



Biotecnología, contaminación ambiental y recursos naturales: panorama de investigación científica y tecnológica

Coordinadores

Nidia Josefina Ríos Vázquez
David Heberto Encinas Yepis
Germán Eduardo Dévora Isiordia
Ruth Gabriela Ulloa Mercado
Enrico Arturo Yépez González

COORDINADORES:

Dra. Nidia Josefina Ríos Vázquez
Mtro. David Heberto Encinas Yepis
Dr. Germán Eduardo Dévora Isiordia,
Dra. Ruth Gabriela Ulloa Mercado
Dr. Enrico Arturo Yépez González

**Biología, Contaminación Ambiental, y Recursos Naturales: Panorama de
investigación científica y Tecnológica**



OFICINA DE
PUBLICACIONES
ITSON

**2020, Instituto Tecnológico de Sonora
5 de febrero, 818 sur, colonia Centro,
Ciudad Obregón, Sonora, México; 85000**

Web: www.itson.mx

Email: rectoria@itson.mx

Teléfono: (644) 410-90-00

Edición 2020

Hecho en México

ISBN electrónico: 978-607-609-219-4

Marisol Cota Reyes
Oficina de Publicaciones
Gestión editorial

Ana Luisa Aguilar Ruiz
Edición Literaria
Tecnología y diseño

Se prohíbe la reproducción total o parcial de la presente obra, así como su comunicación pública, divulgación o transmisión mediante cualquier sistema o método electrónico o mecánico (incluyendo el fotocopiado, la grabación o cualquier sistema de recuperación y almacenamiento de información), sin consentimiento por escrito del Instituto Tecnológico de Sonora.

Cómo citar un capítulo de este ebook (se muestra ejemplo de capítulo I):

Herrera-Ibarra L., Martín-Domínguez A., Pérez-Castrejón S., Ramírez-Zamora R. y Bañuelos-Díaz J. (2020). Capítulo I. Evaluación del proceso de Peroxidación Electroquímica como alternativa para la remoción de colorantes textiles en un efluente real. *Biotechnología, Contaminación Ambiental, y Recursos Naturales: Panorama de investigación científica y Tecnológica* (pp. 1-13). México: ITSON

DIRECTORIO ITSON

Dr. Jesús Héctor Hernández López
Rector del Instituto Tecnológico de Sonora

Dr. Ernesto Uriel Cantú Soto
Secretaría de la Rectoría

Dr. Jaime Garatuza Payán
Vicerrectoría Académica

Dr. Rodolfo Valenzuela Reynaga
Vicerrectoría Administrativa

Dra. María Elvira López Parra
Dirección Académica de Ciencias Económico-Administrativas

Dr. Armando Ambrosio López
Dirección Académica de Ingeniería y Tecnología

Pablo Gortáres Moroyoqui
Dirección Académica de Recursos Naturales

Dra. Guadalupe de la Paz Ross Argüelles
Dirección Académica de Ciencias Sociales y Humanidades

Mtro. Mauricio López Acosta
Dirección Unidad Navojoa

Dr. Humberto Aceves Gutiérrez
Dirección Unidad Guaymas

Mtro. David Heberto Encinas Yepis
Jefe del departamento de Ciencias del Agua y Medio Ambiente

COLABORADORES

Edición literaria

Dra. Nidia Josefina Ríos Vázquez

Mtra. Ana Luisa Aguilar Ruiz

Tecnología y diseño

Mtra. Ana Luisa Aguilar Ruiz

Gestión editorial

Oficina de Publicaciones ITSON

Lic. Marisol Cota Reyes

COLABORADORES

Comité científico de arbitraje

Dra. Ana María Rentería Mexia

Mtra. Ana Luisa Aguilar Ruiz

Dr. Christian Anibal Silva Ontiveros

Dra. Itzel Romero Soto

Dr. Jesús Álvarez Sánchez

Dr. Juan Francisco Maldonado Escalante

Dra. María del Rosario Martínez Macias

Dra. Nidia Josefina Ríos Vázquez

Dr. Pablo Gortáres Moroyoqui

Dr. Rigoberto Plascencia Jatomea

Dra. Yedidia Villegas Peralta

Dra. Zulia Sánchez Mejía

PRÓLOGO

Biotecnología, Contaminación Ambiental, y Recursos Naturales: Panorama de investigación científica y Tecnológica es un EBOOK que presenta la compilación de los mejores trabajos en extenso específicamente en las siguientes áreas temáticas: Contaminación ambiental, recursos naturales y Tecnología y biotecnología-ambiental.

Todos los trabajos fueron presentados en el V Congreso Nacional de Tecnología y Ciencias Ambientales realizado en el Instituto Tecnológico de Sonora por el Departamento de Ciencias del Agua y Medio Ambiente, a través de sus Programas Educativos de Ingeniero en Ciencias Ambientales e Ingeniero Químico, en conjunto con los Cuerpos Académicos de Ciencias del Agua, de Tratamiento de Aguas y Tecnologías Alternas, de Bioprocesos y Bioproductos y el de Cadenas Productivas; se llevó a cabo, por primera vez y en su totalidad en modalidad virtual, apoyándonos en la tecnología de comunicación de internet por diversas plataformas de transmisión en línea, siendo un gran reto, y todo un éxito, gracias a la participación de la comunidad científica nacional, académicos y estudiantes de diversas universidades e institutos de investigación.

Mtro. David Heberto Encinas Yepis
Jefe del departamento de Ciencias del Agua y Medio Ambiente

ÍNDICE

Área temática: Contaminación ambiental	1
<i>Capítulo I.</i> Plan de manejo para envases vacíos de plaguicidas generados en actividades agrícolas en el norte de Sinaloa.....	1
<i>Capítulo II.</i> Comportamiento Macro nutricional en la Laguna de Tres Palos en el Estado de Guerrero.....	14
<i>Capítulo III.</i> Estudio de las columnas verticales de NO ₂ y sus concentraciones en condiciones horarias de estabilidad atmosférica en Mexicali, Baja California, México.....	35
<i>Capítulo IV.</i> Modelado del transporte de pb en un arroyo intermitente, a partir de un tiradero de residuos sólidos urbanos en una zona semiárida.....	49
<i>Capítulo V.</i> Adsorción de manganeso (II) por carbón activado de cáscara de coco.....	60
Área temática: Recursos Naturales	66
<i>Capítulo VI.</i> Generación de energía alternativa empleando lodos residuales como sustrato anódico de celdas de combustible microbiana con biocátodos	66
<i>Capítulo VII.</i> Riqueza y densidad de aves en “El Platanillo” Zimpizahua, un fragmento de bosque mesófilo de montaña en el centro de Veracruz, como sustento para la creación de una APC	76
Área temática: Tecnología y Biotecnología-ambiental	93
<i>Capítulo VIII.</i> Evaluación del proceso de Peroxidación Electroquímica como alternativa para la remoción de colorantes textiles en un efluente real.....	93
<i>Capítulo IX.</i> Aclimatación de un inóculo a un proceso de Fermentación Oscura con vinazas de mezcal en un reactor SBR	111
<i>Capítulo X.</i> Mejoramiento de fibras poliméricas compuestas para la remoción de fluoruro de las aguas mediante la técnica AJS	119
<i>Capítulo XI.</i> Adsorción de rojo allura en columna de lecho fijo rellena con material bioadsorbente.....	128
<i>Capítulo XII.</i> Bioadsorción de Pentaclorofenol en solución acuosa por la biomasa fúngica de <i>Fusarium solani</i>	135

Área temática: Contaminación ambiental

Capítulo I. Plan de manejo para envases vacíos de plaguicidas generados en actividades agrícolas en el norte de Sinaloa

Marco Arturo Arciniega Galaviz^{1*}, Leticia Isabel Peñuelas Castro¹, Héctor Alejandro Leyva Hernández¹, Marcia Beatriz Cuadras Valenzuela¹, Abygail Lagarda Escarrega¹

¹Departamento Académico de Ingeniería Y Tecnología, Universidad Autónoma de Occidente unidad regional, Los Mochis, Sinaloa, México

*Autor de correspondencia: arturo_arciniega@hotmail.com

Resumen

Sinaloa es uno de los estados de mayor potencia agrícola en México y por consiguiente el uso de agroquímicos resulta inevitable para lograr altos rendimientos. Los plaguicidas aplicados impactan directamente sobre el medio ambiente y la salud humana, y la incorrecta disposición de envases vacíos de plaguicidas constituye una problemática ambiental y social. El objetivo de la investigación es conocer el manejo que se da a estos residuos peligrosos y proponer un plan de manejo para evitar la contaminación del ambiente y daños a la salud de los trabajadores agrícolas. Como producto de esta investigación se proponen una serie de estrategias para minimizar los residuos peligrosos que son dispuestos en el suelo, cuerpos de agua, incinerados sin control o depositados en basureros clandestinos o rellenos sanitarios y maximizar su valorización mediante el reúso o reciclado.

Palabras clave: *Residuos, Ahome, Peligrosos, Valorización, Reciclaje*

Chapter I. Management plan for empty containers of pesticides generated in agricultural activities in the north of Sinaloa

Abstract

Sinaloa is one of the states with the greatest agricultural power in Mexico and therefore the use of agrochemicals is inevitable to achieve high yields. The pesticides applied have a direct impact on the environment and human health, and the incorrect disposal of empty pesticide containers constitutes an environmental and social problem. The objective of the research is to know the management that is given to these hazardous wastes and to propose a management plan to avoid environmental contamination and damage to the health of agricultural workers. As a result of this research, a series of strategies are proposed to minimize hazardous waste that is disposed of in the ground, bodies of water, uncontrolled incinerated or deposited in clandestine garbage dumps or sanitary landfills and maximize its recovery through reuse or recycling.

Keywords: *Waste, Ahome, Hazardous, Recovery, Recycling*

Introducción

Los plaguicidas tienen un papel importante en el ámbito agrícola debido a que permiten el control de plagas y enfermedades en los cultivos, sin embargo, algunos de ellos son considerados de moderada a altamente peligrosos por su toxicidad. (Del Puerto Rodríguez *et al.*, 2014). En el norte del estado de Sinaloa el uso de plaguicidas es en grandes cantidades debido a la agricultura altamente tecnificada que se practica. El uso indiscriminado de plaguicidas ha generado grandes cantidades de envases vacíos que son arrojados a cielo abierto, incinerados sin control, lo que es considerado hoy en día como un grave problema de contaminación (García y Rodríguez, 2012).

Se ha observado que los envases vacíos que contienen los plaguicidas han sido utilizados por los mismos agricultores lo cual produce serios problemas de intoxicación, por otro lado, dichos envases son dispuestos de forma irresponsable en ríos, arroyos o zanjas los cuales pueden quemarse o enterrarse produciendo focos de contaminación en agua, tierra y aire (Senasica, 2015).

La agricultura es una de las principales actividades económicas por lo que el uso de plaguicidas es una práctica ampliamente difundida en la actualidad. Derivado del uso de estos compuestos se genera un alto volumen de envases vacíos, representando un factor de riesgo en la salud y el ambiente por lo que es de suma importancia elaborar y llevar a cabo un plan de manejo para los envases vacíos de plaguicidas considerados como un residuo peligroso por su toxicidad.

Datos del Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI, 2009) indican que en Sinaloa, la tecnología aplicada en la superficie agrícola se basa en insecticidas y herbicidas químicos, representando el 95.8% de uso de insecticidas químicos y un 4.2% de insecticidas orgánicos, y 91.5% de herbicidas químicos y un 8.5% de herbicidas orgánicos, este implica por lo tanto la generación de envases de plaguicidas en un volumen considerado.

De acuerdo a un estudio realizado en el valle de Culiacán, Sinaloa por Leyva *et al.* (2014), se identificaron 97 ingredientes activos, entre los más importantes se encuentran Mancozeb, Paraquat, Clorotalonil, representando el 71 %, mientras que en el periodo Primavera-Verano fueron Azufre, Clorotalonil, Paraquat y Malatión representan el 59 % del total de plaguicidas aplicados, estas cantidades se obtuvieron al contabilizar los envases vacíos que fueron recolectados dentro de las jaulas del programa de campo limpio. De acuerdo a este trabajo de investigación, los plaguicidas más usados en la región en relación a la plaga que controlan son: fungicidas (29.4 %), insecticidas (27.2 %), nematocidas (19.2 %), herbicidas (21.7 %) y acaricidas (2.5 %). En este mismo estudio se encontró que el 45.9 % eran plaguicidas que normalmente no ofrecen peligro bajo su uso normal, 38.1 % eran moderadamente peligrosos, 11.1 % eran poco peligrosos, 4.7 % eran muy peligrosos y 0.2 % eran sumamente peligrosos.

Por lo que se puede considerar que en los envases que contuvieron los plaguicidas quedan residuos de éstos dentro convirtiéndolos en residuos peligrosos.

Diarte (2007), menciona que en el estado de Sinaloa se usa en promedio de 7 mil a 8 mil toneladas de plaguicidas al año, y se producen más de 500 toneladas de envases vacíos de plaguicidas.

De acuerdo con Arciniega (2017), en el distrito de riego 075, ubicado en los municipios de Guasave, Ahome y El Fuerte en Sinaloa, el depositar los envases vacíos en jaulas es la forma más común para deshacerse de los envases vacíos de plaguicidas, seguido de la quema de estos envases. La manera menos común es regresándolo al proveedor, siendo esta una de las formas más segura para evitar la contaminación del medio ambiente y reducir el riesgo a la salud de los trabajadores agrícolas. Existe entonces un grave problema ya que una parte de los envases vacíos son quemados sin ningún control, existiendo la posibilidad de generar gases aún más tóxicos que los mismos plaguicidas. De ahí la importancia de proponer un plan de manejo de los envases vacíos de plaguicidas considerados como residuos peligrosos.

Existen en México algunos programas enfocados a recolectar los envases vacíos de plaguicidas para evitar una disposición final en suelos, agua, basureros clandestinos o rellenos sanitarios, consistiendo en colocar jaulas en lugares estratégicos para que sean depositados por parte de los generadores de los envases.

En el estado de Querétaro se implementó un Plan de Manejo y Recolección de Envases Vacíos de Plaguicidas (PMREVP), presentado por el Organismo Auxiliar de Sanidad Vegetal de dicho estado. Los productores de los municipios utilizan un volumen aproximado de plaguicidas que van de las 90 toneladas a las 100 toneladas (SAGARPA, 2012), generando cantidades de envases vacíos.

En el municipio de Ahome, se ha implementado un programa llamado Campo Limpio, cuyo objetivo es el fomento de la práctica y cultura de la técnica del triple lavado, recolección, valorización y envío a reciclaje o destino final de envases vacíos elaborados de cualquier material. Se rige bajo un Plan de Manejo de Envases Vacíos de Agroquímicos registrado ante la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) y los lineamientos del Código Internacional de Conducta Sobre la Distribución y el Uso de los Plaguicidas de la FAO. Busca coordinar estrategias a favor del manejo integral de los residuos plásticos, con el fin de disminuir los riesgos a la salud y favorecer la sustentabilidad del medioambiente.

Se han recolectado y asegurado 4.1 millones de envases, equivalentes a 7.6 millones de envases de litro que han dejado de contaminar el agua, el aire y el ambiente de los Valles del Fuerte y El Carrizo (González, 2018). Se implementaron centros de acopio primario para obtener una mayor recolección de los envases.

De acuerdo al Reglamento de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos (2006), un plan de manejo de residuos es un instrumento cuyo objetivo es

minimizar la generación y maximizar la valorización de residuos sólidos urbanos, residuos de manejo especial y residuos peligrosos, por lo que este trabajo de investigación busca proponer estrategias que ayuden a reducir el número de envases que van a dar al suelo o cuerpos de agua y maximizar su valorización al reusarse como contenedores de agroquímicos o reciclarse como materiales nuevos.

Material y métodos

Para este trabajo de investigación, se realizó un muestreo por conveniencia, donde los entrevistados fueron trabajadores agrícolas que vivan y laboren en las comunidades del distrito de riego Mavari y Pascola ubicados en Ahome, Sinaloa. Se empleó una encuesta estructurada como una técnica de investigación, las preguntas que conformaron la encuesta fueron enfocadas entre otros aspectos al nombre de los cultivos, principales plagas, nombre de los plaguicidas usado, cantidad de envases generados, disposición final de los envases vacíos, diferentes usos que da a los envases vacíos, conocimiento de los riesgos a la salud de los plaguicidas, capacitación que reciben en cuanto al manejo de plaguicidas y los envases vacíos, uso de los centros de acopio primario para depositar los envases y conocimiento del programa campo limpio.

El diseño que se utilizó en la investigación es de tipo exploratorio, transversal y descriptivo, ya que se recolectó información en un solo momento, la encuesta fue estructurada, con preguntas dicotómicas y de opción múltiple, con un total de 17 preguntas.

Como estrategia, primeramente, se tuvo contacto con los encargados de los módulos de riego, a los cuales se le explicó

en qué consistía la encuesta. Las encuestas se aplicaron de manera directa e individual y buscando las condiciones para que sus respuestas no fueran influenciadas por otras personas. En todo momento se buscó facilitar la comunicación, inspirar confianza, escuchar atentamente, no influir en las respuestas y sobre todo estar atento a los comportamientos verbales y no verbales durante las entrevistas.

Se realizaron visitas periódicas a los centros de acopio primarios ubicados en puntos estratégicos, con la finalidad de manera visual conocer los tipos de envases, niveles de llenado de los centros de acopio (jaulas) y condiciones de las instalaciones.

Se elaboró una base de datos con la información obtenida en la aplicación de las encuestas empleando el software Excel. A partir de la base de datos, se obtuvieron frecuencias y porcentajes de las respuestas proporcionadas por los trabajadores agrícolas encuestados.

La población de los módulos de riego de Mavari y Pascola es de 2665 usuarios, para determinar el número de encuestas se usó un error del 5% dando un número de muestra de 40 encuestas.

Resultados

Como resultado de las encuestas y entrevistas aplicadas a los trabajadores agrícolas de la zona norte del estado de Sinaloa, el cultivo que predomina es el maíz con un 95 % y las principales plagas son el gusano cogollero (95 %) y mosquita blanca (32 %). Los plaguicidas más usados son el Tamaron (15 %), Cipermetrina (17 %) Malation (15 %) y Clorpirifos (47 %), es importante mencionar que la Cipermetrina y Clorpirifos son moderadamente tóxicos, los plaguicidas Tamaron y Malation son considerados altamente tóxicos (Tabla 1), al quedar los envases vacíos impregnados con estas sustancias químicas, son considerados como un residuo peligroso representando un riesgo para el agua, el suelo y la salud de las personas (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, 2008).

Como resultado del número de envases vacíos de plaguicidas que se generan al año, el 70% oscila entre 0 y 80% de envases (Figura 1).

Cabe mencionar que durante el año 2018 AMOCALI recolectó un total de 400 toneladas de pacas de envases confinadas en el estado de Sinaloa.

Los tipos de envases que se encontraron en los centros de acopio primarios (jaulas) fueron envases rígidos de Polietileno Alta Densidad, Polietilentereftalato (PET), Polipropileno y tapas, así como envases flexibles de papel y cartón.

El 70 % de los usuarios lavan su equipo de aplicación en los cultivos donde son asperjados estas sustancias químicas, esto puede traer muchas consecuencias al suelo, a cuerpos de agua y a los mantos freáticos, al igual los envases vacíos son tirados sin ningún control en las tierras de cultivo, basureros clandestinos, drenes agrícolas o canales de riego.

El 80 % de los usuarios almacenan sus envases vacíos en los centros de acopio primario que son las jaulas de malla ciclónica. De acuerdo a las visitas periódicas realizadas a las jaulas de almacenamiento se observó que muchas de estas no cumplían con su función, ya que se encontraron vacías, así como también sin mantenimiento y otras eran utilizadas como contenedores para residuos sólidos urbanos, se observó que algunos envases vacíos presentaban escurrimientos dentro de las jaulas provocando la contaminación del suelo al salir fuera de las jaulas.

El 60 % de los trabajadores agrícolas mencionan no haber recibido pláticas sobre el manejo seguro de envases vacíos y el uso correcto de jaulas como un confinamiento temporal de los envases vacíos por parte de entidades gubernamentales o proveedores de agroquímicos.

Propuesta de Plan de Manejo de los Envases Vacíos de Plaguicidas

Es importante realizar un inventario de los envases vacíos de plaguicidas que son generados en esta región, en el cual se determinen las cantidades, tipos de materiales y si son rígidos o flexibles, así como tipo de agroquímicos y grados de toxicidad, con esta información será

posible determinar el número de jaulas necesarias, determinar la incompatibilidad entre estas sustancias químicas.

El almacenamiento temporal puede habilitarse como jaula, casetas, bodegas, megabolsas, tambos de 200 litros o cualquier otro contenedor que reúna las características de seguridad y control. Siempre se busca evitar derrames o fugas hacia el suelo, aire o agua de los residuos de plaguicidas que tengan los envases vacíos, los almacenes temporales deberán tener medios de contención de derrames, estar identificado como tal, evitar la dispersión por el aire, y contar con piso de cemento, los envases no deberán permanecer más de 6 meses dentro del almacén. De acuerdo al reglamento de la Ley General para Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR), los envases con residuos de plaguicidas deben ser almacenados en un lugar seguro que cuente con muro de contención, fosa para captación de residuos peligrosos líquidos en caso de un derrame, pasillos delimitados para realizar las maniobras de entrada y salida de los residuos peligrosos al almacén temporal de residuos peligrosos, señalética de seguridad, equipo contra incendio y los contenedores dentro del almacén deben de estar debidamente identificados, todo lo anterior con la finalidad de resguardar los envases de plaguicidas en un lugar que evite el riesgo de fugas o derrames fuera del almacén temporal de residuos peligrosos (ATRP), este reglamento también menciona que no deberán permanecer más de 6 meses dentro del ATRP (SEMARNAT, 2006).

La recolección y transporte debe hacerse por personal capacitado en el manejo de residuos peligrosos, contar con vehículos autorizados y seguros para evitar fugas, derrames o cualquier accidente en el traslado de los envases vacíos, contar con equipo de seguridad tanto personal como de los vehículos.

Reciclar o coprocesar los envases vacíos de plaguicidas antes de dar una disposición final en confinamientos controlados, es importante aprovechar estos residuos ya sea reciclándolos en envases nuevos, generando energía mediante la incineración controlada, o los fabricantes de agroquímicos reusarlos para seguir conteniendo éstas sustancias químicas. Es importante promover las actividades de valorización de los envases vacíos de plaguicidas, así como su reciclaje, principalmente en las empresas de agroquímicos, buscando minimizar la generación de envases de plaguicidas que al final quedan como residuos peligrosos sin ningún control. Promover el darle un valor a los envases vacíos por medio de estrategias que permitan reducir el volumen de envases que van a dar al suelo, cuerpo de agua o que son incinerados sin control.

