores de los parámetros de las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para la adsorción de clorpirifós a 25 °C en solución acuosa sobre TCA a diferente pH.

25°C			Freundlich			Langmuir		
pH	Ce (mg/L)	Qexp (mg/g)	n	Qtpred (mg/g)	%D	n	Qpred (mg/g)	%D
5	20.864	97.503	18.457	74.045	24.059	18.836	73.278	24.846
	19.443	58.618		69.745	18.983		69.129	17.932
	15.332	40.479		56.771	40.245		56.812	40.348
	39.497	119.389		122.965	2.995		124.147	3.986
	22.708	84.567		79.488	6.005		78.588	7.069
7	12.021	88.849	16.251	103.026	15.957	19.148	105.619	18.875
	10.715	92.228		97.387	5.593		102.094	10.697
	54.395	126.756		163.541	29.021		164.898	30.091
	29.654	174.280		143.581	17.615		137.869	20.892
	39.796	177.291		154.121	13.069		150.372	15.184
9	17.868	93.025	29.334	56.992	38.734	107.768	119.017	27.940
	22.401	57.364		66.983	16.769		131.496	129.231
	19.328	37.718		60.352	60.008		123.301	226.899
	44.606	115.503		102.100	11.604		170.578	47.682
	37.576	77.710		92.906	19.555		160.925	107.084

Tabla 3.7 Valores de los parámetros de las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para la adsorción de clorpirifós a 35 °C en solución acuosa sobre TCA a diferente pH.

35°C			Freundlich			Langmuir		
pH	Ce (mg/l)	Qexp (mg/g)	N	Qpred (mg/g)	%D	n	Qpred (mg/g)	%D
5	11.399	103.399	6.122	103.469	0.067	4.437	100.639	2.670
	6.767	76.598		68.977	9.950		71.674	6.429
	3.872	46.679		42.754	8.408		49.837	6.764
	33.730	206.566		200.399	2.986		203.916	1.283
	20.042	138.336		151.064	9.200		145.309	5.041
7	10.944	114.342	24.512	76.665	32.952	24.124	76.046	33.493

	17.106	67.750		96.093	41.836		94.594	39.62 3
	8.132	47.000		64.203	36.601		65.772	39.94 1
	25.418	122.911		112.679	8.325		114.793	6.605
	14.128	85.338		87.768	2.848		86.154	0.957
9	22.027	92.340	14.90 4	80.267	13.074	16.711	77.958	15.57 5
	17.437	66.558		70.463	5.867		69.982	5.144
	13.177	42.664		59.240	38.852		61.490	44.12 6
	52.630	111.489		115.876	3.934		116.565	4.552
	18.843	84.496		73.686	12.794		72.534	14.15 7

El modelo de isoterma que mejor ajustó los datos experimentales fue el modelo de Freundlich para las isotermas realizadas a 25°C y Langmuir para las isotermas a 15°C y 35°C.

Tabla 3.8 Valores de los parámetros de las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para la adsorción de clorpirifós a pH 5 en solución acuosa sobre TCA a diferente temperatura.

pH 5			Freundlich			Langmuir		
T	Ce (mg/l)	Qexp (mg/g)	N	Qpred (mg/g)	%D	n	Qpred (mg/g)	%D
15° C	4.241	120.561	43.85 8	87.937	27.060	41.029	74.139	38.505
	5.050	70.871		89.881	26.824		76.594	8.076
	9.445	44.409		95.008	113.939		86.096	93.872
	19.349	138.701		98.305	29.125		98.433	29.032
	36.326	81.616		99.850	22.341		110.721	35.661
25° C	20.864	97.503	18.45 7	74.045	24.059	18.836	73.278	24.846
	19.443	58.618		69.745	18.983		69.129	17.932
	15.332	40.479		56.771	40.245		56.812	40.348
	39.497	119.389		122.965	2.995		124.147	3.986
	22.708	84.567		79.488	6.005		78.588	7.069

35° C	11.399	103.399	6.122	103.469	0.067	4.437	100.639	2.670
	6.767	76.598		68.977	9.950		71.674	6.429
	3.872	46.679		42.754	8.408		49.837	6.764
	33.730	206.566		200.399	2.986		203.916	1.283
	20.042	138.336		151.064	9.200		145.309	5.041

Tabla 3.9 Valores de los parámetros de las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para la adsorción de clorpirifós a pH 7 en solución acuosa sobre TCA a diferente temperatura.

pH 7			Freundlich			Langmuir		
T	Ce (mg/l)	Qexp (mg/g)	N	Qpred (mg/g)	%D	n	Qpred (mg/g)	%D
15° C	5.454	115.375	33.721	78.871	31.639	32.511	73.211	36.546
	6.161	70.834		81.235	14.685		74.943	5.801
	5.353	47.541		78.495	65.110		72.949	53.442
	26.119	128.879		98.658	23.449		98.861	23.292
	42.743	75.729		101.265	33.721		108.653	43.476
25° C	12.021	88.849	16.251	103.026	15.957	19.148	105.619	18.875
	10.715	92.228		97.387	5.593		102.094	10.697
	54.395	126.756		163.541	29.021		164.898	30.091
	29.654	174.280		143.581	17.615		137.869	20.892
	39.796	177.291		154.121	13.069		150.372	15.184
35° C	10.944	114.342	24.512	76.665	32.952	24.124	76.046	33.493
	17.106	67.750		96.093	41.836		94.594	39.623
	8.132	47.000		64.203	36.601		65.772	39.941
	25.418	122.911		112.679	8.325		114.793	6.605
	14.128	85.338		87.768	2.848		86.154	0.957

Tabla 3.10 Valores de los parámetros de las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para la adsorción de clorpirifós a pH 9 en solución acuosa sobre TCA a diferente temperatura.

pH 9			Freundlich			Langmuir		
T	Ce (mg/l)	Qexp (mg/g)	n	Qpred (mg/g)	%D	n	Qpred (mg/g)	%D
15° C	6.010	123.399	38.885	84.182	31.781	35.74	77.549	37.156
	4.696	71.946		79.660	10.722		73.772	2.539
	10.102	43.708		91.724	109.857		86.147	97.097
	33.951	133.156		101.062	24.103		110.102	17.313
	27.837	84.869		100.113	17.962		105.765	24.622
25° C	17.868	93.025	29.334	56.992	38.734	107.768	119.017	27.940
	22.401	57.364		66.983	16.769		131.496	129.231
	19.328	37.718		60.352	60.008		123.301	226.899
	44.606	115.503		102.100	11.604		170.578	47.682
	37.576	77.710		92.906	19.555		160.925	107.084
35° C	22.027	92.340	14.904	80.267	13.074	16.711	77.958	15.575
	17.437	66.558		70.463	5.867		69.982	5.144
	13.177	42.664		59.240	38.852		61.490	44.126
	52.630	111.489		115.876	3.934		116.565	4.552
	18.843	84.496		73.686	12.794		72.534	14.157

Al igual que en la temperatura, para el pH se calculó la desviación para conocer a que modelo matemático se ajustaban mejor las isothermas generadas en este trabajo. El modelo de isoterma que mejor ajustó los datos experimentales fue el modelo de Freundlich para las isothermas realizadas a pH 7 y 9 y Langmuir para las isothermas a pH 5.

Con esto, se observa un mejor resultado en de las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para la adsorción de clorpirifós a 35 °C en solución acuosa sobre TCA a diferentes pH. Siendo el pH menor el mejor resultado.

La temperatura juega un papel muy importante, en el caso de las isothermas de adsorción de clorpirifós sobre TCA, bajo el modelo de Freundlich se observa un cambio en el comportamiento de la adsorción del plaguicida con los cambios de temperatura, resaltando que a temperatura ambiente (25 °C) la adsorción de esta plaguicida resulta más eficiente con esta isoterma, y con las otras temperaturas (15°C y 35°C) el ajuste fue mejor con la isoterma de Langmuir (Figura 3.5, 3.6 y 3.7), al realizar este tipo de trabajos en campo se debe tener en cuenta la zona donde se utilizará una técnica como esta para un mejor resultado al utilizar los distintos modelos matemáticos.

