



**UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO**

**Colegio de Ciencias e Ingeniería**

**Estudio comparativo de adsorción de Paraquat en diferentes  
agentes adsorbentes como Carbón activado y aluminosilicatos  
de origen natural**

**Fernando Xavier Maldonado Rosero**

**Alexis Hidrobo, Dr., Director de Tesis**

Tesis de grado presentada como requisito para la obtención del título de  
Ingeniero Químico.

Quito, julio 2015

**Universidad San Francisco de Quito  
Colegio de Ciencias e Ingeniería**

**HOJA DE APROBACIÓN DE TESIS**

**Estudio comparativo de adsorción de Paraquat diferentes agentes  
adsorbentes como Carbón activado y aluminosilicatos de origen natural**

**Fernando Xavier Maldonado Rosero**

Alexis Hidrobo, Ph.D.,

Director de Tesis

-----

Daniela Almeida, Dr.-Ing.,

Miembro del Comité de Tesis

-----

Diego Gangotena, MSc.

Miembro del Comité de Tesis

-----

David Egas, Ph.D.,

Miembro de Comité de Tesis

-----

Ximena Córdova, Ph.D.,

Decana de la Escuela de Ingeniería

Colegio de Ciencias en Ingeniería

-----

Quito, julio 2015

© DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído la Política de Propiedad Intelectual de la Universidad San Francisco de Quito y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo de investigación quedan sujetos a lo dispuesto en la Política.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo de Investigación en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art.144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma:

-----

Nombre: Fernando Xavier Maldonado Rosero

C. I.: 171607370-3

Fecha: Quito, 17 de Julio de 2015

## **Dedicatoria**

A la memoria de mi padre, Luis Aurelio Maldonado Esparza.

A mi madre María de los Ángeles y a mis hermanas Brenda y Mónica Maldonado; su cariño y sus palabras de aliento fueron siempre la base de mi motivación.

## **Agradecimientos**

A mi familia, por su apoyo permanente e incondicional; los quiero mucho.

A mis profesores, por su valioso tiempo y paciencia.

A mis amigos y compañeros de la universidad: Por ser parte de esta etapa tan importante de mi vida y por sus consejos que siempre llegaron en el momento oportuno.

## Resumen

En este proyecto se evaluaron tres aluminosilicatos de origen natural y un tipo de carbón activado como posibles alternativas para la inmovilización efectiva del ion paraquat en solución. Los aluminosilicatos propuestos fueron a) Tierra de Fuller procedente de un kit de desintoxicación elaborado por Syngenta A.G., b) Bentonita Sódica y c) Bentonita Cálcica; los dos últimos adsorbentes fueron proporcionados por una industria minera local. Después de seleccionar los adsorbentes, fue necesario establecer un método cuantitativo confiable para la determinación de la concentración molar de PQ. El método seleccionado fue de tipo colorimétrico y consiste en adicionar un agente reductor fuerte para transformar al ion PQ en radical azul de paraquat. Lo siguiente fue probar la capacidad de retención de los adsorbentes mediante curvas de saturación a pH 7.0. Los resultados de curvas de saturación muestran que la Tierra de Fuller es el material más idóneo pues retiene hasta 0,272 mmol PQ/g. En una segunda etapa se estudió el comportamiento de los adsorbentes en diferentes condiciones de pH (7.0; 4.0 y 2.0), durante los ensayos de adsorción se evidenció una desorción de PQ de la Bentonita Sódica en contraste con la notable resistencia del Carbón Activado al ataque ácido. Finalmente se condujo un experimento aislado en el que se probó si existe o no un efecto adyuvante al usar NaCl (0.154 M) durante el proceso adsorción de PQ. Los resultados de este último experimento fueron en general muy favorables para todos los adsorbentes, pero el caso particular de los aluminosilicatos merece una mención especial ya que se redujo el tiempo de adsorción de manera significativa, esto posiblemente se debe a un fenómeno de adsorción competitiva.

## Abstract

In this thesis project three aluminum silicates of natural occurrence and one type of activated carbon were evaluated as possible alternatives for the effective immobilization of the paraquat ion in solution. The proposed aluminum silicates were a) Fuller's earth obtained from a decontamination kit made by Syngenta A.G., b) Sodium Bentonite and c) Calcium Bentonite; these last two adsorbents were given by a local mining industry. After choosing the adsorbents, it was necessary to establish a trustworthy method for the determination of the molar concentration of PQ. The type of method selected was colorimetric and consists of adding in first place a strong reducing agent to transform the PQ ion into the blue radical of paraquat. Coming up next, the retention capacity of the adsorbents was probed through saturation curves at pH 7.0. The results obtained from the saturation curves show that Fuller's Earth has the largest capacity though it can retain up to 0,272 mmol PQ/. In a second stage, the behavior of these adsorbents were studied under different pH conditions (7.0; 4.0 y 2.0), during the adsorption assays the evidence of desorption in the case of Sodium bentonite was found in contrast to the remarkable resistance to acid attack displayed by Activated Carbon. Finally an isolated experiment was conducted to determine if there is whether or not an adyuvant effect on the process of adsorption of PQ by adding NaCl (0.154 M). The results of the last experiment were in general very favorable for all the adsorbents tested, but the particular case of aluminum silicates deserve a special mention since there was a significant reduction of the adsorption time possibly due a competitive adsorption phenomena.

## Tabla de Contenido

	Pág.
1. Introducción .....	15
1.1. Antecedentes.....	15
1.2. Objetivos.....	15
2. Marco Teórico.....	17
2.1. Paraquat .....	17
2.1.1. Generalidades .....	17
2.1.2. Propiedades químicas .....	17
2.2. Mecanismo de acción del paraquat .....	19
2.3. Distribución a nivel mundial .....	21
2.4. Determinación de la concentración de paraquat por espectroscopia UV- VIS .....	21
2.5. Protocolo de descontaminación del paraquat.....	24
2.6. Adsorción.....	27
2.6.1. Adsorción física .....	28
2.6.2. Bentonitas.....	29
2.6.3. Carbón activado.....	31
2.6.4. Limitantes de la adsorción .....	33
3. Métodos experimentales .....	35
3.1. Materiales y reactivos .....	35
3.1.1. Equipos.....	35
3.1.2. Reactivos.....	36
3.1.3. Adsorbentes .....	36

3.2.	Elaboración de la solución reductora.....	37
3.3.	Soluciones estándar de paraquat .....	38
3.4.	Espectro UV-VIS de una muestra paraquat - ditionito de sodio.....	40
3.5.	Diseño del ensayo de saturación a pH 7.0.....	40
3.6.	Diseño de los ensayos de adsorción .....	42
4.	Resultados y discusión .....	45
4.1.	Espectro UV-VIS para una muestra de solución reductora y paraquat....	45
4.2.	Curvas de calibración .....	45
4.2.1.	Estabilidad de las curvas de calibración en un lapso de 3 horas.....	49
4.3.	Curvas de saturación de los materiales evaluados a pH 7.0 .....	50
4.4.	Resultados de los ensayos de adsorción .....	59
4.4.1.	Bentonita sódica .....	60
4.4.2.	Bentonita cálcica.....	65
4.4.3.	Carbón activado.....	68
4.4.4.	Tierra de fuller Syngenta A.G. ....	71
5.	Conclusiones y recomendaciones .....	75
6.	Referencias bibliográficas .....	81

## Lista de Figuras

	Pág.
Figura 2.1. Representación del fenómeno de adsorción física entre un adsorbente sólido y las moléculas o iones de un adsorbato líquido o gaseoso. .....	28
Figura 2.2. Estructura de la montmorillonita .....	31
Figura 2.3. Esquema de adsorción para la montmorillonita .....	31
Figura 2.4. Estructuras de grupos funcionales basados en el oxígeno en la superficie del carbón activado. (Harry Marsh y Francisco Rodríguez Reinoso 2003.) .....	33
Figura 3.1. Equipos utilizados en el ensayo de adsorción. (a) Corning PC 131. (b) Aurius 2041 (c) Mix type S1300 (d) Spectronic 20D+ € Fisher Scientific 228 .....	35
Figura 3.2. (a) Reactivos y (b) adsorbentes .....	36
Figura 3.3. Solución reductora no clarificada .....	37
Figura 3.4. Obtención de las soluciones estándar de paraquat a partir de Gramoxone NF.....	38
Figura 3.5. Esquema del experimento de saturación .....	42
Figura 3.6. Diseño del ensayo de adsorción .....	44
Figura 4.1. Espectro UV-VIS para una muestra paraquat - ditionito de sodio .....	45
Figura 4.2. Esquema de la curva de calibración usando Gramoxone NF. ....	46
Figura 4.3. Modelo de Curva de calibración.....	48
Figura 4.4. Saturación bentonita sódica pH 7.....	53
Figura 4.5. Saturación bentonita cálcica pH 7.....	55
Figura 4.6. Saturación tierra de fuller pH 7.....	57

Figura 4.7. Saturación carbón activado pH 7. ....	58
Figura 4.8. Valores de saturación de los materiales evaluados .....	59
Figura 4.9. Bentonita sódica pH 7.0 .....	61
Figura 4.10. Bentonita sódica NaCl 0,154. pH 7.0 .....	62
Figura 4.11. Bentonita sódica pH 4.0 .....	63
Figura 4.12. Bentonita sódica pH 2.0 .....	64
Figura 4.13. Comparativa de adsorción de PQ en bentonita cálcica a pH 7.0; pH 7.0 + NaCl 0.154; y, pH 4.0 .....	66
Figura 4.14. Bentonita cálcica pH 2.0.....	68
Figura 4.15. Gráfica comparativa de adsorción de PQ en Carbón Activado a: pH 7, pH 7.0 NaCl 0.154, pH 4.0, pH 2.0 .....	70
Figura 4.16. Tierra de fuller pH 7.0.....	71
Figura 4.17. Tierra de fuller NaCl 0,154. pH 7.0.....	72
Figura 4.18. Figura 4.18 Tierra de fuller pH 4.0.....	73

## Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 3.1. Concentración de las soluciones estándar de paraquat .....	39
Tabla 4.1. Concentración de las soluciones estándar de ión reducido de paraquat (IRP) o radical azul de paraquat.....	47
Tabla 4.2. Variación de la absorbancia de los estándares de ión reducido de paraquat (IRP) con respecto al tiempo.....	49
Tabla 4.3. Factores de correlación de la misma curva de calibración después de t minutos.....	50
Tabla 4.4. Saturación Bentonita Sódica .....	51
Tabla 4.5. Saturación Bentonita Cálcica .....	54
Tabla 4.6. Tabla 4.6 Saturación Tierra de Fuller .....	56
Tabla 4.7. Saturación Carbón Activado.....	57
Tabla 4.8. Adsorción de paraquat en bentonita sódica Minmetec a pH 7.0 .....	60
Tabla 4.9. Adsorción de paraquat en bentonita sódica Minmetec a pH 7.0, NaCl 0,154 M .....	61
Tabla 4.10. Adsorción de paraquat en bentonita sódica Minmetec a pH 4.0 .....	62
Tabla 4.11. Adsorción de paraquat en bentonita sódica Minmetec a pH 2.0 .....	63
Tabla 4.12. Adsorción de paraquat en bentonita cálcica Minmetec a pH 7.0.....	65
Tabla 4.13. Adsorción de paraquat en bentonita cálcica Minmetec a pH 7.0, NaCl 0,154 M. ....	65
Tabla 4.14. Adsorción de paraquat en bentonita cálcica Minmetec a pH 4.0.....	66
Tabla 4.15. Adsorción de paraquat en bentonita cálcica Minmetec a pH 2.0.....	67
Tabla 4.16. Adsorción de paraquat en carbón activado a pH 7.0.....	68

Tabla 4.17. Adsorción de paraquat en carbón activado a pH 7.0, NaCl 0,154 M. ....	69
Tabla 4.18. Adsorción de paraquat en carbón activado a pH 4.0.....	69
Tabla 4.19. Adsorción de paraquat en carbón activado a pH 2.0.....	69
Tabla 4.20. Adsorción de paraquat en tierra de fuller Syngenta A.G. a pH 7.0....	71
Tabla 4.21. Adsorción de paraquat en tierra de fuller Syngenta A.G. a pH 7.0, NaCl 0,154 M. ....	72
Tabla 4.22. Adsorción de paraquat en tierra de fuller Syngenta A.G. a pH 4.0....	73
Tabla 4.23. Adsorción de paraquat en tierra de fuller Syngenta A.G. a pH 2.0....	74

## **1. Introducción**

### **1.1. Antecedentes**

Según las estadísticas proporcionadas por CIATOX, en el año 2011, se reportaron 101 casos de intoxicación por paraquat en el Ecuador; esto representa el 4% de todos los casos de intoxicación a nivel nacional (Anexo 1). El paraquat es un herbicida producido a gran escala desde la década de los 60, es altamente tóxico y actualmente no presenta restricciones comerciales de acuerdo con la legislación vigente (Anexo 2).

De acuerdo con el protocolo médico establecido para los cuadros de intoxicación por paraquat, se requieren lavados gástricos con soluciones al 15% de Tierras de Fuller o 25% de Carbón Activado además de tratamiento farmacológico y soporte vital ininterrumpido. La disponibilidad de las Tierras de Fuller en el Ecuador está limitada principalmente por el hecho de que esta clase de materiales son importados y posteriormente redistribuidos a los centros de salud regionales.

### **1.2. Objetivos**

Este proyecto pretende evaluar tres tipos de aluminosilicatos de origen natural y un tipo de carbón activado como posibles alternativas para la remoción efectiva del paraquat; se espera además que el costo-beneficio de estos materiales de disponibilidad inmediata en Ecuador sea comparable con el de las Tierras de

Fuller importadas las cuales son ampliamente utilizadas en intoxicaciones con paraquat.

- Determinar la concentración de paraquat residual después de un ensayo de adsorción mediante espectroscopia VIS.
- Evaluar el efecto del pH en los ensayos de adsorción
- Comprobar la recomendación varias fuentes bibliográficas respecto al uso de NaCl como adyuvante en el proceso de adsorción.
- Determinar el valor máximo de saturación de paraquat en los diferentes materiales evaluados a pH 7.

## **2. Marco Teórico**

### **2.1. Paraquat**

#### **2.1.1. Generalidades**

Paraquat es nombre con el que se identifica al ión 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo (IUPAC, CAS RN [4685-14-7]) éste es también conocido como metil viológeno. Con frecuencia se usa este nombre también para referirse al dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo, el cual es uno de los compuestos más estables del ión en cuestión. El dicloruro de paraquat fue sintetizado por primera vez en 1882 por Weidel y Russo a partir de piridina, amoníaco y clorometano; no obstante, sus propiedades redox fueron descritas hacia el año de 1933 por Michaelis y Hill.

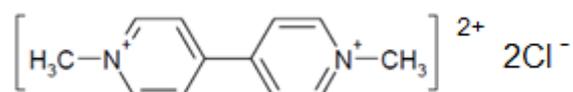
En 1958 el paraquat fue catalogado como un potencial herbicida comercial por Brian et al., y cuatro años más tarde sería lanzado al mercado por Imperial Chemical Industries Ltd. (1)

#### **2.1.2. Propiedades químicas**

El dicloruro de paraquat, en estado puro, es una sal cristalina de color blanco, inodora, con propiedades higroscópicas, ligeramente soluble en alcohol e insoluble en otros solventes orgánicos, sus cristales se descomponen a 300°C. Las soluciones acuosas de paraquat pueden descomponerse debido a la acción de los rayos UV, no son explosivas o inflamables y son relativamente estables en

condiciones ácidas o neutras; sin embargo, en cualquiera de sus formas es corrosivo para los metales e incompatible con los hidróxidos ya que los mismos hidrolizan a esta molécula. (1,2,3).

- **Fórmula estructural:**

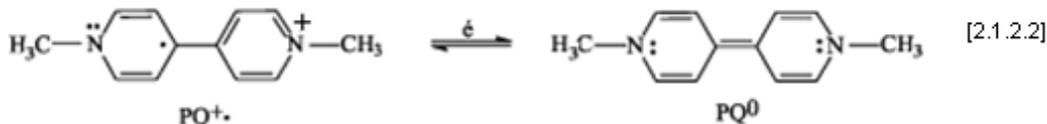
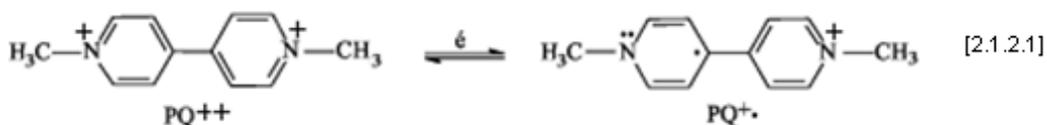


- **Peso molecular:**

257.2 g/mol (dicloruro)

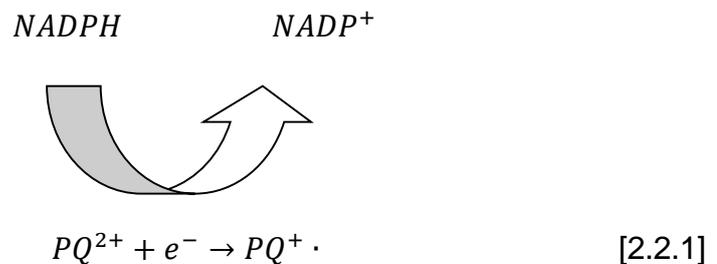
- **Detección y cuantificación:**

El paraquat se puede identificar y cuantificar mediante cromatografía HPLC o espectroscopía UV-VIS. La detección en el rango UV debe ser evitada puesto que la radiación UV descompone al paraquat. En el rango VIS es necesario agregar un agente reductor fuerte como el ditionito de sodio en medio alcalino. El reductor convierte al ion paraquat en un cromóforo azul (PQ<sup>0</sup>) que varía en intensidad proporcionalmente con la concentración del ión paraquat. (3)

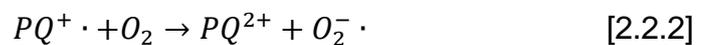


## 2.2. Mecanismo de acción del paraquat

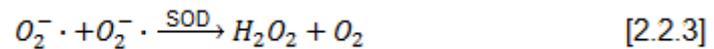
Una vez que el ión paraquat ingresa en un ser vivo actúa como un interceptor de electrones en el ciclo de NADP/NADPH; éste es un ciclo de biosíntesis celular extremadamente importante. En organismos fotosintéticos el ciclo de NADP/NADPH forma parte del ciclo de fotosíntesis I mientras en los organismos quimiótrofos, este ciclo está ligado a la síntesis de ATP y por lo tanto a la generación de energía en las mitocondrias. (1,2,4)



Posteriormente el radical  $\text{PQ}^+ \cdot$  es nuevamente oxidado por las moléculas de oxígeno que provienen de la respiración aerobia de los organismos y de esta forma se obtiene el radical superóxido ( $\text{O}_2^- \cdot$ )

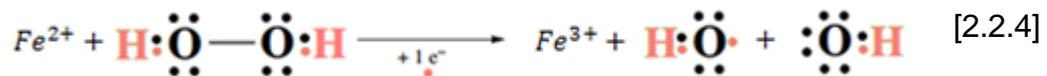


El ión superóxido se transforma en peróxido de hidrógeno debido a la acción de la enzima superóxido dismutasa (SOD), que actúa como mecanismo de defensa contra radicales libres en los mamíferos.