Contar con medidas para prevenir y contender con contingencias, es importante contar con un plan de emergencias para el caso de derrames, fugas, incendio o explosiones de los plaguicidas contenidos en los envases vacíos, los planes de emergencias deben de darse a conocer a los trabajadores agrícolas para se encuentren capacitados en caso de un incidente, así como en caso de que entre con contacto con algunas personas, estén capacitados para dar primeros auxilios.

Discusiones

El hecho de que los trabajadores agrícolas laven sus equipos en los cultivos donde se usaron o lavados en cuerpos de agua, se tiene como consecuencia la pérdida de biodiversidad y contaminación de factores bióticos (animales y plantas) y abióticos (aire, agua y suelo) amenazando su estabilidad. En los seres vivos intoxicados, los daños provocados por estos residuos peligrosos pueden ir desde la propia muerte directa hasta daños celulares, fallos del sistema inmunitario, aparición de tumores, deformidades físicas o efectos fisiológicos.

Debido a la falta de información en los trabajadores agrícolas relacionado con los efectos al ambiente y salud que generan los plaguicidas y el manejo y disposición final de los envases vacíos, es necesario que el gobierno genere programas para la recolección de envases vacíos de agroquímicos o apoyar a los existentes como el que promueve Amocali AC, llamado campo limpio, este programa tienen el objetivo de recolectar los envases vacíos de agroquímicos en los campos agrícolas y darle un manejo adecuado a los envases.

Es importante dar a conocer a los trabajadores agrícolas las consecuencias que tiene al medio ambiente y a la salud el hecho de quemar o tirar los envases vacíos en el suelo o cuerpos de agua, es una estrategia necesaria, así como capacitar a manejarlos envases para ser depositados en jaulas del programa campo limpio y la más importante de las estrategias, regresarlo a los proveedores para su disposición final (Figura 2).

Con lo anterior se podría lograr que la mayor cantidad de los envases vacíos sean depositados en jaulas para su posterior co-procesamiento, reúso o reciclado, logrando así la circularidad de los envases de agroquímicos.

Conclusiones

En el norte del estado de Sinaloa el uso de plaguicidas es en grandes cantidades y la cantidad de envases vacíos de plaguicidas es de igual manera, muchos de los plaguicidas usados son considerados de mediana a altamente tóxicos por lo que representan un riesgo al medio ambiente y la salud de los trabajadores agrícolas.

La agricultura altamente tecnificada que se practica en el norte de Sinaloa, ha llevado a los campesinos al uso de grandes volúmenes de plaguicidas y al sector industrial a la producción y comercialización de cantidades alarmantes plaguicidas, y por lo tanto la generación de grandes cantidades de envases vacíos de plaguicidas, desconociendo la peligrosidad de este residuo y no garantizando una disposición final adecuada, en donde las quemas a cielo abierto, los entierros y tiraderos clandestinos de éstos residuos constituyen una problemática ambiental y de salud.

Dar a conocer a los trabajadores agrícolas las consecuencias que tiene al medio ambiente y a la salud el hecho de quemar o tirar los envases vacíos en el suelo o cuerpos de agua, es una estrategia necesaria, así como capacitar a manejarlos envases para ser depositados en jaulas

del programa campo limpio y la más importante de las estrategias, regresarlo a los proveedores para su disposición final. Con lo anterior se podría lograr que la mayor cantidad de los envases vacíos sean depositados en jaulas para su posterior coprocesamiento, reúso o reciclado, logrando así la circularidad de los envases de agroquímicos.

Es importante la instalación de infraestructura para el tratamiento de residuos peligrosos y principalmente aquella que valore los residuos, disminuyendo al mínimo el confinamiento final y el reciclaje, ya que no se aprovecha ninguna característica o propiedad de estos residuos.

Otro punto importante es buscar las estrategias para que las empresas generadoras de residuos peligrosos cumplan con la obligación que marca la LGPGIR, por ejemplo registrarse como empresa generadora, elaborar manifiestos para cada movimiento realizado con los residuos peligrosos, contar con un Almacén Temporal de Residuos Peligrosos (ATRP), llevar el control de residuos peligrosos en el ATRP mediante una bitácora y los grandes generadores presentar cada año a la SEMARNAT la Cedula de Operación Anual. Debido a que lo anterior son obligaciones de los generadores de residuos peligrosos, se lograría tener un control mayor en el transporte, almacenaje y disposición final de los envases de plaguicidas, de acuerdo a la legislación mexicana en esta materia.

Es importante que los gobiernos elaboren y lleven a cabo programas constantes de capacitación a los productores primarios de los envases vacíos de agroquímicos, que son los trabajadores agrícolas, para evitar que sean depositados en el suelo, en caminos vecinales, en canales que conducen agua de riego o drenes agrícolas, o evitar que sean incinerados sin controles de los gases generados en la combustión o en tiraderos clandestinos.

Agradecimientos

Agradezco a las alumnas María Fernanda García Achoy y Ana María Peñuelas Vázquez del programa educativo de Ingeniería Ambiental de la Universidad de Occidente unidad Regional Los Mochis. De igual manera agradecemos al Programa Institucional de Fomento a la Investigación y Posgrado de la Universidad Autónoma de Occidente por el apoyo económico otorgado a la presente investigación.

Referencias

- AMOCALI. (2018). *Programa Campo Limpio*. Obtenido de <https://campolimpio.org.mx/>
- Arciniega, M. (2017). *Estudio de las conductas de riesgo a la salud por el manejo de plaguicidas químicos en trabajadores agrícolas del distrito de riego 075, en el estado de Sinaloa*. Libro Estudios de Desarrollo Sustentable. Universidad Autónoma Indígena de México.
- Del Puerto Rodríguez, A., M. y Suárez, S., y Palacio, D. E. (2014). *Efectos de los plaguicidas sobre el ambiente y la salud*. Revista Cubana de Higiene y Epidemiología, 52(3), 372-

387. [fecha de Consulta 16 de Julio de 2020]. ISSN: 0253-1751. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=2232/223240764010>.
- Diarte I. (2007). *Intoxicación por Plaguicidas Organofosforados en Sinaloa*. Archivos de Salud en Medicina, 1, 62-68.
- García, C. y Rodríguez, G., D. (2012). Problemática y riesgo ambiental por el uso de plaguicidas en Sinaloa. *Ra Ximhai*, 8, 3b.
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (2009). *Censo agrícola, ganadero y forestal. Estados Unidos Mexicanos. Censo Agropecuario 2007*. Recuperado de <http://www3.inegi.org.mx/sistemas/tabuladosbasicos/default.aspx?c=17177&s=est>.
- Instituto Regional de Estudios de Sustancias Tóxicas. (2020). Manual de plaguicidas de Centroamérica. 2020, de Universidad Nacional Costa Rica Sitio web: <http://www.plaguicidasdecentroamerica.una.ac.cr/index.php/base-de-datos-menu>.
- Gavidia, P. (2020). Plaguicidas: efectos dañinos en el medio ambiente y la salud. Julio del 2020, de Meteored tiempo.com Sitio web: <https://www.tiempo.com/noticias/actualidad/plaguicidas-medio-ambiente-y-salud.html>.
- González, L. (2018). *Población está en riesgo de sufrir estrés postraumático*, Publicado en Periódico El Debate de Los Mochis, Sinaloa.
- Leyva, J. B., García, L. M., Martínez, I. E., Bastidas, P. J., Astorga, J. E., Bejarano, J. y Betancourt, M. (2014). *Consideraciones toxicológicas sobre el uso de plaguicidas en un valle agrícola del noroeste de México*. Pacífico Mexicano. Contaminación e impacto ambiental: Diagnóstico y tendencias. 30(3), 101-118.
- Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO). (2008). Directrices sobre opciones de manejo de envases vacíos de plaguicidas. Julio 2020, de Organización Mundial de la Salud Sitio web: <http://www.fao.org/3/a-bt563s.pdf>
- SAGARPA. (2012). *Plan de manejo y recolección de envases vacíos de plaguicidas” (PLAMREVP) “Conservemos un Campo Limpio*. Plan de manejo y recolección de envases vacíos de agroquímicos comité estatal de sanidad vegetal de Querétaro, A.C.
- SEMARNAT. (2006). *Reglamento de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos*. México, DF.
- SENASICA (2015). *Campo Limpio. Información General*. Programa Nacional de Recolección de Envases Vacíos de Agroquímicos y Afines (PNREVAA). Obtenido en https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/116827/Campo_Limpio_2015.pdf

Tablas

Tabla 1. Acción tóxica y síntomas de plaguicidas usados en el norte de Sinaloa.

Plaguicida	Acción tóxica y síntomas
Tamaron (Metamidofos)	Síndrome tóxico por inhibidores de la colinesterasa, capacidad irritativa ocular positiva (leve).
Malation	Síndrome tóxico por inhibidores de la colinesterasa, capacidad irritativa ocular positiva (moderada); dérmica positiva (leve); capacidad alergénica: positiva (leve).
Cipermetrina	Capacidad irritativa ocular positiva (leve); dérmica positiva (leve).
Clorpirifos	Síndrome tóxico por inhibidores de la colinesterasa, capacidad irritativa ocular positiva (moderada); dérmica positiva.

Nota. Fuente: Manual de plaguicidas de Centroamérica. Universidad Nacional Costa Rica (2020).

Figuras

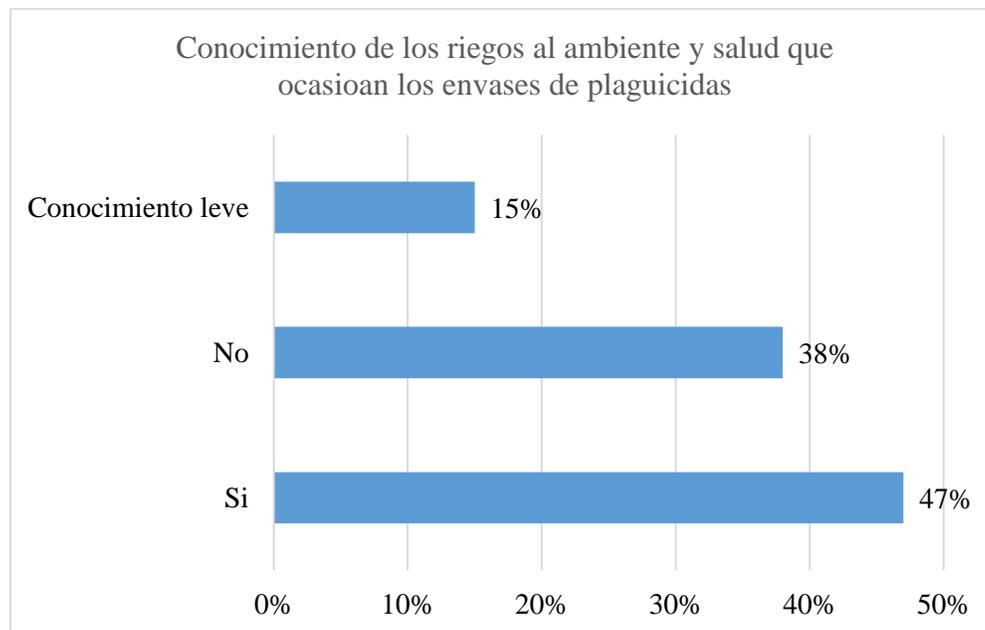


Figura 1. Porcentajes de las cantidades de envases vacíos de plaguicidas generados anualmente en el área de estudio

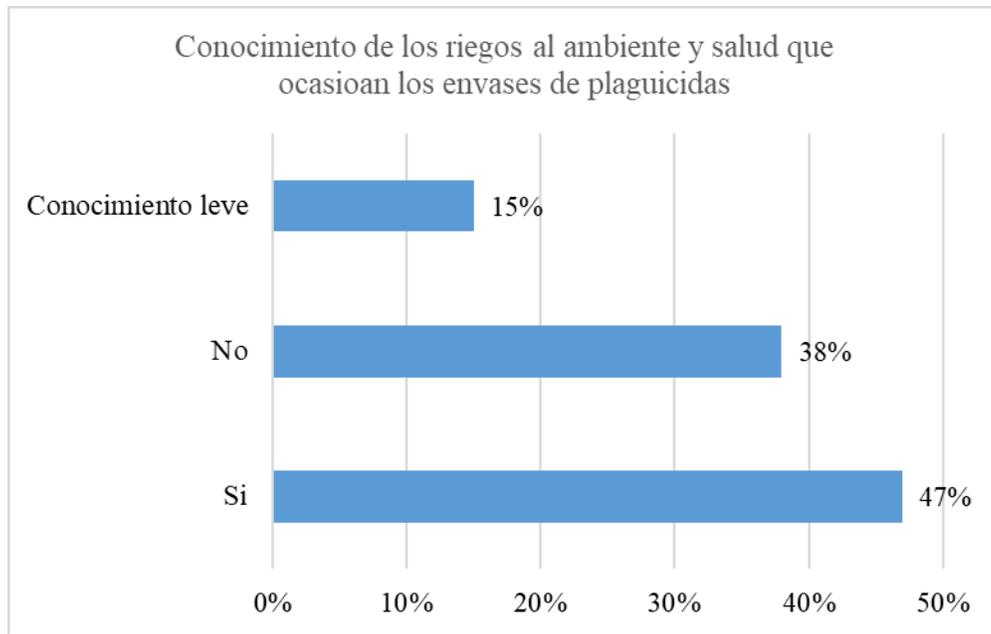


Figura 2. Porcentaje del nivel de conocimiento que tienen los trabajadores agrícolas sobre los riesgos al ambiente y salud.

Apéndice

Instrumento de investigación:

ENCUESTA	
Nombre del lugar donde se aplicó la encuesta	_____
Nombre del ejido	_____
Edad	_____ Sexo _____
¿Qué es lo que cultiva usted?	_____
¿Cuáles son las plagas más frecuentes en su cultivo?	_____
Nombre del plaguicida más usado:	_____
Cantidad aproximada de envases (botes, bolsas, galones, cubetas) que produce por unidad de tiempo (semana, mes, año):	_____
Dónde lava o limpia el equipo de aplicación?	
1. En la bodega	
2. En el cultivo donde se aplica	
3. En la orilla de un río o dren cercano	
4. En la pila de la casa	
5. Patio fuera de bodega	
6. Otro lugar	_____
7. NS/NR	
Qué ropa y equipo de protección usa cuándo prepara las diluciones, mezclas o cuando lo aplica?	
1. Overall	
2. Delantal de hule	
3. Camisa manga larga	
4. Pantalón largo	
5. Mascarilla (tapabocas)	
6. Guantes	
7. Lentes	
8. Zapato cerrado	

¿Qué hacen con los envases cuando se acaba el producto?

1. Se devuelven al proveedor _____

2. Se tiran, dónde _____

3. Se reutilizan, en qué _____

4. Se almacenan, dónde _____

5. Se entierran, dónde _____

6. Se queman, dónde _____

7. Otro _____

Les dá otro uso a los envases vacíos (reciclaje): _____

Reciben platicas por parte de algún organismo, secretaria, proveedor etc, acerca del manejo de los envases vacíos? _____

Cada cuánto tiempo? _____

Conoces los riesgos a la salud o medio ambiente que producen los envases vacíos con residuos de plaguicidas? _____

Sabes donde están ubicadas dentro de tu comunidad las jaulas para depositar los envases vacíos de plaguicidas? _____

En caso de que no deposites los envases vacíos de plaguicidas en las jaulas, cual es la causa principal? _____

¿Conoce el programa Campo Limpio que se lleva acabo entre el INE y la AMIFAC? Sí ___ No

Capítulo II. Comportamiento Macro nutrimental en la Laguna de Tres Palos en el Estado de Guerrero

Raúl Arcos Ramos¹, Claudia Martínez Alfaro¹, Eduardo Méndez Ramírez¹, Kevin Raúl Arcos Hernández¹

¹Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM, Laboratorio de Contaminación Acuática

*Autor de correspondencia: biolrar13@gmail.com

Resumen

El presente estudio se realizó en la FES ZARAGOZA DE LA UNAM con la finalidad de determinar la distribución de macro nutrientes en la Laguna de Tres Palos en la zona costera centro del estado de Guerrero La laguna de Tres palos es aprovechada para actividades como la pesca, y turismo, entre otras sustentando a la población del lugar, como consecuencia de esto la laguna se ha sobreexplotado y se considera que sus niveles tróficos han aumentado por lo cual resulta importante presentar alternativas para el manejo, uso de los recursos y opciones para la rehabilitación de la laguna. En relación con el estudio, Se realizaron muestreos mensuales, de octubre del año 2017 a junio del año 2018, seleccionando 5 puntos de monitoreo caracterizadas por el impacto de las actividades antropogénicas, se muestreo a dos diferentes niveles de la columna de aguas (superficie y fondo). En campo se analizaron los siguientes nutrientes: Nitratos, Nitritos, Amonio, Ortofosfatos y Fosforo total con ayuda de un Multifotómetro HANNA modelo: HI83200. De igual manera se determinaron los siguientes parámetros físicos y químicos Temperatura, Oxígeno disuelto, pH y conductividad con el apoyo del Multiparámetro marca HANNA Modelo: HI83200, en laboratorio se trabajaron las técnicas de CO₂, DBO₅, DQO y alcalinidad. Los resultados nutrimentales no indican que: los Nitratos presentaron un promedio de 1.976 mg/l, los Nitritos fue 0.0987mg/l, el Amonio 0.476mg/l y fosforo total 0.946 mg/l. Se concluyó que los Nitratos y los fosfatos no actúan como nutrientes limitantes en la productividad primaria del sistema y que sus concentraciones se encuentran en función del fitoplancton del sistema. El punto de muestreo Río la Sabana es el mayormente afectado por la actividad antropogénica debido a ser fuente de descarga de aguas residuales, por lo que es un constante aporte de compuestos inorgánicos nitrogenados dentro de la laguna. La elevada concentración de Nitratos produce efectos negativos en la laguna ya que provoca un aumento potencial de la eutrofia. La variación de ortofosfatos y Fosforo total está asociada a la intensidad y frecuencia de las actividades antrópicas que no siempre son homogéneas. Por otro lado, el aumento registrado en el muestreo del mes de junio corresponde, a la época de lluvias y a la desmineralización de los sedimentos. Todos los nutrientes analizados en este estudio rebasan el máximo permisible establecido por los Criterios Ecológicos de la Calidad del Aguay para la Protección de la Vida Acuática en aguas marinas o costeras y de agua dulce. Ninguno de los nutrientes presentó una diferencia significativa en cuanto su concentración con respecto a la superficie y el fondo; lo anterior se debe a la baja profundidad del sistema lo que provoca una mezcla dinámica generada por los vientos, una de las características predominantes en la Laguna. Se concluye que la laguna se encuentra en un estado Eutrófico con muy ligera tendencia a la hipertrofia.

Palabras clave: *Nutrientes, antropogénica, eutrofia.*

Chapter II. Macronutrient Behavior en la Laguna de Tres Palos in the State of Guerrero

Abstract

The present study it was performed at FES ZARAGOZA DE LA UNAM in order to determine the distribution of macro nutrients in Laguna de Tres Palos in the central coastal zone of the state of Guerrero. Laguna de Tres Palos is intensely used for activities such as fishing and tourism, among others, supporting the local population. In relation to the study, monthly sampling was carried out from October 2017 to December 2018, selecting 5 monitoring points characterized by the impact of anthropogenic activities, and sampling was done at two different levels of the water column (surface and bottom). The following nutrients were analyzed in the field: Nitrates, Nitrites, Ammonium, Orthophosphates and Total Phosphorus with the help of a HANNA Multifotometer model: HI83200. Likewise, the following physical and chemical parameters were determined Temperature, Dissolved Oxygen, pH and conductivity with the support of a HANNA Multiparameter model: HI83200. In the laboratory, CO₂, BOD₅, COD and alkalinity techniques were worked on. The nutritional results do not indicate that: Nitrates presented an average of 1.976 mg/l, Nitrites were 0.0987mg/l, Ammonium was 0.476mg/l and total phosphorus was 0.946 mg/l. It was concluded that the Nitrates and Phosphates do not act as a limiting nutrient in the primary productivity of the system and that their concentrations are a function of the phytoplankton in the system. The Rio la Sabana sampling point is mostly affected by anthropogenic activity due to being a source of wastewater discharge, so it is a constant supply of inorganic nitrogenous compounds within the lagoon. The high concentration of nitrates has negative effects on the lagoon, since it causes a potential increase in eutrophic. The variation in orthophosphates and total phosphorus is associated with the intensity and frequency of anthropogenic activities, which are not always homogeneous. On the other hand, the increase registered in the June sampling corresponds to the rainy season and the demineralization of the sediments. All of the nutrients analyzed in this study exceed the maximum allowable established by the Ecological Criteria of Water Quality for the Protection of Aquatic Life in marine or coastal and freshwater waters. None of the nutrients presented a significant difference in concentration with respect to the surface and bottom; this is due to the low depth of the system, which causes a dynamic mixture generated by the winds, one of the predominant characteristics of the Lagoon. It is concluded that the lagoon it is in a eutrophic state with a very slight tendency to hypertrophy.

Keywords: *Nutrients, anthropogenic, eutrophic.*

Introducción

El termino eutrofización se refiere al abastecimiento excesivo de los nutrimentos nitrógeno y fosforo a los cuerpos de agua, caracterizado por el crecimiento acelerado de fitoplancton y micro algas, una de las principales consecuencias es la escasas o agotamiento del oxígeno necesario para el mantenimiento de un sistema acuático (Franco, *et al.*, 2010).

Es indudable que las variaciones en la cantidad de nutrimentos y sus fuentes juegan un papel primordial en todos los ecosistemas acuáticos, así como en la distribución de la productividad primaria del sistema (Contreras, *et al.*, 1996).

Los nutrientes participan en la síntesis de la materia orgánica por los productores, los cuales son iones de nitrógeno (NO_3^- , NO_2^- y NH_4^+) y fósforo (PO_4^{3-}) necesarios para la formación de proteínas, aminoácidos, nucleótidos, entre otros; con la temperatura y la luz son los responsables abióticos de la productividad biológica en los sistemas acuáticos; (De la Lanza, *et al.*, 2008).

El término eutrófico, se utiliza para distinguir aquellos lagos en los cuales el nivel nutritivo es particularmente alto y que se caracterizan por el estancamiento de sus aguas además de abundante vegetación litoral, siendo una situación irreversible por los nutrientes acumulados. Margalef (1981) lo denomina como “lago humanizado”. “Eutrofo” se llama a un ecosistema caracterizado por una abundancia anormalmente alta de nutrientes. Se dice que dicho ambiente se encuentra forzado, bajo tensión o sometido a stress (Chalar, 2007).

La Laguna de Tres Palos es un cuerpo de agua dulce, somero cercano a la costa; su profundidad máxima es de 7.0 m, la media de 3.43 m, la longitud máxima de 15.85 km y el ancho máximo de 5.85 km; presenta un canal de cinco kilómetros a través del cual se ha comunicado con el mar cerca de donde descarga el río Papagayo. La laguna desemboca en el Océano Pacífico en forma de barra (Rosas-Acevedo, *et al.*, 2012).