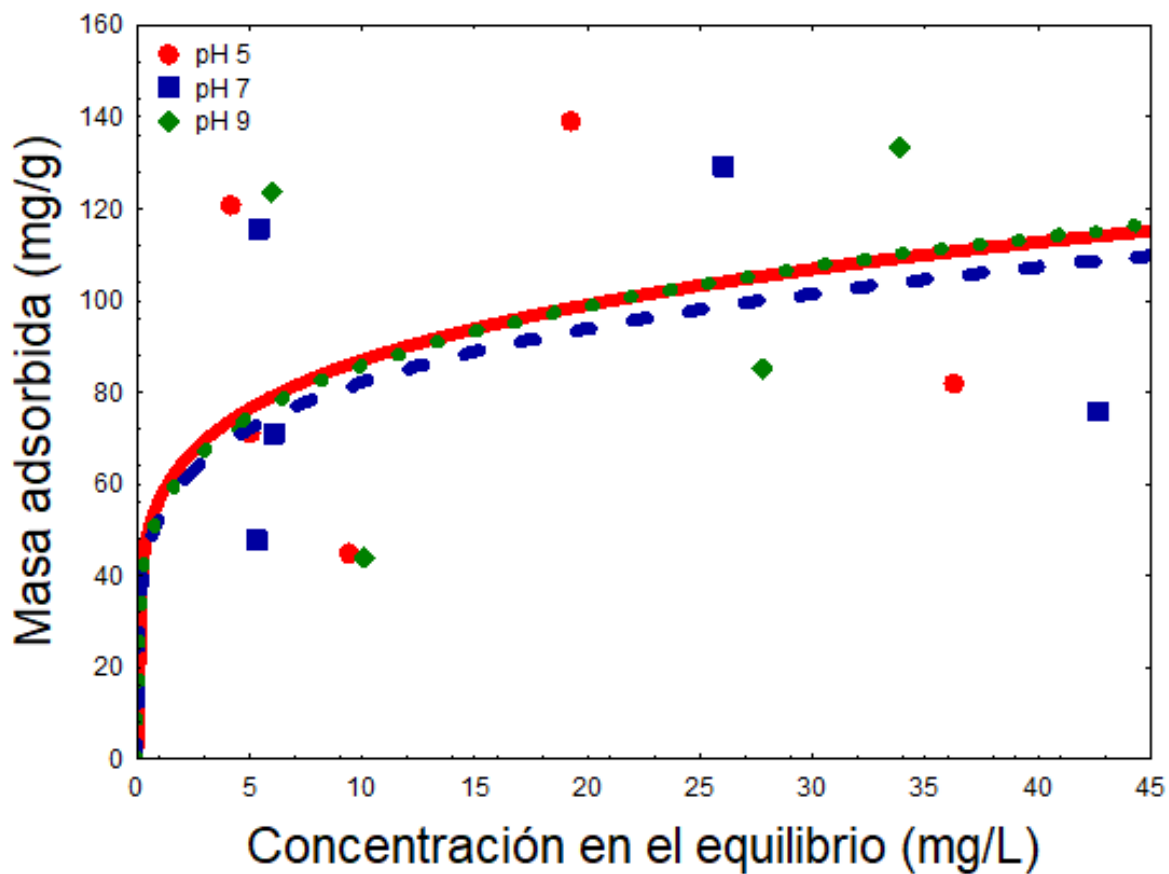


Figura 3.5 Isoterma de adsorción de clorpirifós sobre TCA 15°C. Las líneas representan el modelo de Langmuir.

En el caso de la Isoterma de adsorción de clorpirifós sobre TCA 15°C, no se observa diferencias significativas, ya que al encontrarse la concentración en el equilibrio a 40 mg/L los pH con los que se trabajó adsorben una masa similar, estando en el rango entre 105 y 115 mg/g. con lo cual esta adsorción es constante para los diferentes pH utilizados en el trabajo. Para esta isoterma se obtuvo un mejor ajuste con el modelo de Langmuir.

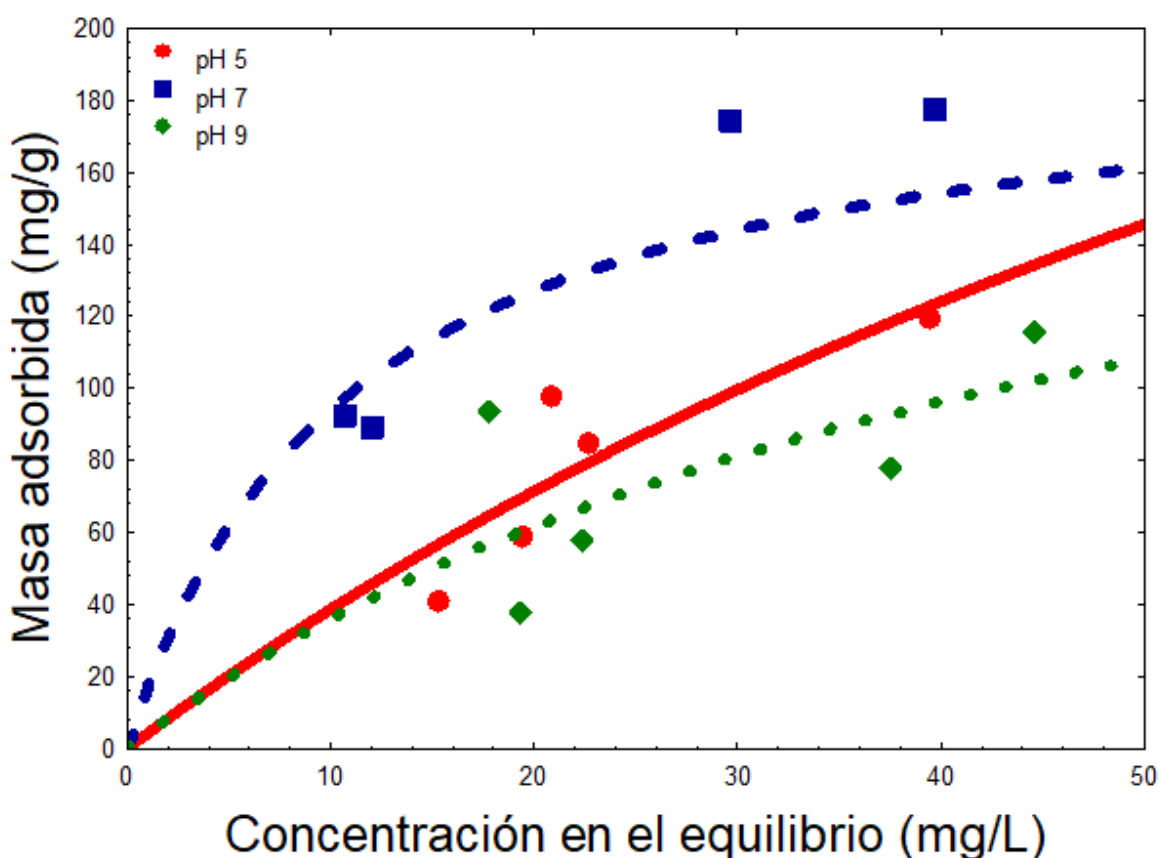


Figura 3.6 Isoterma de adsorción de clorpirifós sobre TCA 25°C. Las líneas representan el modelo de Freundlich.

En el caso de la temperatura ambiente, se observa que en la isoterma de adsorción de clorpirifós sobre TCA a 25°C (figura 3.6), se logró una mejor adsorción a un pH neutro, es decir, a 7. Al encontrarse en una concentración

de 40 mg/L en el equilibrio la masa adsorbida a este pH se eleva casi hasta llegar a 160 mg/g, lo cual contrasta con el pH mayor, donde se obtuvo una adsorción por debajo de los 100 mg/g. para el menor de los pH utilizados en este trabajo obtuvimos una adsorción de 120 mg/g, ajustándose mejor con el modelo de Freundlich.

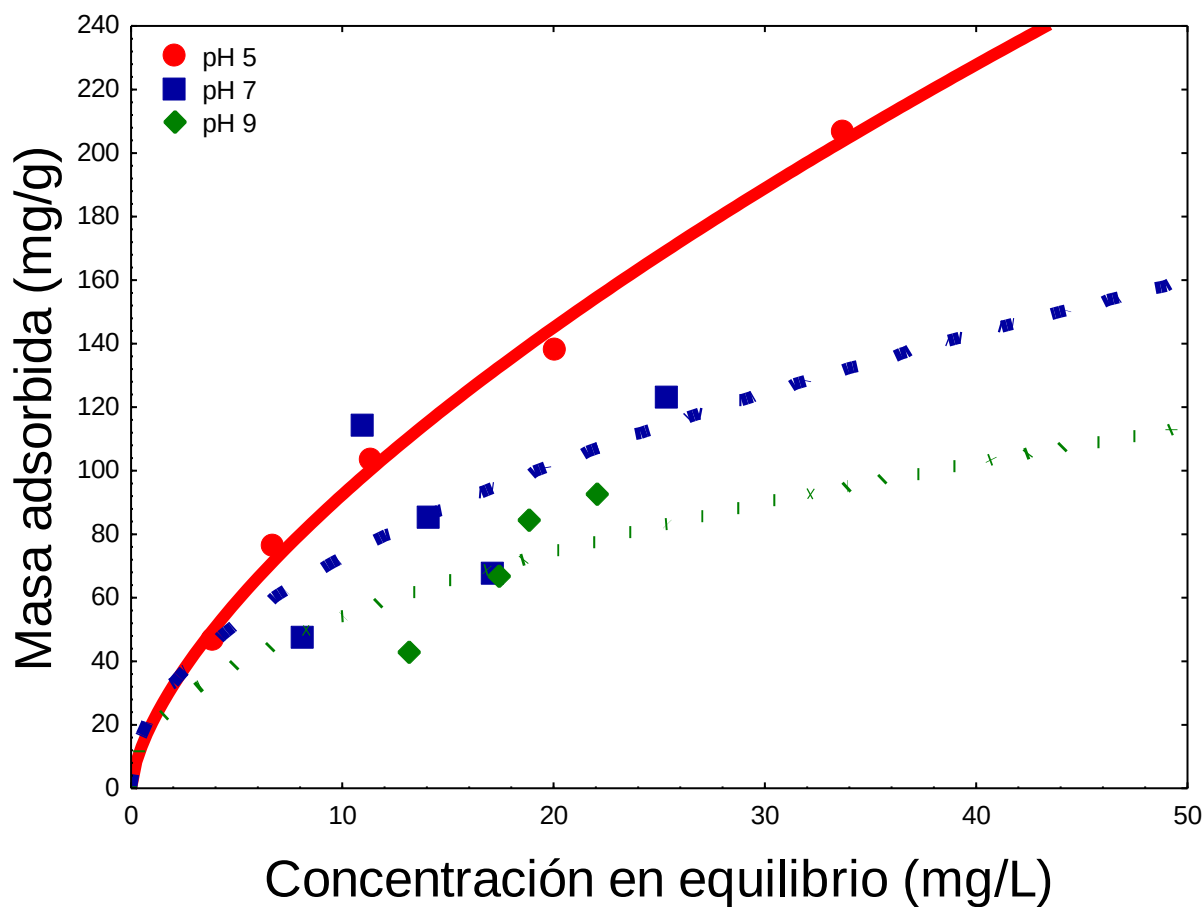


Figura 3.7 Isoterma de adsorción de clorpirifós sobre TCA 35°C. Las líneas representan el modelo de Langmuir.