Bajo condiciones normales la mayor parte del hierro de un organismo se encuentra predominantemente en el estado de oxidación  $Fe^{3+}$  como quelato de ATP, ADP y citrato. La reducción del ión  $Fe^{3+}$  hacia  $Fe^{2+}$  podría ser alcanzada directamente por el ión de paraquat o indirectamente por los iones superóxido. (1)

Finalmente las condiciones favorecen a la reacción de Fenton, en la que el hierro  $Fe^{2+}$  es oxidado por el peróxido de hidrógeno. El resultado de esta última reacción son iones  $Fe^{3+}$ , iones  $OH^-$  y radicales hidroxilo  $OH \cdot$ .



La toxicidad del paraquat reside en dos hipótesis; la primera contempla la interrupción del ciclo NADPH/NADP y se conoce como depleción de NADPH. El paraquat no se metaboliza sino que se reduce a un radical libre inestable que a su vez es reoxidado a un radical superóxido que se asocia a una oxidación del NADPH. En la segunda hipótesis, los radicales hidroxilo generados por la reacción de Fenton atacan a los enlaces dobles y triples de los lípidos que se encuentran dentro de la membrana celular; este fenómeno recibe el nombre de peroxidación lipídica. (1, 2,4).

### 2.3. Distribución a nivel mundial

El dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo se distribuye a nivel mundial bajo una gran cantidad de nombres comerciales; estas son algunas formulaciones que contienen paraquat como agente activo principal según el Centro de Información y Asesoramiento Toxicológico del Ecuador: Gramoxone®, Gramafin®, Helmozone®, Calliquat®, Paraxone®, Crisquat®, Herboxone®, Herbaxone®, Malaxone®, Hervax®, Quemax®, Herbiquat®, Agroquat, King, Kemoxone, Kemador, Pinquat, Kemazone además de una serie de productos de grado técnico sin nombre registrado. (5,6)

Según el Handbook of Pesticide Toxicology existen otras formulaciones que también contienen paraquat, estas son: Crisquat®, Ortoparaquat-CL®, Dextrone® X, Esgram®, Cyclone®, Efoxon®, Goldquat® 276, Herbaxone®, Katalon®, Osaquat Super®, Pilarxone®, R-Bix®, Speeder®, Starfire®, Sweep®, Total® y Weedless®.

### 2.4. Determinación de la concentración de paraquat por espectroscopia UV-VIS

El método más simple para medir la concentración paraquat es la espectroscopía UV-VIS. Las muestras que contienen paraquat absorben luz a 258 nm, es decir, dentro de la región ultravioleta del espectro; no obstante, se debe evitar este tipo de mediciones ya que el paraquat se fotodisocia mediante rayos UV. (3) Este método ofrece una desventaja adicional a nivel clínico ya que la pepsina

residual en las muestras de orina absorben a una longitud de onda muy cercana a los 258 nm, específicamente a los 278 nm; por lo tanto puede haber una interferencia. (9)

El segundo método requiere un agente reductor para obtener el ión paraquat reducido o radical azul de paraquat, el cual es un cromóforo que absorbe luz dentro del rango del espectro visible a 600 nm. (3,9) Otra ventaja del método de reducción es que se pueden utilizar celdas de vidrio grado óptico, las cuales son normalmente más económicas que las celdas de cuarzo fundido grado UV. (10)

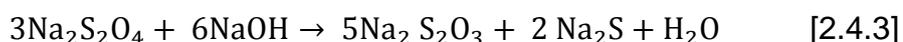
La única limitación del método de reducción es la estabilidad de los reactivos y el analito (radical azul de paraquat). El ditionito de sodio es particularmente inestable, su descomposición sucede rápidamente en soluciones acuosas, especialmente en condiciones ácidas, por el efecto oxidante del O<sub>2</sub> atmosférico. (BASF A.G., 1988)



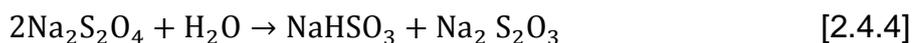
La concentración de iones hidrógeno sulfito ( $\text{HSO}_3^-$ ) e hidrógeno sulfato ( $\text{HSO}_4^-$ ), reducen el pH esto acelera considerablemente la velocidad de descomposición del ditionito de sodio. Por este motivo, las soluciones de ditionito de sodio pueden ser conservadas por un período corto de tiempo en condiciones estrictamente alcalinas y de preferencia a baja temperatura y en ausencia de luz. (7 8,9,11)

De acuerdo con Munchow (1992), el ditionito de sodio sigue los siguientes patrones de descomposición en función del rango de pH en un rango de temperatura 0°C y 32°C para una solución 0.0025 molar.

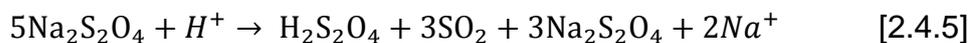
Medio altamente alcalino



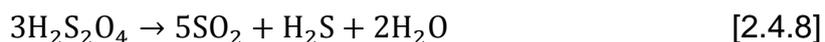
Medio alcalino y ligeramente alcalino



Medio ácido

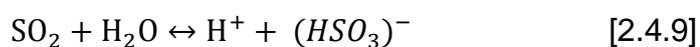


Medio altamente ácido



Las temperaturas superiores a 32°C al parecer favorecen la descomposición del ditionito de sodio. El estudio presentado por Steudel y Munchow (1992) indica que con esta concentración y un pH comprendido entre 9 – 11, el porcentaje de descomposición de ditionito de sodio fue del 1% después de una hora y a pH 7 fue

de 2% después del mismo lapso de tiempo. Esto indica que hay una fase inductiva relativamente corta, seguida de una fase de descomposición rápida en la que los subproductos de la descomposición en medio ácido autocatalizan la reacción de descomposición. Así el  $\text{SO}_2$  en medio acuoso reacciona con el agua para formar el ión hidrógeno sulfito ( $\text{HSO}_3^-$ ) el cual se transformará a su vez en el ión sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) como muestran las reacciones [2.4.9] y [2.4.10]. (12)



## 2.5. Protocolo de descontaminación del paraquat

Actualmente no existe un antídoto para la intoxicación con paraquat, no obstante, se ha desarrollado un protocolo de descontaminación que consiste principalmente en la administración de un adsorbente para su eliminación en el tracto digestivo y en la sangre. (1,5,6,9).

### 1. Evacuación del tracto gastrointestinal.

Lavado gástrico con un material adsorbente suspendido en agua.

1.1. El material ideal es la tierra de fuller al 15% peso/peso cada 8 horas por al menos 48 horas. El carbón activado es la segunda opción cuando no está

disponible la tierra de fuller, se debe administrar de 30 a 50 gramos en 300 – 400 ml de solución salina\*.

1.2. Catarsis salina. Usar Sulfato de sodio o cualquier otra sal libre de magnesio con el propósito de evitar complicaciones renales.

2. Infusión venosa de glucosa y electrolitos (acelera la eliminación del paraquat en la sangre).

3. Hemoperfusión o hemodiálisis (Depende de la disponibilidad de los equipos).

Además de estos cuidados, el protocolo sugiere:

- No inducir al vómito.
- No usar ventilación mecánica debido a que esto incrementa el daño pulmonar (neumocitos II).
- No usar sales de magnesio para la catarsis.
- No forzar la diuresis. (evita un daño renal mayor).

\*Kitaouji M., et al (1989) recomienda el uso solución salina (NaCl 0.154 M) como medio de transporte del carbón activado hacia el tracto digestivo. Al agregar un segundo soluto al sistema, se produce un fenómeno conocido como adsorción competitiva, durante este fenómeno se registra una mayor cantidad de iones retenidos en comparación con el sistema de un solo componente (14)

A continuación se presenta un modelo matemático que demuestra la diferencia entre la cinética de un sistema simple y un sistema multicomponente.

Sea A una especie a adsorber y S un sitio activo en el que el componente A puede ser adsorbido.



La constante de adsorción para el componente A es  $k_{ad}^A$  y la constante de desorción de la componente A es  $k_d^A$ ; por lo tanto, los términos de la velocidad de adsorción y desorción son respectivamente:

Definimos  $\theta$  como la fracción de sitios ocupados en el adsorbente; por lo tanto  $(1 - \theta)$  corresponde a los sitios aún disponibles

$$r_{ad}^A = k_{ad}^A [A] (1 - \theta) \quad r_d^A = k_d^A \theta \quad [2.5.2]$$

En el equilibrio  $r_{ad}^A = r_d^A$  y  $K_{eq}^A = \frac{k_{ad}^A}{k_d^A}$

$$k_{ad}^A [A] (1 - \theta) = k_d^A \theta \quad [2.5.3]$$

$$K_{eq}^A = \frac{k_{ad}^A}{k_d^A} = \frac{\theta}{[A](1-\theta)} \quad [2.5.4]$$

$$\theta = \frac{K[A]}{1+K[A]} \quad [2.5.5]$$

Si dos especies compiten por sitios activos en el adsorbente tenemos la siguiente expresión:

$$r_{ad}^A = k_{ad}^A [A] (1 - \theta_A - \theta_B) \quad [2.5.6]$$

$$r_d^A = k_d^A \theta_A \quad [2.5.7]$$

$$K_{eq}^A = \frac{k_{ad}^A}{k_d^A} = \frac{\theta_A}{[A](1 - \theta_A - \theta_B)} \quad [2.5.8]$$

De este modo se obtiene la fracción de sitios ocupados por la especie A en términos de velocidad.

$$\theta_{A \text{ binario}} = \frac{K_{eq}^A [A]}{1 + K_{eq}^A [A] + K_{eq}^B [B]} \quad [2.5.9]$$

De estas expresiones se concluye que, si el fenómeno de adsorción sucede para las dos especies, existe una adsorción competitiva, donde el término  $X_B K_{eq}^B \neq 0$ , entonces:

$$\theta_A > \theta_{A \text{ binario}} \quad [2.5.10]$$

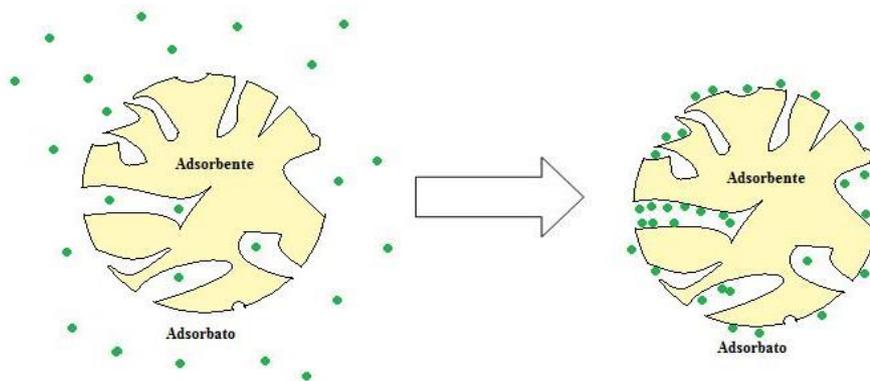
Así queda demostrado en términos cinéticos que la adsorción competitiva ocurre a una velocidad mayor respecto a la adsorción de un solo componente.

## 2.6. Adsorción

El término adsorción es utilizado para describir la captura de una sustancia en cualquiera de sus estados sobre la superficie externa de un sólido, líquido o mesomorfo así como es utilizado para describir la captura de una sustancia sobre la superficie interna de líquidos y sólidos porosos (15). Dependiendo del tipo de enlaces formados, la adsorción puede ser clasificada en dos grupos:

### 2.6.1. Adsorción física

Se caracteriza por la adhesión de moléculas sin intercambio de electrones, la adhesión ocurre mediante fuerzas intermoleculares en sitios energéticamente favorables para la atracción. La magnitud de la entalpía de adsorción es comparable con la entalpía de vaporización/condensación, es decir, apenas unas cuantas kcal/mol. El adsorbente retiene al adsorbato mediante las fuerzas de van der Waals, las cuales son relativamente débiles. Este tipo de adsorción es únicamente estable a temperaturas inferiores a los 150°C. (15)



**Figura 2.1. Representación del fenómeno de adsorción física entre un adsorbente sólido y las moléculas o iones de un adsorbato líquido o gaseoso.**

- **Adsorción química o quimisorción.-**

La quimisorción es un fenómeno que involucra el intercambio de electrones entre sitios específicos de una superficie y moléculas del soluto, el resultado de este fenómeno es la formación de un enlace químico nuevo. La energía necesaria para formar un enlace está en el orden de magnitud de las decenas de kcal/mol, por lo tanto, es más estable y fuerte en comparación con la entalpía de adsorción física o fisorción. Este fenómeno se produce generalmente en una sola capa de adsorción. (15)

La mayor parte de los adsorbentes son materiales muy porosos y la adsorción tiene lugar principalmente sobre las paredes de los poros o en sitios específicos dentro de la partícula (McCabe W.L., Smith J.C. y Harriot P., 2007). El área superficial interna es por lo general mucho más grande que el área superficial externa, superándola incluso en varios órdenes de magnitud. El rango en que oscila el valor del área superficial alcanza valores entre 500 y 1000 m<sup>2</sup>/g. La separación ocurre debido a que las diferencias de peso molecular o de polaridad determinan la fuerza con la que el adsorbato se adhiere al adsorbente. En última instancia la adsorción es limitada por el tamaño de los poros, el cual es a veces menor que el tamaño de molécula que se adsorbe. (16)

El uso de aluminosilicatos y carbón activado en el proceso de desintoxicación por paraquat ha sido estudiado desde 1970. En el proceso de descontaminación se ha utilizado principalmente bentonitas, aluminosilicatos de origen natural y carbones activados. (1)

En la actualidad, se sigue utilizando Tierra de fuller (bentonita cálcica) como tratamiento de primera línea en los casos de intoxicación por paraquat y desde 1970 permanece abierto el debate sobre la eficiencia del carbón activado en dicho proceso (1)

### **2.6.2. Bentonitas**

El término bentonita es muy ambiguo ya que hace referencia a un grupo de rocas formadas por arcillas altamente coloidales y plásticas, las mismas que están

compuestas principalmente de montmorillonita, una arcilla mineral perteneciente a la familia de las esmectitas y producida por desvitrificación In situ de cenizas volcánicas. La transformación de las cenizas volcánicas hacia las bentonitas sucede en el agua salada, probablemente en lagos alcalinos y posiblemente en agua fresca durante o después de la descomposición de materia orgánica. (17)

Las bentonitas le deben su nombre a un pueblo de los Estados Unidos localizado en Wyoming (Fort Benton), donde fueron descubiertas por primera vez. Las bentonitas pueden también contener feldespato, biotita, caolinita, illita, cristobalita, piroxeno, zirconio y cuarzo cristalino. (17)

Al ser un término general para referirse a un conjunto de aluminosilicatos, no es posible establecer una fórmula química para este material, sin embargo, las bentonitas reciben nombres particulares como bentonita sódica, cálcica o magnésica debido a que estos elementos son mayoritarios en su composición química. (17,18)

La montmorillonita es un agregado de plaquetas laminares empaquetadas por fuerzas electroquímicas y moléculas de agua interpuestas entre las capas. Típicamente las capas de montmorillonita siguen un orden de empaquetamiento tipo sándwich en el que la capa central es de tipo octaédrico y está constituido por óxido de aluminio  $Al_2O_3$  y dos capas tetraédricas de óxido de silicio  $SiO_2$ . En la naturaleza los átomos de silicio y aluminio pueden ser sustituidos por metales de menor valencia como el hierro y el magnesio, éstas sustituciones conllevan a un desbalance de carga compensado por la sustituciones de iones  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Na^+$

los cuales se unen fácilmente a moléculas de agua mediante fuerzas ión - dipolo. Las fuerzas ion – dipolo dependen de las electronegatividades de los iones y del radio de los cationes intercambiados; esto explica por qué algunas bentonitas tienden a hidratarse o hincharse más que otras. (18, 19)

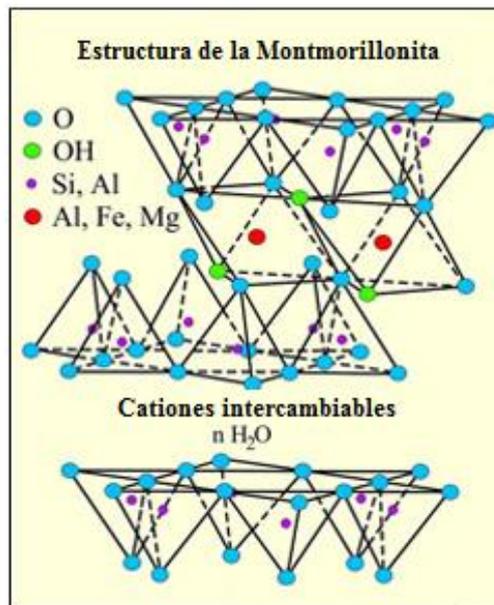


Figura 2.2. Estructura de la montmorillonita

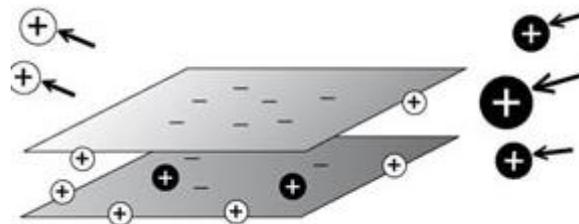


Figura 2.3. Esquema de adsorción para la montmorillonita

### 2.6.3. Carbón activado

Cualquier fuente de carbono puede ser utilizado como materia prima en la producción de carbón activado. En la actualidad se utiliza una amplia gama de ellas

en la elaboración de carbón activado, como por ejemplo cáscaras, madera, frutos, semillas y en general desechos agroindustriales. (20)

El proceso de producción consta de dos partes conocidas como pirolisis o carbonización y el proceso de activación. La pirolisis consiste en llevar a la materia prima a un horno que se encuentra en una temperatura comprendida entre los 600 y 900K bajo una atmósfera inerte. El proceso de activación puede ser físico o químico y dependiendo del tipo de activación, el área superficial total puede variar así como su actividad. (21)

La fase de activación del carbón activado es la que determina su capacidad de adsorción ya que en esta fase alcanza una estructura porosa con una área superficial notable cuyo valor oscila entre 950-1600 m<sup>2</sup>/g con un tamaño de microporos entre 0.5 y 1 nm. (21)

La superficie de un carbón activado se caracteriza por tener una serie de imperfecciones que dan lugar a un dipolo, éste es capaz de atraer iones o moléculas en lo que se denomina sitios favorables. Adicionalmente, la materia orgánica residual y los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón activado pueden modificar la actividad de este material. (20)

Además de las características mencionadas anteriormente existen otros factores importantes como la acidez y el estado de oxidación de los átomos de carbono superficiales, éstas características pueden limitar la capacidad del carbón

activado de aceptar y donar electrones y puede o no influir en el estado de oxidación de las moléculas o iones adsorbidos. (20)

Los compuestos orgánicos tienden a competir con el agua cuando se utiliza carbón activado hidrofílico, es por esta razón que se ha empezado a sintetizar nuevos tipos de carbón por pirolisis controlada de resinas de intercambio iónico macrorreticular. El carbón activado más hidrofóbico retiene una mayor cantidad de hidrocarburos y componentes orgánicos disueltos en agua. (16)

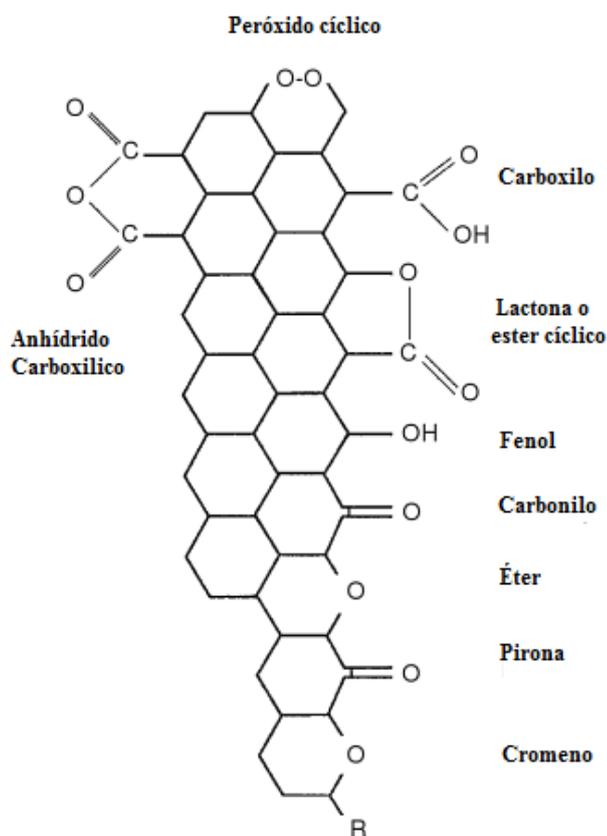


Figura 2.4. Estructuras de grupos funcionales basados en el oxígeno en la superficie del carbón activado. (Harry Marsh y Francisco Rodríguez Reinoso 2003.)