Se han realizado algunos estudios de la evaluación del estado trófico de la Laguna de Tres Palos; un ejemplo es el estudio realizado por De la Lanza, *et al.*, (2008), quienes establecieron que las concentraciones más elevadas de fósforo se encontraron el mes de junio, especialmente en el fondo y sugirió que se presenta una difusión continua de fósforo del sedimento al agua.

Posteriormente Ortiz (2014) menciona que los valores tanto de nitratos como de nitritos superan el límite máximo permisible, de igual manera se rebasan las concentraciones óptimas para el Fósforo total en la laguna; la cual se caracterizó como eutrófica con tendencias a la hipereutrofización.

La laguna de Tres Palos es un ecosistema que gracias a su gran variedad ambiental y su alta productividad biológica ha provocado que sea intensamente aprovechada por el ser humano. Es considerada una zona importante en el estado de Guerrero, ya que en ella se realizan actividades de pesca, acuicultura, turismo, entre otras. Estas actividades sustentan a las poblaciones aledañas tanto de manera económica, como para el mismo abastecimiento de diferentes recursos en la zona.

Debido a que la laguna representa un importante sustento a las comunidades aledañas, es necesario realizar investigaciones y estudios que corroboren, sustenten, analicen y establezcan el estado trófico actual de la laguna y sus recursos; cuales son los principales procesos y actividades que aceleran el deterioro de la laguna y de esta forma se presenten alternativas para el manejo, uso de los recursos y rehabilitación de la laguna.

Por lo cual se realiza este proyecto que pretende entre otras variables, establecer la distribución y flujo de los nutrimentos presentes en la Laguna de tres palos; y de esta forma establecer, con base a este estudio el potencial grado de eutrofización de la laguna y poder corroborar cuanto a aumentado este proceso en los últimos años.

Material y métodos

Se realizaron muestreos en el área de estudio de manera mensual de octubre del 2017 (octubre, noviembre, diciembre); (febrero, marzo, abril, mayo, junio) del 2018.

Se seleccionaron cinco puntos de muestreo a lo largo de la Laguna de tres palos, Embarcadero Laguna de Tres palos, Entrada Río la sabana, Los Picos (centro), Aeropuerto, Boca de canal, los cuales se determinaron por el elevado impacto de actividades antropogénicas como descarga de aguas residuales, residuos sólidos, actividades de recreación. (Tabla 1). (Figura 1)

La toma de muestras de agua se realizó con ayuda de una lancha con motor fuera de borda y un receptor GPS marca Garmin modelo Plus IV con datum WGS84.

Las muestras se tomaron a nivel de superficie en forma manual y fondo con una botella Van Dorn, de 2.5 litros de capacidad colocando las muestras en frascos de polietileno con capacidad de 1 litro. Se determinaron los nitritos y nitratos en campo, el amonio y fosfatos se evaluaron en el laboratorio (tabla 2).

Se realizaron los análisis estadísticos y descriptivos con ayuda del programa R versión 3.6.1 ejecutando el paquete de Rcmdr para el análisis de datos estadísticos.

Resultados y Discusión

Nitratos

Se registraron valores de nitratos con una variación de 0.1 a 6.2 mg/l, con un promedio de 1.976 mg/l. Los valores más elevados de nitratos se registraron en febrero (Diagrama 1), con un promedio de 3.1.

De acuerdo con Beltrame, (2015) las concentraciones naturales de nitratos raramente exceden los 10mg/l y son más frecuentes concentraciones menores a 1mg/l.

Las variaciones de la concentración de nitratos, no presentó una diferencia significativa entre los distintos meses de muestreo.

La laguna de Tres Palos rebasa los límites máximos permisibles, para la concentración de Nitratos que establecen los Criterios Ecológicos de la Calidad del Agua para la protección de la vida acuática marina, los cuales son de 0.04 mg/L⁻¹.

Debido a que los niveles de nitratos son un indicador importante en la calidad de agua, una concentración por encima de la establecida como óptima, es muy perjudicial para la Laguna

ya que aceleran el desarrollo de la eutrofización, también alteran la capacidad de los animales marinos para sobrevivir, crecer o reproducirse.

El punto de muestreo con una mayor concentración de nitratos fue Rio la Sabana con un promedio de 2.26 mg/l; por otro lado, el punto de muestreo con una menor concentración de nitratos fue Los picos con un promedio de 0.66 mg/l (diagrama 2, E4 y E5).

La variación de los nitratos entre puntos de muestreo fue homogénea al no presentar una diferencia significativa.

Rio la Sabana es una fuente de descargas de aguas residuales; las cuales se distribuyen en la Laguna de Tres Palos.

Las aguas residuales son un gran aporte de nutrientes debido a la descomposición de materiales proteicos que son característicos de compuestos como urea, amoníaco, aminoácidos, oxido aminos, creatina, creatinina y ácido úrico (Calvachi y Ortiz, 2013), lo cual explicaría la mayor concentración de nitratos en Rio la Sabana dentro de la Laguna de Tres palos.

Lo anterior también fue registrado por Ortiz (2014) que menciona que específicamente en esa zona se registraron las mayores concentraciones de nitratos durante las 52 semanas que duro el estudio.

En la superficie de la Laguna los nitratos registraron un promedio de 2.05mg/l; mientras en el fondo de la Laguna se registró un promedio de 1.37 mg/l.

Como se puede observar en el diagrama 3 y en los resultados de la prueba Wilcoxon, no hay una diferencia significativa entre las concentraciones de nitratos entre superficie y fondo, siendo homogéneas en la Laguna de Tres Palos.

Lo anterior también lo describió De la Lanza-Espino et al. (2004), quien estableció que las concentraciones de Nitratos y nitritos son muy similares tanto en superficie y fondo. Este factor se ve muy influido por la intensa acción del oleaje y a una mezcla dinámica generada por los vientos, lo cual es una de las características predominantes en la Laguna.

Nitritos

El valor promedio para nitritos en la Laguna de Tres Palos fue de 0.0987mg/l, con una variación de 0.01 mg/l a 1.01 mg/l.

Como se puede observar en el diagrama 4 el mes donde se registró una mayor concentración de nitritos fue el mes de febrero con un promedio de 0.267 mg/l, y el mes donde se registró una menor concentración de nitritos fueron los meses de junio y mayo con un promedio de 0.04 mg/l y 0.05 mg/l respectivamente.

De acuerdo a Arredondo y Ponce (1998) en aguas bien oxigenadas el nivel de nitrito no suele superar el 0.1mg/l.

De igual manera, las menores concentraciones de nitritos correspondientes a los meses de mayo y junio podrían deberse a un mayor aumento de la actividad fotosintética.

Los nitritos rara vez aparecen en concentraciones superiores a 1mg/l, su concentración en aguas superficiales y subterráneas es normalmente más baja de 0.1mg/l, debido a que el nitrógeno es un nutriente esencial para organismos fotosintéticos (NMX-AA-099-SCFI-2006).

Los valores de Nitritos se encuentran fuera de los Límites máximos establecidos por los criterios ecológicos de calidad del agua para la protección de vida acuática (0.002 mg/l); sin embargo, se encuentran dentro de los límites establecidos para el abastecimiento de agua potable y uso pecuario (0.05-10mg/l⁻¹).

Como se puede visualizar en el diagrama 5, el punto de muestreo donde se encontró una mayor concentración de nitritos fue en Rio la Sabana (E5) con un promedio de 0.081 mg/l y el punto de muestreo donde se encontró una menor concentración de nitritos fue Boca de Canal (E1) con un promedio de 0.031mg/l.

Como se ha mencionado con anterioridad, Rio la sabana es un punto de descarga de aguas residuales, por lo que tiene un constante aporte de compuestos inorgánicos nitrogenados para la Laguna.

Blasco, (1971) especifica que el agua que contenga nitritos (dada su inestabilidad), puede considerarse indicativa de una contaminación reciente por materias fecales.

Los nitritos al igual que los nitratos en alta concentración aceleran el proceso de Eutrofización de la Laguna y son un indicador importante de contaminación de origen antrópico. Por otro lado, la presencia de nitritos puede provocar grandes daños al entorno ecológico de la laguna y a su población (Ortiz, 2014).

En el diagrama 6 se puede visualizar que hay una mayor concentración de nitritos en el fondo con un promedio de 0.052mg/l, mientras que en la superficie se presenta un promedio de 0.048mg/l.

Lo anterior se debe a que como lo menciona (Echaniz, *et al.*, 2010) las mayores concentraciones de nitritos, conforme va aumentando la profundidad, están ligados a los sedimentos de un suelo con un pH superior a 7, es decir de naturaleza alcalina; por lo que los sedimentos son un aporte importante de nitratos en la laguna (8.37).

Amonio

Los valores de amonio presentaron un promedio de 0.476mg/l, con variaciones desde de 0.08 a 1.56mg/l; cómo se puede observar en el diagrama 7 se presenta una baja variabilidad en la concentración del amonio en la mayoría de los meses de muestreo, por lo que las concentraciones en general permanecen estables.

El mes donde se presentó una mayor concentración de amonio es el mes de mayo con un promedio de 1.065mg/l y el mes donde se registró una menor concentración fue el mes de abril con un promedio de 0.246mg/l.

De la Lanza et al. (2004) registro de igual manera las mayores concentraciones de amonio el mes de mayo y las menores concentraciones el mes de junio; las concentraciones de amonio pertenecientes al mes de mayo se le atribuyeron a las condiciones climáticas más estrictas (sequia), donde la laguna de tres Palos alcanzo los niveles máximos.

Causes naturales o poco polucionadas no suelen presentar más de 0.10mg/l NH₃, niveles superiores de amoniaco son indicativos de una contaminación reciente, principalmente por aguas de origen residual (Fernández, 2005).

Según Gil-Rodríguez (2006) la concentración máxima permisible para amonio en aguas naturales para uso agrícola y pesca es de 0,5mg/l; cómo se puede observar en el diagrama 7, las concentraciones de amonio, en la mayoría de los meses, no rebasaron el límite máximo permisible, salvo el mes de mayo; por lo que el amonio no presenta mayores riesgos para la presencia de peces y macro biota en la Laguna de Tres Palos.

Sin embargo, Gil (2001) ha demostrado que las concentraciones letales para los peces en general varían de 0.2 a 2mg/l.

Gil (2001) menciona que cuando el pH aumenta el amoniaco se convierte en amonio y su toxicidad aumenta, de igual manera las temperaturas más altas también aumentan la concentración de la forma amoniacal más toxica.

No se encontró una diferencia significativa entre los puntos de muestreo, como se muestra en el diagrama 8, por lo que la concentración de amonio se distribuye de manera homogénea por toda la Laguna presentando solo cambios significativos entre los meses de muestreo.

El punto de muestreo con una mayor concentración de amonio fue Rio la Sabana (E5) con un promedio de 0.5 mg/l mientras el punto de muestreo con una menor concentración de amonio fue boca de canal (E1) con una concentración de 0.2 mg/l.

Villaseñor-Casales, (1979) menciona que la principal fuente de contaminación por amoniaco, en aguas naturales, son las descargas aguas residuales, ya que el amoniaco proviene de la descomposición de la urea por parte de las bacterias; lo cual explicaría la mayor concentración de amonio en el punto de muestreo Rio la Sabana.

Por su parte De la Lanza, et al. (2004) registro el mismo aumento en la concentración de amonio, puntos de muestreo localizados frente a las descargas del Rio la Sabana y menciona que el resto de las estaciones de muestreo se mantuvieron dentro de lo normal.

Como se puede observar en el diagrama 9, no se encontró una diferencia significativa entre los niveles de muestreo, superficie y fondo, de amonio. La concentración registrada en la superficie fue de 0.34 mg/l, mientras que la concentración en fondo fue de 0.31 mg/l

Fosforo total y Ortofosfatos

Las concentraciones de Fosforo total presentaron un promedio de 0.946 mg/l, con variaciones de 0.1 mg/l a 3.5 mg/l; por otro lado, los valores de ortofosfatos presentaron un promedio de 0.914 mg/l, con una variación que va desde 0.1mg/l a una concentración de 3.3mg/l.

El mes con una mayor concentración de fosforo fue el mes de junio con un promedio de 1.91mg/l y el mes con una menor concentración de fosforo fue el mes de Diciembre con un promedio de 0.51mg/l.

En cuanto a ortofosfatos el mes con mayor concentración fue el mes de febrero con un promedio de 2.27 mg/l y el mes donde se presentó una menor concentración fue el mes de abril con un promedio de 0.015mg/l (gráfica 1).

De la Lanza (2004) realizo un estudio en la Bahía de Petacalco, correspondiente a la Zona costera del estado de Guerrero, en este estudio se presentó una amplia variación de Fosforo total similar a la registrada en este estudio.

La amplia variación de ortofosfatos y Fosforo total es asociada a la intensidad y frecuencia de las actividades antrópicas que no siempre son homogéneas. Por otro lado, el aumento registrado en junio se corresponde también a la época de lluvias y a la desmineralización de los sedimentos.

En el estudio realizado por De la Lanza, et al. (2008) se registraron las mayores concentraciones de fosforo el mes de junio y de Octubre; más específicamente en el fondo de la Laguna. Se midieron de igual manera el contenido de Fosforo total en sedimentos y concluyeron que la Laguna presenta una difusión continua de Fosforo del sedimento al agua; por lo que para la Laguna de Tres Palos el sedimento es una fuente potencial de fosforo con tendencia a la Eutrofización.

Casi la totalidad de los valores registrados de fosforo total, rebasan el máximo permisible establecido por los Criterios Ecológicos de la Calidad del Agua para la Protección de la Vida Acuática en aguas marinas o costeras y de agua dulce (0.002 y 0.25 mg/l respectivamente).

De acuerdo a Contreras, et al. (1996) los niveles de fósforo en aguas naturales, como lagos y arroyos, suelen ser muy bajos e inferiores a 0,05 mg/l cuando se presentan concentraciones mayores, los niveles de fósforo son un indicador de contacto con aguas brutas o aguas residuales; lo anterior sería el caso de la Laguna de Tres Palos, debido a la presencia de las descargas residuales provenientes de Rio la Sabana.

El fosforo es el nutriente limitante de la productividad primaria de ley es también determinante en el estado trófico de las lagunas. Cuando la concentración de Fosforo total es elevada existe una proliferación exagerada de plantas acuáticas, micro algas y cianobacterias potencialmente toxicas, las cuales afectan la calidad del agua para utilización por el hombre y la conservación de la biodiversidad, tal es el caso de la laguna de tres Palos que como se

ha mencionado con anterioridad posee un estado eutrófico en transición a un estado hipereutrófico.

Otra fuente de ortofosfatos la constituyen los vertederos humanos que contienen detergentes, en este sentido los detergentes utilizan fosfatos inorgánicos en su composición como agentes coadyuvantes (Harris, 2001).

El punto de muestreo que presento una concentración más elevada de Fosforo total fue Embarcadero con un promedio de 0.506 mg/l, el punto de muestreo con una menor concentración fue Los picos con un promedio de 0.205 mg/l.

En cuanto Ortofosfatos el punto de muestreo con una mayor concentración fue Rio la Sabana con un promedio de 2 mg/l y el punto con una menor concentración fue Boca de Canal 0.75mg/l.

Existe una diferencia significativa entre las concentraciones de Fosforo total entre los distintos meses de muestreo, por lo que no existe un comportamiento homogéneo entre fosforo total y Ortofosfatos.

En contraste con este estudio, De la Lanza et al. (2008) registro los mayores niveles de Fosforo total en lo que correspondería al punto Boca de Canal.

El Embarcadero es un punto de muestreo caracterizado por poseer un alto índice de actividades antrópicas como el turismo, descarga de aguas residuales, embarcaciones, entre otros, en este punto de muestreo se encuentran algunos asentamientos humanos, así como lanchas pertenecientes a los pescadores.

Como se puede visualizar en el diagrama 12, se registró una mayor concentración de Fosforo total en la superficie de la laguna con una concentración de 2mg/l con respecto al fondo con un promedio de 1.25mg/l.

Conclusiones

La concentración máxima de nitratos y nitritos se presentó en los meses de verano.

Según la Relación de nutrimentos con el nivel trófico de Esteves (1998), tanto para nitratos como para nitritos, la Laguna de tres Palos se clasifica en un nivel estado Mesotrófico.

En relación con los criterios Ecológicos de la Calidad del Agua para la protección de vida acuática, la laguna de Tres Palos no cumple con los estándares establecidos, los cuales son de 0.04 mg/L⁻¹ para nitratos y 0.002 mg/l para nitritos.

Rio la Sabana se caracteriza por una fuente de descargas de aguas residuales, lo cual provoca una mayor concentración de nitratos y nitritos.

Las concentraciones de amonio, en la mayoría de los meses, no rebasaron el límite máximo permisible que establecen las aguas naturales para uso agrícola y pesca, Gil-Rodríguez (2006).

El fosforo total y los ortofosfatos rebasan el máximo permisible establecido por los Criterios Ecológicos de la Calidad del Aguay para la Protección de la Vida Acuática, (0.002 y 0.25 mg/l respectivamente).

Ninguno de los nutrimentos presento una diferencia significativa en cuanto su concentración con respecto a la superficie y el fondo.

Referencias

- Arce M., (1994). Contaminación de nitratos en aguas superficiales y subterráneas. Efectos sobre el medio natural y medidas correctoras. Universidad Politécnica de Madrid. 38-42 pp.
- Arredondo, J. L., & Ponce, J. T. (1998). Calidad de agua en Acuicultura. *Conceptos y aplicaciones*.
- Beltrame, M. O. (2015). Dinámica biogeoquímica de nutrientes y metales pesados en ambientes intermareales de la laguna costera Mar Chiquita: potenciales efectos eco toxicológicos sobre especies claves del ecosistema.
- Blasco, D. (1971). Acumulación de nitritos en determinados niveles marinos por acción del fitoplancton.
- Calvachi, G. L. C., & Ortiz, I. A. S. (2013). Nitrógeno en aguas residuales: orígenes, efectos y mecanismos de remoción para preservar el ambiente y la salud pública. *Universidad y salud*,15(1).
- Chalar, G. 2007. Dinámica de la Eutrofización a Diferentes Escalas Temporales: Embalse Salto Grande (Argentina-Uruguay). Ed. J. Galicia Tundisi, T. Matsumura Tundisi & C. Sidagis Galli (eds.). São Carlos, SP, Brasil. pp. 87- 101
- Contreras, F., Castañeda, O., Torres-Alvarado, R., & Gutiérrez, F. (1996). Nutrientes en 39 lagunas costeras mexicanas. *Revista de Biología Tropical*, 417-425.
- Contreras-Espinosa, F., Rivera-Guzmán, N. E., & Segura-Aguilar, R. (2005). Nutrientes y productividad primaria fitoplanctónica en una laguna costera tropical intermitente (La Mancha, Ver.) del Golfo de México. *Hidrobiológica*, 15(3), 299-310.
- De la Lanza-Espino, G., 2004. Gran escenario de la zona costera y oceánica de México. *Ciencias* 76: 4-13

- De la Lanza Espino, G., Alcocer Durand, J., Ruiz, M., Luis, J., & Hernández Pulido, S. (2008). Análisis químico-biológico para determinar el estatus trófico de la Laguna de Tres Palos, Guerrero, México. *Hidrobiológica*.
- Echaniz, S., Vignatti, A., de Paggi, S. J. (2010). Los Nutrientes en los Sedimentos de Lagunas de La Pampa. Relación con la Granulometría y uso de la Tierra. *Libro de Trabajos*.
- Esteves Jeppsen. (1998). The ecology of shallow lakes. Trophic interactions in the pelagial. Doctor's dissertation (Dsc) Silkeborg.
- Fernández, N. R. (2005). Estudio de la concentración de nitratos, nitritos y amonio en el agua de consumo del partido de moreno—provincia de buenos aires. Trabajo de investigación de grado en ingeniería ecológica.
- Franco, D. P. M., Manzano, J. Q., & Cuevas, A. L. (2010). Métodos para identificar, diagnosticar y evaluar el grado de eutrofia. *Contactos*.
- Gil M. N., 2001. Eutroficación: rol del nitrógeno en ecosistemas marino costeros. Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur (UNS), Bahía Blanca, Argentina: 132 pp.
- Gil-Rodríguez, M. (2006). Eliminación biológica de amonio y materia orgánica en la potabilización de aguas. *Revista internacional de métodos numéricos*.
- Harris, D. C. (2001). Análisis químico cuantitativo. Reverté.
- Margalef, R. (1981). *Ecología*. Editorial Planeta. Barcelona. 252 pp.
- NMX-AA-029-SCFI-2001 ANÁLISIS DE AGUAS - DETERMINACIÓN DE FÓSFORO TOTAL EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA, DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACION, 2001.
- NMX-AA-079-SCFI-2001 ANÁLISIS DE AGUAS - DETERMINACIÓN DE NITRATOS EN AGUAS NATURALES, POTABLES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA, DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACION, 2001
- NMX-AA-099-SCFI-2006 ANÁLISIS DE AGUA – DETERMINACIÓN DE NITRÓGENO DE NITRITOS EN AGUAS NATURALES Y RESIDUALES – MÉTODOS DE PRUEBA, DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACION, 2006.
- Ortiz Maldonado, J. F. (2014). Caracterización de la contaminación de la laguna de tres palos, municipio de Acapulco de Juárez, guerrero, una consecuencia del desarrollo habitacional e industrial desordenado
- Romero, R. R., Gonzales, F.A. Moreno Ontiveros. 1998. *Manual de técnicas de análisis fisicoquímicos para aguas*. Dirección general de Usos del agua y Prevención de contaminantes. 5ª edición. México, 319p

- Rosas-Acevedo, J. L., Sánchez-Infante, A., Rosas-Acevedo, A. Y., Sampedro-Rosas, L., Conde-Guatemala, I., & González-González, J. (2012). La Calidad del agua, en la laguna de Tres Palos, Municipio de Acapulco, Guerrero y sus bioindicadores. *Colegio de Postgraduados-Sociedad Mexicana de Entomología. Entomología Mexicana. Sección Entomología Urbana y Legal*, 11(2), 939-942.
- Villaseñor-Casales, A. M. A. D. O. (1979). Distribución vertical de temperatura, salinidad y oxígeno disuelto en la Bahía de La Paz, Baja California Sur, durante la primavera de 1976. *CalCOFI Rep*, 20, 146-149.

Tablas

Tabla 1. Coordenadas de las estaciones de muestreo en la Laguna de Tres Palos Guerrero.