Al observar la adsorción obtenida con la mayor de las temperaturas trabajadas se puede notar la diferencia de forma inmediata, donde a pH mayores se reduce la masa adsorbida por la TCA, en el caso del mayor de los pH trabajados en estos experimentos a una concentración de 40 mg/L, la cual estaba en el equilibrio contamos con una adsorción de 100 mg/g, al disminuir este a un pH neutro

obtuvimos una adsorción de 140 mg/g y al trabajar a pH 5 obtuvimos una adsorción de 230 mg/g, siendo esta isoterma, trabajada con el modelo de Langmuir.

En resumen, al observar estas isotermas podemos decir que la mejor temperatura de adsorción para clorpirifós sobre la TCA KoTHmex® AW1104 fue a 35°C, donde se obtuvo una masa adsorbida de más de 220 mg/g además de esto, se obtuvo un porcentaje de desviación de 15.09% promedio. Lo cual la vuelve la mejor opción en el caso de este trabajo para lograr reducir la cantidad del plaguicida clorpirifós con tela de carbón activado.

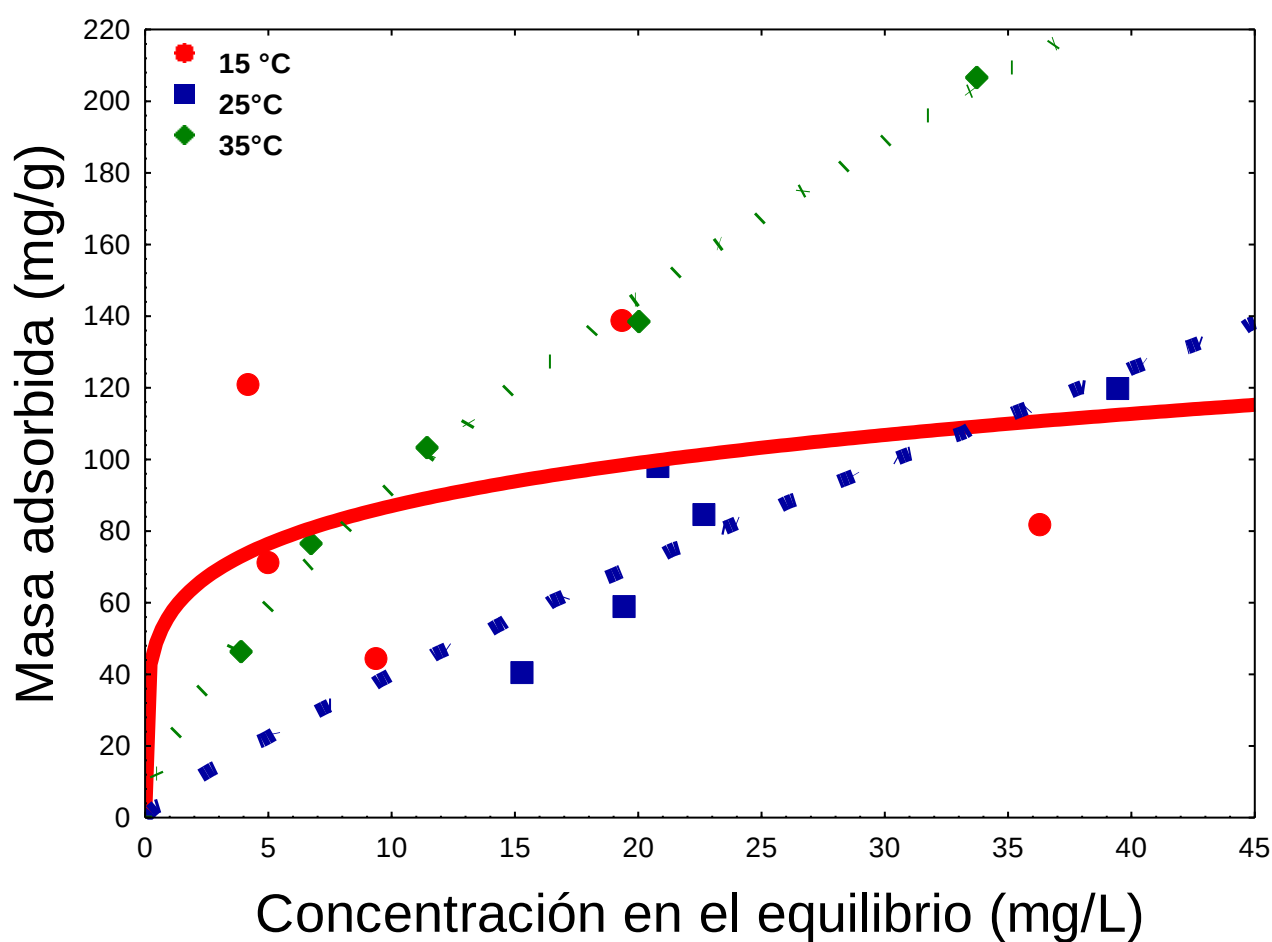


Figura 3.8 Efecto de la temperatura en la adsorción de clorpirifós sobre TCA a pH 5. Las líneas representan el modelo de Langmuir.

Al evaluar el efecto de la temperatura en la adsorción de clorpirifós sobre TCA a pH 5 (figura 3.8) se observó una mejora al aumentar la temperatura de los

experimentos, siendo que a 15 y 25°C no se observó una diferencia significativa, con respecto de 35°C, donde la masa adsorbida a 40 mg/l de la concentración en equilibrio subió de estar a 110-120 mg/g hasta pasar los 220 mg/g. En este caso el modelo matemático que mejor se comportó fue la isoterma de Langmuir.

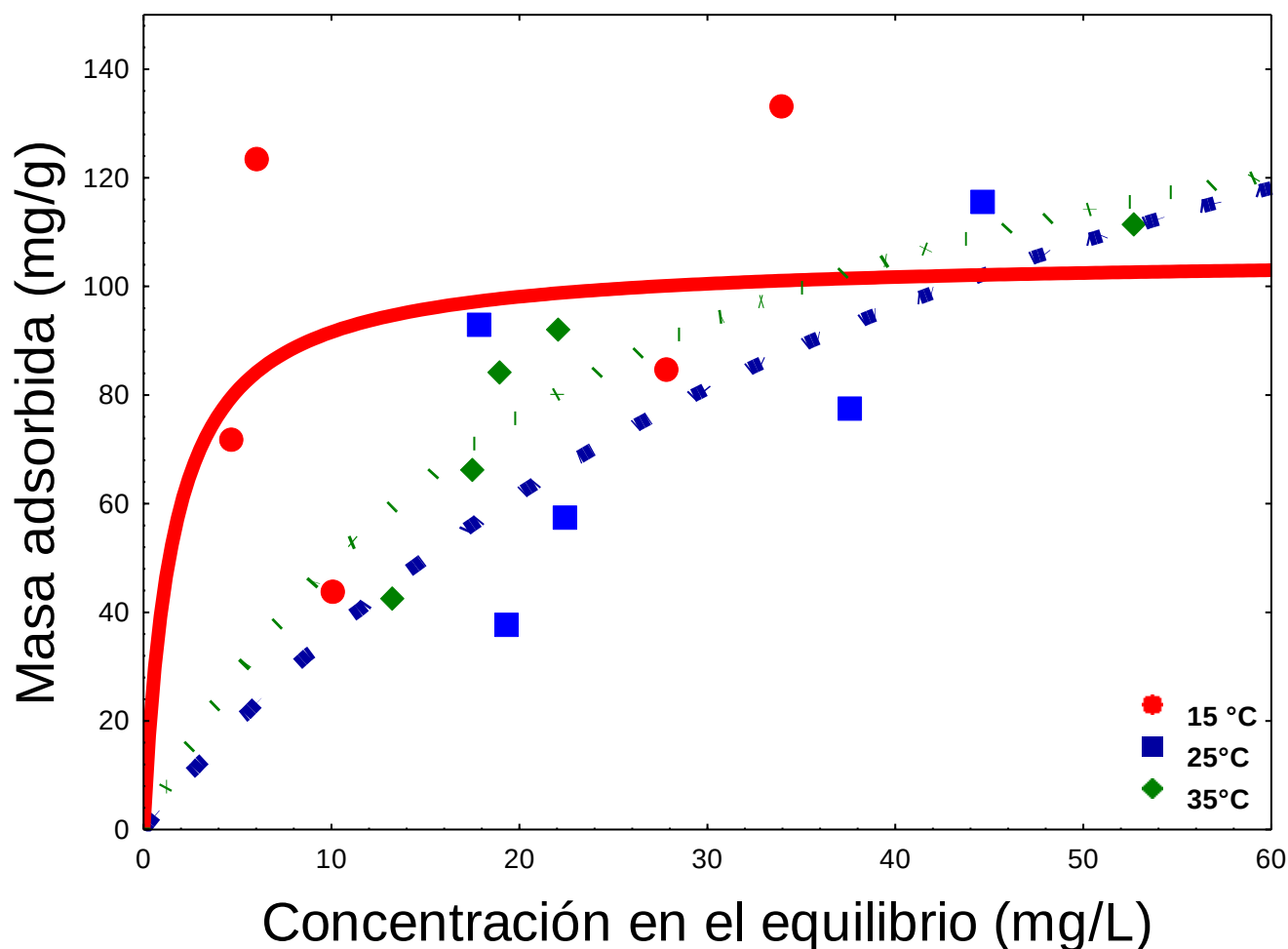


Figura 3.9 Efecto de la temperatura en la adsorción de clorpirifós sobre TCA a pH 7. Las líneas representan el modelo de Freundlich.