#### 2.6.4. Limitantes de la adsorción

Dado que aún no existe un antídoto disponible para los envenenamientos con paraquat, el tratamiento se enfoca en la remoción directa del ión paraquat primero a nivel gástrico y en segunda instancia mediante la excreción de paraquat vía venosa. La administración de materiales adsorbentes como diatomeas, carbón activado y resinas de intercambio iónico puede ser efectiva, sin embargo, éstos pueden presentar una serie de inconvenientes. (1, 5,9)

En el caso de las arcillas, el herbicida se puede filtrar, especialmente en soluciones cuyo pH es muy bajo. Las resinas de intercambio iónico son los mejores adsorbentes pero su modo de acción, basado en el enlace electrostático competitivo, hace que éstos materiales sean poco selectivos y su uso en medios altamente ácidos resulta en una adsorción muy pobre de paraquat (concentración residual de paraquat  $\sim 2-5 \times 10^{-6}$  M). (9)

Otros factores que se deben tomar en cuenta durante el proceso de adsorción por intercambio iónico son los siguientes:

- Valencia y tamaño del ión adsorbido
- Densidad de carga, estructura y superficie específica del material de intercambio
- Concentración relativa de los cationes presentes
- Contenido de agua en el sistema.

### 3. Métodos experimentales

#### 3.1. Materiales y reactivos

##### 3.1.1. Equipos

- Agitador magnético Corning PC 131.
- Espectrofotómetro UV/VIS Cecil Instruments Aurius 2041.
- Agitador mecánico Thermolyne, modelo Roto Mix type S1300.
- Espectrofotómetro UV/VIS Thermo Scientific Spectronic 20D+.
- Centrifuga Fisher Scientific, modelo 228.



(a)



(b)



(c)



(d)



€

Figura 3.1. Equipos utilizados en el ensayo de adsorción. (a) Corning PC 131. (b) Aurius 2041 (c) Mix type S1300 (d) Spectronic 20D+ € Fisher Scientific 228

### 3.1.2. Reactivos

- Gramoxone NF. Agripac S. A.
- Zinc metálico. Laboratorios H.V.O
- Hidrógeno sulfito de sodio. Laboratorios H.V.O
- Bicarbonato de sodio. Laboratorios H.V.O
- Cloruro de sodio. H.V.O.
- Ácido clorhídrico 12.1 M Sigma Aldrich

### 3.1.3. Adsorbentes

- Bentonita sódica. Minmetec
- Bentonita cálcica Minmetec
- Tierra de Fuller. Syngenta A.G.
- Carbón activado. H.V.O



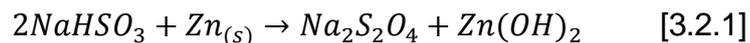
(a)

(b)

Figura 3.2. (a) Reactivos y (b) adsorbentes

### 3.2. Elaboración de la solución reductora

La solución reductora de ditionito de sodio fue sintetizada a partir de bisulfito de sodio y zinc metálico en medio acuoso como muestra la siguiente reacción:



La solución reductora fue preparada al fresco, tomando en cuenta la solubilidad de cada uno de sus precursores, así como la relación estequiométrica existente entre ellos. Por cada 100 ml de agua destilada se utilizaron 4.2 g de bisulfito de sodio y 2.6 g de zinc metálico.

La solución que transporta el ditionito de sódio presenta una coloración grisácea debido a la presencia de hidróxido de zinc y zinc metálico residual, estas sustancias fueron removidas utilizando dos membranas de papel Wathman # 1.

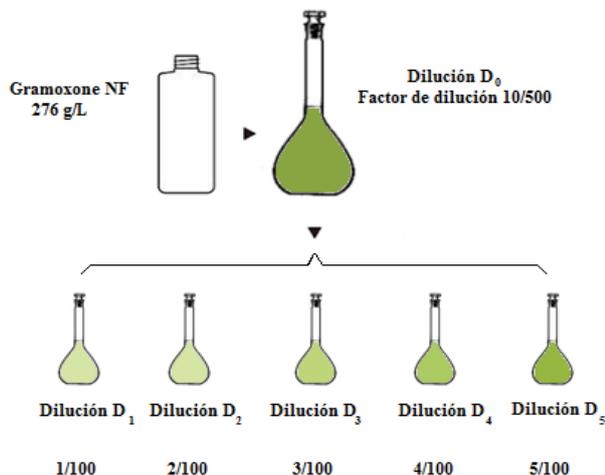


Figura 3.3. Solución reductora no clarificada

Se distribuyeron 5 mL de solución reductora clarificada en viales de 15 mL de capacidad con tapa; los viales fueron previamente cargados con 0.3 gramos de bicarbonato de sodio a fin de garantizar un pH que evite su rápida descomposición por oxidación.

### 3.3. Soluciones estándar de paraquat

De acuerdo con la información proporcionada por Agripac, el fabricante de Gramoxone NF, este producto contiene 276 g/L dicloruro de paraquat. Las soluciones estándar fueron preparadas mediante una serie de diluciones consecutivas como indica la figura 3.4.



**Figura 3.4. Obtención de las soluciones estándar de paraquat a partir de Gramoxone NF.**

Para establecer la concentración de las diluciones procedentes de una solución de concentración conocida, es necesario aplicar la ley de Beer-Lambert.

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

[3.3.1]

Así por ejemplo, la concentración de la solución madre ( $D_0$ ) se obtiene de la siguiente manera.

Sea  $C_1$  la concentración de Gramoxone NF (276 g PQ/L) y  $C_2$  la concentración de la solución madre  $D_0$ . Se diluye  $V_1$  (10 mL de Gramoxone NF) en un balón volumétrico de 500 ml  $V_2$ , se obtiene:

$$C_2 = C_1 \frac{V_1}{V_2} \quad [3.3.2]$$

Sustituyendo tenemos:

$$C_2 = \frac{276 \text{ g PQ}}{L} \cdot \frac{10 \text{ mL}}{500 \text{ mL}} \quad [3.3.3]$$

$$C_2 = \frac{5,52 \text{ g PQ}}{L} \quad [3.3.4]$$

Para pasar de concentración en gramos de PQ por litro a concentración molar, basta con dividir la concentración en g PQ/L para el peso molecular del PQ.

$$C_2 = \left( \frac{5,52 \text{ g PQ}}{L} \right) \times \frac{1 \text{ mol de PQ}}{257,2 \text{ g PQ}} = 2,15 \times 10^{-2} \frac{\text{mol PQ}}{L} \quad [3.3.5]$$

Las concentraciones de las soluciones estándar de paraquat se muestran a continuación.

**Tabla 3.1. Concentración de las soluciones estándar de paraquat**

<b>Solución</b>	<b>[Concent. PQ] g/L</b>	<b>[Concent. PQ] mol/L</b>
<b>Gramoxone NF</b>	276	1,07E+00
<b>Dilución inicial D0</b>	5,52	2,15E-02
<b>Estándar 1</b>	5,52E-02	2,15E-04
<b>Estándar 2</b>	1,10E-01	4,29E-04
<b>Estándar 3</b>	1,66E-01	6,44E-04
<b>Estándar 4</b>	2,21E-01	8,58E-04
<b>Estándar 5</b>	2,76E-01	1,07E-03

### 3.4. Espectro UV-VIS de una muestra paraquat - ditionito de sodio

A manera de comprobación se condujo un pequeño experimento en el que se utilizó:

- 0.3 g Bicarbonato de sodio
- 5 mL Solución reductora clarificada
- 5 mL Solución estándar # 1 de paraquat (Ver tabla 3.1)

En esta primera aproximación se mezclaron los reactivos en un vial de 10 mL con tapa, posteriormente se transfirió una pequeña muestra a una celda de silicio grado UV con tapa y usando un espectrofotómetro Aurius CE 2041 de marca Cecil Instruments se obtuvo el espectro UV-VIS.

### 3.5. Diseño del ensayo de saturación a pH 7.0

El diseño del ensayo de saturación a pH 7.0 tiene como objetivo determinar el tiempo y cantidad de iones de paraquat que se adsorben en los sitios activos del material adsorbente. La aplicación del ensayo se realizó a pH 7.0 basado en el criterio expuesto por Walcarius & Mouchotte (2004), que indica que “los aluminosilicatos como la zeolitas ricas en Aluminio y con poros grandes (como por ejemplo las zeolitas L, Y o X) intercambian iones de Na con iones de PQ, sin embargo no son estables en medios ácidos ya que los centros de aluminio pueden ser hidrolizados en presencia de protones, especialmente zeolitas que muestran baja relación Si/Al”.

El ensayo de saturación a pH 7 consiste hacer circular 20 mL de una solución  $1.07 \times 10^{-3}$  M de paraquat (estándar 5, tabla 3.1) a través de una bureta que contiene al adsorbente y dos materiales de soporte (silica gel hidratada y lana de vidrio), estos que evitan la filtración del adsorbente hacia la muestra. La muestra se recolecta y posteriormente se analiza vía reducción, a fin de determinar la concentración residual de PQ. Este procedimiento se realiza hasta que la concentración final de la muestra sea igual a la concentración inicial, es decir  $1.07 \times 10^{-3}$  M PQ. En la figura 3.5 se muestra el esquema del experimento realizado.

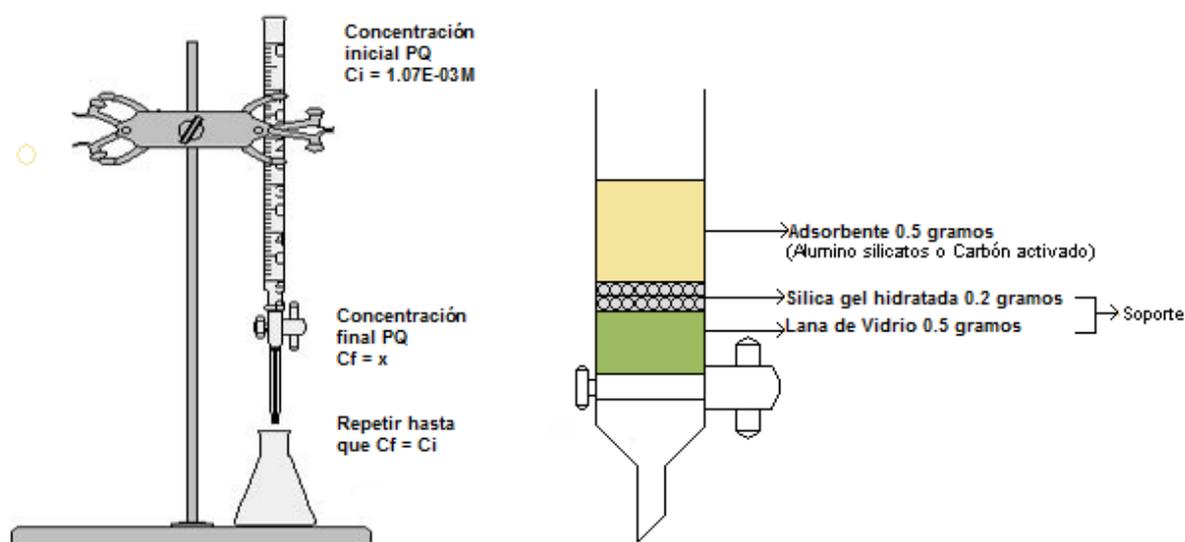


Figura 3.5. Esquema del experimento de saturación

### 3.6. Diseño de los ensayos de adsorción

El análisis consiste en colocar 0.5 gramos de adsorbente en un vaso plástico para muestras con 5.0 mL de Agua destilada como hidratante de los adsorbentes; inmediatamente después se agregan 10 mL de una solución de paraquat 1.07 E-03 M. (Estándar 5, tabla 3.1).

Al hidratar previamente a los adsorbentes se evita que el adsorbente se aglutine y forme zonas secas en las que no se adsorbe al ión PQ, de este modo los resultados son homogéneos y reproducibles. Aunque los volúmenes de soluciones de diferente concentración de PQ no son aditivos, se asume que la concentración de PQ al inicio del experimento es  $\approx 7.15E - 03$  M por efectos prácticos.

Los vasos plásticos con adsorbente y paraquat son llevados a un agitador mecánico y permanecen allí por un intervalo de tiempo global de 25 minutos. Dentro de este intervalo global se establecen lapsos cortos para toma de muestras (p.e. cada 5 minutos).

Después de agitar las muestras, se transfieren 10 mL de los vasos para muestras a un vial con tapa y a continuación, se centrifuga la muestra por 1 minuto 30 segundos.

La concentración residual de PQ se determina vía reducción, siguiendo el procedimiento establecido para las curvas de calibración. Se toman 5 mL del sobrenadante (vial centrifugado) y se colocan en otro vial en el cual previamente se colocaron 0.5 gramos de bicarbonato de sodio y 5 mL de la solución reductora de ditionito de sodio. En el caso particular de los ensayos a pH 2.0 se usó adicionalmente **1.0 gramos de bicarbonato de sodio** para incrementar el pH del sobrenadante.

Cada uno de los cuatro materiales fue evaluado bajo cuatro condiciones distintas. Los ensayos se llevaron a cabo en las siguientes condiciones: a) A pH = 7.0; b) A pH = 4.0; c) A pH = 2.0; d) A pH = 7.0 + NaCl 0,154 mol/L

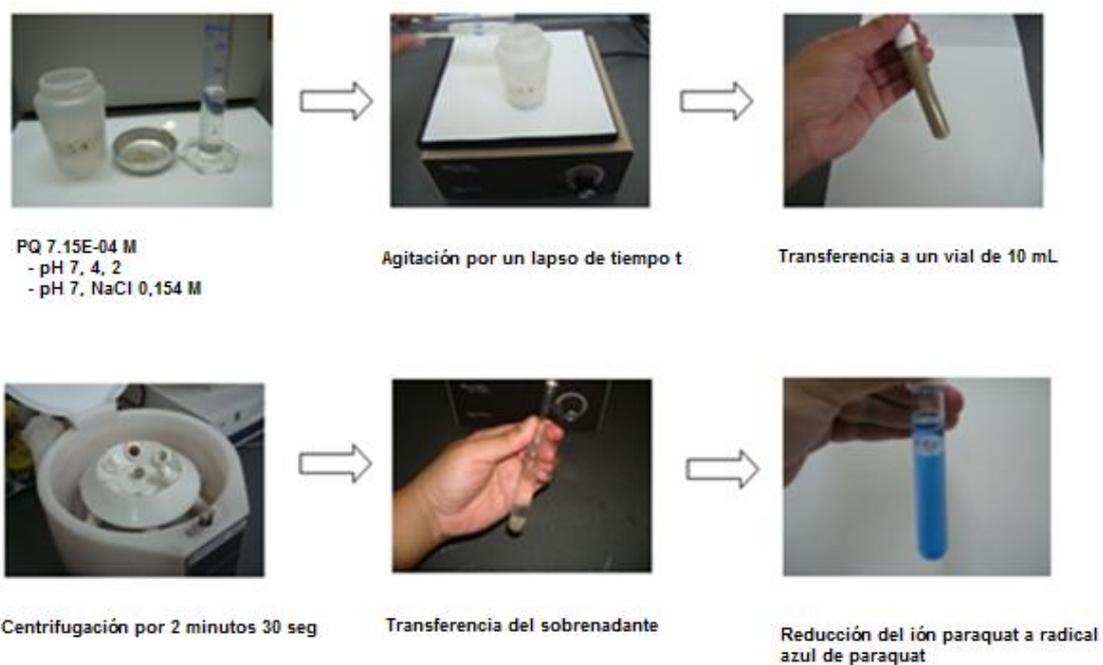


Figura 3.6. Diseño del ensayo de adsorción

## 4. Resultados y discusión

### 4.1. Espectro UV-VIS para una muestra de solución reductora y paraquat

El espectro UV-VIS muestra un pico muy pronunciado a 395.5 nm y otro relativamente pequeño a una longitud de onda de 604.0 nm. El segundo pico es el que corresponde al radical azul de paraquat descrito en las fuentes bibliográficas como un radical cromóforo que absorbe alrededor de los 600 nm. (1,3,5,8,9)

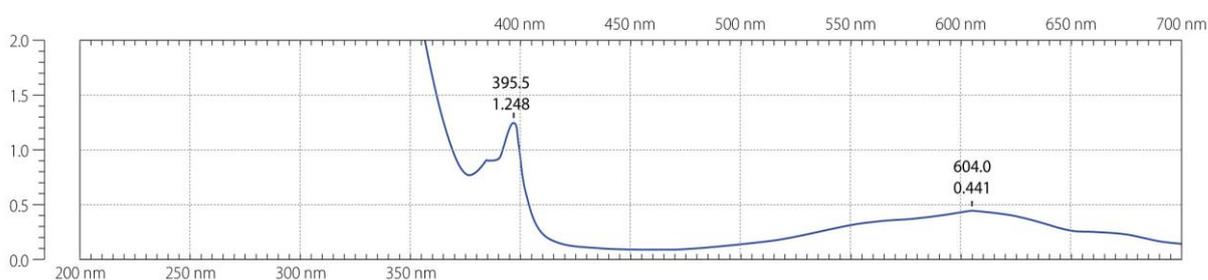


Figura 4.1. Espectro UV-VIS para una muestra paraquat - ditionito de sodio

### 4.2. Curvas de calibración

Una curva de calibración es una gráfica que permite establecer la concentración de un analito en función de su absorbancia y viceversa de acuerdo con la ley de Beer-Lambert. La relación concentración – absorbancia es de tipo lineal, por lo cual no existen inconvenientes para interpolar valores tanto de absorbancia como de concentración. En este proyecto se utilizaron 0,3 gramos de bicarbonato de sodio por vial y 5mL de cada una de las diluciones de paraquat de la tabla 3.1, más 5mL una solución clarificada de ditionito de sodio.