<i>Estacion de muestreo</i>	<i>Coordenadas</i>	
<i>Embarcadero Laguna de Tres palos</i>	16°49'08.5" N	99°49'56" W
<i>Entrada Río la sabana</i>	16°47'40.4" N	99°46'12.6" W
<i>Los Picos (centro)</i>	16°47'11.0" N	99°44'29.5" W
<i>Aeropuerto</i>	16°45'17.1" N	99°41'45.5" W
<i>Boca de canal</i>	16°43'58.2" N	99°39'16.8" W

Tabla 2. Técnicas y referencias utilizadas para la determinación de nutrimentos

Nutrientes		
Nutrientes	Técnica	Referencia
Nitratos (mg/l)	Multifotómetro HANNA HI83200	NMX-AA-079-SCFI-2001
Nitritos (mg/l)	Multifotómetro HANNA HI83200	NMX-AA-099-SCFI-2006
Amonio (ppm)	Multifotómetro HANNA HI83200	NMX-AA-029-SCFI-2001
Ortofosfatos mg/l	Multifotómetro HANNA HI83200	NMX-AA-029-SCFI-2001
Fosforo total (mg/l)	Multifotómetro HANNA HI83200	NMX-AA-029-SCFI-2001

Figuras



Figura 1. Ubicación de la Laguna de Tres Palos, Gro. Y los diferentes puntos de muestreo.

Diagramas

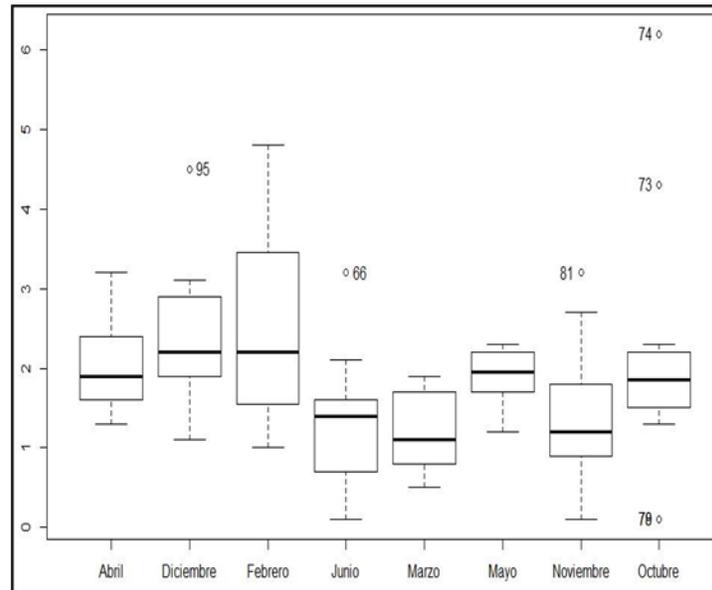


Diagrama 1. Diagrama de caja y bigote donde se presentan las concentraciones de nitratos en mg/l durante los meses de muestreo, en la cual apreciamos que el mes de marzo es el que presenta una menor concentración.

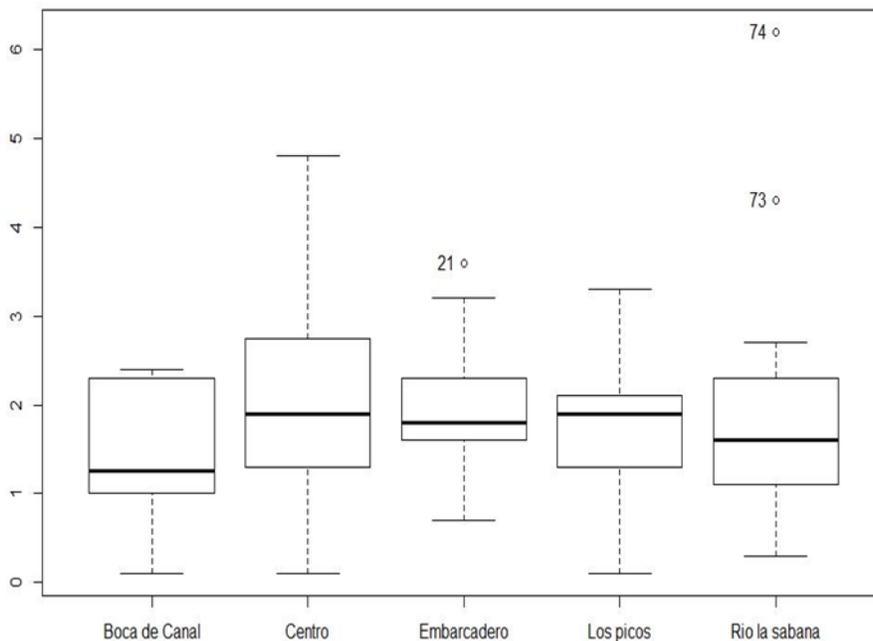


Diagrama 2. Diagrama de caja y bigote donde se presentan las concentraciones de nitratos en mg/l en los diferentes puntos de muestreo, en esta, se observa que la Boca de Canal (E1), es el punto con menor concentración

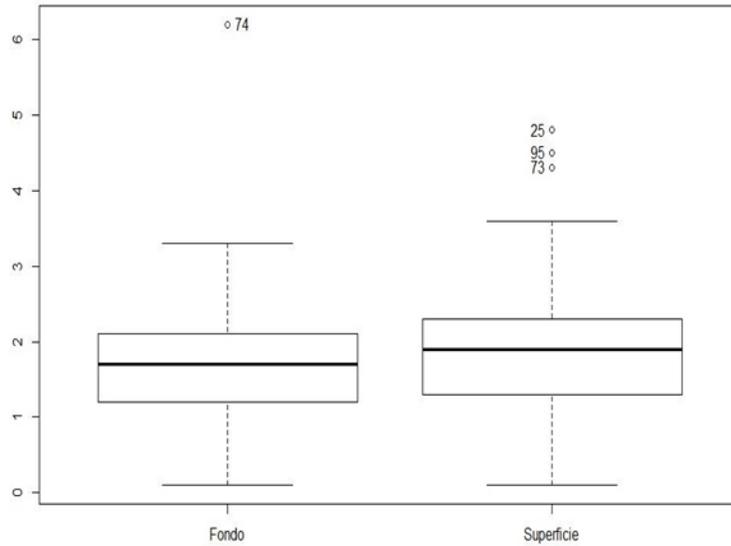


Diagrama 3. Diagrama de caja y bigote donde se presentan las concentraciones en mg/l. de nitratos y su variación por nivel de muestreo, superficie y fondo, en la cual se observa mayor concentración de nitratos, en la superficie

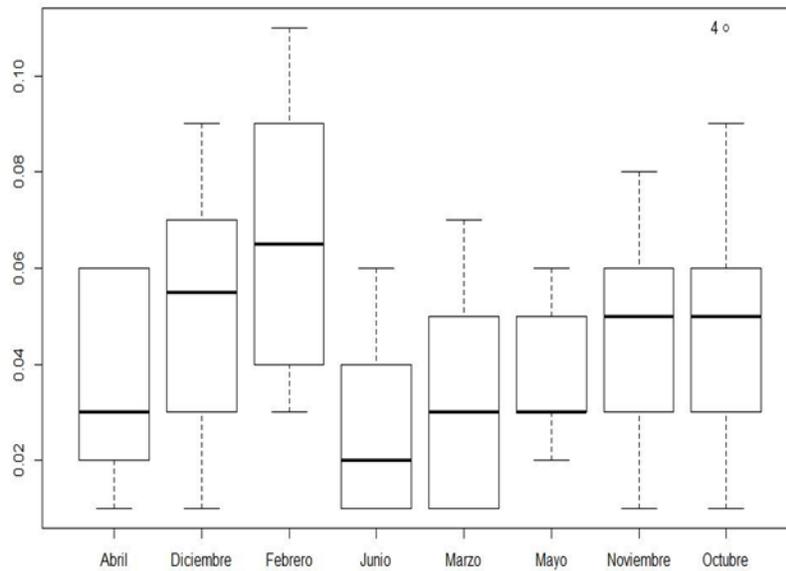


Diagrama 4. Diagrama de caja y bigote en la cual se presentan las concentraciones en mg/l. De nitritos y su variación por mes de muestreo, siendo el mes de febrero el que presenta una mayor concentración con una diferencia significativa, mayor a los otros puntos de monitoreo.

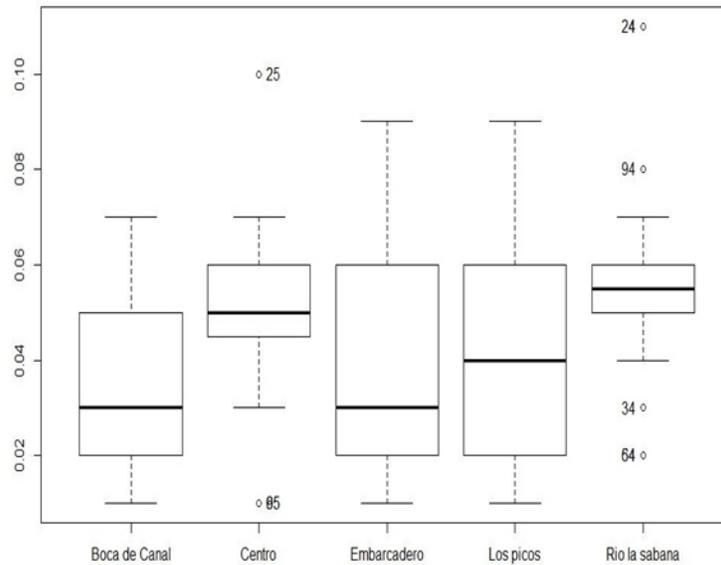


Diagrama 5. Diagrama de caja y bigote en la cuales presentan las concentraciones en mg/l. de nitritos y su variación por punto de muestreo, se puede observar un comportamiento heterogéneo, entre las estaciones de monitoreo.

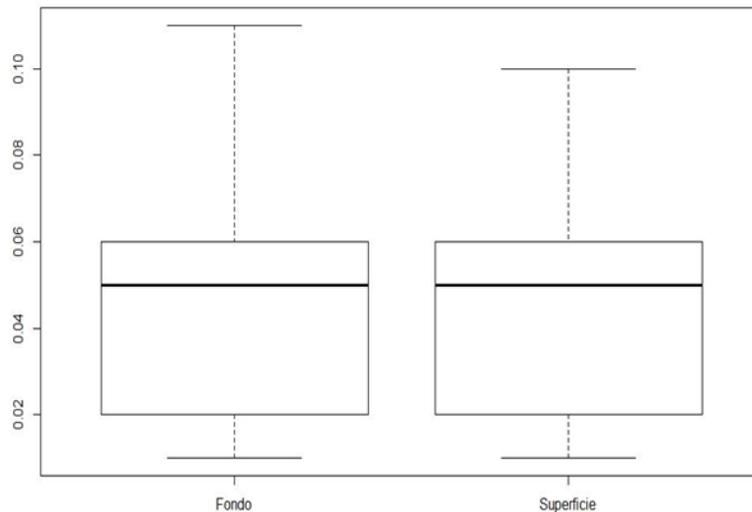


Diagrama 6. Diagrama de caja y bigote en la cual se presentan las concentraciones en mg/l. De nitritos, considerando nivel de muestreo, en este diagrama se puede observar un comportamiento homogéneo.

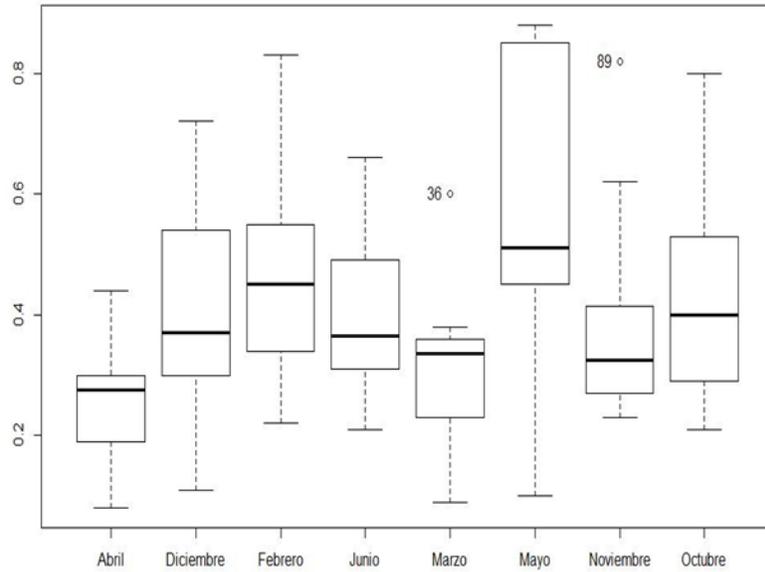


Diagrama 7. Diagrama de caja y bigote en la cual se presentan las concentraciones en mg/l. De amonio a través de los meses de muestreo, en este diagrama se puede observar que el mes de mayo presenta una concentración más elevada.

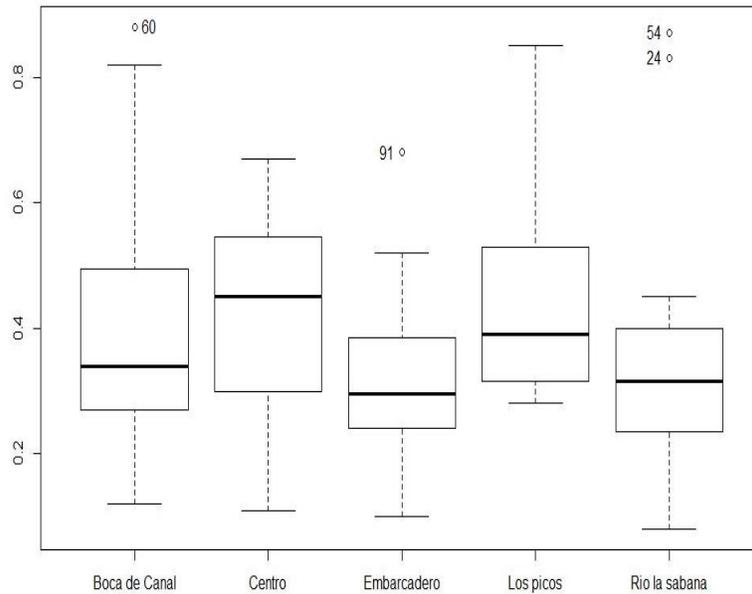


Diagrama 8. Diagrama de caja y bigote en la se muestran las concentraciones en mg/l. De amonio, considerando los diferentes puntos de monitoreo, en este diagrama puede observarse un comportamiento relativamente homogéneo.

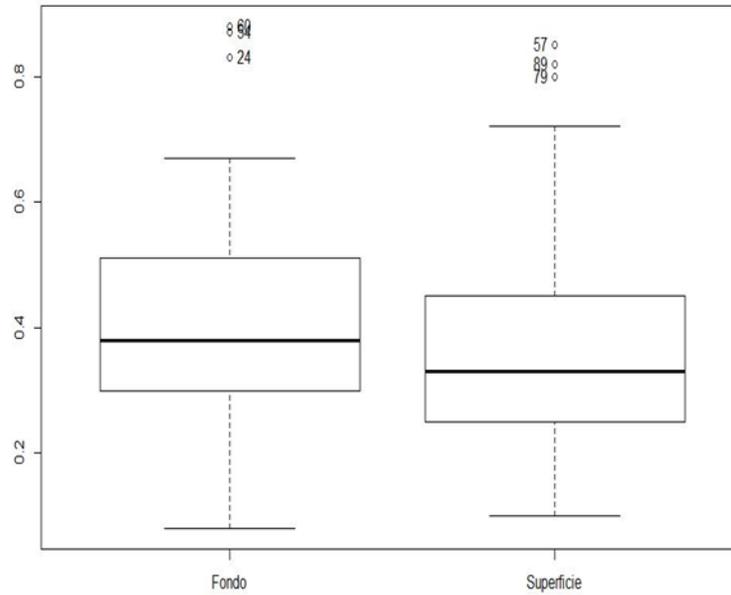


Diagrama 9. Diagrama de caja y bigote donde se muestran las concentraciones en mg/l. De amonio y su variación por nivel de muestreo, se puede observar que el fondo presenta ligeramente una mayor concentración que la superficie.

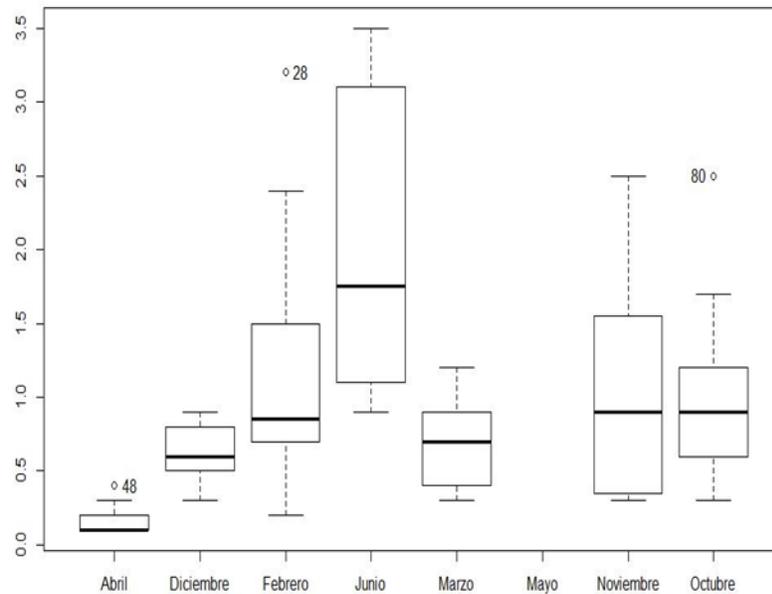


Diagrama 10. Diagrama de caja y bigote en la cual se presentan las concentraciones en mg/l. De ortofosfatos y su variación por mes de muestreo, se puede observar un comportamiento heterogéneo, siendo el mes de junio el que presenta una concentración más elevada.

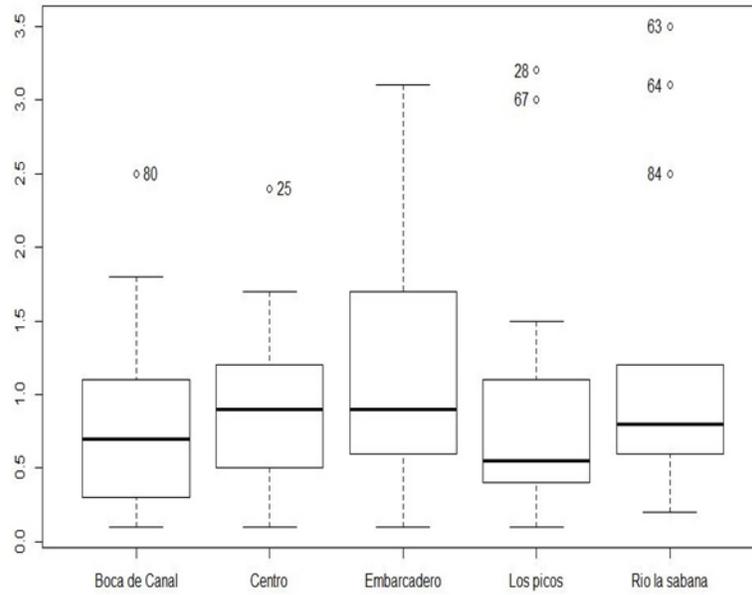


Diagrama 11. Diagrama de caja y bigote donde se muestran las concentraciones en mg/l. De ortofosfatos y su variación por mes de muestreo, aquí puede observarse que la estación de monitoreo el embarcadero (E3) presenta la mayor concentración.

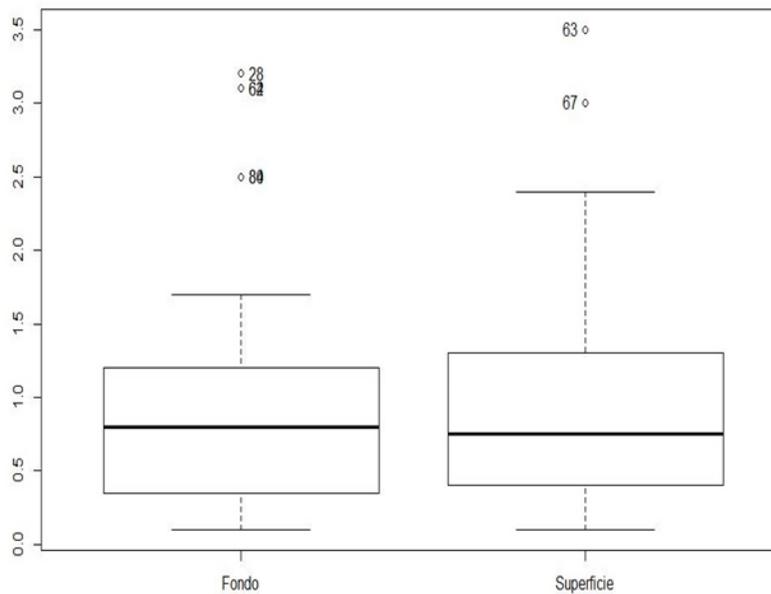
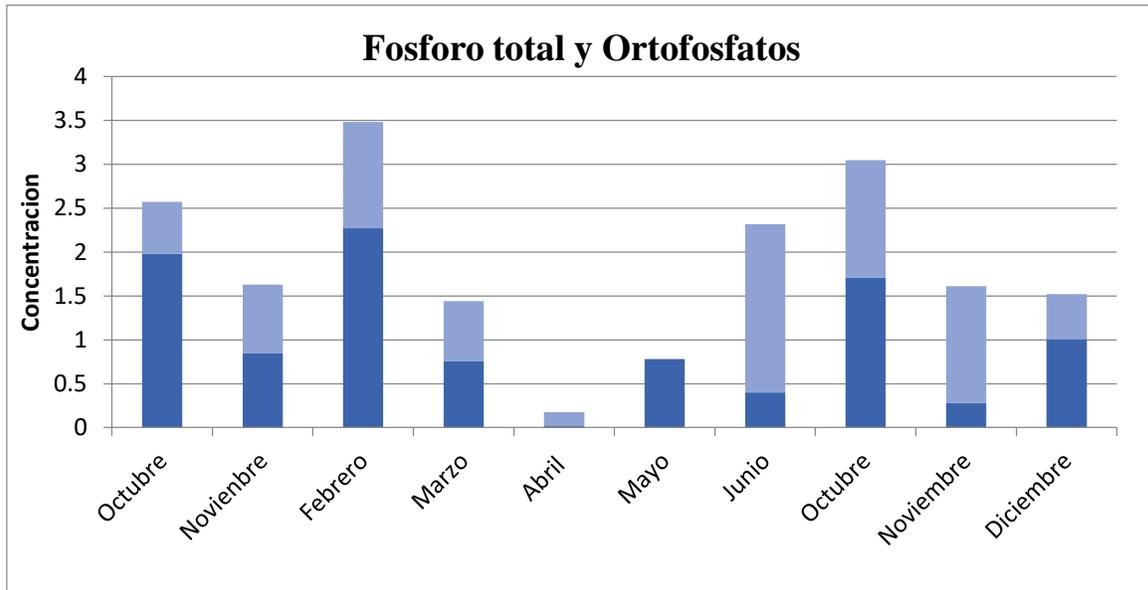


Diagrama 12. Diagrama de caja y bigote en la cual se presentan las concentraciones en mg/l. De ortofosfatos y su variación por nivel de muestreo, aquí se observa un comportamiento homogéneo.