En el caso del efecto de la temperatura en la adsorción de clorpirifós sobre TCA a pH 7 (figura 3.9) no se observaron diferencias significativas, siendo que a una concentración de 40 mg/L en el equilibrio la masa adsorbida se observó entre 95 y 105 mg/g. Siendo esta una diferencia mínima y no representando un cambio relevante, en este caso el modelo que mejor se adecuó fue el modelo de Freundlich.

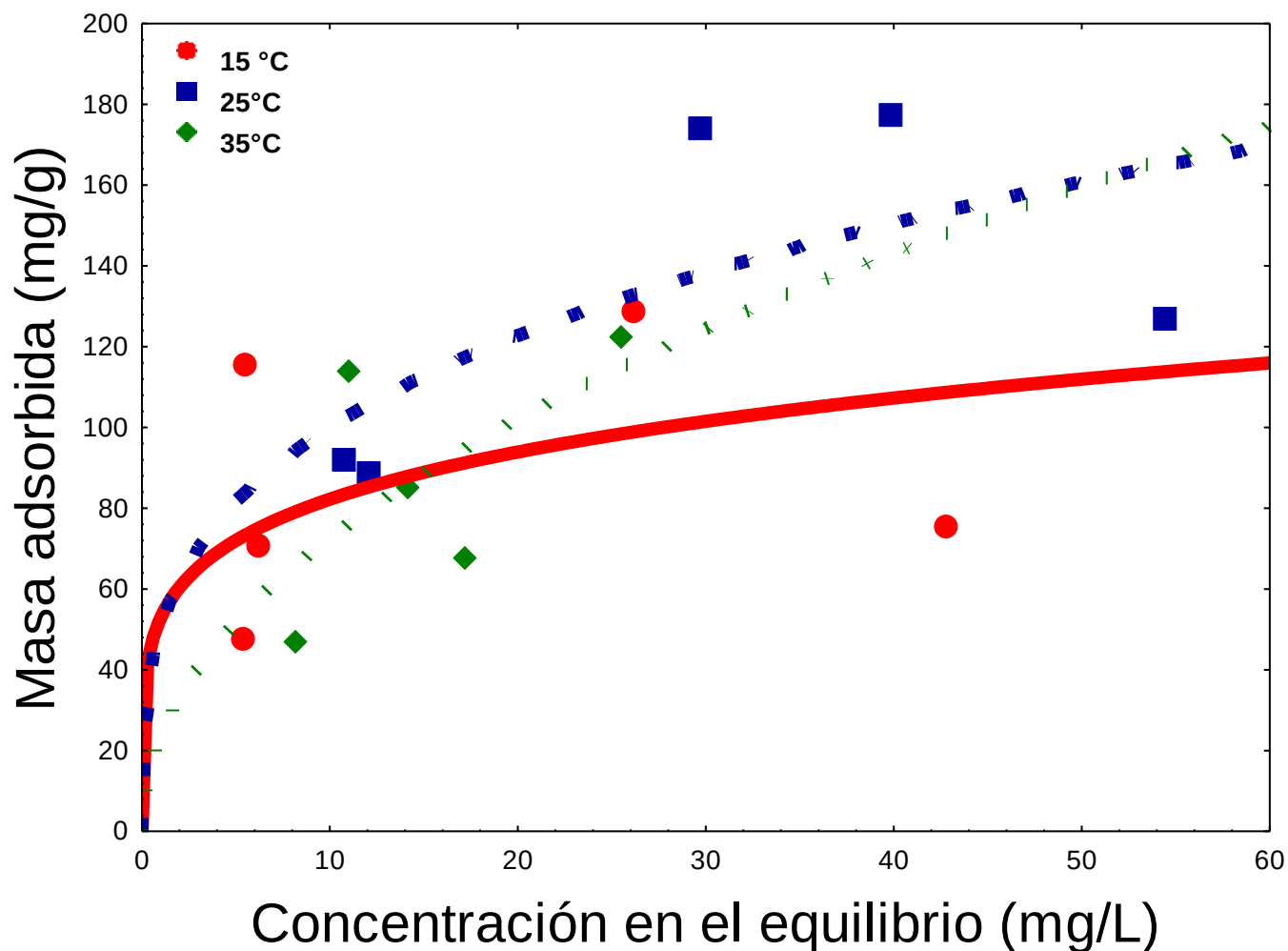


Figura 3.10 Efecto de la temperatura en la adsorción de clorpirifós sobre TCA a pH 9. Las líneas representan el modelo de Freundlich.

Al observar el efecto de la temperatura en la adsorción de clorpirifós sobre TCA a pH 9 (figura 3.10) se puede decir que a temperaturas menores (15°C) la masa adsorbida a una concentración en el equilibrio de 40 mg/L, no es mala, encontrándose en 100 mg/g, sin embargo, es menor a la presentada por las temperaturas mayores, las cuales son un poco superiores a 140 mg/g, entre estas no hay una diferencia significativa, pero es ligeramente mejor la adsorción a temperatura ambiente (25°C).

En el caso del efecto de la temperatura se observó un mejor rendimiento a pH 5, siendo el menor de los trabajados en estos experimentos, en donde a una temperatura de 35°C se obtuvo una adsorción de masa mayor a 220 mg/g, siendo la mejor obtenida durante este trabajo.

Existen diferentes métodos de adsorción de clorpirifós, estos varían en cuanto a los materiales y las condiciones de su adsorción, lo cual indica que el tema se está abordando, pero es de suma importancia recalcar que en estos trabajos las condiciones son distintas y no se pueden establecer parámetros estrictos en cuando la remoción de este contaminante, sin embargo, en algunos de estos resaltan las modificaciones al pH, trabajando de mejor manera a pH. Esto en gran parte se debe a las características del plaguicida tratado, el cual es más propenso a adherirse a superficies cargadas negativamente, es decir a pH menor de 6.9, según el estudio realizado por Dolatadabi, et al. (2022).

A diferencia de otros trabajos donde se utilizaron distintos materiales adsorbentes para la adsorción de clorpirifós, se puede concluir que la tela de carbón activado presentan una mejor capacidad de adsorción, dando como resultado en este trabajo una q máx. de 230 mg/g, a diferencia de la reportada por Dolatadabi, et al. (2022) de 108 mg/g, quienes trabajaron con óxido de grafeno magnético y carboximetilcelulosa, una desventaja de este tipo de materiales es la contaminación que podría producirse si no se controla este insumo. Por su parte, de forma natural quienes obtuvieron una mejor capacidad de adsorción fueron Ettish, et al. (2021), quienes con ramas de canela lograron remover 12.37 mg/g, lo cual se encuentra muy por debajo de lo obtenido en este trabajo. Esto se puede observar en la tabla 3.11, donde los resultados tienden a ser muy bajos, cabe resaltar que la mayoría de estos trabajos utilizan el principio activo, al ser más directo el contaminante utilizar menor cantidad de este para los experimentos, esto podría ser una causa de la poca capacidad de adsorción, así mismo, es importante recalcar la importancia de trabajar con productos comerciales, ya que son los que se encuentran en contacto con medio ambiente y realizar un trabajo con el principio activo no genera un gran impacto, ya que este no es el que se aplica para controlar las plagas que tenemos

en el entorno, volviendo estos resultados poco viables para la aplicación práctica de estos insumos.

Tabla 3.11 Comparación de la capacidad de adsorción de clorpirifós en distintos materiales

Autor	Adsorbente	pH	Temperatura	Q (mg/g)
En este trabajo	TCA	5	35°C	230
Rincón Bedoya, et al. (2016)	Carbón activado: Madera y nuez de palma	7.34-7.63	Ambiente	0.998
				0.497
				0.966
				0.495
Díaz Gómez (2018)	Carbón activado	NE	Ambiente	3.857
				7.606
				5.602
Moradeeya, et al. (2017)	Nanocelulosa	NE	NE	11.3
Ettish, et al. (2021)	Ramas de canela	4-12	NE	12.37
Dolatadabi, et al. (2022)	Óxido de grafeno magnético y carboximetilcelulosa	6	NE	108.3

CONCLUSIONES

El uso de la tela de carbón activado KoTHmex® AW1104, representan una solución viable al problema de contaminación en efluentes acuáticos por el uso indiscriminado de Clorpirifós.

Las propiedades de textura de las TCA demostraron que se trata de un material microporoso, el cual tiene una elevada capacidad de adsorción de contaminantes, en este caso se obtuvo un área específica de $1038 \text{ m}^2/\text{g}$, lo cual entra en el rango establecido por la empresa que comercializa este producto, lo cual se confirmó con la isoterma de Tipo 1 que se obtuvo del análisis del material. Además de esto se obtuvo que la TCA KoTHmex® AW1104 son materiales ácidos, esto gracias a la obtención del PCC (4.0), lo cual se conforma con la obtención de los sitios ácido, los cuales representaron un valor de 2.33 meq/g , marcando una gran diferencia con los sitios ácidos, los cuales fueron de 0.29 meq/g .