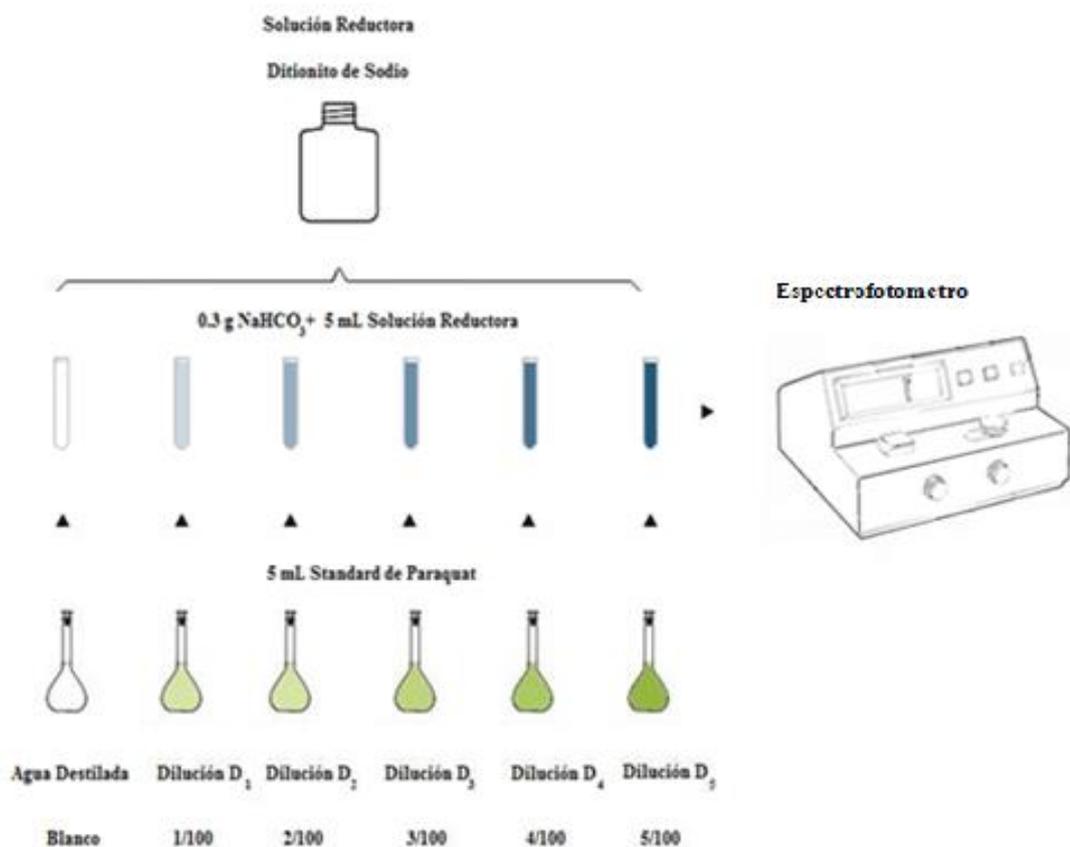


Figura 4.2. Esquema de la curva de calibración usando Gramoxone NF.

La tabla 4.1 muestra las concentraciones de ión reducido de paraquat (IRP) o radical azul de paraquat obtenidos mediante la dilución de 5 mL de solución estándar de paraquat (ver tabla 3.1) con 5 mL de solución reductora. Por efectos prácticos se asume que la mezcla produce aproximadamente 10 mL de analito aunque los volúmenes de soluciones de diferente concentración no son aditivos.

Tabla 4.1. Concentración de las soluciones estándar de ión reducido de paraquat (IRP) o radical azul de paraquat.

Solución	[Concent. PQ] g/L	[Concent. PQ] mol/L
Estándar IRP 1	2,76E-02	1,07E-04
Estándar IRP 2	5,52E-02	2,15E-04
Estándar IRP 3	8,28E-02	3,22E-04
Estándar IRP 4	1,10E-01	4,29E-04
Estándar IRP 5	1,38E-01	5,37E-04

Las concentraciones de la tabla 4.1 se obtienen de la siguiente manera:

Sea  $C_1$  la concentración del estándar 1 de la tabla 3.1.

$$C_1 = \frac{5.52E-02 \text{ g PQ}}{L} \quad [4.2.1]$$

El número de gramos de PQ "N" de 5 mL de estándar 1 es:

$$N = \frac{5.52E-02 \text{ g PQ}}{L} \times 0.005 \text{ L} = 2.76E-04 \text{ g PQ} \quad [4.2.2]$$

Al agregar 5mL de solución reductora a 5mL de estándar 1, el volumen total es prácticamente 10 mL.

Sea  $C_{IRP1}$  el número de gramos de PQ "N" de 5 mL de estándar 1 contenidos en un volumen cercano a 10 mL

$$C_{IRP1} = \frac{2.76E-04 \text{ g PQ}}{0.01L} = \frac{2.76 \times 10^{-2} \text{ g PQ}}{L} \quad [4.2.3]$$

Con los datos de la tabla 4.1 se obtiene la curva de calibración de la figura 4.3. Mediante una regresión lineal es posible establecer que el ajuste ( $R^2$ ) es igual a 0.9914, lo cual implica un margen de error inferior al 0.86%. La ecuación de la curva se obtiene planteando la siguiente igualdad:

$$y = mx + b \quad [4.2.4]$$

Donde b es el intercepto con el eje y, por otra parte m es la pendiente de la ecuación.

$$m = \frac{(y_2 - y_1)}{(x_2 - x_1)} \quad [4.2.5]$$

Esta ecuación nos permite pasar de absorbancia a concentración y viceversa dado que el eje de las abscisas (x) representa a la concentración molar de PQ mientras el eje de las ordenadas (y) representa a la absorbancia (adimensional).

La figura 4.3 muestra un ejemplo de curva de calibración, el valor de concentración molar de PQ puede ser obtenido reemplazando la absorbancia por la variable y.

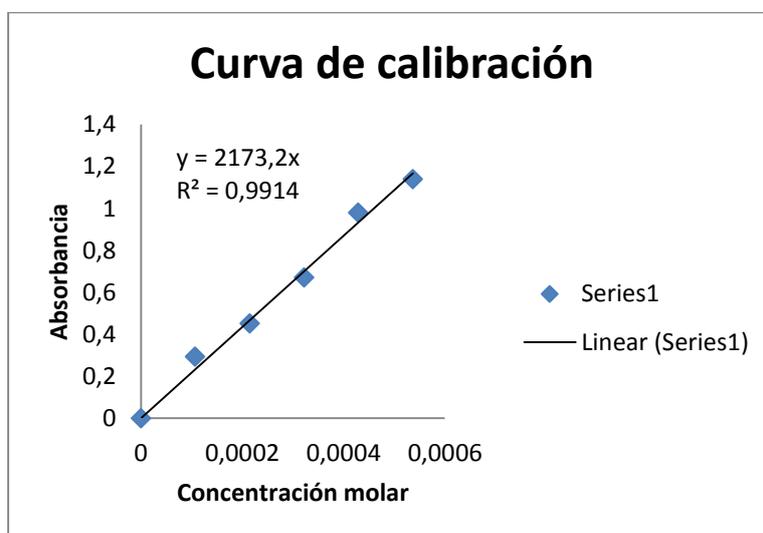


Figura 4.3. Modelo de Curva de calibración

#### 4.2.1. Estabilidad de las curvas de calibración en un lapso de 3 horas

Las curvas de calibración dependen tanto de la estabilidad del reductor como de la estabilidad del radical azul de paraquat. Las tablas 4.2 y 4.3 muestran la variación de la absorbancia para una misma solución expuesta al oxígeno atmosférico y la luz.

**Tabla 4.2. Variación de la absorbancia de los estándares de ión reducido de paraquat (IRP) con respecto al tiempo.**

<b>Solución</b>	<b>[PQ] mol/L</b>	<b>ABS 0 min</b>	<b>ABS 30 min</b>	<b>ABS 60 min</b>	<b>ABS 120 min</b>	<b>ABS 150 min</b>	<b>ABS 200 min</b>
<b>Blanco</b>	0	0	0	0	0	0	0
<b>Estándar IRP 1</b>	1,07E-04	0,137	0,139	0,132	0,129	0,132	0,127
<b>Estándar IRP 2</b>	2,15E-04	0,290	0,286	0,281	0,281	0,279	0,276
<b>Estándar IRP 3</b>	3,22E-04	0,420	0,420	0,412	0,410	0,408	0,406
<b>Estándar IRP 4</b>	4,29E-04	0,532	0,518	0,518	0,534	0,518	0,514
<b>Estándar IRP 5</b>	5,37E-04	0,668	0,650	0,646	0,642	0,640	0,636

La tabla 4.2 muestra la variación de la absorbancia para la misma curva de calibración después de 30, 60, 120, 150 y 200 minutos, el objetivo final de este procedimiento es exclusivamente registrar la estabilidad de los reactivos en el tiempo con el fin de verificar la fiabilidad del método de análisis(11).

La tabla 4.3 muestra los valores de correlación obtenidos mediante regresión lineal de la curva de concentración después de 30, 60, 120, 150 y 200 minutos.

**Tabla 4.3. Factores de correlación de la misma curva de calibración después de t minutos**

<b>Tiempo</b>	<b>Factor de correlación</b>
0 min	0,9982
30 min	0,9967
60 min	0,9977
120 min	0,9975
150 min	0,9979
200 min	0,9978

Como se aprecia en la tabla 4.3 el margen de error en las mediciones después de 200 minutos es inferior al 1%. Diversos estudios de cinética indican que el ditionito de sodio puede disociarse hasta en un 5% después de un umbral de dos horas debido oxidación por O<sub>2</sub> atmosférico y otras condiciones de pH (Steudel y Munchow, 1992). La validez del método probado en este proyecto debería estar garantizada dentro de un lapso de 200 minutos y en caso de superar dicho umbral sería recomendable producir una nueva solución reductora y registrar una nueva curva de calibración.

#### **4.3. Curvas de saturación de los materiales evaluados a pH 7.0**

Los ensayos de saturación se llevaron a cabo según el inciso 3.5; con el objetivo de determinar la máxima cantidad de iones de paraquat que pueden ser retenidos por cada gramo de adsorbente. La cantidad total de iones paraquat

suministrados al sistema se obtiene mediante la sumatoria de los valores de concentración residual que se presentan en la tabla 4.4.

**Tabla 4.4. Saturación Bentonita Sódica**

<b>Residual mol/L</b>	<b>Retenido mol</b>	<b>Sum mol PQ</b>	<b>Sum mol/g</b>	<b>Sum mmol/g</b>
0,00E+00	5,37E-04	1,07E-05	2,15E-05	2,15E-02
0,00E+00	5,37E-04	2,15E-05	4,30E-05	4,30E-02
1,85E-06	5,36E-04	3,22E-05	6,44E-05	6,44E-02
5,10E-06	5,33E-04	4,29E-05	8,57E-05	8,57E-02
3,62E-05	5,03E-04	5,29E-05	1,06E-04	1,06E-01
1,41E-04	3,67E-04	6,03E-05	1,21E-04	1,21E-01
1,71E-04	2,95E-04	6,62E-05	1,32E-04	1,32E-01
3,17E-04	2,15E-04	7,05E-05	1,41E-04	1,41E-01
4,64E-04	1,18E-04	7,28E-05	1,46E-04	1,46E-01
5,44E-04	0,00E+00	7,28E-05	1,46E-04	1,46E-01
<b>5,54E-04</b>	<b>0,00E+00</b>	<b>7,28E-05</b>	<b>1,46E-04</b>	<b>1,46E-01</b>

Sean:  $C_E$  la concentración molar suministrada constantemente a la entrada sistema ( $5.37E-04$  mol de Radical Azul de PQ/L) y  $V_E$  el volumen de  $C_E$  suministrado constantemente al sistema (20 mL); sea  $C_{RES}$  la concentración residual en la salida del sistema y  $V_{RES}$  el volumen recolectado en la salida del sistema ( $\approx 20$  mL)

Se plantea el siguiente balance de masa:

$$ENTRADA - SALIDA = ACUMULACIÓN \quad [4.3.1]$$

$$ACUMULACIÓN = C_E * V_E - C_{RES} * V_{RES} \quad [4.3.2]$$

$$ACUMULACIÓN_1 = (5,37E - 04) * 0,02 - (0,00E + 00) * 0,02 \quad [4.3.3]$$

$$ACUMULACIÓN_1 = 1,07E - 06 \text{ mol PQ} \quad [4.3.4]$$

$$ACUMULACIÓN_2 = (5,37E - 04) * 0,02 - (0,00E + 00) * 0,02 \quad [4.3.5]$$

$$ACUMULACIÓN_2 = 1,07E - 06 \text{ mol PQ} \quad [4.3.6]$$

$$ACUMULACIÓN_3 = (5,37E - 04) * 0,02 - (1,85E - 06) * 0,02 \quad [4.3.7]$$

$$ACUMULACIÓN_3 = 1,61E - 03 * 0,02 \text{ mol PQ} \quad [4.3.8]$$

$$ACUMULACION TOTAL = A_1 + A_2 + A_3 \dots + A_N \quad [4.3.9]$$

El número de moles retenidas en 0,5 gramos de adsorbente se obtiene dividiendo la sumatoria de moles de PQ para 0,5 gramos.

$$Sum \frac{\text{mol PQ}}{g} = \frac{A_1 + A_2 + A_3 \dots + A_N}{0,5g} \quad [4.3.10]$$

Finalmente 1 mol PQ = 1000 mmol PQ

$$8,56E - 05 \frac{\text{mol PQ}}{g} \times \frac{1000 \text{ mmol PQ}}{1 \text{ mol PQ}}$$

$$8,56E - 02 \frac{\text{mmol PQ}}{g} \quad [4.3.11]$$

El valor de saturación para la bentonita sódica utilizada es **1.46E - 01 mmol PQ/ gramo de adsorbente**. La figura 4.4 muestra la curva de saturación de Bentonita Sódica a pH 7; donde, cada punto representa 1.5 horas, en un tiempo total fue 15 horas. La velocidad de flujo de la solución a través de este adsorbente, está

estrechamente relacionada con la composición y estructura del material; por lo tanto, el tiempo de retención no será necesariamente el mismo para la bentonita cálcica, la tierra de fuller y el carbón activado.

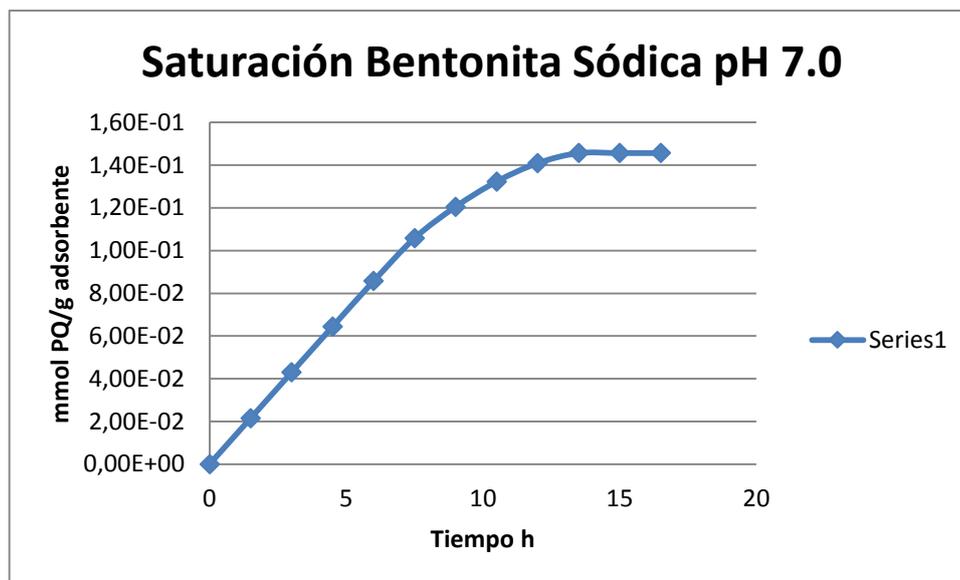


Figura 4.4. Saturación bentonita sódica pH 7

Se asume que la bentonita sódica se ha saturado cuando la variación en el rango de la gráfica no es significativa, esto se relaciona con la disminución progresiva del número de sitios activos disponibles para la adsorción del ión PQ; esto ocurre cuando la pendiente de la tiende a ser una constante y ocurre 16.5 horas.

Al sustituir la bentonita sódica por bentonita cálcica los resultados de la saturación evidenciaron un resultado de  $1.49E - 01$  mmol PQ/gramo de adsorbente, como lo muestra la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Saturación Bentonita Cálctica

Residual mol/L	Retenido mol	Sum mol PQ	Sum mol/g	Sum mmol/g
1,46E-05	1,05E-03	1,05E-03	2,09E-03	2,09E+00
1,85E-05	1,04E-03	2,08E-03	4,17E-03	4,17E+00
2,18E-05	1,03E-03	3,12E-03	6,23E-03	6,23E+00
9,26E-05	8,90E-04	4,01E-03	8,01E-03	8,01E+00
1,10E-04	8,55E-04	4,86E-03	9,72E-03	9,72E+00
1,41E-04	7,93E-04	5,66E-03	1,13E-02	1,13E+01
2,51E-04	5,73E-04	6,23E-03	1,25E-02	1,25E+01
3,26E-04	4,23E-04	6,65E-03	1,33E-02	1,33E+01
3,92E-04	2,91E-04	6,94E-03	1,39E-02	1,39E+01
4,33E-04	2,09E-04	7,15E-03	1,43E-02	1,43E+01
4,38E-04	1,99E-04	7,35E-03	1,47E-02	1,47E+01
4,95E-04	8,54E-05	7,44E-03	1,49E-02	1,49E+01
5,13E-04	4,94E-05	7,49E-03	1,50E-02	1,50E+01
<b>5,37E-04</b>	<b>1,40E-06</b>	<b>7,49E-03</b>	<b>1,50E-02</b>	<b>1,50E+01</b>

Para la curva que se presenta en la **figura 4.5**, cada punto representa **2.5 horas**. Se asume que al contener calcio, este material genera fuerzas ion – dipolo más intensas que la bentonita sódica (ver sección 2.6.1); en consecuencia, se retiene más agua; el material se hincha más y en última instancia esto dificulta el paso de los iones PQ hacia los sitios activos. Esto podría explicar también por qué el flujo es más lento a través de la bentonita cálcica respecto a la bentonita sódica.