Gráficas



Grafica 1. Concentración existente entre fosforo total (azul marino) y ortofosfatos (azul claro) con respecto al tiempo, la cual muestra al mes de febrero con una mayor diferencia significativa y al mes de abril con la concentración más baja.

Capítulo III. Estudio de las columnas verticales de NO₂ y sus concentraciones en condiciones horarias de estabilidad atmosférica en Mexicali, Baja California, México

David Enrique. Flores-Jiménez^{1*}, Onofre Rafael García-Cueto¹, Néstor Santillán-Soto¹,
José Ernesto López-Velázquez¹

¹Instituto de Ingeniería. Universidad Autónoma de Baja California. Calle Normal s/n, Blvd. Benito Juárez, Col. Insurgentes Este. Parcela 44. C.P. 21200. Mexicali, B.C. México.

*Autor de correspondencia: david.flores80@uabc.edu.mx

Resumen

El dióxido de nitrógeno (NO₂) es un contaminante atmosférico que afecta, a distintas escalas espaciales, tanto la salud de las personas como las condiciones atmosféricas. El monitoreo de dicho contaminante es necesario para establecer estrategias de prevención y control, sin embargo, la falta de continuidad en la toma de mediciones a nivel de superficie, hace necesario buscar nuevas técnicas que permitan completar las bases de datos. Mexicali, Baja California es una ciudad que presenta esta situación, su crecimiento económico en los últimos 40 años ha favorecido el aumento de fuentes emisoras, cuyos procesos de combustión generan NO₂. Aunado a esto, su clima árido extremo favorece condiciones de inestabilidad atmosférica que repercuten en la buena o mala dispersión de dicho contaminante. La NASA ha creado en los últimos años, sensores que son puestos en órbita mediante el uso de satélites. El Instrumento de Monitoreo de Ozono (OMI), permite conocer los niveles de las columnas verticales de NO₂ (OMI NO₂) en la tropósfera (moléculas/cm²). El objetivo de este trabajo es investigar bajo condiciones de estabilidad atmosférica horaria, se presentan las correlaciones estadísticamente más significativas entre las concentraciones de dicho contaminante y sus niveles verticales (OMI NO₂) durante el año 2017. Las columnas verticales de NO₂ fueron medidas por el sensor OMI de la NASA, ocupando aquellos valores observados en la ciudad al momento en que el satélite cubría el área de 11:00 a 13:00 h (GMT-8). Las concentraciones de NO₂ (ppb) y los parámetros meteorológicos (velocidad del viento (m/s) y radiación solar (W/m²)) fueron tomados en ese periodo a nivel del suelo. Se identificaron las condiciones de estabilidad atmosférica bajo el esquema de Pasquill-Gifford, en los cuales se obtuvieron las mejores correlaciones entre los datos OMI y las concentraciones a nivel del suelo. Los resultados obtenidos muestran que los periodos con mayor correlación (R) y significancia estadística (con un error del 5 % y 10 %) fueron Junio-Julio a las 11:00 h (0.29), Septiembre-Noviembre a las 12:00 h (0.31) y Octubre-Noviembre a las 13:00 h (0.29). En el primer periodo las condiciones atmosféricas fueron muy inestables (Verano), mientras que en los dos siguientes se redujo la inestabilidad (Otoño) debido a una menor incidencia de radiación solar. Este tipo de estudios permite establecer una metodología para conocer la confiabilidad de este tipo de herramientas satelitales en zonas con clima árido extremo.

Palabras clave: dióxido de nitrógeno, OMI NO₂, concentraciones, esquema de Pasquill-Gifford.

Chapter III. Study of the vertical NO₂ columns and their concentrations under hourly conditions of atmospheric stability in Mexicali, Baja California, Mexico

Abstract

Nitrogen dioxide (NO₂) is an atmospheric pollutant that affects, at different spatial scales, both human health and atmospheric conditions. The monitoring of said pollutant is necessary to establish prevention and control strategies, however, the lack of continuity in taking measurements at surface level, makes it necessary to search for new techniques that allow completing the databases. Mexicali, Baja California is a city that presents this situation, its economic growth in the last 40 years has favored the increase of emission sources, whose combustion processes generate NO₂. In addition to this, its extreme arid climate favors atmospheric instability conditions that affect the good or bad dispersion of said pollutant. NASA has created in recent years sensors that are put into orbit through the use of satellites. The Ozone Monitoring Instrument (OMI), allows to know the levels of the vertical columns of NO₂ (OMI NO₂) in the troposphere (molecules/cm²). The objective of this work is to investigate under conditions of hourly atmospheric stability, the most statistically significant correlations between the concentrations of said pollutant and its vertical levels (OMI NO₂) during 2017 are presented. The vertical columns of NO₂ were measured by the sensor OMI of NASA, occupying those values observed in the city at the time the satellite covered the area from 11:00 to 13:00 h (GMT-8). NO₂ concentrations (ppb) and meteorological parameters (wind speed (m / s) and solar radiation (W/m²)) were taken in that period at ground level. Atmospheric stability conditions were identified under the Pasquill-Gifford scheme, in which the best correlations were obtained between the OMI data and the concentrations at ground level. The results obtained show that the periods with the highest correlation (R) and statistical significance (with an error of 5% and 10%) were June-July at 11:00 h (0.29), September-November at 12:00 h (0.31) and October-November at 13:00 h (0.29). In the first period the atmospheric conditions were very instable (Summer), while in the following two instability was reduced (Autumn) due to a lower incidence of solar radiation. This type of study allows establishing a methodology to know the reliability of this type of satellite tools in areas with an extreme arid climate.

Keywords: *nitrogen dioxide, OMI NO₂, concentrations, Pasquill-Gifford scheme.*

Introducción

El dióxido de nitrógeno (NO₂) es un importante contaminante atmosférico que afecta, a distintas escalas espaciales, tanto la salud de las personas como el clima. Su interacción con otros contaminantes (p.ej. los compuestos orgánicos volátiles (COV)) y con las condiciones meteorológicas, repercuten en su formación o disociación: 1) su generación se debe a las actividades naturales, rurales y urbanas en las cuales hay procesos de combustión (WHO, 2005), 2) mientras que su disociación se debe a las reacciones químicas (con los COV) y fotoquímicas a causa de la radiación solar y temperatura, las cuales favorecen la separación de las moléculas de nitrógeno y oxígeno, dando lugar a la formación de ozono troposférico (O₃), principal contaminante presente en el smog fotoquímico (Lazaridis, 2011).

Parámetros como la velocidad del viento, la temperatura y la radiación solar influyen en la buena o mala dispersión de los contaminantes. Los efectos de turbulencia mecánica y convectiva, a causa del movimiento de las masas de aire cerca o lejos de la superficie y de la

transferencia vertical de calor respectivamente, juegan un papel fundamental en las condiciones de estabilidad e inestabilidad atmosférica. Por tal razón, resulta necesario tomarlos cuenta cuando se desea comprender la variabilidad en las concentraciones de partículas y gases en la atmósfera (Magidi, 2013).

Los esquemas de estabilidad atmosférica más utilizados son el de Pasquill-Gifford, el número de Richardson y el de Monin-Obukhov. En ellos se utilizan parámetros meteorológicos (p.ej. velocidad del viento, radiación solar y cobertura nubosa) y termodinámicos (p.ej. temperatura, potencial de temperatura y flujo de calor sensible); y conociendo la interrelación que hay entre ellos, se pueden determinar si las condiciones de turbulencia atmosférica mecánica y convectiva conllevan a una buena (condiciones inestables) o mala dispersión (condiciones estables) de los contaminantes (Lazaridis, 2011; Magidi, 2013). En el Altiplano Ecuatoriano se ocupó el esquema de Pasquill-Gifford para identificar condiciones diurnas de inestabilidad atmosférica y de estabilidad por la noche (Velasteguí, Limáico Nieto, Cahueñas, & Parra, 2018); mientras que en Mexicali, B. C., se ocupó la técnica de Monin-Obukhov para proponer un modelo que favoreciera la estimación de la altura de la capa de mezcla en periodos nocturnos (Salcido *et al.*, 2020).

Actualmente, el Sistema Nacional de Información de la Calidad del Aire (SINAICA), es el que gestiona la información nacional de las concentraciones de contaminantes atmosféricos. El monitoreo del NO₂ en superficie es necesario para generar estrategias de prevención y control de la calidad del aire, ya que es uno de los contaminantes criterio más importante, cuyos niveles en la atmósfera están Normados por la Secretaría de Salud (Diario Oficial, 1994); sin embargo, sus mediciones no han sido continuas en distintas ciudades del país debido a varios aspectos, como: el mantenimiento que se debe dar a los equipos, la falta de recursos para su adquisición, los fenómenos naturales (p.ej. sismos o tormentas eléctricas) y/o la falta de personal capacitado para manejarlos. Ciudades como Mexicali, Querétaro, Morelos y Tabasco han presentado este tipo de problemas (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático., 2018; Perevochtchikova, 2009).

Las Zonas Metropolitanas del país que más concentraciones de O₃ tuvieron en la atmósfera en el año 2017, y, por ende, sus actividades urbanas favorecieron la formación de NO₂ son: la Ciudad de México, Hidalgo, Guadalajara, Monterrey, Puebla y Querétaro. En Mexicali, Baja California solo hubo una estación disponible que midió concentraciones de NO₂ por debajo de lo establecido por la Norma Oficial Mexicana ese año, sin embargo las otras cinco estaciones tuvieron datos insuficientes o estuvieron fuera de operación, tampoco hubo suficientes datos de COV, particularmente de monóxido de carbono (CO), el cual también es un precursor de dicho contaminante (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático., 2018; Lazaridis, 2011).

Mexicali es una ciudad fronteriza ubicada en el estado de Baja California, tiene un clima árido, y su promedio máximo de temperatura es de 42°C, mientras que su promedio de precipitación es alrededor de 75 mm. El viento proviene principalmente del oeste y oeste-

noroeste en invierno, primavera y otoño; y del sur-suroeste en verano (Gobierno del Estado de Baja California & SEMARNAT, 2011; Villanueva-Solis, 2017). Las fuentes emisoras de la ciudad han favorecido el incremento de NO₂, particularmente por la quema de cultivos agrícolas, el flujo vehicular, y las plantas de energía (Montero *et al.*, 2018; Sánchez-Duque *et al.*, 2015). Debido al monitoreo no continuo de este contaminante, es necesario establecer estrategias alternativas de medición para identificar las zonas más expuestas a dicho contaminante.

La Administración Nacional de la Aeronáutica y del Espacio (NASA), ha creado en los últimos años, sensores de percepción remota (teledetección) que son colocados en satélites. El Instrumento de Monitoreo de Ozono (OMI, por sus siglas en inglés), es precisamente un sensor de este tipo, que permite conocer los niveles de las columnas verticales de NO₂ (moléculas/cm²) en la tropósfera (OMI NO₂), el cual ha sido utilizado en el país para comprender su comportamiento espacial. Ejemplos de esto, fueron los proyectos realizados en la ciudad de México (C. Rivera, Stremme, & Grutter, 2013) y en la zona fronteriza de Tijuana-San Diego (Claudia Rivera *et al.*, 2015), ya que en ambas ciudades se integró la información satelital con mediciones de estaciones meteorológicas y de monitoreo de calidad del aire para reconstruir la distribución espacial del NO₂ a nivel del suelo. El objetivo es investigar la correlación que existe entre las mediciones hechas a nivel del suelo y aquellas realizadas por el sensor OMI en la tropósfera, ante distintas condiciones de estabilidad atmosférica durante el año 2017.

Material y métodos

Área de estudio

Mexicali, Baja California, se localiza al noroeste de México (Figura 1), colindando al norte con Calexico, California, al este con Yuma, California, al oeste con la Sierra de la Rumorosa y al Sur con la Laguna Salada. Sus condiciones orográficas son homogéneas en la mayor parte de su superficie con un promedio de 8 metros sobre el nivel del mar (m.s.n.m.) (Mungaray-Moctezuma & Calderón Ramírez, 2015). Uno de los principales riesgos climáticos que presenta es la presencia de olas de calor, donde su temperatura registra valores mayores a su promedio por varios días (García Cueto, Santillán Soto, Quintero Nuñez, Ojeda Benitez, & Velázquez Limón, 2013). Como se mencionó previamente, sus condiciones de viento favorecen el transporte de contaminantes hacia Mexicali en invierno y parte de primavera, mientras que en verano y parte de otoño estos se dirigen principalmente hacia Calexico.

En invierno del año 2017, tanto las tormentas invernales como los frentes fríos, favorecieron condiciones de humedad de alrededor de 40% a 60 %, En verano se registraron temperaturas superiores a 40 °C (CONAGUA, 2017). El incremento de humedad relativa favorece la disociación del NO₂, mientras que el aumento de temperatura debido a la incidencia de

radiación solar, también permite su destrucción debido a las reacciones fotoquímicas (Habeebullah *et al.*, 2015)

Las estaciones meteorológicas y de monitoreo de calidad del aire con que se contaron respectivamente fueron: 1) la estación del Instituto de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California (II_UABC) y la Estación Meteorológica Automática del Servicio Meteorológico Nacional (EMA_MXL); 2) y la estación de monitoreo de calidad del aire (SPABC14), de la Subsecretaría de Protección al Ambiente (SPABC) (Figura 1).

Esquema de estabilidad atmosférica y correlaciones

En el esquema de estabilidad atmosférica de Pasquill-Gifford se consideran las turbulencias convectiva y mecánica a través de los parámetros de radiación solar (W/m^2) y velocidad del viento (m/s) respectivamente. Estos datos fueron extraídos principalmente de la estación meteorológica ubicada en el Instituto de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California, y los periodos en que había datos incompletos, se extrajeron de la estación EMA_MXL (Figura 1). El análisis integrado de los rangos de valores de ambas variables, establece una clasificación de las categorías de estabilidad, partiendo de la letra A (muy inestable) a la F (muy estable) (Essa, Embaby, Kozae, & Mubarak, 2013). En este estudio únicamente se consideró la clasificación para el periodo diurno (Tabla 1), ya que el satélite con el sensor OMI pasa por la zona de estudio en el rango de las 11:00 h a 13:00 h (GMT-8). Se analizan las condiciones de estabilidad para cada hora dentro de dicho intervalo de tiempo, en cada uno de los meses del año 2017.

En el rango de tiempo que el sensor OMI obtiene los niveles de las columnas troposféricas de NO_2 (moléculas/cm²) a una resolución de 13×24 km, hay ciertos días en los que no hay mediciones o éstas no son válidas debido a anomalías en el sensor causadas por un bloqueo parcial. Una explicación detallada de este aspecto técnico puede encontrarse en el sitio web oficial de la NASA <http://projects.knmi.nl/omi/research/product/rowanomaly-background.php>. Con base en esto, la cantidad total de días con datos válidos para el año de estudio es 215. Los datos son columnas que abarcan verticalmente desde la superficie hasta el límite de la tropósfera, y fueron extraídos del Goddard Earth Sciences Data and Information Services Center (Giovanni) (giovanni.gsfc.nasa.gov/giovanni/), donde los valores vienen acomodados en mallas de $0.25^\circ \times 0.25^\circ$ (Acker & Leptoukh, 2007; Wallace & Kanaroglou, 2009).

Los parámetros meteorológicos para estimar la estabilidad atmosférica y las concentraciones en superficie de NO_2 , fueron medidos en el rango de tiempo en que pasa el satélite por la zona de estudio, obteniendo promedios horarios de cada uno. Finalmente, se obtuvieron los coeficientes de correlación de Pearson (R) entre los datos OMI NO_2 y las concentraciones de dicho contaminante, identificado el nivel de significancia estadística (α) y el p – *valor*.

Resultados y discusión

En el periodo de estudio, las clases de estabilidad atmosférica fueron particularmente de muy inestables a ligeramente inestables (A, A-B y B) durante verano, presentando los casos con más alta inestabilidad (A) en junio (12:00 h y 13:00) y agosto (11:00 h y 13:00: h), seguido de mayo (A-B), mes en el cual, el decrecimiento de la velocidad del viento y de la radiación solar, favoreció condiciones atmosféricas ligeramente menos inestables (B y B-C), (Figura 2).

Durante los meses de enero a abril, las tormentas invernales y frentes fríos (CONAGUA, 2017) llevaron a condiciones menos inestables (B, B-C y C) a las 11:00; y conforme avanzó el tiempo de 12:00 a 13:00 h, el incremento de la radiación solar incidente trajo mayores efectos de turbulencia, reflejados en el incremento de la velocidad promedio del viento de 1.14 a 2.4 m/s. En los meses de septiembre a diciembre se observó una tendencia negativa de la velocidad del viento más pronunciada que durante el mes de mayo, esto debido a que en la zona de estudio los días son drásticamente más cortos a diferencia de verano, lo que reduce las horas de radiación solar incidente (Figura 2).

En marzo y agosto, las concentraciones superficiales de NO₂ tuvieron son valores promedio más bajos, donde en el primero se debió a que se alcanzó un máximo promedio en la velocidad del viento de alrededor de 2 m/s, mientras que en el segundo mencionado, las condiciones de radiación solar incrementaron las condiciones de turbulencia convectiva (Figura 2), en donde, al haber mayor energía disponible, se favorecen las reacciones fotoquímicas, caracterizadas por la disociación del NO₂ para la formación principalmente de O₃ (Lazaridis, 2011).

Las máximas concentraciones promedio mensuales de NO₂ se presentaron en: 1) junio, con promedios de 12.89 ppb (11:00 h), 12.18 ppb (12:00 h) y 10.64 ppb (13:00 h); y 2) diciembre, con valores promedio de 12.78 ppb (11:00 h), 11.95 ppb (12:00) y 11.41 ppb (13:00 h). En ambos meses, las velocidades promedio de los vientos presentaron variaciones de 0.2 m/s (12:00 h) a 0.01 m/s (11:00 h y 13:00 h), sin embargo, en junio los niveles de radiación solar tuvieron el máximo valor en todas las horas, mientras que en diciembre se tuvo el tercer mínimo más importante, solo por detrás de enero y mayo (Figura 2). En ninguno de los casos se rebasó el valor horario límite establecido por la Norma Oficial Mexicana de 0.21 ppm (210 ppb) (Diario Oficial, 1994).

En los periodos de Junio-Julio (verano) a las 11:00 h, Septiembre-Noviembre (otoño-invierno) a las 12:00 h y Octubre-Noviembre (otoño-invierno) a las 13:00 h, se obtuvieron las correlaciones de Pearson (R) con mayor significancia estadística, ya que los dos primeros tuvieron un error $\alpha = 5\%$ y el tercero de $\alpha = 10\%$. Esto quiere decir que la relación (R) entre las columnas troposféricas verticales OMI NO₂ y las concentraciones superficiales es más confiable y probable de ocurrir de esa manera, ya que $p - valor \leq \alpha$ (Tabla 2).

Durante el estudio se observó que las máximas y mínimas concentraciones diarias, medidas en superficie, no favorecieron las correlaciones con los datos satelitales OMI NO₂. Con base en el análisis previo realizado con las clases de estabilidad atmosférica obtenidos, esto ocurrió en las condiciones de muy alta inestabilidad atmosférica (A y A-B), y/o condiciones de tormentas invernales registradas en invierno (CONAGUA, 2017).

Con base en los resultados mostrados en la Tabla 1, se observó que en Junio-Julio (11:00 h) (Figura 3), las concentraciones más altas fueron de alrededor de 25 ppb, sin embargo en más del 50 % de las mediciones los valores fueron menores a 12 ppb. El patrón de comportamiento diario de los datos OMI NO₂ fue similar al de las concentraciones, excepto para los días con máximas concentraciones, cuyas velocidades de vientos fueron cercanas a los 2.4 m/s y radiación solar de entre 860 y 880 W/m².

En los periodos de Septiembre-Noviembre (12:00 h) y Octubre-Noviembre (13:00 h), el patrón de comportamiento de las concentraciones en superficie y los datos OMI NO₂ fue similar, excepto en días como el 1 y 11 de noviembre, a las 12:00 y 13:00 h respectivamente donde ambos parámetros presentaron comportamientos inversos. Estacionalmente, la radiación solar presentó una tendencia decreciente debido a la presencia tormentas invernales (CONAGUA, 2017). Hubo importantes rachas de viento oscilando entre 3 m/s y 4.8 m/s, que redujeron las concentraciones para ciertos días de octubre y noviembre (Figura 3) e incrementaron las condiciones de inestabilidad atmosférica (Figura 2).

El incremento de las condiciones de turbulencia mecánica y convectiva en Mexicali se debe principalmente a las altas temperaturas alcanzadas en verano y las tormentas invernales en invierno (CONAGUA, 2017; Cueto, Martínez, & Ostos, 2010); en ciudades como Tijuana, además de lo anterior, también juega un papel importante el relieve accidentado y su mayor cercanía con el Océano Pacífico. En ambos casos, el orden de magnitud de los niveles verticales NO₂ fue el mismo ($\times 10^{15}$) (Claudia Rivera *et al.*, 2015). Mientras en Mexicali se encontró que la reducción de casos de mayor inestabilidad favoreció la correlación entre ambas variables, en otras latitudes como Ontario Canadá los fenómenos de inversión térmica (y mayor estabilidad atmosférica), permitía las mejores correlaciones ($R^2 = 0.35$) (Wallace & Kanaroglou, 2009).

Conclusiones

En el periodo de estudio (2017), hubo condiciones de muy alta inestabilidad atmosférica durante el verano, condición que disminuyó en las demás estaciones del año. Las horas de estudio analizadas cubrieron el rango de 11:00 h a 13:00 h (GMT-8), debido a que es justamente el tiempo de cobertura del sensor sobre la zona de estudio. Las máximas concentraciones promedio mensuales se presentaron en junio y diciembre, con valores de 12.89 ppb (11:00 h), 12.18 ppb (12:00 h) y 10.64 ppb para el primer mes; y 12.78 ppb (11:00 h), 11.95 ppb (12:00) y 11.41 ppb en el segundo. Las mejores tres correlaciones de Pearson (R) con mayor significancia estadística ($\alpha = 0.05$ en los dos primeros y $\alpha = 0.10$ en el

tercero) entre las columnas troposféricas OMI NO₂ y las concentraciones en superficie se obtuvieron en los periodos de Junio-Julio a las 11:00h (0.29), Septiembre-Noviembre a las 12:00 h (0.31) y Octubre-Noviembre a las 13:00 h (0.29). Esto se pudo deber a una disminución en las condiciones de inestabilidad atmosférica y a que el satélite podría estar cubriendo la zona de estudio cerca de esos horarios durante los meses mencionados. Un área de oportunidad para continuar con estos estudios es comparar las condiciones de estabilidad atmosférica con varios esquemas diferentes para identificar a profundidad las condiciones de turbulencia convectivas y mecánicas que se presentan, así mismo, también resultaría interesante identificar la distribución espacial del NO₂. La metodología y resultados obtenidos permiten comprender los casos en que los datos OMI son confiables en zonas con frecuentes condiciones meteorológicas extremas tanto en verano como en invierno.