Al trabajar con el plaguicida Foley 500 CE MAX y la TCA KoTHmex® AW1104 se observó que, a pH bajo, el modelo que se ajustó mejor fue el de Langmuir y al aumentar la alcalinidad de la solución Freundlich, ajustó mejor a las isotermas de la tela de carbón activado en solución con clorpirifós. En el caso del pH neutro no se observaron grandes cambios y para el pH mayor se observan algunas variaciones con relación a la temperatura utilizada.

Al observar el efecto de la temperatura se concluyó que a medida que aumentaba esta, la isoterma mejoraba su capacidad de adsorción, siendo que a temperaturas más bajas logró remover 110 mg/g , ajustándose mejor al modelo de Langmuir, a temperatura ambiente se obtuvo una mejor adsorción con el modelo de Freundlich, en donde logró remover más de 140 mg/g y a temperatura mayor, es decir, a 35°C la adsorción del plaguicida clorpirifós fue mayor a 220 mg/g . En este trabajo la mejor capacidad de adsorción se dio a pH 5, 35°C .

Es importante recordar que estos resultados pueden deberse a la vía de degradación del plaguicida y a su interacción con el entorno.

A diferencia de otros materiales citados en este trabajo, se demostró que las TCA presentan una mayor capacidad de adsorción que los materiales creados a partir de residuos agropecuarios y en comparación a otros métodos de remoción, la adsorción de clorpirifós con TCA KoTHmex® AW1104 tratada en este estudio resulto ser un método potencialmente viable, debido a que este no necesita otro manejo del material adsorbente y al buscar una solución rápida esta podría ser la mejor opción, gracias a que el material ya viene listo para trabajar con él y nos reduce los procesos para su activación y uso.

Al no existir mucha información sobre remoción de Clorpirifós en el medio ambiente no nos limitamos a decir que esta sería la única forma viable de adsorber este producto, pero si es una buena opción para esto, además no estamos cerrados a buscar nuevos y mejores materiales para mitigar la contaminación que con los años hemos generado con la agricultura.

Además de la protección ambiental, dentro de los análisis realizados se ha demostrado que el uso de TCA es una importante fuente de adsorción del plaguicida clorpirifós y puede ser utilizada como método de protección para los aplicadores de estos insumos al manufacturar prendas de protección para los trabajadores del campo y con esto mejorar las condiciones de salud al manejar este tipo de insumos químicos.

REFERENCIAS

- Aaron, C. K., y Howland, M. A. (1998). Insecticides: organophosphates and carbamates. Goldfranks Toxicologic Emergencies, 6ª edición. Stamford: Appleton and Lange, 1429-1444.
- Agudelo, R. M., Peñuela, G., Aguirre, N. J., Morató, J. y Jaramillo, M L. (2010). Simultaneous removal of chlorpyrifos and dissolved organic carbon using horizontal sub-surface flow pilot wetlands. Ecological Engineering. Volume 36, Issue 10
- Aguirre, M. A., Rojas, A. G., Bermúdez, O. B., y Trochez, F. V. B. (2020). Efectos de actividades humanas extractivas y servicios recreativos sobre la calidad del agua. *Revista de Gestão Social e Ambiental*, 14(2), 82-104.
- Albert, L. A., 2005. Panorama de los plaguicidas en México. Tepic, Nayarit, RETEL, pp. 1-17
- Alonso-Davila, P., Torres-Rivera, O. L., Leyva-Ramos, R. y Ocampo-Pérez, R. 2012. "Removal of pyridine from aqueous solution by adsorption on an activated carbon cloth," Clean—Soil, Air, Water, vol. 40, no. 1, pp. 45–53.
- Al-Saleh, A. 1994. Pesticides: a review article. J Environ Pathol Toxicol Oncol; 13(3):151-61.
- Álvarez Valero M. del C. (2015). Remoción de metales pesados en solución acuosa, utilizando cáscara de nuez pecana (*carya illinoensis*) natural y modificada. UASLP. CIEP. Tesis
- Amaringo Villa, F. A. (2013) "Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes," Rev. Investig. Agrar. y Ambient., vol. 4, no. 2, p. 27, doi: 10.22490/21456453.982.
- Amaringo, A. y Hormaza, A. 2013. Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. Revista de Investigación Agraria y Ambiental. 4(2):27 - 36.

Arcibar-Orozco, Rangel-Méndez, J. R. y Díaz-Flores, P. E. 2015. Simultaneous Adsorption of Pb (II)-Cd (II), Pb (II)-Phenol, and Cd (II)-Phenol by Activated Carbon Cloth in Aqueous Solution. *Water Air Soil Pollut* (2015) 226:2197. DOI 10.1007/s11270-014-2197-1.

Arduini, F., Ricci, F., Tuta, C. S., Moscone, D., Amine, A. y Palleschi, G. 2006. Detection of carbamic and organophosphorous pesticides in water samples using a cholinesterase biosensor based on Prussian, Blue-modified screen-printed electrode,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 580, no. 2, pp. 155-162.

Arellano-Aguilar, O. y Montero-Montoya, R. (2017). El glifosato y los cultivos transgénicos. E F. Bejarano, y F. Bejarano González (Ed.), *Los plaguicidas altamente peligrosos en México* (págs. 153-166). México, México.

ATSDR (1997). Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) Toxicological profile for chlorpyrifos

Ayranci, E. y Hoda, N. 2005. “Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth,” *Chemosphere*, vol. 60, no. 11, pp. 1600–1607.

Babic, B.M., Milonjic S.K., Polovina, M.J. y Kaludierovic, B.V., *Carbon*, 1999, 37, 477-481.

Banco Mundial, 2017. Informe anual 2017 del Banco Mundial: acabar con la pobreza extrema, aumentar la prosperidad compartida

Bandosz, T. J., Jagiello, J., & Schwarz, J. A. (1992). Comparison of methods to assess surface acidic groups on activated carbons. *Analytical Chemistry*, 64(8), 891-895.

Bansal, R. C. y Goyal, M. (2005). *Activated carbon adsorption*. Boca Raton: Taylor & Francis.

Bartual Sánchez, J. y Berenguer Subils, J. 1986. NTP 143: Pesticidas: clasificación y riesgos principales. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo

Bedmar, F., Gianelli, V., Angelini, H y Viglianchino, L. (2015). Riesgo de contaminación del agua subterránea con plaguicidas en la cuenca del arroyo El Cardalito, Argentina. RIA / Vol. 41 / N.º 1

Bejarano-González F. (2017). Los plaguicidas altamente peligrosos nuevo tema normativo internacional y su perfil nacional en México. (Bejarano-González F. Ed.). RAPAM, CIAD, Red Temática de Toxicología de Plaguicidas, UAEMEX, INIFAP, UCCS, IPEN, PNUD. México, pp: 10-96.

Bejarano-González, F., y Rojas-García, A. E. 2023. Informe sobre Clorpirifós en México. Razones para su prohibición, México, RAPAM. Segunda edición.

Boedeker, W., Watts, M., Clausing, P. y Marquez, E. 2020. The global distribution of acute unintentional pesticide poisoning: estimations based on a systematic review. BMC Public Health, 20, 1875.

Bravo Zapata, L. M. (2020). Efecto del pH en la adsorción de cromo hexavalente por la pectina de *Citrus reticulata* en soluciones sintéticas.

Bray, R. G. y Sibilía, J. P. 1996. A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis. Chapter 2. Molecular Spectroscopy. WILEY-VCH.

Carrales-Alvarado, D.H., Leyva-Ramos, R., Rodríguez-Ramos, I. et al. Adsorption capacity of different types of carbon nanotubes towards metronidazole and dimetridazole antibiotics from aqueous solutions: effect of morphology and surface chemistry. Environ Sci Pollut Res 27, 17123–17137 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08110-x>

Castillo, B., Ruiz, J., Manrique, M. y Pozo, C. (2021). Contaminación por plaguicidas agrícolas en los campos de cultivo en Cañete (Perú). Revista Espacios, vol. 4 (No. 10), 11-22. ISSN 0798 101.

Caviedes Rubio, D. I. y Espinosa Pastrana, N. L. 2020. Tratamientos para la remoción de pesticidas presentes en aguas residuales

Chai, L. K., Wong, M. H. y Bruun Hansen, H. C. 2013. "Degradation of chlorpyrifos in humid tropical soils," *J. Environ. Manage.* vol. 125, pp. 28-32

Chawla, P., Kaushik, R., Shiva Swaraj V. J. y Kumar, N. 2018. Organophosphorus pesticides residues in food and their colorimetric detection, *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* vol. 10, pp. 292-307

Citartan, M. y Tang, T. H. 2019. "Recent developments of aptasensors expedient for point-of-care (POC) diagnostics," *Talanta*, vol. 199, no. February, pp. 556-566.

Climent, M. J., Herrero-Hernández E., Sánchez-Martín, M. J., Rodríguez-Cruz, M. S., Pedreros, P. y Urrutia, R. 2019. "Residues of pesticides and some metabolites in dissolved and particulate phase in surface stream water of Cachapoal River basin, central Chile, *Environ. Pollut.* vol. 251, pp. 90-101.