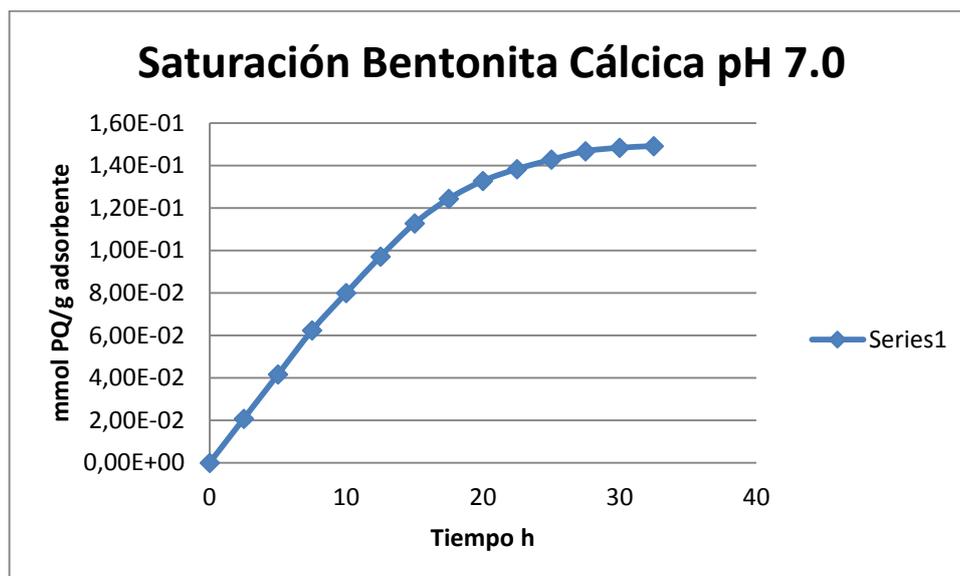


Figura 4.5. Saturación bentonita cálcica pH 7.

Se asume que la bentonita cálcica se ha saturado cuando la variación en el rango de la gráfica no es significativa, esto se relaciona con la disminución progresiva del número de sitios activos disponibles para la adsorción del ión PQ, esto ocurre después de 32.5 horas.

Al realizar la saturación del tercer material, la Tierra de Fuller, los resultados muestran un valor de  $2.72E - 01$  mmol PQ/gramo de adsorbente.

Tabla 4.6. Tabla 4.6 Saturación Tierra de Fuller

<b>Residual mol/L</b>	<b>Retenido mol/L</b>	<b>Sum mol</b>	<b>Sum mol/g</b>	<b>Sum mmol/g</b>
<b>0,00E+00</b>	<b>1,07E-03</b>	<b>1,07E-05</b>	<b>2,14E-05</b>	<b>2,14E-02</b>
4,16E-05	9,91E-04	2,06E-05	4,12E-05	4,12E-02
3,95E-05	9,95E-04	3,06E-05	6,12E-05	6,12E-02
8,49E-05	9,04E-04	3,96E-05	7,92E-05	7,92E-02
9,64E-05	8,81E-04	4,84E-05	9,68E-05	9,68E-02
1,18E-04	8,38E-04	5,68E-05	1,14E-04	1,14E-01
1,27E-04	8,20E-04	6,50E-05	1,30E-04	1,30E-01
1,41E-04	7,92E-04	7,30E-05	1,46E-04	1,46E-01
1,61E-04	7,52E-04	8,04E-05	1,61E-04	1,61E-01
1,65E-04	7,44E-04	8,80E-05	1,76E-04	1,76E-01
1,72E-04	7,30E-04	9,52E-05	1,90E-04	1,90E-01
1,85E-04	7,04E-04	1,02E-04	2,04E-04	2,04E-01
2,07E-04	6,60E-04	1,09E-04	2,18E-04	2,18E-01
2,18E-04	6,38E-04	1,15E-04	2,30E-04	2,30E-01
2,26E-04	6,22E-04	1,21E-04	2,42E-04	2,42E-01
2,45E-04	5,84E-04	1,27E-04	2,54E-04	2,54E-01
3,15E-04	4,44E-04	1,32E-04	2,64E-04	2,64E-01
3,29E-04	4,16E-04	1,36E-04	2,72E-04	2,72E-01
5,37E-04	0,00E+00	1,36E-04	2,72E-04	2,72E-01
<b>5,37E-04</b>	<b>0,00E+00</b>	<b>1,36E-04</b>	<b>2,72E-04</b>	<b>2,72E-01</b>

Cada punto representa 2 horas, el tiempo total fue 38 horas. Como se puede observar la tierra de fuller es el material que muestra la mayor capacidad de adsorción de Ion PQ relacionando, comparado con la cantidad de mmol PQ/gramo de adsorbente demostrados en la saturación de bentonita sódica y cálcica. La figura 4.6 expone la curva de saturación de tierra de fuller a pH 7. Se asume que, el

material se ha saturado cuando la variación en el rango de la gráfica no es significativa, esto sucedió a 38 horas.

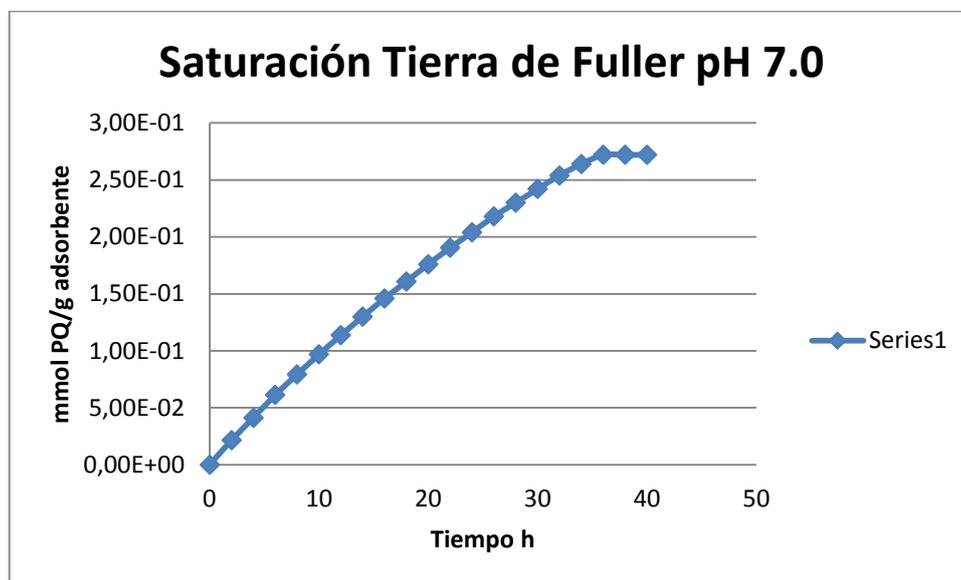


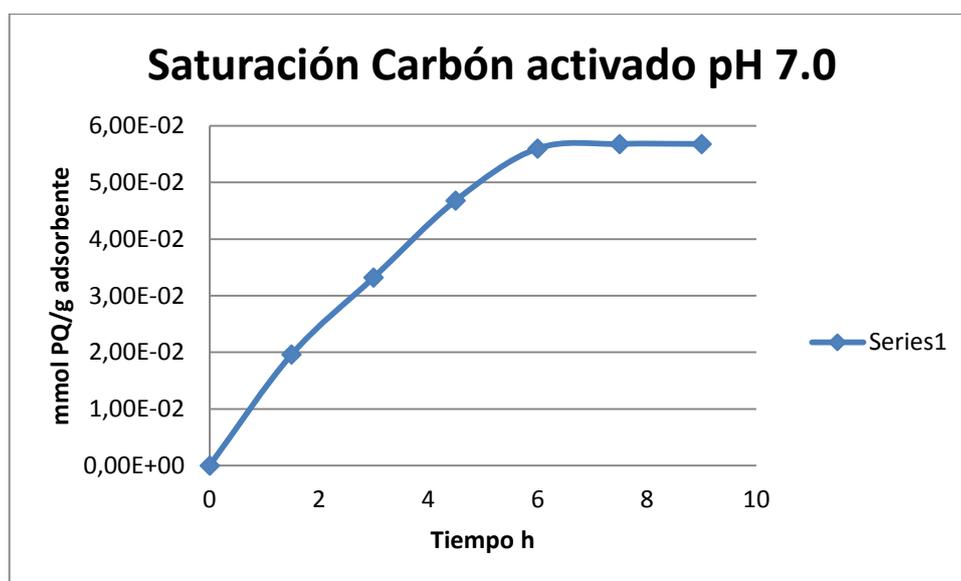
Figura 4.6. Saturación tierra de fuller pH 7.

El último material valorado fue el carbón activado cuyo índice de saturación fue de  $5,68E - 02$  mmol PQ/gramo de adsorbente, como se muestra en siguiente tabla.

Tabla 4.7. Saturación Carbón Activado

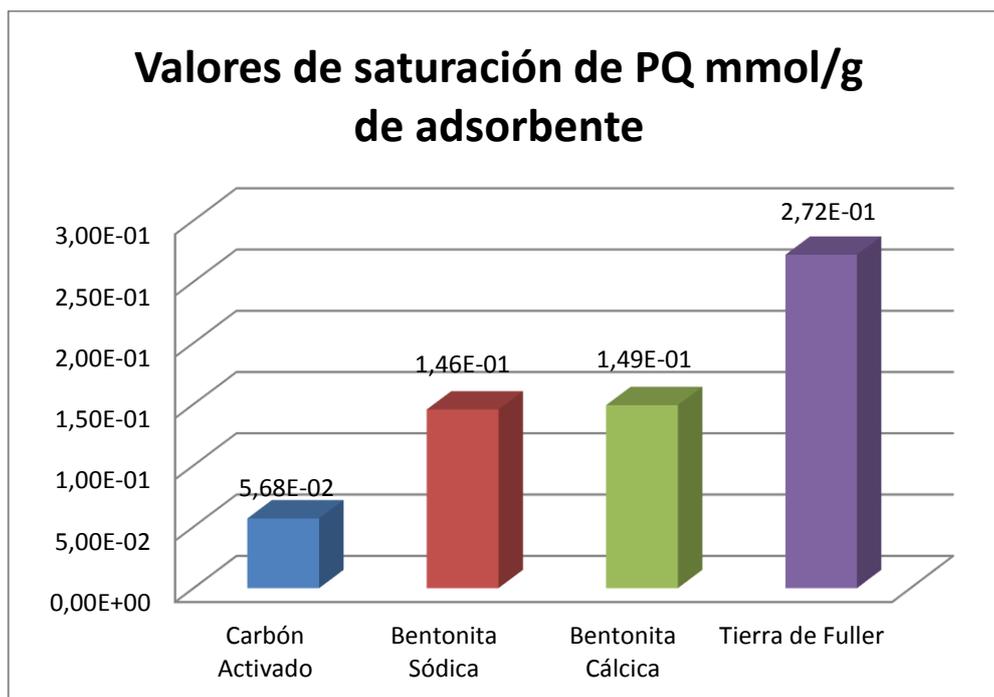
Residual mol/L	Retenido mol/L	Sum mol	Sum mol/g	Sum mmol/g
6,53E-06	1,06E-03	9,80E-06	1,96E-05	1,96E-02
7,38E-05	9,28E-04	1,66E-05	3,32E-05	3,32E-02
1,51E-04	7,73E-04	2,34E-05	4,68E-05	4,68E-02
3,07E-04	4,61E-04	2,80E-05	5,60E-05	5,60E-02
5,16E-04	4,34E-05	2,84E-05	5,68E-05	5,68E-02
<b>5,36E-04</b>	<b>3,40E-06</b>	<b>2,84E-05</b>	<b>5,68E-05</b>	<b>5,68E-02</b>

El carbón activado muestra la menor capacidad para retener al ión PQ que todos los materiales evaluados en este proyecto. El tiempo total de saturación del carbón activado fue de 9 horas.



**Figura 4.7. Saturación carbón activado pH 7.**

En la figura 4.8 se muestra el resumen de los valores de saturación de cada material utilizado en el proyecto, como se concluyó anteriormente la tierra de fuller muestra la mayor capacidad de adsorción.



**Figura 4.8. Valores de saturación de los materiales evaluados**

#### 4.4. Resultados de los ensayos de adsorción

Los ensayos se realizaron por triplicado y en diferentes condiciones de pH (simulando diferentes escenarios de acidez estomacal). Adicionalmente se llevó a cabo un experimento aislado en el que se utilizó una solución que cumple con dos parámetros: Contiene **NaCl 0.154 M** y además **ion PQ 3.5774 E-04 M**. El objetivo este último experimento fue comprobar el efecto adyuvante del NaCl en el proceso de adsorción de PQ. **Inicialmente**, se fijó el intervalo global de tiempo en **25 minutos** para todos los materiales, porque dentro de este intervalo se logró apreciar el patrón de la gráfica **[PQ] vs. Tiempo a pH 7.0** en el caso de la bentonita sódica. Si la primera muestra se tomara después de 25 minutos, probablemente no se observaría nada pues la concentración en  $t = 25$  minutos es prácticamente 0.

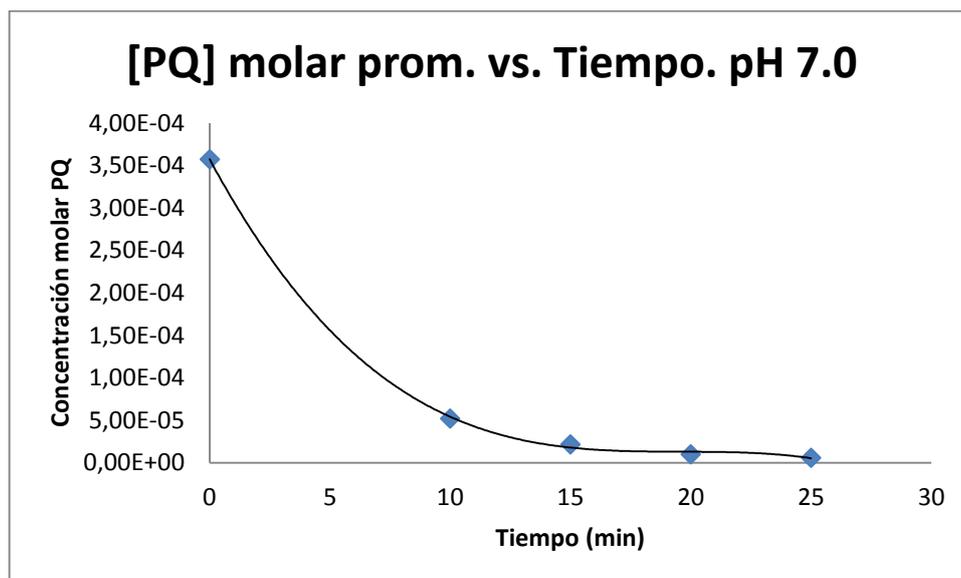
Los resultados de los ensayos de adsorción dependen de una curva de calibración, específica para cada realizado. Ver anexo 3.

#### 4.4.1. Bentonita sódica

Las tablas 4.8 y 4.9 muestran el beneficio de utilizar solución salina (NaCl 0.154 M) como medio de transporte de la bentonita sódica; la remoción ocurre en un intervalo de tiempo menor. La reducción del tiempo total de adsorción está relacionada con un fenómeno de adsorción competitiva siguiendo el modelo de las páginas 22-23.

**Tabla 4.8. Adsorción de paraquat en bentonita sódica Minmetec a pH 7.0**

Serie	Tiempo (min)	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs prom.	[PQ] mol/L (Prom)
0	0	0,779	0,779	0,779	0,779	3,577E-04
1 - 3	10	0,131	0,129	0,135	0,132	5,261E-05
4 - 6	15	0,062	0,064	0,075	0,067	2,214E-05
7 - 9	20	0,034	0,036	0,056	0,042	1,037E-05
10 - 12	25	0,028	0,031	0,042	0,034	6,439E-06



**Figura 4.9. Bentonita sódica pH 7.0**

**Tabla 4.9. Adsorción de paraquat en bentonita sódica Minmetec a pH 7.0, NaCl 0,154 M**

Serie	Tiempo (min)	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs prom.	[PQ] mol/L (Prom)
0	0	0,518	0,518	0,518	0,518	3,577E-04
1 - 3	2	0,049	0,056	0,065	0,057	4,278E-05
4 - 6	4	0,031	0,028	0,037	0,032	2,597E-05
7 - 9	6	0,022	0,021	0,033	0,025	2,142E-05
10 - 12	8	0,006	0,004	0,012	0,007	9,155E-06

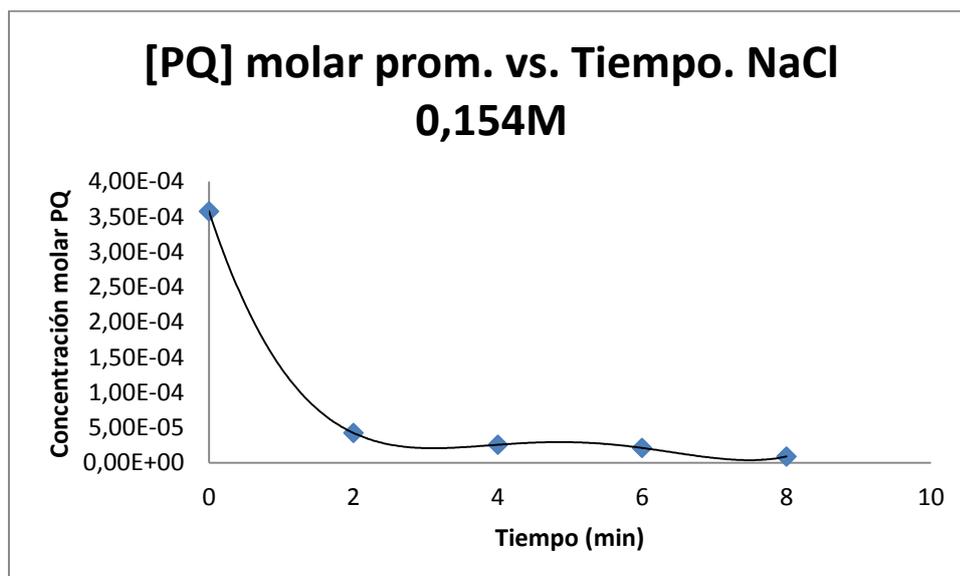


Figura 4.10. Bentonita sódica NaCl 0,154. pH 7.0

Las **tablas 4.10 y 4.11** muestran el efecto del pH durante la remoción del paraquat. Según Walcarious, A. y Mouchotte, R., 2004., **los centros que contienen Al** dentro de la estructura del aluminosilicato pueden ser **hidrolizados** en la presencia de protones, especialmente en aquellos que presentan una baja relación Si/Al.

Se asume que en primera instancia, los ácidos permiten que las partículas de adsorbente se fragmenten, aumentando así el área superficial total **temporalmente**. Esto explicaría por qué a pH 4.0 y pH 2.0, la adsorción ocurre en menos tiempo; sin embargo, en **t = 1 minuto (tabla 4.11)**, la concentración de PQ vuelve a aumentar, evidenciando así algún tipo de desorción (el ión PQ es liberado de los sitios activos).