Agradecimientos

Los datos de las columnas verticales de NO₂ usados en este estudio, fueron producidos con el sistema de datos en línea Giovanni, desarrollado y mantenido por NASA GES DISC. También agradecemos a la CONAGUA por los datos meteorológicos proporcionados por su Estación Meteorológica Automática ubicada en la ciudad de Mexicali, B. C.

Referencias

- Acker, J. G., & Leptoukh, G. (2007). Online analysis enhances use of NASA Earth Science Data. *Eos*, 88(2). <http://doi.org/10.1029/2007EO020003>
- CONAGUA. (2017). Reporte del Clima en México. Reporte Anual 2017. *Servicio Meteorológico Nacional*, 1–50. Retrieved from [https://smn.conagua.gob.mx/tools/DATA/Climatología/Diagnóstico Atmosférico/Reporte del Clima en México/Anual2017.pdf](https://smn.conagua.gob.mx/tools/DATA/Climatología/Diagnóstico%20Atmosférico/Reporte%20del%20Clima%20en%20México/Anual2017.pdf)
- Cueto, R. O. G., Martínez, A. T., & Ostos, E. J. (2010). Heat waves and heat days in an arid city in the northwest of México: Current trends and in climate change scenarios. *International Journal of Biometeorology*, 54(4), 335–345. <http://doi.org/10.1007/s00484-009-0283-7>
- Diario Oficial. (1994). *NORMA Oficial Mexicana NOM-023-SSA1-1993*. DOF. Retrieved from [https://sinaica.inecc.gob.mx/archivo/noms/NOM 023 SSA 1993 NO2.pdf](https://sinaica.inecc.gob.mx/archivo/noms/NOM%20023%20SSA%201993%20NO2.pdf)
- Essa, K. S. M., Embaby, M. M., Kozae, A. M., & Mubarak, F. (2013). Estimation of Seasonal Atmospheric Stability and Mixing Height by Using Different Schemes. *International Journal of Advanced Research*, 1(November), 13–15. Retrieved from http://www.journalijar.com/uploads/2013-11-30_212905_450.pdf
- García Cueto, O. R., Santillán Soto, N., Quintero Nuñez, M., Ojeda Benitez, S., & Velázquez Limón, N. (2013). Extreme temperature scenarios in Mexicali, Mexico under climate change conditions. *Atmosfera*, 26(4), 509–520. [http://doi.org/10.1016/S0187-6236\(13\)71092-0](http://doi.org/10.1016/S0187-6236(13)71092-0)
- Gobierno del Estado de Baja California, & SEMARNAT. (2011). *Programa para mejorar*

- la calidad del aire en Mexicali 2011-2020. Gobierno del Estado de Baja California. Mexicali, Baja California. Retrieved from [http://www.semarnat.gob.mx/archivosanteriores/temas/gestionambiental/calidaddelaire/Documents/Calidad del aire/Proaires/ProAires_Vigentes/ProAire Mexicali 2011-2020.pdf](http://www.semarnat.gob.mx/archivosanteriores/temas/gestionambiental/calidaddelaire/Documents/Calidad%20del%20aire/Proaires/ProAires_Vigentes/ProAire%20Mexicali%202011-2020.pdf)*
- Habeebullah, T. M., Munir, S., Awad, A. H. A. A., Morsy, E. A., Seroji, A. R., & Mohammed, A. M. F. (2015). The Interaction between Air Quality and Meteorological Factors in an Arid Environment of Makkah, Saudi Arabia. *International Journal of Environmental Science and Development*, 6(8), 576–580. <http://doi.org/10.7763/ijesd.2015.v6.660>
- Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. (2018). *Informe Nacional de Calidad del Aire 2017, México* (Vol. 52). Retrieved from <https://sinaica.inecc.gob.mx/archivo/informes/Informe2017.pdf>
- Lazaridis, M. (2011). *First principles of Meteorology and Air Pollution*. (Springer, Ed.) *Psikologi Perkembangan*. <http://doi.org/10.1007/978-94-007-0162-5>
- Magidi, S. (2013). Determining the atmospheric stability classes for Mazoe in Northern Zimbabwe. *International Journal of Engineering Research Adn Application*, 3(2), 178–181. Retrieved from https://www.ijera.com/papers/Vol3_issue2/Z32178181.pdf
- Montero, G., Coronado, M. A., García, C., Campbell, H. E., Montes, D. G., Torres, R., ... Ayala, J. R. (2018). Wheat Straw Open Burning: Emissions and Impact on Climate Change. *Global Wheat Production*, (August 2018). <http://doi.org/10.5772/intechopen.76031>
- Mungaray-Moctezuma, A., & Calderón Ramírez, J. A. (2015). Infraestructura vial y movilidad de consumo en el espacio transfronterizo de Mexicali y Valle Imperial. *Estudios Fronterizos*, 16(32), 195–219. <http://doi.org/10.21670/ref.2015.32.a07>
- Perevochtchikova, M. (2009). La situación actual del sistema de monitoreo ambiental en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México / The Current Status of Environmental Monitoring in the Mexico City Metropolitan Zone. *Estudios Demográficos Y Urbanos*, 24(3), 513. <http://doi.org/10.24201/edu.v24i3.1327>
- Rivera, C., Stremme, W., Barrera, H., Friedrich, M. M., Grutter, M., Garcia-Yee, J., ... Ruiz-Suarez, L. G. (2015). Spatial distribution and transport patterns of NO₂ in the Tijuana-San Diego area. *Atmospheric Pollution Research*, 6(2), 230–238. <http://doi.org/10.5094/APR.2015.027>
- Rivera, C., Stremme, W., & Grutter, M. (2013). Nitrogen dioxide DOAS measurements from ground and space: Comparison of zenith scattered sunlight ground-based measurements and OMI data in central Mexico. *Atmosfera*, 26(3), 401–414. [http://doi.org/10.1016/S0187-6236\(13\)71085-3](http://doi.org/10.1016/S0187-6236(13)71085-3)
- Salcido, A., Celada-Murillo, A.-T., Carreón-Sierra, S., Castro, T., Peralta, O., Salcido-González, R.-S., ... Martínez-Flores, M.-A. (2020). Estimations of the Mexicali Valley (Mexico) Mixing Height. *Atmosphere*, 11(5), 1–26. <http://doi.org/https://doi.org/10.3390/atmos11050505>

- Sánchez-Duque, A., Bautista, F., Goguitchaichvili, A., Cejudo-Ruiz, R., Reyes-López, J. A., Solís-Domínguez, F. A., & Morales-Contreras, J. J. (2015). Evaluación de la contaminación ambiental a partir del aumento magnético en polvos urbanos - Caso de estudio para la ciudad de Mexicali, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 32(3), 501–513.
- Velasteguí, A. X. H., Limáico Nieto, C. T., Cahueñas, N. P. P., & Parra, M. I. F. (2018). Evaluación de la Estabilidad Atmosférica Bajo Condiciones Físicas y Meteorológicas del Altiplano Ecuatoriano. *Revista Brasileira de Meteorologia*, 33(2), 336–343. <http://doi.org/10.1590/0102-7786332015>
- Villanueva-Solis, J. (2017). Urban Heat Island Mitigation and Urban Planning: The Case of the Mexicali, B. C. Mexico. *American Journal of Climate Change*, 06(01), 22–39. <http://doi.org/10.4236/ajcc.2017.61002>
- Wallace, J., & Kanaroglou, P. (2009). The sensitivity of OMI-derived nitrogen dioxide to boundary layer temperature inversions. *Atmospheric Environment*, 43(22-23), 3596–3604. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.03.049>
- WHO. (2005). *WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide*. Retrieved from https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/69477/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Tablas

Tabla 1. Esquema de estabilidad atmosférica modificado de Pasquill-Gifford considerando únicamente el periodo diurno.

Radiación solar incidente durante el día (W/m²)			
Velocidad del viento (m/s)	Fuerte (>600)	Moderada (300 a 600)	Ligera (<300)
<=2	A	A-B	B
2 a 3	A-B	B	C
3 a 5	B	B-C	C
5 a 6	C	C-D	D
>6	C	D	D

*A es muy inestable; B es inestable; C es ligeramente inestable; y D es neutra.

Tabla 2. Periodos en los que se obtuvieron los coeficientes de correlación de Pearson (*R*) entre los datos OMI NO₂ y las concentraciones medidas en superficie, que tuvieron mayor significancia estadística para cada una de las horas de cobertura del sensor OMI respectivamente.

Periodo	<i>R</i>	<i>N</i>[*]	<i>α</i>	<i>p</i> – <i>valor</i>
Junio-Julio (11:00 h)	0.29	41	0.05	0.04
Septiembre-Noviembre (12:00 h)	0.31	49	0.05	0.03
Octubre-Noviembre (13:00 h)	0.29	32	0.10	0.10

*N representa el tamaño de la muestra para cada periodo.

Figuras

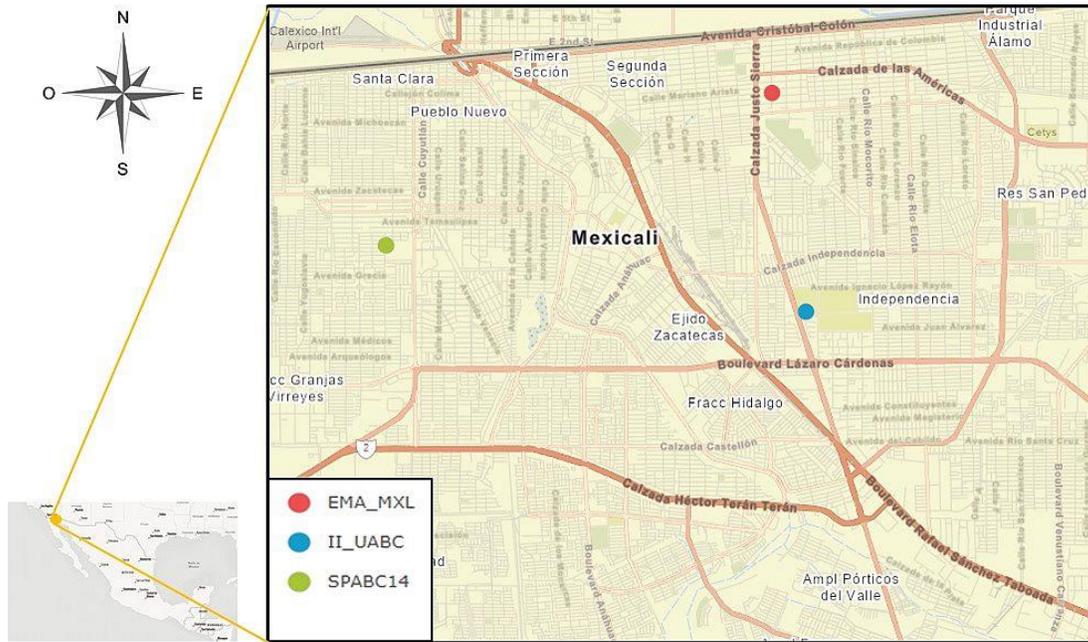


Figura 1. Zona de estudio. Los puntos indican la ubicación de las estaciones meteorológicas (rojo y azul), y de la estación de monitoreo de calidad del aire (verde). Elaborado en ArcGis Online. Escala a 2 km. Fuente de Mapas Base (“Bases de datos de imágenes satelitales de ESRI): Esri, HERE, Garmin, SafeGraph, INCREMENT P, METI/NASA, USGS, Bureau of Land Management, EPA, NPS, US Census Bureau, USDA.

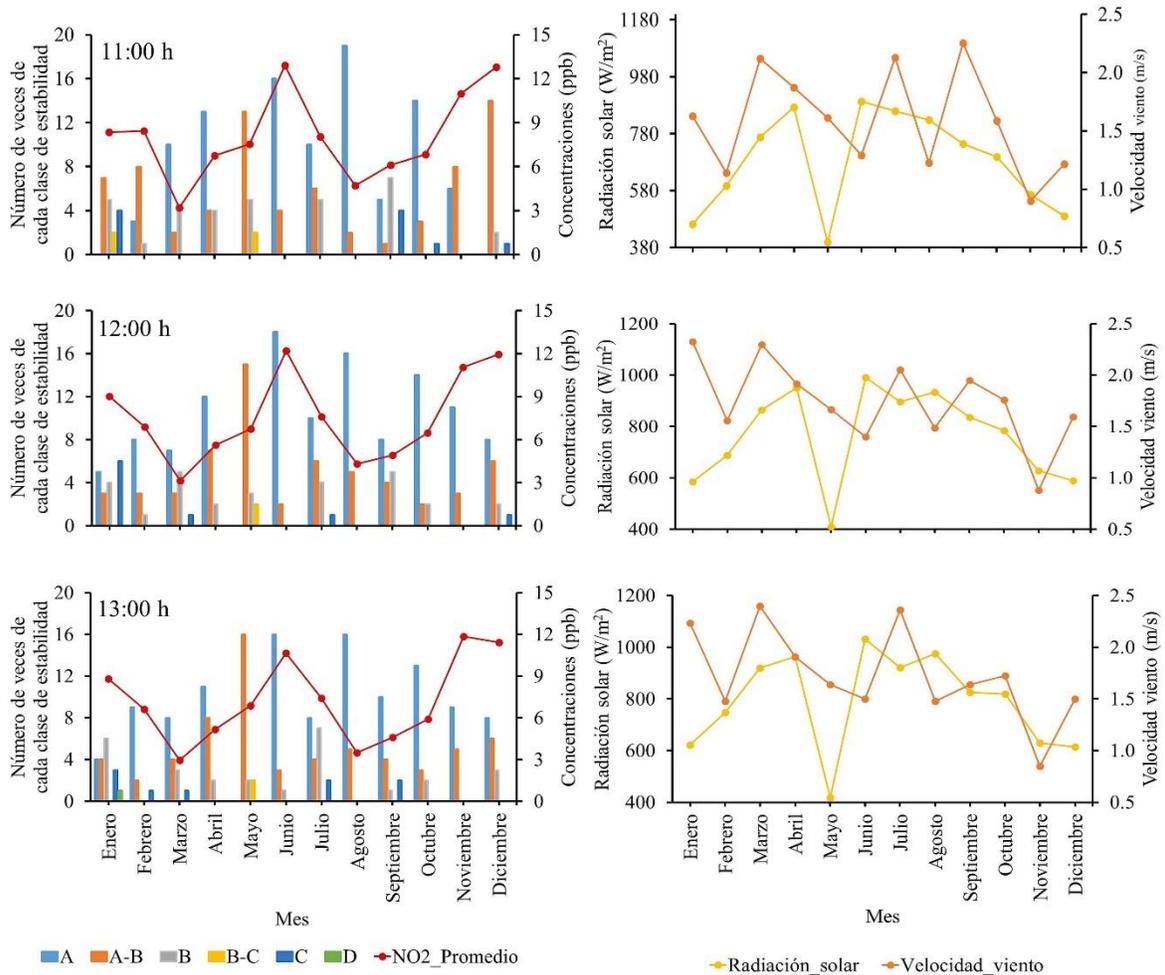


Figura 2. Número de veces diarias en que ocurren las distintas clases de estabilidad atmosférica (columna izquierda); promedios mensuales de velocidad de viento y radiación solar (columna derecha). Cada fila representa una hora específica. Año de estudio: 2017.

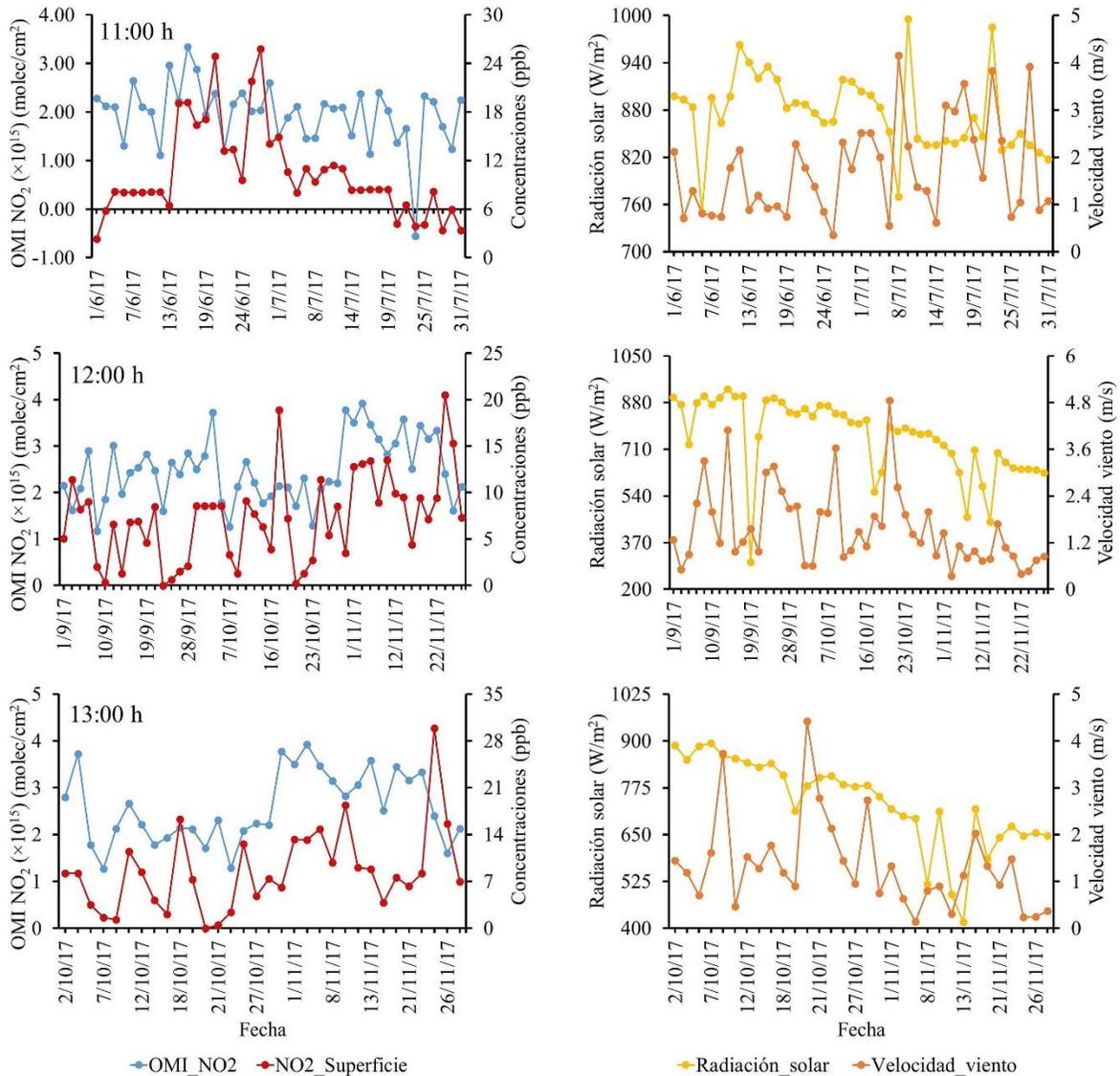


Figura 3. Columnas verticales OMI NO₂ y concentraciones en superficie (columna izquierda); radiación solar y velocidad del viento (columna derecha), para cada uno de los periodos del 2017 en que se obtuvieron las correlaciones con mayor significancia estadística (ver Tabla 2). Cada fila indica una hora específica para los periodos Junio-Julio, Septiembre-Noviembre y Octubre-Noviembre respectivamente.

Capítulo IV. Modelado del transporte de pb en un arroyo intermitente, a partir de un tiradero de residuos sólidos urbanos en una zona semiárida

Marcos Benjamín Cruz Jiménez^{1*}, Alfredo Ávila Galarza¹, Antonio Cardona Benavides¹,
Israel Razo Soto¹, Isidro Montes Ávila¹,

¹Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Doctor Manuel Nava 8, Zona Universitaria Poniente, San Luis Potosí, S.L.P. C. P. 78290, México.

*Autor de correspondencia: mbcruzjimenez@outlook.com; cruzjbenja@gmail.com

Resumen

La disposición final de los residuos sólidos urbanos (RSU) ha sido uno de los problemas ambientales más importantes que se presenta tanto en las grandes urbes como en los pequeños centros poblacionales de todo el mundo (Echlin, 2011). De manera general, los RSU se disponen de forma irregular en tiraderos a cielo abierto, generando contaminación paisajística, al suelo, subsuelo y cuerpos de agua superficial y subterráneos (Adriano & Elrashidi, 1994), emisiones de gases y partículas a la atmósfera, malos olores y fauna nociva, entre otros problemas (Sáez & Urdaneta, 2014). En este documento se presenta un estudio sobre el modelado, muestreo, medición, análisis e interpretación del transporte de contaminantes en un arroyo intermitente, a partir de un relleno sanitario en un municipio del altiplano mexicano. Debido a una mala ubicación, diseño y operación deficiente del sitio de disposición final, se presume la fuga de lixiviados de éste y la consecuente contaminación del suelo y sedimentos aguas abajo del arroyo. En campañas de muestreo realizadas, se encontró la presencia de Pb elemental en concentraciones que van de 30,450.1 a 51,551.6 ppm en la fuente de contaminación y de 724.8 a 10,540.2 ppm en sedimentos aguas abajo. Los análisis se realizaron con un Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (EFRX), Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). El desarrollo de esta investigación permite una mejor comprensión del transporte y comportamiento de los contaminantes generados en un relleno sanitario, sus afectaciones al medio ambiente y las posibles formas de remediación y/o prevención de contaminación por metales pesados.

Palabras clave: Residuos Sólidos Urbanos, Transporte, Contaminantes, Metales Pesados.

Chapter IV. Modeling of the transport of pb in an intermittent stream from a solid urban waste landfill in a semi-arid zone

Abstract

The final disposal of Solid Urban Waste (SUW) has been one of the most important environmental problems that occurs both in large cities and in small population centers around the world (Adriano & Elrashidi, 1994). In general, the SUW are disposed of irregularly in open-air dumps, generating landscape contamination to the ground, subsoil and surface and underground water bodies, emissions of gases and particles into the atmosphere, bad smells and harmful fauna, among other problems (Sáez & Urdaneta, 2014).