Cocca, C., Ventura, C., Nunez, M., Randi, A. y Venturino, A. (2015). El organofosforado clorpirifós como disruptor estrogénico y factor de riesgo para el cáncer de mama. *Acta toxicológica argentina*, 23(3), 142-152. http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1851-37432015000300005&lng=es&tlng=es.

Cofepris, 2023. Norma para Buenas Prácticas de Fabricación de Principios Activos con Estándares de la Unión Europea

CONAGUA (2018), Estadísticas del Agua en México, Comisión Nacional del Agua, México.

Cooney, D.O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Lewis Publishers, Washington, D.C. USA.1998.

Crittenden, J. C. y Montgomery Watson Harza (Firm) (Eds.). (2012). MWH's water treatment: principles and design (3rd ed). Hoboken, N.J: John Wiley & Sons.

Dalpíaz, M. J. y Andriulo, A. (2017). Comparación de índices de riesgo de lixiviación de plaguicidas. Asociación Argentina Ciencia del Suelo.

de Oliveira, A. G., Ribeiro, J. P., de Oliveira, J. T., De Keukeleire, D., Duarte, M. S. y do Nascimento, R. F. 2014. Degradation of the pesticide chlorpyrifos in aqueous solutions with UV/H₂O₂: optimization and effect of interfering anions. *J Adv Oxid Technol* 17(1):133–138

del Puerto Rodríguez, Asela M, Suárez Tamayo, Susana, & Palacio Estrada, Daniel E. (2014). Efectos de los plaguicidas sobre el ambiente y la salud. *Revista Cubana de Higiene y Epidemiología*, 52(3), 372-387.

Diario Oficial de la Unión Europea L 125/52

Díaz-Flores, P. E., Leyva-Ramos, R., Guerrero-Coronado, R. M. y Mendoza-Barron, J. 2006. “Adsorption of pentachlorophenol from aqueous solution onto activated carbon fiber,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 45, no. 1, pp. 330–336.

Dilokekunakul, W.; Teerachawanwong, P.; Klomkliang, N.; Supasitmongkol, S.; Chaemchuen, S. Effects of nitrogen and oxygen functional groups and pore width of activated carbon on carbon dioxide capture: Temperature dependence. *Chem. Eng. J.* 2020, 389, 124413.

Eaton, D. L., Daroff, R. B., Autrup, H., Bridges, J., Buffler, P., Costa, L. G., Coyle, J., McKhann, G., Mobley, W. C., Nadel, L., Neubert, D., Schulte-Hermann R. y Spencer, P. S. (2008) Review of the Toxicology of Chlorpyrifos With an Emphasis on Human Exposure and Neurodevelopment, *Critical Reviews in Toxicology*, 38:sup2, 1-125, DOI: 10.1080/10408440802272158

Elfikrie, N., Bin Ho, Y., Zaldon, S. Z., Juahir, H y Sing Tan, E. S, 2020. Occurrence of pesticides in surface water, pesticides removal efficiency in drinking water treatment plant and potential health risk to consumers in Tenggi River Basin, Malaysia. *Sci. Total Environ.*

Estévez Mujica, C. F., Moreno-Pirajan, J. C. y Vargas, E. M. (2006). Obtención, caracterización y ensayo de telas de carbón activas. *Revista de Ingeniería*, 23, 68-75. <https://dx.doi.org/10.16924>

FAO (2021), 2021 State of Food Security and Nutrition in the World – Report and InBrief

FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura). 2016. Glosario de términos fitosanitarios NIMF 5. Roma. 41 p.

FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura), 2002. Guías sobre Buenas Prácticas para la Aplicación Aérea de Plaguicidas. Obtenido de: <http://www.fao.org/docrep/006/Y2766S/Y2766S00HTM>

Femia, J., Mariani, M., Zalazar, C. y Tiscornia I. 2013. Photodegradation of chlorpyrifos in water by UV/H₂O₂ treatment: toxicity evaluation. *Water Sci Technol* 68(10):2279–2286. doi:10.2166/wst.2013.493

Fernández-Martínez, M., Vicca, S., Janssens, I.A, Ciais, P., Obersteiner, M., Bartons, M., Sardans, J., Verger, A., Canadell, J. G., Chevallier, F., Bernhofer, C., Curtis, P. S., Gíanelle, D., Grünwald, T., Heinesch, B., Ibrom, A., Knhol, A., Laurila, T, Law, B. E., Limousin, J. M., Longdoz, B., Loustau, D., Mammarella, I. y Peñuelas, J. Atmospheric deposition, CO₂, and change in the land carbon sink. *Sci Rep* 7, 9632 (2017). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08755-8>

Ferrer A, 2003. intoxicación por Plaguicidas. ANALES Sis San Navarra 2003, Vol. 26, Suplemento 1

Ferrer A. y Cabral R. 1993. Collective poisoning caused by pesticides: mechanism of production mechanism of prevention. *Reviews of Environmental Toxicology*; 5: 161-20

Fonseca Sánchez, A., Madrigal Solís, H., Núñez Solís., C., Calderón Sánchez, H., Moraga López, G y Gómez Cruz, A., (2019). Evaluación de la amenaza de

contaminación al agua subterránea y a áreas de protección a manantiales en las subcuencas Maravilla-Chiz y Quebrada Honda, Cartago, Costa Rica

Forde, M., Izurieta, R., Ôrmeci, B., Arellano, M., y Mitchell, K. (2019). Agua y salud. *Calidad. Del. Agua En. las Américas*, 29.

García-Guel, Y. Y., Múzquiz-Ramos, E. M., y Ríos-Hurtado, J. C. (2019). Telas de carbón activado: generalidades y aplicaciones. TIP. Revista especializada en ciencias químico-biológicas, 22, e182. Epub 04 de marzo de 2020.

Garrido, B. B. (2021). *Régimen jurídico administrativo de la sequía y escasez hídrica: instrumentos para su prevención y gestión*. ARANZADI/CIVITAS.

Garzón Santamaría, J. A. y González López, L. A. “Adsorción de Cr (VI) utilizando carbón activado a partir de cáscara de naranja,” Universidad de Cartagena, 2012.

Grcic, I., Koprivanac, N. y Vujevic, D. 2009. REMOVAL OF ATRAZINE HERBICIDE FROM MODEL WASTEWATER Tecnología Química, vol. XXIX, núm. 1, enero-abril, 2009, pp. 32-42 Universidad de Oriente Santiago de Cuba, Cuba

Han, Y., Mo, R., Yuan, X., Zhong, D., Tang, F., Ye, C. y Liu, Y. 2017. Pesticide residues in nut-planted soils of China and their relationship between nut/soil,” Chemosphere, vol. 180, pp. 42-47.

Hatzios, K.K. 1991. Biotransformations of herbicides in higher plants. In: Grover R, Cessna AJ (eds) Environmental chemistry of, vol 2. CRC Press, Boca Raton, pp 141–185

Hernández Castellanos, J. L., Cuervo González, R., Montañez Soto, J. L., Hernández Castellanos, N. D. Pérez Vargas, M. A., Cruz Hernández, A. y Chaires Martínez, L. (2021) Biodegradación de plaguicidas organofosforados y organoclorados por *Candida tropicalis* y *Stenotrophomonas maltophilia* en microcosmos del suelo Revista internacional de contaminación ambiental, vol. 37, 53889, 2021 Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Ciencias de la Atmósfera

Holguín Céspedes, G. K., Millán Ocampo, L. M., Mahecha Méndez, E. J., Céspedes Rubio, A. E. y Rondón Barragán, I. S. (2019). Evaluación de la toxicidad del Clorpirifós en alevinos de Camacha. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 35 (4) 815-829, 2019DOI: 10.20937/RICA.2019.35.04.04

Hu, D., Kiang, M., Ge, T., Liu, X, Li, Z. y Zhu, K. 2020. Pesticide residues in vegetables in four regions of Jilin Province,” *Int. J. Food Prop.*, vol. 23, no. 1, pp. 1150-1157.

Huang, X. 2009, Fabrication and Propieties of Carbon Fibers. *Materials* 2009, 2(4), 2369-2403; <https://doi.org/10.3390/ma2042369>

Hussain, O. A., Hathout, A. S., Abdel-Mobdy, Y. E., Rashed, M. M., Rahim, E. A., & Fouzy, A. S. M. (2023). Preparation and characterization of activated carbon from agricultural wastes and their ability to remove chlorpyrifos from water. *Toxicology Reports*, 10, 146-154.

Ikehata, K. y El-Din, M.G. 2006. Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and fenton-type advanced oxidation processes: a review. *J Environ Eng Sci* 5(2):81–135

INEGI (2021). Características de las defunciones registradas en México durante 2020

Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC). 2019 Martínez Arroyo A., Gavilán García A, Mendoza Cantú A. Diagnóstico sobre la Contaminación por Plaguicidas en Agua Superficial, Agua Subterránea y Suelo.

Jacob, M.M., Ponnuchamy, M., Kapoor, A. y Sivaraman P. 2020. Bagasse based biochar for the adsorptive removal of Chlorpyrifos from contaminated water *J. Environ. Chem. Eng.*, Article 103904

Jeyaratnam, J., y Maroni, M. (1994). Organophosphorous compounds. *Toxicology*, 91(1), 15-27.