Tabla 4.10. Adsorción de paraquat en bentonita sódica Minmetec a pH 4.0

Serie	Tiempo (min)	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs prom.	[PQ] mol/L (Prom)
0	0	0,590	0,590	0,590	0,590	3,577E-04
1 - 3	2	0,047	0,034	0,026	0,036	2,604E-05
4 - 6	4	0,029	0,021	0,014	0,021	1,749E-05
7 - 9	6	0,016	0,013	0,012	0,014	1,292E-05
10 - 12	8	0,013	0,007	0,003	0,008	9,343E-06

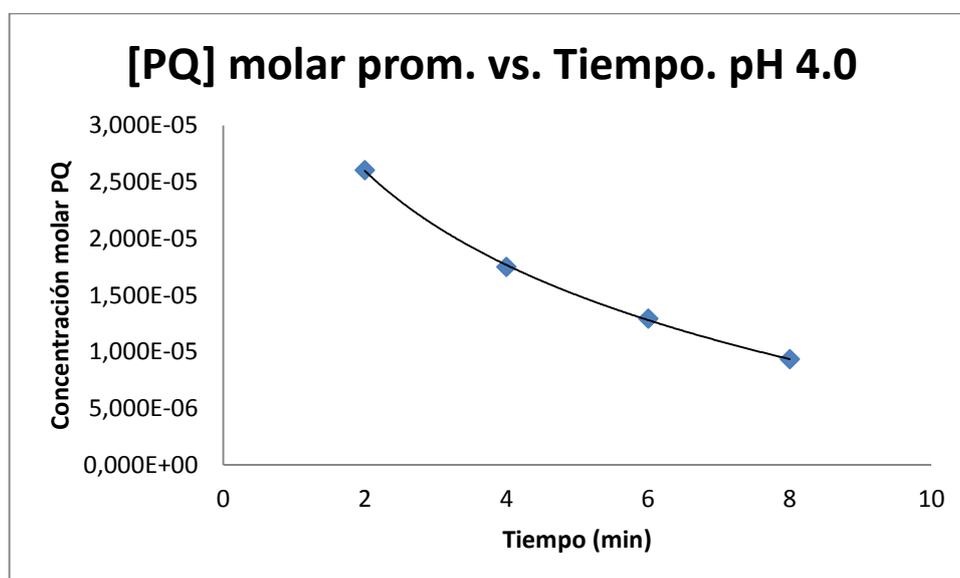


Figura 4.11. Bentonita sódica pH 4.0

Tabla 4.11. Adsorción de paraquat en bentonita sódica Minmetec a pH 2.0

Serie	Tiempo (min)	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs prom.	[PQ] mol/L (Prom)
0	0	0,530	0,530	0,530	0,530	3,577E-04
1 - 3	0,25	0,077	0,088	0,09	0,085	4,580E-05
4 - 6	0,5	0,046	0,066	0,078	0,063	3,060E-05
7 - 9	0,75	0,035	0,037	0,04	0,037	1,237E-05
<b>10 - 12</b>	<b>1</b>	<b>0,058</b>	<b>0,057</b>	<b>0,075</b>	<b>0,063</b>	<b>3,060E-05</b>

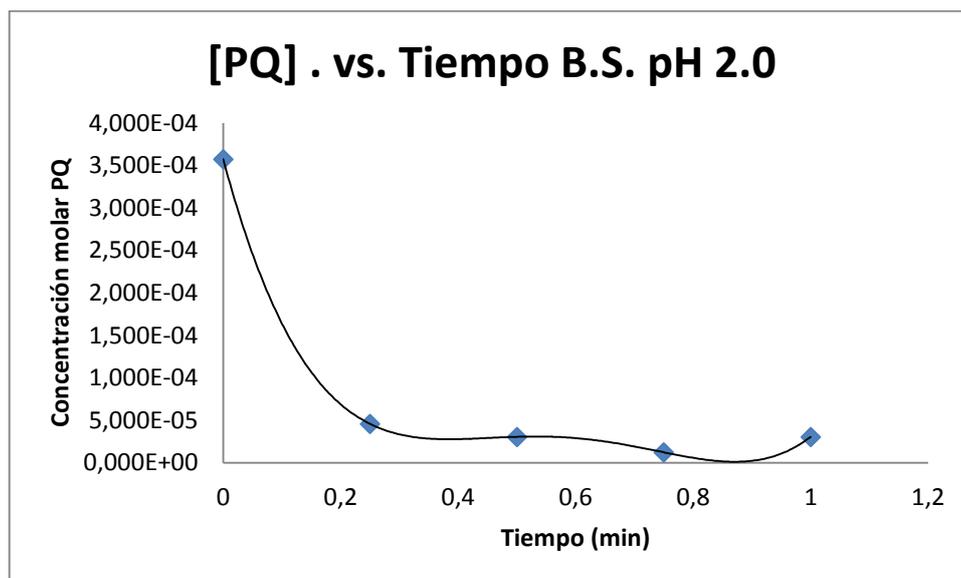


Figura 4.12. Bentonita sódica pH 2.0

Las **gráficas 4.11 y 4.12** muestran una reducción en el intervalo de tiempo global de adsorción a pH 4.0 y 2.0 respectivamente. Cabe mencionar que a pH 2.0, las partículas de Bentonita sódica precipitaron prácticamente sin necesidad de centrifugar la muestra; además, se observó un cambio en la coloración de la arcilla desde un color ocre hacia un tono rojizo (oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ ). En el ensayo a pH 2.0, la concentración de PQ alcanza el valor de **0 moles/L** en un tiempo **t = 0.75 minutos**, sin embargo, la concentración vuelve a aumentar en **t = 1 minuto** (esto es claramente una desorción del ión PQ de los sitios activos de este adsorbente). Sería muy recomendable medir la concentración del ión PQ más allá de este intervalo de tiempo.

#### 4.4.2. Bentonita cálcica

Como se aprecia en las **tablas 4.12, 4.13 y 4.14** no existe una diferencia considerable en la concentración final de PQ al utilizar **bentonita cálcica** en las diferentes condiciones planteadas (pH 7.0; pH 7.0 + NaCl 0.154 M; pH 4.0).

**Tabla 4.12. Adsorción de paraquat en bentonita cálcica Minmetec a pH 7.0**

<b>Serie</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Abs 1</b>	<b>Abs 2</b>	<b>Abs 3</b>	<b>Abs prom.</b>	<b>[PQ] mol/L (Prom)</b>
0	0	0,512	0,512	0,512	0,512	3,577E-04
1 - 3	10	0,032	0,057	0,064	0,051	4,813E-05
4 - 6	15	0,017	0,017	0,031	0,022	2,984E-05
7 - 9	20	0,009	0,013	0,012	0,011	2,340E-05
10 - 12	25	0,007	0,003	0,004	0,005	1,924E-05

**Tabla 4.13. Adsorción de paraquat en bentonita cálcica Minmetec a pH 7.0, NaCl 0,154 M.**

<b>Serie</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Abs 1</b>	<b>Abs 2</b>	<b>Abs 3</b>	<b>Abs prom.</b>	<b>[PQ] mol/L (Prom)</b>
0	0	0,541	0,541	0,541	0,541	3,577E-04
1 - 3	10	0,064	0,058	0,054	0,059	3,311E-05
4 - 6	15	0,051	0,047	0,043	0,047	2,525E-05
7 - 9	20	0,032	0,027	0,015	0,025	1,021E-05
10 - 12	25	0,012	0,01	0,015	0,012	1,908E-06

Tabla 4.14. Adsorción de paraquat en bentonita cálcica Minmetec a pH 4.0

Serie	Tiempo (min)	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs prom.	[PQ] mol/L (Prom)
0	0	0,461	0,461	0,461	0,461	3,577E-04
1 - 3	10	0,048	0,028	0,036	0,037	2,858E-05
4 - 6	15	0,018	0,014	0,015	0,016	1,181E-05
7 - 9	20	0,013	0,012	0,01	0,012	8,718E-06
10 - 12	25	0,004	0,002	0,002	0,003	1,754E-06

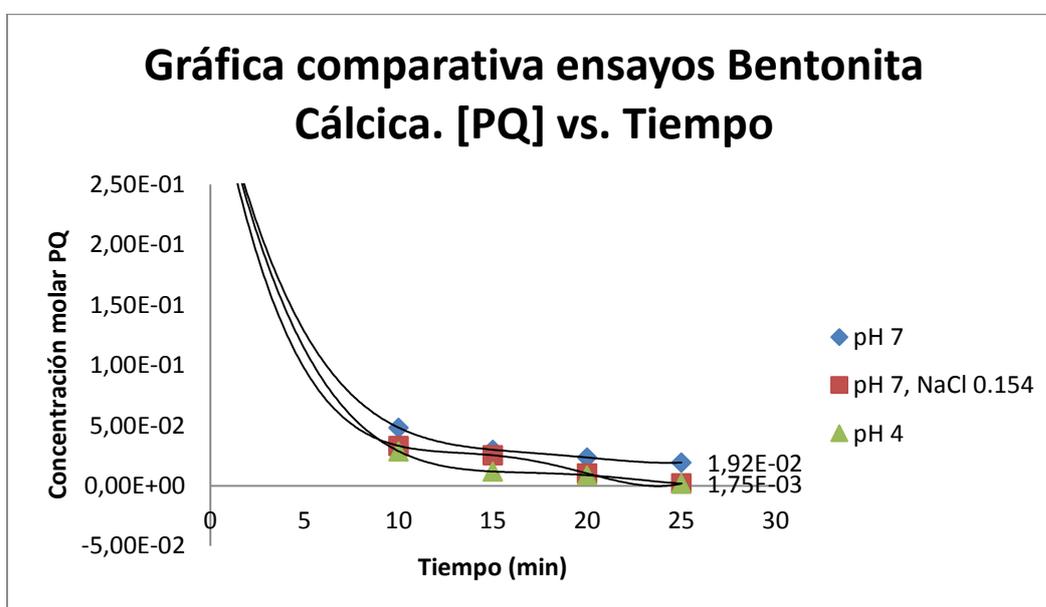
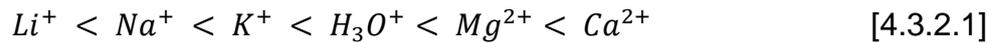


Figura 4.13. Comparativa de adsorción de PQ en bentonita cálcica a pH 7.0; pH 7.0 + NaCl 0.154; y, pH 4.0

Las curvas que se presentan en la figura 4.13, permiten concluir que sí existe una diferencia al utilizar NaCl como adyuvante; aunque esta diferencia podría considerarse mínima en virtud de que los resultados apenas difieren en un orden de magnitud para un mismo intervalo global de tiempo (25 minutos).

Las Series de Hofmeister, establecen que un intercambio iónico del tipo Ca x Na, no es favorable debido a que el ion  $Ca^{2+}$  es capaz de generar fuerzas electrostáticas cuya magnitud es mayor en comparación con la magnitud de las fuerzas que generaría el ion  $Na^+$  dentro de la estructura de la bentonita (22).



Con esta información se puede inferir que el término de cinética de adsorción para el sistema simple es prácticamente igual al su análogo en un sistema multicomponente.

$$r_{ad}^{PQ} \text{ sistema simple} \approx r_{ad}^{PQ} \text{ sistema binario} \quad [4.3.2.2]$$

La tabla 4.15 muestra los resultados del ensayo de adsorción de PQ en bentonita cálcica a pH 2.0; en estas condiciones, el fenómeno ocurre en un intervalo global de tiempo menor (2 minutos). No se aprecia una desorción dentro del lapso de tiempo planteado como sí ocurrió en el caso de la bentonita sódica (figura 4.12).

Durante el ensayo de adsorción a pH 2.0 se observó que una pequeña parte de las partículas de bentonita cálcica precipitaron antes de centrifugar la muestra; además, se registró un cambio en la coloración de la arcilla desde un color ocre hacia un tono ligeramente rojizo.

**Tabla 4.15. Adsorción de paraquat en bentonita cálcica Minmetec a pH 2.0**

Serie	Tiempo (min)	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs prom.	[PQ] mol/L (Prom)
0	0	0,499	0,499	0,499	0,499	3,577E-04
1 - 3	0,5	0,12	0,149	0,156	0,142	8,624E-05
4 - 6	1	0,068	0,071	0,078	0,072	4,073E-05
7 - 9	1,5	0,034	0,048	0,052	0,045	2,256E-05
10 - 12	2	0,011	0,013	0,022	0,015	3,304E-06

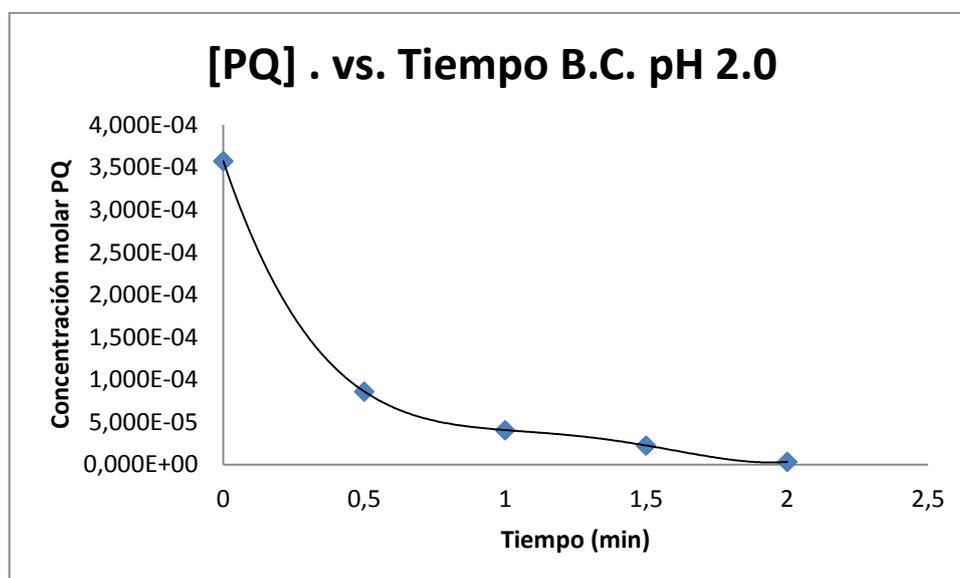


Figura 4.14. Bentonita cálcica pH 2.0

#### 4.4.3. Carbón activado

Las **tablas 4.16, 4.17, 4.18 y 4.19** muestran los resultados obtenidos en todos los ensayos de adsorción de PQ realizados con carbón activado como adsorbente. Dado que el fenómeno siempre ocurrió dentro del intervalo global de tiempo que se planteó inicialmente (**25 minutos**), fue posible condensar toda la información contenida en las tablas en una sola gráfica (**figura 4.15**).

Tabla 4.16. Adsorción de paraquat en carbón activado a pH 7.0

<b>Serie</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Abs 1</b>	<b>Abs 2</b>	<b>Abs 3</b>	<b>Abs prom.</b>	<b>[PQ] mol/L (Prom)</b>
0	0	0,544	0,544	0,544	0,544	3,577E-04
1 - 3	10	0,524	0,487	0,542	0,518	3,561E-04
4 - 6	15	0,49	0,437	0,462	0,463	3,189E-04
7 - 9	20	0,471	0,418	0,406	0,432	2,976E-04
10 - 12	25	0,386	0,364	0,372	0,374	2,584E-04

**Tabla 4.17. Adsorción de paraquat en carbón activado a pH 7.0, NaCl 0,154 M.**

<b>Serie</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Abs 1</b>	<b>Abs 2</b>	<b>Abs 3</b>	<b>Abs prom.</b>	<b>[PQ] mol/L (Prom)</b>
0	0	0,431	0,431	0,431	0,431	3,577E-04
1 - 3	10	0,289	0,303	0,284	0,292	2,476E-04
4 - 6	15	0,26	0,238	0,181	0,226	1,959E-04
7 - 9	20	0,187	0,172	0,153	0,171	1,520E-04
10 - 12	25	0,143	0,154	0,137	0,145	1,315E-04

**Tabla 4.18. Adsorción de paraquat en carbón activado a pH 4.0**

<b>Serie</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Abs 1</b>	<b>Abs 2</b>	<b>Abs 3</b>	<b>Abs prom.</b>	<b>[PQ] mol/L (Prom)</b>
0	0	0,865	0,865	0,865	0,865	3,577E-04
1 - 3	10	0,648	0,51	0,536	0,565	2,320E-04
4 - 6	15	0,54	0,486	0,434	0,487	1,996E-04
7 - 9	20	0,492	0,471	0,423	0,462	1,894E-04
10 - 12	25	0,456	0,448	0,402	0,435	1,783E-04

**Tabla 4.19. Adsorción de paraquat en carbón activado a pH 2.0**

Serie	Tiempo (min)	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs prom.	[PQ] mol/L (Prom)
0	0	0,737	0,737	0,737	0,737	3,577E-04
1 - 3	10	0,568	0,585	0,602	0,585	2,405E-04
4 - 6	15	0,542	0,516	0,563	0,540	2,219E-04
7 - 9	20	0,424	0,436	0,429	0,430	1,760E-04
10 - 12	25	0,36	0,398	0,406	0,388	1,587E-04

Como se aprecia en la figura 4.15, la capacidad de remoción de PQ del carbón activado aumenta en presencia de otros iones específicamente  $H^+$  y  $Na^+$ . No se observa valores de concentración fuera de la trayectoria esperada, es decir, no se manifiesta una desorción en el intervalo global de tiempo (25 minutos). Este material podría considerarse una muy buena opción como sustituto de la Tierra de Fuller en función de que cumple con su propósito en todas las condiciones bajo las cuales fue evaluado.

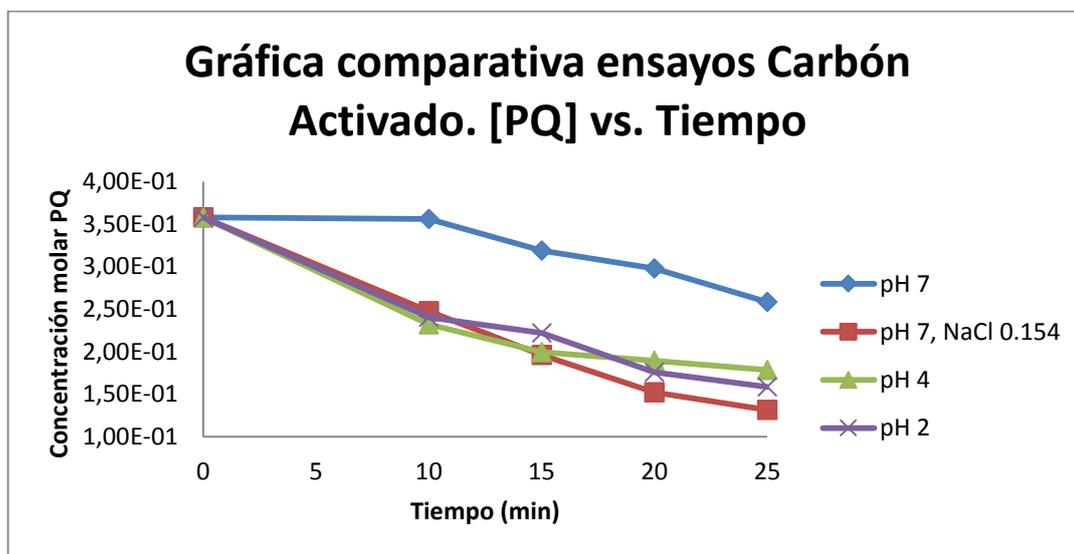


Figura 4.15. Gráfica comparativa de adsorción de PQ en Carbón Activado a: pH 7, pH 7.0 NaCl 0.154, pH 4.0, pH 2.0

#### 4.4.4. Tierra de fuller Syngenta A.G.

Continuando con la serie de ensayos propuestos, se presentan a continuación los resultados obtenidos para la evaluación de la Tierra de fuller. De acuerdo con la bibliografía, la tierra de fuller es un aluminosilicato de origen natural con un alto contenido de montmorillonita, por este motivo, es comprensible que en este material también se presente un fenómeno de adsorción competitiva entre los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{PQ}^{2+}$ , así lo demuestran las tablas 4.20 y 4.21.