This document presents a study on the modeling, sampling, measurement, analysis and interpretation of the transport of pollutants in an intermittent stream from a sanitary landfill in a municipality in the Mexican highlands. Due to a poor location, design and poor operation of the final disposal site, the leakage of leachate from it and the consequent contamination of the soil and sediments downstream of the stream is presumed. In sampling campaigns carried out, the presence of elemental Pb was found in concentrations ranging from 30,450.1 to 51,551.6 ppm in the source of contamination and from 724.8 to 10,540.2 ppm in downstream sediments. The analyzes were carried out with X-Ray Fluorescence Spectrometry (EFRX), Inductive Coupling Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The development of this research allows a better understanding of the transport and behavior of the pollutants generated in a sanitary landfill, their effects on the environment and the possible forms of remediation or prevention of contamination by heavy metals.

Keywords: *Solid Urban Waste, Transportation, Pollutants, Heavy Metals*

Introducción

El sitio de estudio se encuentra en el municipio de Cerritos, San Luis Potosí a 9.5 km al noreste de la cabecera municipal. desde hace 20 años atiende a una población de 25 000 personas con una descarga diaria de 13 toneladas de residuos sólidos urbanos. Posee dos celdas de 120 m de largo por 60 m de ancho para la contención de los residuos y en la parte inferior de las celdas se localiza la fosa de lixiviados. Es importante resaltar que las dos celdas fueron construidas sobre un arroyo intermitente que tiene escorrentías abundantes en temporada de lluvia.

Este sitio de disposición final comenzó a utilizarse como tiradero a cielo abierto en el año 2000, sin embargo, fue hasta el año 2006 en el que se comenzó con un proyecto de ampliación y adaptación del relleno sanitario. Durante un intervalo de 6 años no se contaba con la adecuación del sitio para el control y captación de lixiviados, control de biogás, cubierta de los residuos, canales de desviación del flujo pluvial del arroyo intermitente sobre el cual eran depositados los residuos sólidos urbanos, cercado del sitio, ni vigilancia respecto a los residuos que eran depositados en el lugar. En noviembre de 2018, un laboratorio acreditado por la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA), realizó el análisis de una muestra de agua subterránea extraída del pozo más cercano a la fuente de contaminación (3.2 km) y del lixiviado de la fosa. Estos análisis previos no mostraron presencia de metales pesados en las aguas subterráneas y concentraciones bajas de los mismos en el lixiviado, sin embargo, no se colectaron ni analizaron sedimentos de la fosa ni del cauce del arroyo aguas abajo.

En este contexto se encuentra la contaminación de suelo y sedimentos aguas abajo de la localización de la fosa de lixiviados del relleno sanitario municipal. Debido a un mal diseño y localización de la fosa, ésta solía desbordarse depositando su flujo de lixiviados en un arroyo intermitente que alimenta a dos cuerpos de agua superficiales, de los cuales la

población de localidades cercanas abastece a sus hatos, principalmente caprinos. Los dueños de éstos indican que cuando sus animales consumen de esta agua suelen enfermar y morir.

Aunque la adecuación y equipamiento del sitio fue hecha en el año 2006, una deficiente operación del sitio provocó que ciertos problemas ambientales se agravaran, tales fueron el incremento considerable de fauna nociva, dispersión de desechos (principalmente plásticos) que fueron arrastrados por el viento y agua, fuertes olores por la descomposición de la materia orgánica y una contaminación visual muy contrastante con el ecosistema local. Estas complicaciones provocaron que la población de la comunidad más cercana mostrase su descontento ante las autoridades correspondientes, y al ver que sus demandas no fueron satisfechas, procedieron a clausurar por cuenta propia el relleno sanitario municipal, impidiendo la descarga de los camiones recolectores de residuos sólidos urbanos.

En la presente investigación se realizó la caracterización ambiental del sitio, el plan de muestreo y análisis de sedimentos del arroyo y cuerpos de agua afectados, para identificar metales pesados a partir de la fuente de contaminación.

Objetivo

Identificar la posible contaminación de cuerpos de agua superficiales y suelo, a partir de un tiradero controlado de residuos sólidos urbanos.

Material y métodos

El estudio constó de cuatro etapas; las primeras tres corresponden al acopio y generación de información (mediante el modelado, la toma y el análisis de muestras); la última proporciona el análisis de resultados obtenidos.

La primera etapa fue la delimitación y caracterización ambiental del sitio de estudio. En ésta se definieron los elementos físicos locales como la geología, estratigrafía, hidrología superficial y subterránea, topografía y el clima. Estos estudios permiten conocer los elementos químicos que, de manera natural, se encuentran en el ambiente, e imaginar cómo puede ser el movimiento de los elementos y compuestos químicos en la zona de estudio. Algunos de estos elementos del ambiente influyen en la formación y el posible transporte de los lixiviados. Se describieron también los elementos bióticos del área de estudio. La flora local se clasificó como un matorral subinerme, dominado por cactáceas y árboles con follaje de altura inferior a 4 m, típicos de un clima árido a semiárido. Se incluyó una descripción taxonómica y morfológica de las especies presentes. La fauna local está compuesta por algunos roedores, reptiles pequeños, aves e insectos. La fauna nociva que se genera por los residuos al descubierto son insectos, roedores y aves.

En la segunda etapa se seleccionó y aplicó un modelo hidrodinámico a los escurrimientos pluviales en el sitio de estudio. Los datos básicos utilizados que se compilaron fueron: precipitación pluvial, topografía de detalle, tipo de suelo, cubierta vegetal, etc. Otros datos

de entrada al software EFDC fueron: el caudal de 63 l/s (calculado a un periodo de retorno de 50 años), un Modelo Digital de Elevación (con resolución de celda de 1 m) y la imagen satelital georreferenciada del sitio de estudio (con resolución de 5 m).

Los resultados del modelo arrojaron informaciones diversas como: la forma de la lámina de agua, las variaciones del caudal y las superficies de inundación y su profundidad, para flujos estacionarios y no estacionarios. En sitios como estos, el flujo de agua deposita los sedimentos y cualquier partícula contaminante en aquellas zonas con mayor profundidad y energía hidrodinámica (Echlin, 2011). Posteriormente, con los resultados obtenidos de los análisis de sedimentos del arroyo, pueden ingresarse los valores de sus concentraciones y obtener un modelado del transporte de estos (Figura 2).

La tercera etapa consistió en llevar a cabo el muestreo de suelo, sedimentos del arroyo intermitente y sedimentos de la fosa de lixiviados con los puntos para la toma de muestras de sedimentos que se seleccionaron tomando en cuenta los resultados del modelado de flujo y transporte hidrodinámico. Los más aptos fueron los sitios de mayor profundidad del tirante de agua superficial y mayor energía hidrodinámica, analizados en la etapa dos. El muestreo de campo se llevó a cabo siguiendo la metodología especificada en la Norma Mexicana NMX-AA-132-SCFI-2006, que establece el plan de muestreo, su ubicación, el cuarteo de las muestras en campo, las técnicas de muestreo superficial o vertical y las condiciones para tratar las muestras y evitar su contaminación. Por lo que se refiere a la muestra de sedimentos de la fosa de lixiviados, ésta se recolectó de manera directa, se secó y esterilizó en laboratorio para su posterior análisis.

Se realizó un análisis in situ de las muestras con un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X portátil para obtener resultados preliminares, esto tiene como objeto identificar con rapidez la concentración de metales pesados en un punto definido. La preparación para su análisis consistió en realizar un cuarteo del sedimento recolectado, este fue tamizado en una malla de tamaño 14, posteriormente, las muestras fueron resguardadas en una bolsa de polietileno de calibre 150. En tanto, para procurar una adecuada homogeneidad en los resultados del análisis con fluorescencia de rayos X, se realizaron varios disparos con el espectrómetro, hasta obtener resultados constantes con poca variabilidad en las concentraciones de los metales pesados identificados, lo cual elevó el nivel de confianza en los resultados.

Una vez obtenidos los resultados preliminares por espectrometría e identificando concentraciones anormales de Pb, se les dio un tratamiento para ser analizadas en laboratorio. Las muestras se prepararon secándolas durante 360 horas a temperatura ambiente bajo sombra en un cuarto sin corrientes de aire. Antes de ser manipuladas y para disminuir el riesgo de contagio por agentes biológico-infecciosos, fueron ingresadas durante 4 horas en una autoclave. Una vez secadas y esterilizadas, las muestras se tamizaron con una criba de acero inoxidable con un tamaño de malla 400. Cuando fue necesario, los terrones de residuo y suelo fueron disgregados con ayuda de una mano de cerámica. Posteriormente, la cantidad de la muestra de sedimentos y suelo, fueron reducidas por el método de cuarteo y manteo

hasta obtener 1.5 g de muestra. Esta cantidad fue molida hasta el tamaño de talco en un mortero de ágata para evitar su contaminación. Posteriormente, la cantidad de la muestra de sedimentos y suelo, fueron reducidas por el método de cuarteo y manteo hasta obtener 1.5 g de muestra. Esta cantidad fue molida en un mortero de ágata para evitar su contaminación, hasta el tamaño de talco (Kaoser *et al.*, 2000).

El análisis con Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS) confirmó la presencia de altas concentraciones de Pb previamente obtenidas con Fluorescencia de Rayos X, por tanto, para saber la fase mineral a la cual pertenece, se realizó un análisis complementario con Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para identificar la fase mineral del Pb presente y su posible origen.

La cuarta etapa consistió en el análisis de los resultados y la quinta etapa consta de la propuesta de remediación o prevención de la contaminación en el sitio.

Resultados

Los resultados de los análisis de aguas subterráneas no revelaron presencia de metales pesados. Respecto a la muestra de lixiviados presentó concentraciones muy bajas de los mismos (<2 mg/L) pero muy abundante en coliformes fecales (1500 NMP) con un pH alcalino (8.7). Sin embargo, el material recolectado en la campaña de muestreo de suelo y sedimentos en los puntos de muestreo sugeridos por el modelo de flujo hidrodinámico, fue analizado con un espectrómetro de fluorescencia de rayos X y mostró concentraciones de Pb de 30,551.6 ppm en los sedimentos de la fosa de lixiviados (Muestra FLX-01) y 724.8 ppm en las muestras de suelo a una distancia de 2.43 km y 1.1 m de profundidad en el lugar de desembocadura del arroyo afectado (Muestra A-10), estos contrastan con el valor de referencia de 26 ppm de Pb obtenido en una zona no impactada aguas arriba de la zona de estudio (Muestra A-00), y un valor promedio de 10.5 ppm de Pb en los sedimentos superficiales del arroyo afectado (A-01 a A-08). En tanto, los resultados del análisis con ICP-MS, mostraron concentraciones aún más elevadas, teniendo para la muestra FLX-01 una concentración de 51,322.5 ppm de Pb, para la muestra A-10 una concentración de 10,540.2 ppm de Pb, para la muestra A-00 una concentración de 6.55 ppm de Pb, y para las muestras A-01 a A-08 una concentración de 9.73 ppm de Pb (Tabla 1).

Con los resultados obtenidos, es evidente la presencia de altas concentraciones de Pb, por tanto, para identificar la fase mineral en la que se encuentra, las muestras de sedimentos de la fosa de lixiviados y de la desembocadura del arroyo afectado (Muestra A-10), fueron analizadas también con Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). Los resultados obtenidos en la banda de espectro 1, mostraron la presencia de Pb en fase metálica o también llamado estado elemental. Los porcentajes son variantes de acuerdo con la escala y el área vista en el microscopio, pero oscila entre un 56% y un 82% de Pb.

Discusión

Es muy poco común encontrar el Pb en estado elemental de manera natural. Los minerales más comunes en los que se le puede encontrar son los sulfuros como la galena y otros como la cerusita, anglesita o sulfatos. Sin embargo, estos minerales contienen cantidades de Pb en porcentajes de entre 3% y 10%. Es por esto por lo que el Pb se puede presentar de manera natural en el ambiente en concentraciones promedio de 25 a 30 ppm en fase mineral. De presentarse concentraciones mayores en estado elemental, puede deducirse que son el resultado de actividades humanas.

En las muestras analizadas, al reportarse una alta concentración de Pb (Tabla 1), suele estar acompañada de un aumento en la concentración de Sn (Tabla 2). El Pb elemental puede terminar en el agua o suelos a través de la corrosión de tuberías o pinturas que lo contienen (Adriano & Elrashidi, 1994). Lo anterior sugiere que el Pb presente en los sedimentos de la muestra FLX-01 y A-08-S es similar al que proviene de la fabricación de acumuladores, forros de cables, elementos de construcción como tuberías, pigmentos, soldadura e incluso municiones, los materiales anteriores suelen estar compuestos por aleaciones de Pb, Sn, y Sb en distintos porcentajes.

Conclusiones

La presente investigación permitió identificar la contaminación de suelo y sedimentos derivados de un mal manejo de lixiviados a partir de un tiradero de residuos sólidos urbanos. Con el uso del modelado hidrodinámico con el software EFDC Explorer permitió caracterizar la hidrodinámica del arroyo intermitente afectado, esto brindó una mejor comprensión del transporte de contaminantes en el sitio de estudio a partir de la fuente de contaminación estudiada. Los resultados del modelo hidrodinámico permitieron identificar los sitios de muestreo con mayor posibilidad de depósito y concentración de metales pesados transportados a partir de la fuente contaminante. Derivado del análisis con EFRX en campo, se identificaron concentraciones elevadas de Pb en la fuente contaminante y en suelo y sedimentos aguas debajo de ésta. La orientación de los estudios a la búsqueda de Pb llevó a un análisis más preciso con el método ICP-MS. Las concentraciones de Pb obtenidas fueron: En la fuente de contaminación, muy altas (30 k – 50 k ppm). En la muestra de subsuelo aguas abajo, muy alta (700 – 10,000 ppm). En los sedimentos superficiales del arroyo, normal en un rango de (10 ppm). Las concentraciones encontradas en el perfil de suelo sugieren que, al menos en fechas recientes, no han sucedido eventos en los que la fuente de contaminación aporte metales pesados. El análisis con MEB confirmó las concentraciones elevadas de Pb por los métodos anteriores y sugirió que el Pb encontrado en las muestras es de origen elemental. El análisis con MEB mostró una concentración del 82% de Pb elemental en las muestras analizadas. Esto sugiere la aportación de contaminantes de origen humano, dado que las concentraciones naturales del Pb elemental en la naturaleza tienen valores promedio de 3% al 10%.

Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda y orientación brindada por el Dr. Roberto Briones Gallardo del Instituto de Metalurgia-UASLP, al Dr. Clemente Rodríguez Cuevas, a la Dra. María Elena García Arreola, al M.C. Fernando Robles, y al Ing. Miguel Ángel Cortina Rangel, de la Facultad de Ingeniería-UASLP, por su apoyo en la realización del modelado hidrodinámico y análisis químico de las muestras. Así mismo, se agradece la buena disposición y apoyo del H. Ayuntamiento de Cerritos, S.L.P.

Referencias

- Adriano D. y M. Elrashidi. (1994). Interactions of contaminants with soil components and environmental restoration. *Symposio ID Interaction of soil components, agricultural ecosystems and health. XV Congreso Mundial de la Ciencia del suelo.* 3a: 667-692.
- Echlin, P. (2011). *Handbook of sample preparation for scanning electron microscopy and X-ray microanalysis.* Springer Science & Business Media.
- Kaoser, S., Barrington, S., Elektorowicz, M., (2000), Compartments for the management of municipal solid waste: *Soil and Sediment Contamination*, 9, 503-522.
- Sáez, A., & Urdaneta G., J. (2014). Manejo de residuos sólidos en América Latina y el Caribe. *Omnia*, 20 (3), 121-135.

Tablas

Tabla 1. Comparación de resultados obtenidos con EXRF e ICP-MS para Pb

Muestra	EFRX (ppm)	ICP-MS (ppm)
FLX-01	30,551.6	51,322.5
A-10	724.8	10,540.2
A-00 – A-08	10.5	9.73

Tabla 2. Comparación de resultados obtenidos con EXRF e ICP-MS para Sn.

Muestra	EFRX (ppm)	ICP-MS (ppm)
FLX-01	1,568.7	8,980.6
A-10	452.4	400.9
A-00 – A-08	ND	2.2

Figuras

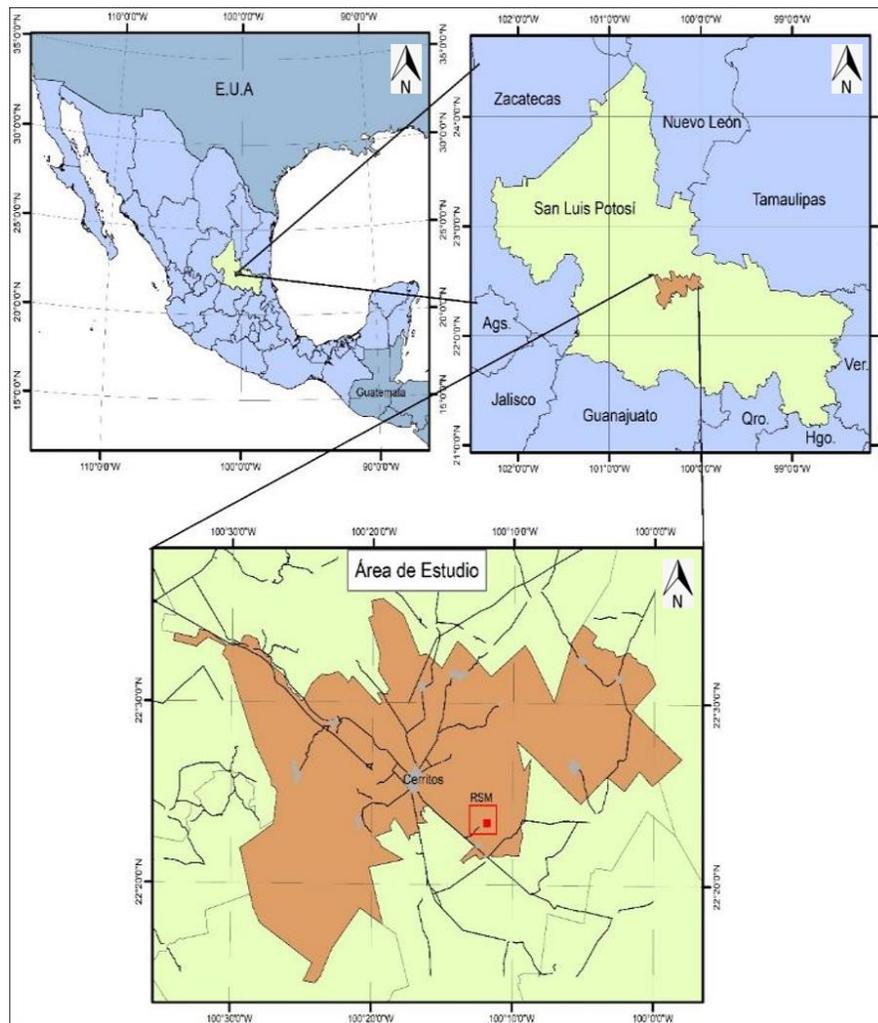


Figura 1. Ubicación y vías de acceso a la zona de estudio.

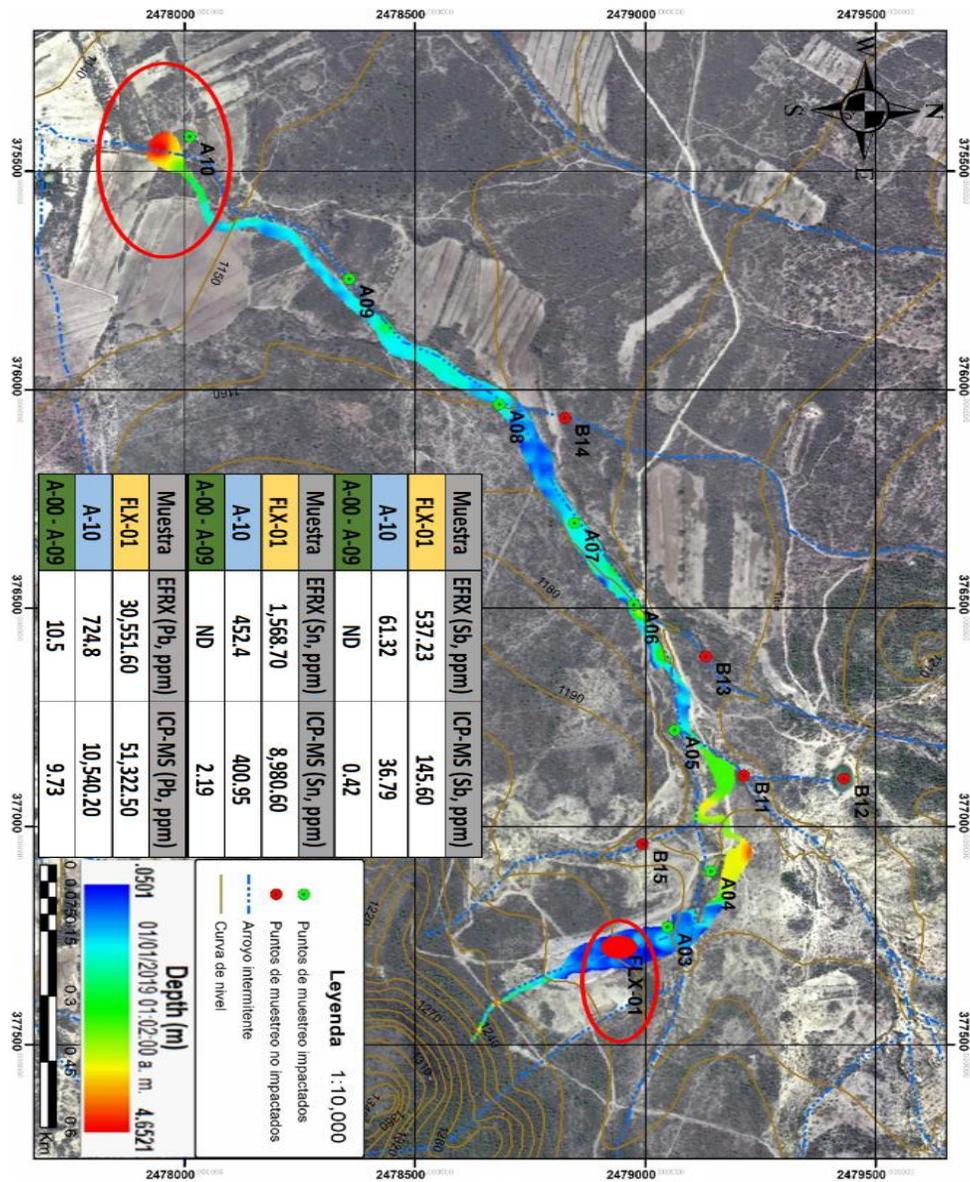


Figura 2. Modelado de flujo hidrodinámico. En color rojo se muestran las zonas con mayor profundidad del tirante de agua y mayor energía hidrodinámica.



Figura 3. Muestreo vertical de sedimentos y extracción de un perfil de subsuelo.



Figura 4. Cuarteo para muestreo superficial de sedimentos.