Jianlong, W., Hanchang, S. y Yi, Q. 2000. Wastewater treatment in a hybrid biological reactor (HBR): effect of organic loading rates. *Process Biochemistry*. Volume 36, Issue 4, November 2000, Pages 297-303

Jiménez Peña, A. K. 2017. Remoción de diclofenaco en solución acuosa, mediante carbón activado de cáscara de nuez pecana. UASLP. FI. Tesis

John, E. M. y Shaik, J.M. 2015. Chlorpyrifos: pollution and remediation. *Environ Chem Lett* 13, 269–291. <https://doi.org/10.1007/s10311-015-0513-7>

Kim, J.W., M.H. Sohn, D.S. Kim, S.M. Sohn y Y.S. Kwon. *J. Haz. Mat.*, 2001, B85, 301- 315.

Kisch, H., Burgeth, G., and Macyk, W. (2004) Visible light photocatalysis by a titania transition metal complex. *Adv. Inorg. Chem.*, 56, 241–259.

Kordek, K., Yin, H., Piotr Rutkowski y Zhao, H. 2019. Cobalt-based composite films on electrochemically activated carbon cloth as high-performance overall water splitting electrodes, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 44, Issue 1, pp. 23-33, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.095>.

Koukouvinos G., Tsiaila, Z., Petrou, P. S., Misiakos, K., Goustouridis, D., Ucles-Moreno, A., Fernandez-Alba, A. R., Raptis, I. y Kakabakos, S. E., 2017. Fast simultaneous detection of three pesticides by a White Light Reflectance Spectroscopy sensing platform, *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 238, pp. 1214-1223.

Kurt-Karakus, P. B., Teixeira, C., Small, J., Muir, D. y Bidleman, T. F., 2011. Current-use pesticides in inland lake waters, precipitation, and air from Ontario, Canada,” *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 30, no. 7, pp. 1539-1548.

Lee, W. J., Blair, A., Hoppin, J. A., Lubin, J. H., Rusiecki, J. A., Sandler, D. P., Dosemeci, M. y Alavanja, M. C. R. 2004. Cancer incidence among pesticide applicators exposed to chlorpyrifos in the Agricultural Health Study. *Journal of the National Cancer Institute*. 96:1781-1789.

Lee, W. J., Colt, J. S., Heineman, E. F., McComb, R., Weisenburger, D. D., Lijinsky, W. y Ward, M. H. 2005. Agricultural pesticide use and risk of glioma in Nebraska, United States. *Occupational and environmental medicine*.62:786-;792.

Lee, W. J., Sandler, D. P., Blair, A., Samanic, C., Cross, A. J., Alavanja, M. C. R. 2007. Pesticide use and colorectal cancer risk in the Agricultural Health Study. *Int J Cancer*. 121:339-;346.

Leyva Morales, J. B., Valdez Torres, J. B., Bastidas Bastidas, P, J., Angulo Escalante, M. A., Sarmiento Sánchez, J. I., Barraza Lobo, A. L., Olmeda Rubio, C. y Chaidez Quiroz, C. (2017). Monitoreo de residuos de plaguicidas en ríos del noroeste de México. *Acta Universitaria*, 27(1), 45-54. doi: 10.15174/au.2017.1203

Leyva Ramos, R. (2017). Importancia y Aplicaciones de la Adsorción en Fase Líquida

Leyva Ramos, R. y Díaz Flores, P. E. 2005. Adsorción de plaguicidas en solución acuosa sobre fibras de Carbón Activado Descontaminación Ambiental Mediante Adsorbentes (pp.123-144) Edition: FirstChapter: Capitulo 6 Publisher: Ediciones CYTED

Leyva-Ramos, R., Berber-Mendoza, M. S., Salazar-Rabago, J., Guerrero-Coronado, R. M. y Mendoza-Barron, J., 2010. Adsorption of lead (II) from aqueous solution onto several types of activated carbon fibers. Springer Science+Business Media.

Leyva-Ramos, R., Ocampo-Perez, R. y. Mendoza-Barron, J. 2012. "External mass transfer and hindered diffusion of organic compounds in the adsorption on activated carbon cloth," *Chemical Engineering Journal*, vol. 183, pp. 141–151.

Londoño-López, Martha Cecilia. (2018). Retos y desafíos de las políticas públicas para la igualdad de género y los derechos humanos en el marco de la agenda 2030 y los objetivos de desarrollo sostenible. *Prospectiva*, (25), 13-28. <https://doi.org/10.25100/prts.v0i25.6004>

Lotter, D. W. (2003). Organic agriculture. *Journal of Sustainable Agriculture*, 21, 59-128.

Marchis, D., Ferro, G. L., Brizio, P., Squadrone, S. y Abete, M. C. 2012. Detection of pesticides in crops: A modified QuEChERS approach," *Food Control*, vol. 25, no. 1, pp. 270-273.

Marrero Marrs, K. A. 1996. The functions and regulation of glutathione S-transferases in plants. *Annu Rev Plant Biol* 47(1):127–158. doi:10.1146/annurev.arplant.47.1.127

Mathur, H. B., Agarwal, H. C., Johnson, S. y Saikia, N. 2005. Analysis of Pesticide Residues in Blood Samples from Villages of Punjab INVESTIGATORS CSE Report: Analysis of Pesticide Residues in blood samples from villages of Punjab.

Molina Morales, Y., Flores García, M., Balza Quintero, A., Benítez Díaz, P. y Miranda Contreras, L., (2012). Niveles de plaguicidas en aguas superficiales de una región agrícola del estado Mérida, Venezuela, entre 2008 y 2010. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 28 (4) 289-301.

Moradeeya, P. G., Kumar, M. A., Thorat, R., Rathod, R. B. M., Khambhaty, Y. y Basha, S. J. C. 2017. Nanocellulose for biosorption of Chlorpyrifos from water: chemometric optimization, kinetics and equilibrium *Cellulose*, 24, pp. 1319-1332, 10.1007/s10570-017-1197-x

Moreno, W. X. I., Logroño, J. P. A., & Zambrano, P. V. M. (2020). Degradación de pesticidas organoclorados mediante la aplicación de nanopartículas de TiO₂ y sus posibles aplicaciones. *Dominio de las Ciencias*, 6(2), 803-834.

Moreno-Castilla, C., Álvarez-Merino, M. A., Pastrana-Martínez, L. M. y López-Ramón, M. V. 2010. Adsorption mechanisms of metal cations from water on an oxidized carbon surface, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 345, pp. 461–466.

Muñiz Valencia, R., Leyva Morales, J. B., Jurado Jurado, J. M., Sarabia-García, O. R., Hernández Madrigal, J. V., Ceballos Magaña, S. G. y Bejarano-Ramírez, S. G. (2019). Determinación de plaguicidas en suelo agrícola mediante extracción en fase sólida y cromatografía de líquidos de alta eficiencia (HPLC) acoplada a un detector de arreglo de diodos (DAD). *Acta Universitaria* 29, e2287 doi. <http://doi.org/10.15174.au.2019.2287>

Narahashi, T. 1996. Neuronal ion channels as the target sites of insecticides. *Pharmacol Toxicol* 78:1–14pp.

Navarrete, D., Vélez, C., Quijano, N. (2014). Elaboración de carbón activado a partir de materiales no convencionales, para ser usado como medio filtrante. [Tesis de Grado]. Escuela Superior Politécnica del Litoral

Nitscheke L, Wilk A, Schussler W, Metzner G y Lind G, 1999. Biodegradation in laboratory activated sludge plants and aquatic toxicity of herbicides. *Chemosphere* 39: 2313-2323.

Nwosu, F. O., Ajala, O. J., Okeola, F. O., Adebayo, S. A., Olanlokun, O. K., & Eletta, A. O. (2019). Adsorption of chlorotriazine herbicide onto unmodified and modified kaolinite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 45(2), 99-107.

Ohtani, B. (2014). Revisiting the fundamental physical chemistry in heterogeneous photocatalysis: its thermodynamics and kinetics. *Physical chemistry chemical physics*, 16(5), 1788-1797.

Ohtani, B. (2016). Hidden but possibly fatal misconceptions in photocatalysis studies: a short critical review. *Catalysts*, 6(12), 192.

Organización Mundial de la Salud (OMS). Organización Panamericana de la Salud (OPS). Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. 1990. Serie Vigilancia, 9. Plaguicidas organoclorados. México: OMS/OPS.

Ortiz Polo, A. (2023) Agua segura y salud ambiental. *Agua para la vida*, 26

Osuna Flores, I., Galindo, J. G. y Riva, M. C. (1999): «Resumen de la tesis doctoral “Evaluación toxicológica de plaguicidas organofosforados y organoclorados sobre camarones del género *Penaeus* sp en Sinaloa, México”». Boletín INTEXTER, 114:61-70

Ouyang, X. y Lee, S.Y. Improved estimates on global carbon stock and carbon pools in tidal wetlands. Nat Commun 11, 317 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-14120-2>

Ovín-Ania M. C. (2003). Depuración de efluentes industriales con carbón activo. Adsorción de contaminantes y regeneración del adsorbente. Universidad de Oviedo. Tesis.

Pastrana-Martínez, L. M., López-Ramón, M. V. y Moreno-Castilla, C. 2009. Adsorption and thermal desorption of the herbicide fluroxypyr on activated carbon fibers and cloth at different pH values, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 331, no. 1, pp. 2–7.

Pérez-López, E. 2012. Plaguicidas Botánicos: una alternativa a tener en cuenta. Fitosanidad, vol. 16, núm. 1, abril, 2012, pp. 51-59 Instituto de Investigaciones de Sanidad Vegetal La Habana, Cuba

Pesticide Action Network (2021). Lista de Plaguicidas Altamente Peligrosos de PAN.