Tabla 4.20. Adsorción de paraquat en tierra de fuller Syngenta A.G. a pH 7.0

Serie	Tiempo (min)	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs prom.	[PQ] mol/L (Prom)
0	0	0,528	0,528	0,528	0,528	3,577E-04
1 - 3	2	0,038	0,045	0,062	0,048	5,392E-05
4 - 6	4	0,029	0,026	0,032	0,029	4,167E-05
7 - 9	6	0,026	0,023	0,029	0,026	3,977E-05
10 - 12	8	0,005	0,009	0,006	0,007	2,753E-05

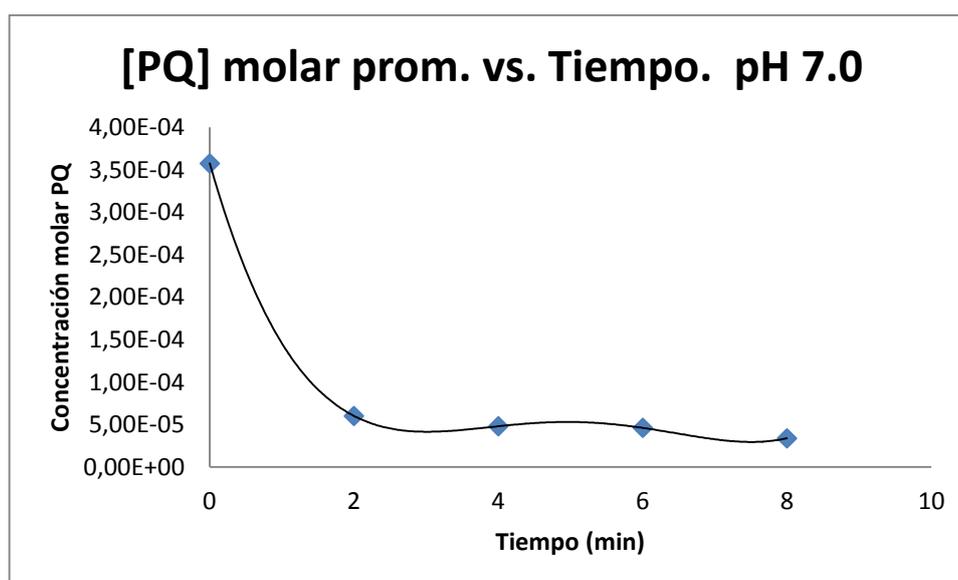


Figura 4.16. Tierra de fuller pH 7.0

Tabla 4.21. Adsorción de paraquat en tierra de fuller Syngenta A.G. a pH 7.0, NaCl 0,154 M.

Serie	Tiempo (min)	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs prom.	[PQ] mol/L (Prom)
0	0	0,662	0,662	0,662	0,662	3,577E-04
1 - 3	1	0,028	0,014	0,009	0,017	8,744E-06
4 - 6	3	0,01	0,009	0,006	0,008	4,066E-06
7 - 9	5	0,005	0,003	0	0,003	1,008E-06
<b>10 - 12</b>	<b>7</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000E+00</b>

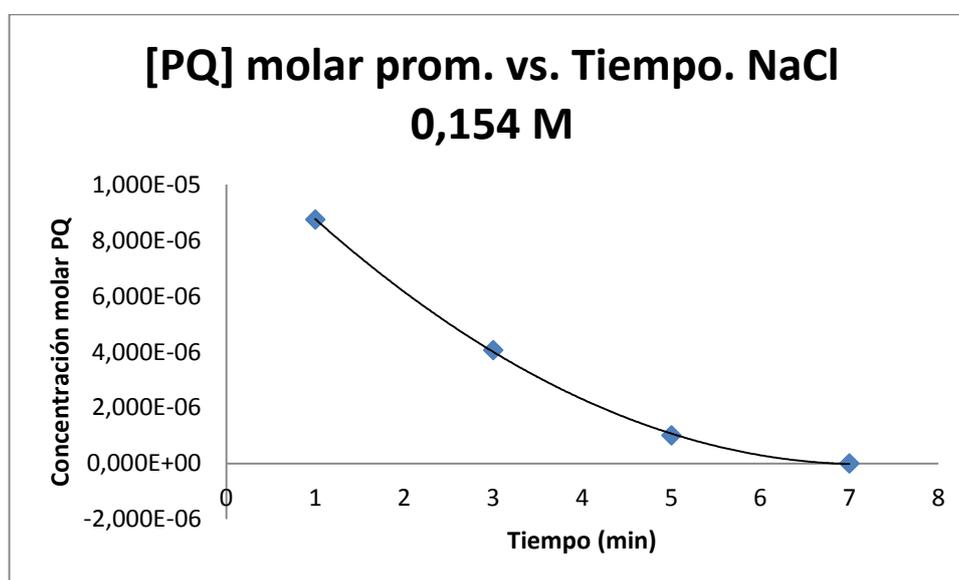


Figura 4.17. Tierra de fuller NaCl 0,154. pH 7.0

Al utilizar NaCl el tiempo total de adsorción se reduce cuando menos en 1 minuto, nuevamente hay que acotar que esto representa un gran beneficio tomando en cuenta que el tiempo ganado puede ser la diferencia entre la vida y la muerte en el proceso de desintoxicación.

Tabla 4.22. Adsorción de paraquat en tierra de fuller Syngenta A.G. a pH 4.0

Serie	Tiempo (min)	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs prom.	[PQ] mol/L (Prom)
0	0	0,752	0,752	0,752	0,752	3,577E-04
1 - 3	0,5	0,084	0,065	0,065	0,071	2,435E-05
4 - 6	1	0,04	0,032	0,046	0,039	8,715E-06
7 - 9	1,5	0,033	0,024	0,03	0,029	3,665E-06
10 - 12	2	0,021	0,022	0,024	0,022	4,072E-07

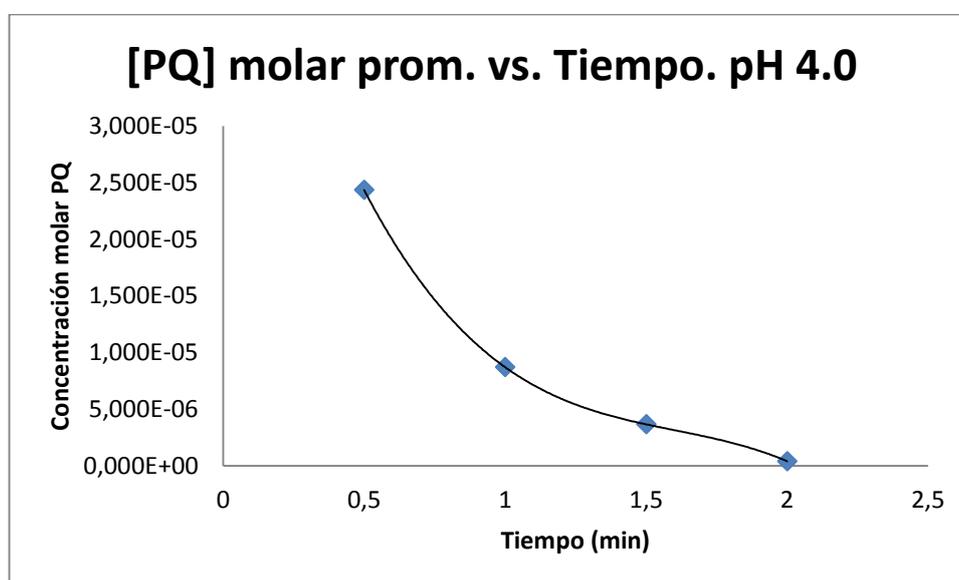


Figura 4.18. Figura 4.18 Tierra de fuller pH 4.0

Como se aprecia en la figura 4.18, en condiciones ácidas el tiempo de adsorción disminuyó sensiblemente. Como un dato interesante, no se registró un cambio en la coloración de esta arcilla en condiciones ácidas. Se conjetura que la Tierra de fuller Syngenta A.G. pudo recibir, en algún momento, cierto tipo de pretratamiento en el que se eliminó el hierro y posiblemente otros elementos como el aluminio (p.e., a través de un lavado del adsorbente en medio ácido). (23)

**Tabla 4.23. Adsorción de paraquat en tierra de fuller Syngenta A.G. a pH 2.0**

Serie	Tiempo (min)	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs prom.	[PQ] mol/L (Prom)
0	0	0,679	0,679	0,679	0,679	3,577E-04
1 - 3	0,5	0,009	0,012	0,024	0,015	2,162E-07
4 - 6	1	0	0	0	0,000	0,000E+00
7 - 9	1,5	0	0	0	0,000	0,000E+00
<b>10 - 12</b>	<b>2</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000E+00</b>

\*Los datos de la tabla 4.23 no se graficaron ya que el cambio de concentración ocurre en un intervalo de tiempo muy corto (0.5) minutos. Al haber únicamente dos puntos se obtiene una recta que enlaza a los dos valores de la curva y ésta a su vez no muestra ninguna tendencia especial.

El tiempo total de adsorción es considerablemente más bajo al utilizar tierra de fuller en medio ácido (**tabla 4.23**). La tierra de fuller proporcionada por Syngenta A.G. es, sin lugar a duda, el mejor material de los cuatro que se evaluaron ya que exhibe una gran capacidad de retención (ver figura 4.5); además, **inmoviliza efectivamente al ión PQ** puesto que no se observan indicios de desorción como sí ocurre en el caso de la bentonita sódica (ver figura 4.12).

## 5. Conclusiones y recomendaciones

### Determinación de la concentración de ión PQ residual mediante espectroscopia UV-VIS.

- El método propuesto para la determinación de la concentración de ión PQ es sólido y bastante confiable como se demostró en los incisos 4.1 y 4.2 donde se aprecia que aún después de dos horas y veinte minutos, los estándares de PQ y las muestras de los ensayos de adsorción pueden medirse sin que se registre una desviación significativa de la concentración por efecto de la oxidación y/o fotodisociación del agente reductor (error < 1%).
- El uso de una base débil como el bicarbonato de sodio es imprescindible para estabilizar la mezcla de reactivos, principalmente porque el analito (radical azul de PQ) tiende a desaparecer a pH neutro. En el caso particular de los ensayos de adsorción a pH 2.0 es indispensable agregar 1.0 gramos de bicarbonato de sodio al **sobrenadante**, a parte de los 0.5 gramos que se agregan a los 5 mL de solución reductora. Si no se incrementa el valor del pH, se corre el riesgo de que se agente reductor (sin reductor no se puede cuantificar la especie).
- Se debe tener especial cuidado con las celdas ya que estas tienden a acumular carbonato de sodio en sus paredes; éstos depósitos blanquecinos se forman debido a la baja solubilidad del bicarbonato de sodio (30.7 g NaCO<sub>3</sub>/100 g agua @ 25C y 1 atm). Los depósitos de NaCO<sub>3</sub> pueden obstruir el paso de la luz a través de las celdas aumentando alterando así el valor de absorbancia

registrada. Se recomienda lavar periódicamente las celdas con una solución ácida HCl 0.1 M.

### **Efecto del pH en el proceso de adsorción**

- Sin duda alguna, el pH es el limitante más importante en este proyecto, principalmente porque los adsorbentes utilizados deben resistir condiciones extremas de acidez en el estómago y parte del sistema digestivo.
- Los materiales que se utilizaron en los ensayos de adsorción logran inmovilizar al ión paraquat de manera efectiva dentro del intervalo global de tiempo establecido como límite; excepto, la bentonita sódica a pH 2.0. En este caso particular la concentración final de PQ fluctúa desde **0 mol/L** en  $t = 0.80$  minutos, hacia **3,060E-05 mol/L** en  $t = 1.0$  minutos. Un valor superior al esperado dentro de la trayectoria representar una desorción; es decir, la liberación del ión PQ de los sitios activos de este aluminosilicato. Con base en este comportamiento, sería muy recomendable realizar un estudio exhaustivo sobre la capacidad a largo plazo de este material para inmovilizar al ion PQ en condiciones extremas de pH.
- En general, la estructura de los carbones activados es bastante resistente al ataque de los ácidos, por lo cual, este adsorbente debería considerarse como una de las mejores opciones para el tratamiento de intoxicaciones por PQ.

### **Efecto del NaCl como adyuvante en el proceso de adsorción**

- El uso de NaCl promueve la adsorción competitiva entre las especies  $\text{Na}^+$  y  $\text{PQ}^{2+}$  por los sitios activos disponibles en el adsorbente. El fenómeno de adsorción competitiva se reportó en todos materiales sin excepción. Las gráficas concentración vs. Tiempo revelan que la adsorción en todos los ocurre en menos tiempo o en su defecto la concentración final de PQ es menor en comparación con el ensayo en que no se usó cloruro de sodio.
- En el caso de los aluminosilicatos, el beneficio depende de la capacidad del adsorbente de intercambiar iones (series Hofmeister). En el caso del carbón activado siempre habrá un beneficio ya que no depende de los iones intercambiables sino únicamente de la cantidad de sitios activos disponibles para retener a las dos especies que compiten entre sí.

### **Saturación**

- La prueba de saturación establece el valor límite para el número de milimoles de PQ que se pueden retener por gramo de adsorbente. Mediante estos datos es posible establecer una medida relativa para remover la misma cantidad de milimoles de PQ utilizando un adsorbente diferente. A continuación se presentan algunos cálculos que pueden ser útiles al momento de sustituir tierra de fuller por otros materiales:

- El carbón activado tiene la menor capacidad de retención de todos los materiales evaluados (5,68 E-02 mmol PQ/g), esto quiere decir que por cada gramo de tierra de fuller (0,272 E-01 mmol PQ/g) se deberían usar aproximadamente:

$$\frac{2,72E-01 \text{ mmol PQ/gTF}}{5,68 E-02 \text{ mmol PQ/gCA}} = 4,79 \text{ gramos de carbón activado/gramo de Tierra de Fuller}$$

La bentonita sódica y la bentonita cálcica utilizadas en este proyecto exhiben una capacidad de retención muy similar entre sí (~1,46E-01 mmol/g), de tal modo que por cada gramo de tierra de fuller se debería usar aproximadamente:

$$\frac{2,72E-01 \text{ mmol PQ/g TF}}{1,46E-01 \text{ mmol PQ/g BS}} = 1,82 \text{ gramos de bentonita sódica/gramo de Tierra de Fuller}$$

$$\frac{2,72E-01 \text{ mmol PQ/g TF}}{1,49E-01 \text{ mmol PQ/g BS}} = 1,82 \text{ gramos de bentonita cálcica/gramo de Tierra de Fuller}$$

- No existe un material más idóneo para la adsorción de PQ que la tierra de fuller, debido a su alta capacidad de retención de ion PQ y resistencia al ataque de los ácidos. En segunda instancia, se puede mencionar que el carbón activado es la mejor alternativa a la tierra de fuller ya que no presenta inconvenientes para la adsorción de PQ en medio ácido; sin embargo, su baja capacidad de retención debe ser compensada utilizando al menos 4.79 gramos de carbón activado/gramo de tierra de fuller.
- La bentonita cálcica retiene al ión PQ dentro del intervalo de tiempo de 25 minutos de manera efectiva en contraste con bentonita sódica, la cual

experimenta desorciones a pH 2; este último material, es el menos indicado para sustituir a la tierra de fuller ya que no garantiza la inmovilización efectiva del ión PQ.

### **Otras recomendaciones**

- Llevar a cabo la reducción con ditionito de sodio en estado puro reduciría mucho el tiempo que toma cada ensayo. El tiempo que toma elaborar una solución reductora fresca ocupó al menos un 15% de la etapa experimental.
- En la actualidad existen métodos que permiten elaborar aluminosilicatos sintéticos como las zeolitas, en estos materiales diseñados a medida se pueden variar parámetros como la porosidad, tamaño de partícula, etc., esto permite tener más control y selectividad para la remoción de una u otra especie. Se omitió esta parte en virtud de la complejidad del proceso síntesis y el tiempo que toma producir de una cantidad suficiente de zeolitas para los ensayos.
- Como una prueba complementaria se debería medir la concentración del ión  $\text{Na}^+$ , mediante espectrometría de masas, inmediatamente después de llevar a cabo las pruebas de adsorción. Esta prueba determinaría el número de moles de sodio que se retiene el adsorbente.
- Sería conveniente realizar una caracterización de aluminosilicatos. Comprender más sobre composición y estructura de estos materiales

ayudaría mucho a conceptualizar las especies que interactúan durante la adsorción.

## 6. Referencias bibliográficas

1. Lock, Edward A. y Wilks, Martin F., "Paraquat". Handbook of pesticide toxicology. Ed. Robert I. Krieger, San Diego, California: Academic Press. 2001. pp 1559-1603. (Lock & Wilks, 2001)
2. García, Luis. y Quintanilla-Fernandez, César. Fundamentos sobre malas hierbas y herbicidas. Madrid: Editorial Mundi-Prensa, 1991. pp 352. (García & Quintanilla Fernandez, 1991)
3. Food and Agriculture organization of the United Nations. "Paraquat Dichloride" FAO Specifications and evaluations for agricultural pesticides. 2003. pp 1-21. (Food and Agriculture organization of the United Nations, 2003)
4. Bus, James S. y Gibson, James E., Model for Oxidant-Initiated Toxicity. Environmental Health Perspectives. Vol 5. 1984. pp 37-46. (Bus & Gibson, 1984)
5. Venegas Judith, Protocolo médico para la identificación y tratamiento de la intoxicación por paraquat. Centro de información y asesoramiento toxicológico del Ecuador. Rev. Consuelo Meneses. 2009. pp 11. (Judith, 2009)
6. Morgan, Donald P., Recognition and management of pesticide poisonings. Ed. U.S. Environmental Protection Agency. Office of pesticide programs. Iowa, Iowa City: University of Minnesota: 1982. pp 120. (Morgan, 1982).
7. Luna, José R. et al. Uso de Glucosa como agente reductor en la determinación semicuantitativa de paraquat en orina. Mérida, Venezuela: Facultad de Farmacia y bioanálisis. Universidad de los andes, 2003. pp 30-45. (Luna, 2003)
8. Calderbank, A. The bipyridilium herbicides. Advances in Pest control research. 1968. pp 127-235. (Calderbank, 1968)
9. Walcarious, A. y Mouchotte, R., Efficient In Vitro paraquat Removal via Irreversible Immobilization into Zeolite Particles. Achieves of environmental Contamination and Toxicology. Volume 46. January 2004. pp 135-140. (Walcarious, 2004)
10. Cecil instruments Ltd., 2000, CE3041 UV-VIS Spectrophotometer. Operator's Manual, pp 106. (Cecil instruments Ltda, 2000)

11. BASF AG. Analytical Laboratory. Unpublished study, Report BRU 88.224. 1988. (BASF AG, 1988)
12. Steudel, R y Münchow, V. "Sulphur compounds: CLIX. Determination of Dithionite ( $S_2O_4^{2-}$ ) and Hydroxymethanesulphinate ( $HOCH_2SO_2^-$ ; Rongalite) by Ion-Pair Chromatography". *Journal of Chromatography. A* 623, 1992. pp 174–177. (Steudel & Münchow, 1982)
13. Nakamura, M., Tanada, S., Nakamura, T., Keshi, H., and Kawanishi, T. (1989). In vitro adsorption characteristics of paraquat by granular activated carbon. *Chem. Express*, 4 , pp 357 - 360. (Nakamura, Tanada, Nakamura, Keshi, & Kawanishi, 1989)
14. Tsai, W.T., Lai, C.W., Hsien, K.J., The effects of pH and salinity on kinetics of paraquat sorption onto activated clay *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Tomo 224, Volumen 1, pp 99-105. (Tsai, Lai, & Hsien)
15. Iglezakis, Vassilis J. y Poulopolus Stavros G., *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of operations and environmental applications*. Primera edición. Elsevier: Amsterdam, Holanda. 2006. pp 614. (Iglezakis & Poulopolus, 2006)
16. McCabe W.L., Smith J.C. y Harriot P., 2007, *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*, 7ma edición, McGraw-Hill: México, 1189 pp. (McCabe W.L. & Harriot P., 2007)
17. World Health Organization. Environmental Health Criteria 231. Bentonite, Kaolin and selected clay minerals. Ginebra, Suiza. 2005. (World Health Organization, 2005)
18. Eirish M. V. y Tret'yakova L.I., The role of sorptive layers in the formation and change of the crystal structure of montmorillonite. Institute of Geology of the Academy of Sciences of the Kazakh SSR, Alma-Ata. Septiembre 1969. pp 255-266 (Eirish & Tret'yakova, 1969)
19. Gallagher, Patrick K. y Kemp, Richard B. *Handbook of thermal analysis and calorimetry*. Vol 2. Applications to inorganic and miscellaneous materials. Ed. Brown Michael E. y Gallagher, Patrick K. Elsevier 2003. pp 942. (Gallagher & Kemp, 2003)

20. Bartholomew C.H., and Farrauto R.J, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, 2nd ed., John Wiley & Sons: New Jersey. 2006. pp 966. (Bartholomew & Farrauto, 2006)
21. Marsh, Harry y Rodriguez Reinoso Francisco. *Activated carbon*. Primera edición. Elsevier. pp 536. (Marsh & Rodriguez Reinoso)
22. Hauser, Ernest A. y Colombo, Humberto. *Colloid Science of Montmorillonites and Bentonites*. *Clays and Clay Minerals*; Volumen. 2; 1953. pp. 439-461 (Hauser & Colombo, 1953)
23. Carroll, Dorothy, y Starkey, Harry C. "Reactivity of clay minerals with acids and alkalies." *Clays Clay Miner* 19.5 (1971): 321-333 (Carroll, 1971)

## **ANEXO 1**

**MINISTERIO DE SALUD PÚBLICA  
INSTITUTO NACIONAL DE HIGIENE Y MEDICINA TROPICAL  
CENTRO DE INFORMACIÓN Y ASESORAMIENTO TOXICOLÓGICO**

El CIATOX es un servicio estatal gratuito de información y asesoramiento de emergencia en caso de intoxicaciones. Tiene una cobertura nacional para todo tipo de intoxicaciones y de cualquier procedencia del país.

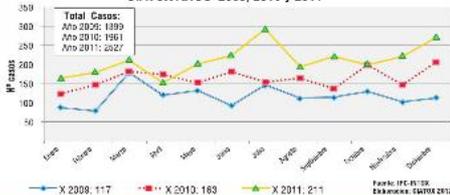
El servicio se activa a través de la llamada telefónica **1800-VENENO**, en donde se brinda asesoramiento para la atención de personas posiblemente intoxicadas. Profesionales médicos y químicos farmacéuticos informan sobre el tratamiento y la conducta a seguir en estos casos. La línea telefónica está habilitada de manera ininterrumpida las 24 horas al día los 365 días del año.

A continuación se presentan las estadísticas de las principales intoxicaciones en el país correspondientes al año 2011 y que son el producto del procesamiento de las llamadas y consultas a este centro.

**“Una llamada oportuna salva una vida”**



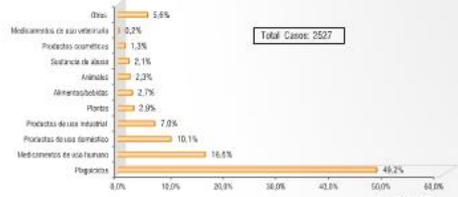
**CUADRO COMPARATIVO NÚMERO CASOS DE INTOXICACIÓN POR MES CIATOX AÑOS 2009, 2010 Y 2011**



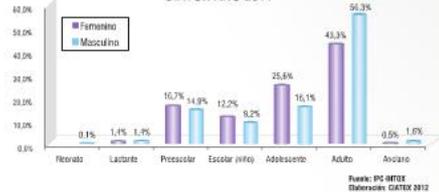
LA REVOLUCIÓN CIDADADANA AVANZA



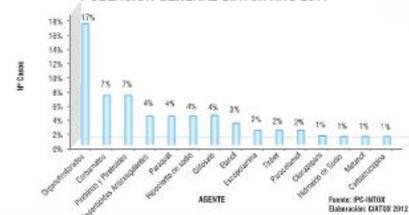
**INTOXICACIONES SEGÚN TIPO DE AGENTE POR USO CIATOX AÑO 2011**



**INTOXICACIONES POR GRUPO DE EDAD Y GÉNERO CIATOX AÑO 2011**



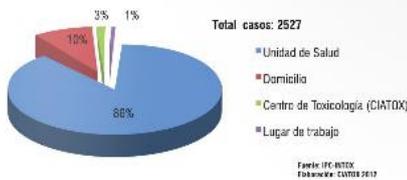
**INTOXICACIONES SEGÚN COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL AGENTE POBLACIÓN GENERAL CIATOX AÑO 2011**



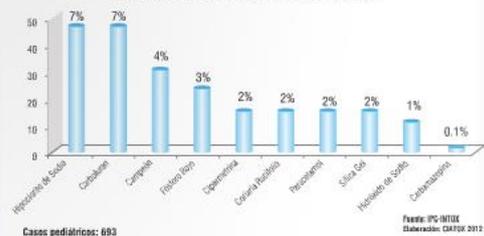
**CIRCUNSTANCIAS DE LAS INTOXICACIONES DE TIPO INTENCIONAL CIATOX AÑO 2011**



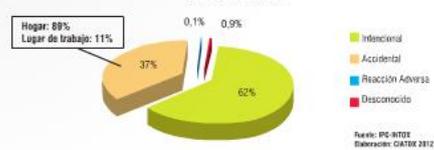
**PROCEDENCIA DEL INTERLOCUTOR CIATOX AÑO 2011**



**INTOXICACIONES SEGÚN COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL AGENTE POBLACIÓN PEDIÁTRICA - CIATOX AÑO 2011**



**INTOXICACIÓN SEGÚN CIRCUNSTANCIA CIATOX AÑO 2011**



**CIRCUNSTANCIAS DE LAS INTOXICACIONES DE TIPO OCUPACIONAL CIATOX AÑO 2011**



**CIATOX**  
Centro de Información y Asesoramiento Toxicológico

**1800 veneno**

1800 836366  
022 905 162  
022 900 355 ext. 2

Iquique N14-285 y Yaguachi  
ciatoxecu@gmail.com  
www.inh.gob.ec  
www.mzsp.gob.ec  
Quito - Ecuador

**“Una llamada oportuna salva una vida”**

\* Con el auspicio de OPS

**ANEXO 2**



### ANEXO 3. LISTADO DE PLAGUICIDAS PROHIBIDOS EN ECUADOR

ACUERDO	PRODUCTOS	JUSTIFICATIVO
<b>Acuerdo Ministerial No 0112</b> , - publicado en el Registro Oficial No 64 con fecha 12-Noviembre de 1992	1.Aldrin 2.Dieldrin 3.Endrin 4.BHC 5.Campheclor (Toxafeno) 6.Clordimeform (Galecron y Fundal) 7.Chlordano 8.DDT 9.DBPCP 10.Lindano 11.EDB 12.2, 4, 5 T. 13.Amitrole 14.Compuestos mercuriales y de Plomo 15.Tetracloruro de Carbono 16.Leptophos 17.Heptachloro 18.Chlorobenzilato	Por ser nocivos para la salud y haber sido prohibida su fabricación, comercialización o uso en varios países
	19.Methyl Parathion 20.Diethyl Parathion 21.Ethyl Parathion 22.Mirex 23.Dinoseb.	Por producir contaminación ambiental efectos tóxicos y por haberse cancelado el registro en varios países
	24.Pentaclorofenol 25.Arseniato de Cobre	Únicamente para uso industrial, no para uso agrícola
<b>Acuerdo Ministerial No 333</b> , - publicado en el Registro Oficial No 288 con fecha 30 de Septiembre de 1999	26.Aldicarb Temik 10% G y 15% G, Restringe el uso, aplicación y comercialización exclusivamente a flores y exclusivamente mediante el método de "USO RESTRINGIDO Y VENTA APLICADA".	Para evitar la aplicación de este plaguicida en banano y haberse encontrado residuos de Temik en banano procedente de Ecuador. Por haberse cancelado y prohibido su uso en varios países. Por nocivo para la salud
<b>Acuerdo Ministerial No 123</b> , publicado en el Registro Oficial No 326 con fecha 15-Mayo del 2001	27.Zineb solo o en combinación con otros fungicidas.	Por ser potencialmente nocivo para la salud humana y estar cancelado y prohibido su uso en algunos países
<b>Resolución No 015</b> , publicado en el Registro Oficial No 116 con fecha 3- Octubre de 2005	28.Binapacril	Por riesgos cancerígenos, constituyendo productos nocivos para la salud humana, animal y el ambiente
	29.Oxido de etilen 30.Bicloruro de etileno 31.Monocrotofos	Por haber prohibido su uso en varios países, debido a sus propiedades nocivas para la salud y el ambiente
	32.Dinitro Orto Cresol- DNOC (Trifrina).	Por ser un producto peligroso para la salud humana y el ambiente
<b>Resolución No 073</b> , publicado en el R.O. 505 de 13/01/2009	33. Captafol	Por nocivos para la salud y ambiente
	34. Fluoroacetamida	
	35. HCH (mezcla de isómeros)	
	36. Hexaclorobenceno	
	37. Paratión	
	38. Pentaclorofenol y sales y ésteres de pentaclorofenol	
	39. Formulaciones de polvo seco con la mezcla de: 7% o más de benomilo, 10% o más de carbofurano y 15% o más de tiram	
	40. Metamidofos (Formulaciones líquidas solubles de la sustancia que sobrepasen los 600 g/l de ingrediente activo)	
41. Fosfamidón (Formulaciones líquidas solubles de la sustancia que sobrepasen los 1000 g/l de ingrediente activo)		





Resolución No 068, publicada en el R.O. N° 2 de 12 de agosto de 2009	Titular del registro	Nombre comercial	No registro	Por no haber dado cumplimiento a lo dispuesto en la Resolución 078, publicada en el R.O. 505 de 13 de enero de 2009
	AGROCHESA S.A.	METADEL 80 PM	5 - F 60-SESAU	
		CHAMPION SPECIAL	84 - F 1-SESAU	
	AGROQUIM CIA. LTDA.	MANCOZEB	1 - F 25	
		MANCOZEB + METALAXIL 58% WP	17 - F 6-SESAU	
	AGROQUIMICOS G.F.	MANCOZEB	1 - F 10	
	ARILEC S.A.	AGROMART+MANCOZEB	1 - F 36	
	ARYSTA LIFESCIENCE ECUADOR S.A.	MANCOLJAP 80 WP	1 - F 62 -SESAU	
		MANCOLJAP 430 SC	1 - F 67-SESAU	
		CURAXIL	58 - F 5-SESAU	
	AVENTIS CROPSCIENCE ECUADOR S.A.	MANCOZEB	1 - F 18	
		SECTRON F	127 F 1-SESAU	
	BAYER S.A.	GROLAN PATAFOL	49 - F	
		TATTOO M	81 - F 2-SESAU	
	BERMEO Y BERMEO	DITHANE F 448	1- F 23	
	CORPORACION ALIANZA S.A.CORALSA	BIOMAM ACEITE 42 SE	1 - F 72-SESAU	
	DU PONT DE ECUADOR S.A.	MANKOCIDE	92 - F 1-SESAU	
		MANZATE SC	1 - F 14	
		MANCOZIN	1 - F 34	
	DUPOCSA S.A.	MANCOZEB TECNICO	1 - F 39	
		MANCOZEB TECNICO	1 - F 59-SESAU	
		VONDOZEB OF	1 - F 28	
	ECUAQUIMICA C.A.	VONDOZEB SP	1 - F 29	
		VONDOZEB 75 DG	1 - F 30	
		VONDOZEB ESPECIAL 35 EC	1 - F 48-SESAU	
		VONDOZEB 42% SC	1 - F 51-SESAU	
		VONDOZEB 62 SC	1 - F 52-SESAU	
	EL CAMPO S.A.	MANCOZEB	1 - F 38	
	FARMEX S.A. ECUADOR	HIELOXIL PM	17 - F 5-SESAU	
		CURAZIN	58 - F 11-SESAU	
	HORTIFLORA ANDINA S.A.	MESURAN SUSPENSION	1 - F 27	
		FLONEX M Z 400	1 - F 33	
		DITHANE OS	1 - F 37	
		TENAZ 35 OF / MANCOZATE 35 OF	1 - F 47-SESAU	
	IMPORTADORA IND. AGR. DEL MONTE	FUNGIMONT MC - 8	58 - F 8-SESAU	
		MANCOZEB 80 WP	1 - F 57-SESAU	
		METADEL 62 SC	1F - 65-SESAU	
	IMPORTADORA SURCOS LTDA.	COBRETHANE	12 - F 4	
		OXICOB MIX AZUL	12 - F 7-SESAU	
	ING. MARCELO REINOSO CHIRIBOGA	OTRIA PLUS	17 - F 10-SESAU	
		MANCOZEB TECNICO	1 - F 68-SESAU	
	INTEROC S.A.	MANCOTHANE	1 - F 69-SESAU	
		EMTHANE M-45	1 - F 71-SESAU	
		MANCOZEB TECNICO	1 - F 54-SESAU	
	LAQUINSA ANDINA S.A.	MANCOZEB 80 WP	1 - F 58-SESAU	
	POINT DEL ECUADOR	MANCOZEB 80 WP / ESCUDO / FUNGIZATE	1 - F 56-SESAU	
	PROAGRIN CIA. LTDA.	MANCOZEB	1 - F 5	
	QUIFATEX S.A.	MANNER MZ	17 - F 8-SESAU	
	SOLAGRO S.A. SOLAGREMSA	CYMOXANIL+MANCOZEB 72 / PROCYMOX	58 - F 4-SESAU	
		DIMEZEB 69 / CORBAT / ACROPLANT	79 - F 2-SESAU	
		FUNGIS KHAN	1 - F 53-SESAU	
	TECNOQUIMICAS DEL ECUADOR	ALARM 80 WP	1 - F 55-SESAU	
	UNITED AGRI PRODUCTS DEL ECUADOR	CERKO	1 - F 46-SESAU	
		CERKO UAP 80 WP	1 - F 61-SESAU	

FUENTE: Registro de Insumos para la Agricultura



**ANEXO 3**

## CURVAS DE CALIBRACIÓN

Donde  $y$  es la concentración,  $x$  la absorbancia,  $R$  el coeficiente de relación asumiendo un ajuste lineal.

Bentonita sódica pH 7.

Standard	Concent. PQ g/L	Concent. PQ mol/L	Abs
0	0	0	0
1	2,76E-02	1,07E-04	0,294
2	5,52E-02	2,15E-04	0,452
3	8,28E-02	3,22E-04	0,671
4	1,10E-01	4,29E-04	0,98
5	1,38E-01	5,37E-04	1,14

$$y = 2122,4x + 0,02$$

$$R^2 = 0,9923$$

Bentonita sódica /sol. NaCl + PQ

$$y = 1467,3x - 0,0061$$

$$R^2 = 0,9889$$

Bentonita sódica/sol. ácida de PQ pH = 4

$$y = 1674,4x - 0,0085$$

$$R^2 = 0,9825$$

Bentonita sódica. /sol. ácida de PQ pH = 2

$$y = 1425,8x + 0,0197$$

$$R^2 = 0,9926$$

Bentonita cálcica pH 7

$$y = 1604x - 0,0262$$

$$R^2 = 0,9875$$

Bentonita cálcica/sol. NaCl + PQ

$$y = 1485x + 0,0095$$

$$R^2 = 0,9865$$

Bentonita cálcica. /sol. ácida de PQ pH = 4

$$y = 1290,3x - 0,0007$$

$$R^2 = 0,9976$$

Bentonita cálcica/sol. ácida de PQ pH = 2.

$$y = 1523,2x + 0,0103$$

$$R^2 = 0,9948$$

Carbón activado pH 7

$$y = 1436,4x + 0,0132$$

$$R^2 = 0,9945$$

Carbón activado /sol. NaCl + PQ

$$y = 1266,6x - 0,0225$$

$$R^2 = 0,9891$$

Carbón activado /sol. ácida de PQ pH = 4

$$y = 2403,9x + 0,0053$$

$$R^2 = 0,9862$$

Carbón activado/sol. ácida de PQ pH = 2

$$y = 1990,3x + 0,0254$$

$$R^2 = 0,9898$$

Tierra de fuller pH 7

$$y = 1578,9x - 0,0368$$

$$R^2 = 0,9906$$

Tierra de Fuller./sol. NaCl + PQ

$$y = 1850x + 0,0003$$

$$R^2 = 0,9941$$

Tierra de fuller /sol. ácida de PQ pH = 4

$$y = 2043,3x + 0,0209$$

$$R^2 = 0,994$$

Tierra de fuller/sol. ácida de PQ pH = 2

$$y = 1849,9x + 0,0146$$

$$R^2 = 0,9938$$