Sandoval Ramírez, I. T. (2020). “*Análisis de la adsorción de un colorante en un material natural o sintético*” (Doctoral dissertation, UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA).

Ramírez, J. A., y Lacasaña, M. (2001). Plaguicidas: clasificación, uso, toxicología y medición de la exposición. *Arch Prev Riesgos Labor*, 4(2), 67-75.

Rangel-Méndez, J. R., Streat, M. (2002). Adsorption of cadmium by activated carbon cloth: influence of surface oxidation and solution pH. Water Research, 36(5), 1244-1252.

Ray, D.E. 2000. Pesticide neurotoxicity in Europe: real risks and perceived risks. *Neurotoxicology*; 21(1-2): 219-221pp.

Reigart J. R. y Roberts, J. R. 2013. Recognition and Management of Pesticide Poisonings. U.S. Environmental Protection Agency (EPA). Sixth Edition. https://www.epa.gov/sites/production/files/201501/documents/rmpp_6thed_final_lowresopt.pdf

Reyes Martínez, A., Castro Ramírez, J. C., Martínez Atilano, G. (2019). Transferencia y conservación de la infraestructura hidroagrícola en el Alto Río Lerma, Guanajuato. *Entreciencias: diálogos en la sociedad del conocimiento*, 7(20), 65-76.

Rincón Bedoya, N. y Cortés Rodríguez, R., 2016. Cálculo de las isothermas de adsorción para el pesticida clorpirifós en agua cruda de la planta de potabilización de la Ciudad de Pereira

Rincón, J. y Boves, M. (2013). Eutrofización del lago de Maracaibo: pasado, presente y perspectivas. In K. Sebriant (Eds.), EDILUZ (pp. 311-346). Venezuela: Maracaibo

Rodríguez Aguilar, B. A., Martínez Rivera, L. M., Peregrina Lucano, A. A., Ortiz Arrona, C. I. y Cárdenas Hernández, O. G. (2019). Análisis de residuos de plaguicidas en el agua superficial de la cuenca del río Ayuquila-Armería, México. *Terra Latinoamericana* 37: 151-161.

Rodríguez Sánchez, A y Barrientos Murcía, I. (2018). Evaluación de la factibilidad del tratamiento de aguas residuales con contenido de clorpirifos mediante el acople de fotocatalisis heterogénea en un colector parabólico compuesto y proceso biológico anaerobio. Universidad Francisco de Paula Santander.

Rossi E. M. (2020) Antología toxicológica del glifosato +1000 evidencias científicas publicadas sobre los impactos del glifosato en la salud, ambiente y biodiversidad. 5ª edición. Naturaleza de derechos.

Rye, C., Wise, R., Jurukovski, V., DeSaix, J., Choi, J. y Avissar, Y. (2016). The Chemistry of Life, Biology.

Sandoval-Ibarra, Federico D., López-Cervantes, José L., & Gracia-Fadrique, Jesús. (2015). Ecuación de Langmuir en líquidos simples y tensoactivos. *Educación química*, 26(4), 307-313

Sanghi, R., Pillai, M. K. K., Jayalekshmi, T. R. y Nair, A. 2003. Organochlorine and organophosphorus pesticide residues in breast milk from Bhopal, Madhya Pradesh, India," *Hum. Exp. Toxicol.*, vol. 22, no. 2, pp. 73-76.

Sarabia Meléndez, I. F., Cisneros Almazán, R., Aceves de Alba, J., Durán García, H. M., y Castro Larragoitia, J. (2011). Calidad del agua de riego en suelos agrícolas y cultivos del Valle de San Luis Potosí, México. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 27(2), 103-113.

Sarria-Villa, R. A., Gallo-Corredor, J. A., y Pérez, E. H. (2020). Tecnologías de remoción de plaguicidas presentes en aguas. *Journal de Ciencia e Ingeniería*, 12(1).

Sasal, M. C., Wilson, M. G., Sione, S. M., Beghetto, S. M., Gabioud, E. A., Oszust, J. D., Paravani, E. V., Demonte, L., Repetti, M. R., Bedendo, D. J., Medero, S. L., Goette, J. J., Pautasso, N. y Schulz, G. A. 2017. Monitoreo de glifosato en agua superficial en Entre Ríos. La investigación acción participativa como metodología de abordaje. RIA.

Schettler, T., Stein, J., & Fay Reich, M. V., (2022). En la línea de Fuego. Amenazas tóxicas para el desarrollo del niño. Greater Bostoneladas Physician for Social Responsibility (PSR), Bostoneladas USA. Traducido y adaptado por la Asociación de Médicos por el Medio Ambiente, AAMMA. Argentina.

Segovia Sandoval S. J. (2015). Equilibrio y velocidad de adsorción de zinc (II) en solución acuosa sobre cáscara de nuez modificada. Tesis.

SENASICA (2018). Anexo técnico 1. Requisitos generales para la certificación y reconocimiento de sistemas de reducción de riesgos de contaminación (SRRC),

buen uso y manejo de plaguicidas (BUMP) o buenas prácticas agrícolas en la actividad de cosecha (BPCO) durante la producción primaria de vegetales.

Sierra Cortés, J. C., Vega y León, S., Gutiérrez Tolentino, R., Ortíz Salinas, R., Pérez Gonzales, J. P y Escobar Medina, A. C. (2019). Plaguicidas organoclorados en agua de la laguna negra de Puerto Marqués, Acapulco, Guerrero, México.

Silva-Madera, R.J., Salazar-Flores, J., Peregrina-Lucano, A. A. 2021. Pesticide Contamination in Drinking and Surface Water in the Cienega, Jalisco, Mexico. *Water Air Soil Pollut* 232, 43.

Silveira-Gramont, M I., Aldana-Madrid, M. L., Piri-Santana, J., Valenzuela-Quintanar, A. I., Jasa-Silveira, G., y Rodríguez-Olibarria, G. (2018). Plaguicidas agrícolas: un marco de referencia para evaluar riesgos a la salud en comunidades rurales en el estado de Sonora, México. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 34(1), 7-21. <https://doi.org/10.20937/rica.2018.34.01.01>

Sparks, D. L. 1995, Environmental Soil Chemistry

Sun, Q. y Yang, L. 2003, The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat–resin particle. *Water Research* Volume 37, Issue 7, April 2003, Pages 1535-1544

Tadkaew, N., Hai, F.I., McDonald, J.A., Khan, S.J.& Nghiem, L.D. (2011). Removal of trace organics by MBR treatment: the role of molecular properties. *Water Res.*, 45 (8), 2439–2451.

Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortiz, Á., y Garcés-Jaraba, L. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecnológicas*, 18(34), 109-123. Retrieved August 10, 2023,

Tobón-Marulanda F. Á., López-Giraldo L. A. y Paniagua-Suárez R. E. 2010. Contaminación del agua por plaguicidas en un área de Antioquia. *Revista de Salud Pública* 12(2): 300-307. <https://doi.org/10.1590/s0124-00642010000200013>

Torres, D. y Capote, T. (2004). Agroquímicos un problema ambiental global: uso del análisis químico como herramienta para el monitoreo ambiental. *Ecosistemas*, 13(3).

Torres, M., Pozo, K., y Díaz, V. (2021). Influencia de la degradación del Clorpirifós en la detección analítica utilizando biosensores: revisión del estado actual y aspectos futuros. *Entre Ciencia e Ingeniería*, 15(30), 9-21. Epub June 08, 2022. <https://doi.org/10.31908/19098367.2102>

Uniyal, S., y Sharma, R. K. (2018). Technological advancement in electrochemical biosensor-based detection of Organophosphate pesticide chlorpyrifos in the environment: A review of status and prospects. *Biosensors & Bioelectronics*, 116, 37–50. doi: 10.1016/j.bios.2018.05.039

Valle Vega P. 2000. Toxicología de los alimentos. División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto Nacional de Salud Pública, Centro Nacional de, Salud Ambiental, México, D.F.

Venturino, A. y Álvarez, M, 2019. Clorpirifós: nuevo límite sugerido en aguas superficiales para la protección

Walia, S., Dureja, P. y Mukerjee, S. K. 1988. New photodegradation products of chlorpyrifos and their detection on glass, soil, and leaf surfaces. *Arch Environ Contam Toxicol* 17(2):183–188

Wang, L., Liu, Z., Zhang, J., Wu, Y. y Sun, H. 2016. Chlorpyrifos exposure in farmers and urban adults: Metabolic characteristic, exposure estimation, and potential effect of oxidative damage,” *Environ. Res.*, vol. 149, pp. 164-170.

Xie, S., Zhang, Q., Liu, G., & Wang, Y. (2016). Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures. *Chemical communications*, 52(1), 35-59.

Zhang, Y.P., Adi, V.S.K., Huang, H.L., Lin, H.P. Huang, Z.H. y Chemistry, E. 2019. Adsorption of metal ions with biochars derived from biomass wastes in a fixed

column: adsorption isotherm and process simulation J. Ind. Eng. Chem., 76, pp. 240-244, 10.1016/j.jiec.2019.03.046

Zhao, Q., Dourson, M., and Gadagbui, B. (2006). A review of the reference dose for chlorpyrifos. Regul. Toxicol. Pharmacol. 44(2), 111–124.

Zhao, Y., Wang, C., Wendling, L.A. y Pei, Y. 2013. Feasibility of using drinking water treatment residuals as a novel Chlorpyrifos adsorbent. J. Agric. Food Chem., 61, pp. 7446-7452, 10.1021/jf401763f