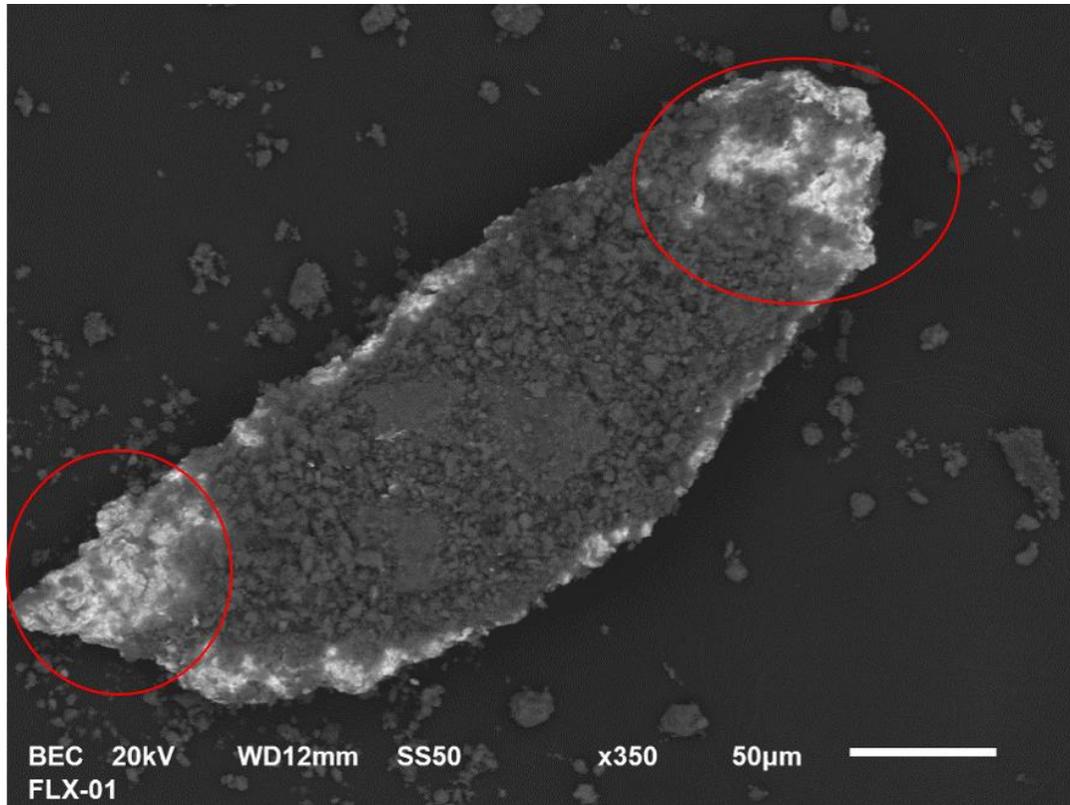


Figura 5. Micrografía obtenida con el MEB de la muestra FLX-01. Se puede observar el Pb en el área marcada en rojo, este se encuentra adherido a materia orgánica.

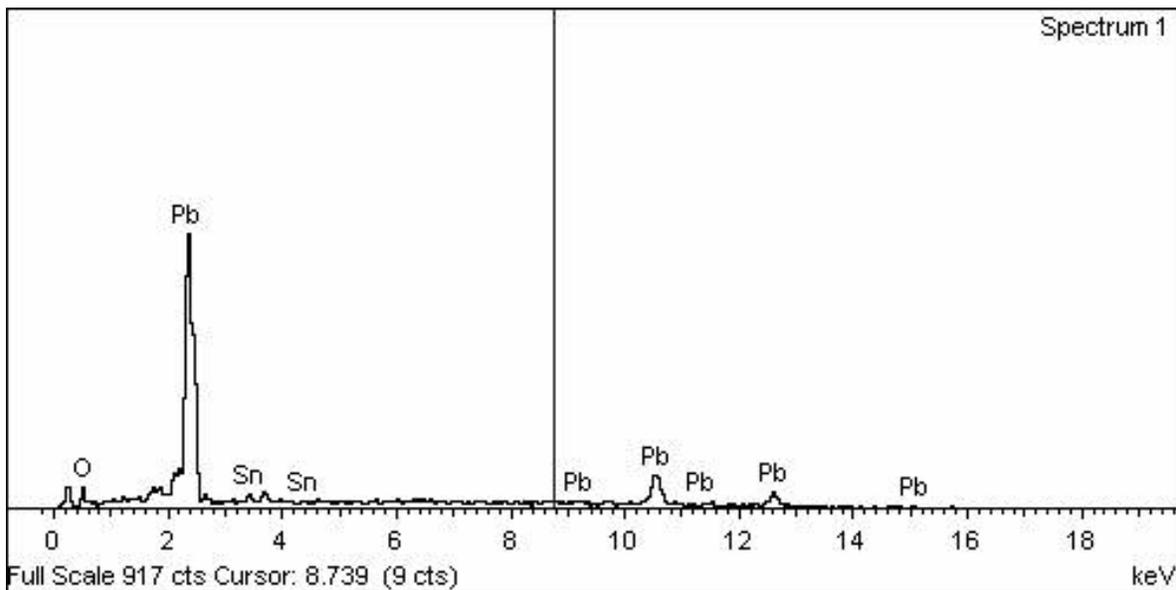


Figura 6. Firma espectral en la banda 1 de la muestra FLX-01 (Acoplamiento EDS).

Capítulo V. Adsorción de manganeso (II) por carbón activado de cáscara de coco

Ma. Araceli Correa-Murrieta^{1*}, Diana Laura Amado Sánchez², Reyna Guadalupe Sánchez-Duarte¹, Dalia Isabel Sánchez-Machado², Nidia Josefina Ríos-Vázquez¹

¹Departamento de Ciencias del Agua y Medio Ambiente, ²Departamento de Biotecnología y Ciencias Alimentarias, Instituto Tecnológico de Sonora, 5 de Febrero 818 Sur, Centro, Cd. Obregón, Sonora, 85000, México.

*Autor de correspondencia: maria.correa@itson.edu.mx

Resumen

El agua es un recurso indispensable para la vida y actualmente se tiene problema por su contaminación con metales pesados. El manganeso no causa problemas de toxicidad ni daña la salud al nivel en que se encuentra en las aguas de suministro convencionales; sin embargo, cuando la concentración de manganeso es mayor a 0.05 ppm, se presentan problemas en el uso y manejo del agua. En esta investigación fue utilizado carbón activado para eliminar iones de manganeso acuoso. El carbón activado fue obtenido a partir de cáscaras de coco. En los ensayos se determinaron las condiciones óptimas para la adsorción de Mn (II) en carbón activado. A partir de los resultados obtenidos, se concluye que la mayor adsorción de manganeso (II) fue de un pH 3 a un pH 8 de la solución, un tiempo de contacto de 15 minutos y una masa de adsorbente de 0.02 gramos. Finalmente, se concluye que el carbón activado obtenido en el laboratorio a partir de la cáscara de coco, es una alternativa atractiva para la remoción del manganeso acuoso.

Palabras clave: *Carbón activado, manganeso acuoso, adsorción, contaminación de agua.*

Chapter V. Manganese (II) adsorption by coconut shell activated carbon

Abstract

Water is an essential resource for life and there is currently a problem due to its contamination with heavy metals. Manganese does not cause toxicity problems or harm health at the level found in conventional supply waters; however, when the manganese concentration is greater than 0.05 ppm, problems arise in the use and management of water. Activated carbon was used in this investigation to remove aqueous manganese ions. The activated carbon was obtained from coconut shells. In the tests, the optimal conditions for the adsorption of Mn (II) on activated carbon were determined. From the results obtained, it is concluded that the highest manganese (II) adsorption was from pH 3 to pH 8 of the aqueous solution, an equilibrium time of 15 minutes and a mass of adsorbent of 0.02 grams. Finally, it is concluded that the activated carbon obtained in the laboratory from the coconut shell is an attractive alternative for the removal of aqueous manganese.

Keywords: *Activated carbon, aqueous manganese, adsorption, water pollution.*

Introducción

El agua es considerada el recurso más importante para los seres vivos. México es un país con baja disponibilidad de agua, debido a que posee aproximadamente un 0.1% del total del agua dulce disponible a nivel mundial, y un porcentaje importante del territorio es catalogado como zona desértica (CONAGUA, 2016).

El agua subterránea contiene frecuentemente iones de hierro y manganeso. Su origen es el resultado de procesos naturales como la disolución por contacto del agua con yacimientos minerales que contienen estos dos elementos, que se presentan en forma conjunta en la zona geológica de donde proviene el agua (Bryant *et al.*, 2011). El manganeso contenido en el agua del subsuelo al ponerse en contacto con el oxígeno del aire o algún otro medio oxidante forma precipitados de óxido de manganeso. Si la concentración de manganeso es mayor a 0.05 ppm se presentan problemas, produciendo manchas en la ropa, en los sanitarios y causan obstrucción en las tuberías (Rocha Castro, 2010). La adsorción y el intercambio iónico se desarrollan utilizando carbón activado, zeolitas y resinas de intercambio. Estos procesos tienen como desventaja el alto precio de algunos materiales adsorbentes y resinas, lo cual explica la diversidad de estudios relacionados con la evaluación de materiales naturales y sintéticos, que resulten baratos y efectivos para estos fines. Una opción viable para la eliminación de este contaminante es el uso de adsorbentes de bajo costo que sean amigables con el medio ambiente. El carbón activado es un adsorbente poroso, capaz de remover especies metálicas tóxicas. Además, el carbón activado elaborado a partir del coco es de muy buena calidad por su elevada porosidad y área superficial, bajo contenido de ceniza y el alto índice de yodo (Penedo Medina *et al.*, 2015). Las cáscaras de coco son un material de desecho, que es fácilmente disponible y económico. Por lo anterior, el objetivo de este trabajo es determinar las condiciones óptimas de adsorción de manganeso (II) en carbón activado obtenido de cáscaras de coco.

Material y métodos

Las soluciones de manganeso (II) se prepararon a partir de sulfato de manganeso monohidratado, $MnSO_4 \cdot H_2O$ (Faga Lab, México) y agua bidestilada. Los reactivos fueron de grado analítico. La concentración del metal se midió en un espectrofotómetro UV-VIS (Spectroquant Prove 300, Merck Millipore, Alemania), utilizando un test de Manganeso Spectroquant de Merck Millipore.

Adsorbente

El carbón activado fue obtenido en el laboratorio a partir de cáscaras de coco por el método de activación química, utilizando ácido fosfórico como agente activante; se siguió la metodología de diferentes autores (Bernard *et al.*, 2011), con modificaciones. El adsorbente obtenido fue caracterizado en cuanto al contenido de humedad (ASTM D2867-17), contenido de cenizas (ASTM D2866-11), densidad aparente (ASTM D2854-09(2014)), pH (ASTM D3838-05(2011)) y número de yodo (ASTM D4607-14) (ASTM, 2019).

Ensayos de adsorción

Los ensayos de adsorción fueron realizados poniendo en contacto 50 ml de solución de manganeso (2 mg/l) con carbón activado, en matraces Erlenmeyer de 125 ml. El sistema se mantuvo en agitación utilizando un agitador orbital de movimiento transversal (Yamato, EE, UU). Las condiciones óptimas determinadas fueron pH de la solución, tiempo de contacto y masa de adsorbente, y fueron aquellas donde se obtuvo el mayor porcentaje de adsorción de manganeso (II). El porcentaje de adsorción se calculó utilizando la ecuación:

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{C_f - C_i}{C_i} \times 100$$

Donde C_f y C_i son la concentración final e inicial de Mn (II) en la solución, respectivamente.

Resultados y discusión

Caracterización del carbón activado de cáscara de coco

El carbón activado obtenido presentó una humedad del 17.4%, 11.6% de cenizas, 0.17 g/ml de densidad aparente, pH de 2.6 y un número de yodo de 938 mg/g. Estos resultados son semejantes a la caracterización realizada por otros investigadores a carbón activado obtenido de cáscara de coco. Manals cutiño *et al.*, (2016) reportan un porcentaje de humedad del 16.86% y un 8.195% de cenizas. Los resultados de ambos estudios cuentan con una pequeña variación, que puede ser debido a factores climáticos o bien por la materia prima con la que se elaboró el carbón activado. Caccin *et al.*, (2013) caracterizaron carbón activado comercial de coco, obteniendo un 3% de cenizas, un pH alcalino y una densidad de 0.51 g/ml.

Condiciones óptimas de adsorción

El porcentaje de adsorción de manganeso fue cercano al 100% a partir del pH de 3, manteniéndose constante hasta el pH de 8 (Figura 1). Omri & Benzina (2012), removieron manganeso con carbón activado de semillas de *Ziziphus spina-christi*, reportando un pH óptimo de 4 en adelante.

El tiempo de contacto es un parámetro importante a medir en los procesos de adsorción debido a que repercute en los costos de los procesos prácticos industriales, por lo que se requiere optimizarlo. En la Figura 2 se muestra que la remoción empezó a ser constante a partir de los 15 min, por lo que 15 min fue considerado el tiempo de equilibrio.

La masa de adsorbente es un factor muy importante porque, al igual que el tiempo de contacto, afecta el costo de operación. En la Figura 3 se observa que la adsorción varió muy ligeramente a partir de 0.02 g de perlas de carbón, por lo que este valor fue considerado la masa óptima.

Conclusiones

Las condiciones óptimas para la adsorción de manganeso en carbón activado fueron un pH de 3 a 8, un tiempo de equilibrio de 15 min y 0.02 gramos de adsorbente. Por lo que el carbón

activado obtenido de cáscara de coco es una alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas con manganeso.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el Proyecto PROFAPI (PROFAPI_2020_0077) del Instituto Tecnológico de Sonora.

Referencias

- ASTM (D2867-17, D2866-11, D2854-09(2014), D3838-05(2011), D4607-14), Standard Test Method, ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org, (acceso: 2 diciembre 2019).
- Bernard, E., Jimoh, A., & Odigire, J. O. (2013). Heavy metals removal from industrial wastewater by activated carbon prepared from coconut shell. *Research Journal of Chemical Sciences*.
- Bryant, L. D., Hsu-Kim, H., Gantzer, P. A., & Little, J. C. (2011). Solving the problem at the source: controlling Mn release at the sediment-water interface via hypolimnetic oxygenation. *Water Research*, 45(19), 6381-6392.
- Caccin, M., Giacobbo, F., Da Ros, M., Besozzi, L., & Mariani, M. (2013). Adsorption of uranium, cesium and strontium onto coconut shell activated carbon. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 297(1), 9-18.
- CONAGUA, <http://www.conagua.gob.mx/Contenido.aspx?n1=3&n2=62&n3=62> (acceso: 15 enero 2016).
- Manals Cutiño, E. M., Vendrell Calzadilla, F., & Penedo Medina, M. (2016). Aplicación de carbón activado de cascarón de coco en adsorción de especies metálicas contenidas en el licor de desecho (WL) de la lixiviación ácida de mineral laterítico. *Tecnología química*, 36(1), 93-103.
- Omri, A., & Benzina, M. (2012). Removal of manganese (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon derived a new precursor: *Ziziphus spina-christi seeds*. *Alexandria Engineering Journal*, 51(4), 343-350.
- Penedo Medina, M., Cutiño, M., Michel, E., Vendrell Calzadilla, F., & Salas Tort, D. (2015). Adsorción de níquel y cobalto sobre carbón activado de cascarón de coco. *Tecnología Química*, 35(1), 110-124.
- Rocha Castro, E., *Ingeniería de Tratamiento y Acondicionamiento de Aguas*, México: Universidad Autónoma de Chihuahua, 2010.

Figuras

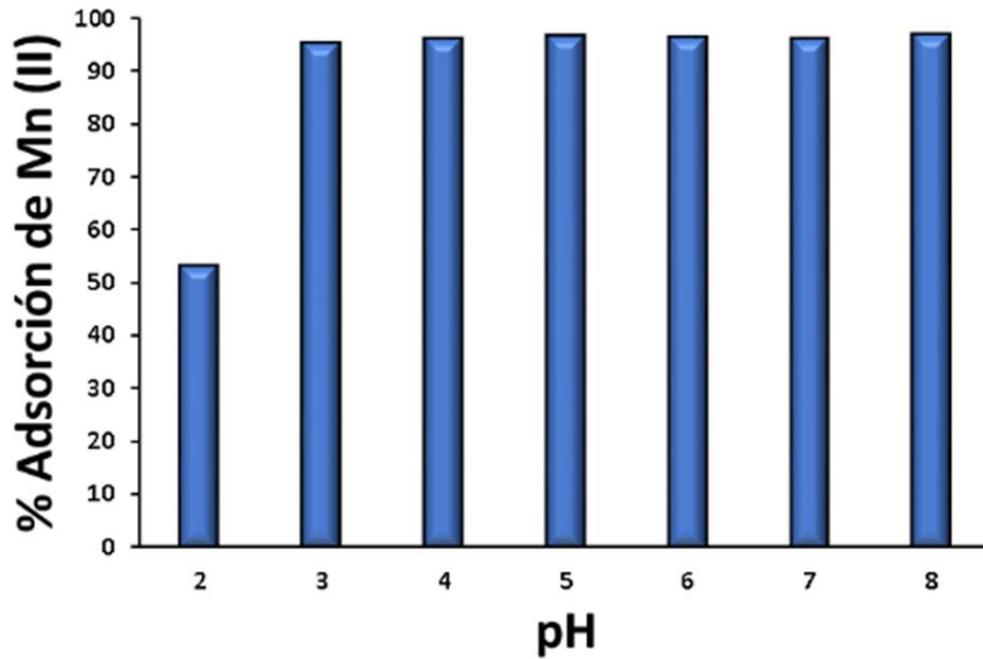


Figura 1. Efecto del pH en la adsorción de Mn (II) por carbón activado de cáscara de coco.

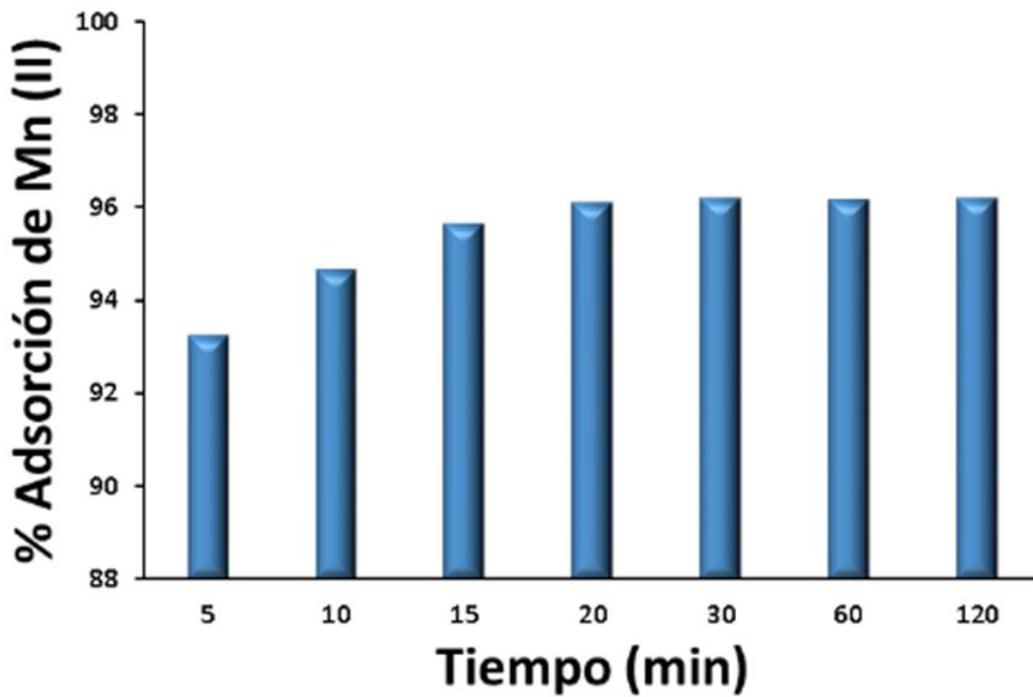


Figura 2. Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de Mn (II) por carbón activado de cáscara de coco.

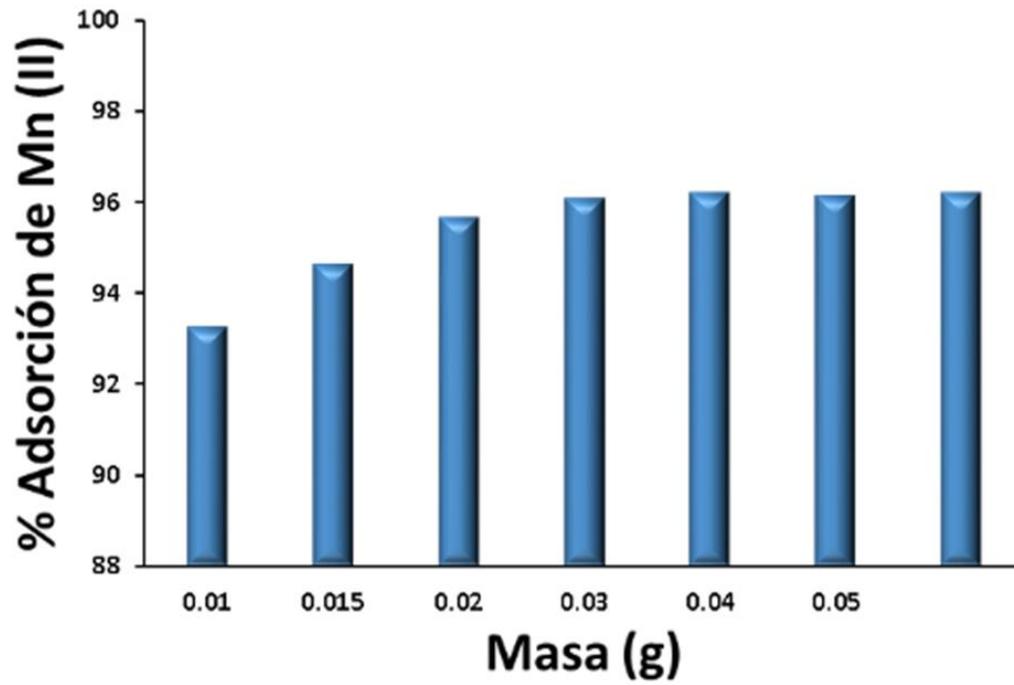


Figura 3. Efecto de la masa de adsorbente en la adsorción de Mn (II).

Área temática: Recursos Naturales

Capítulo VI. Generación de energía alternativa empleando lodos residuales como sustrato anódico de celdas de combustible microbiana con biocátodos

Danilo Gamboa-Santana^{1*}, Petia Mijaylova-Nacheva², Edson Baltazar Estrada-Arriaga²,
Jennifer Alexis. Bañuelos-Díaz²

¹Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería Ambiental (Agua), sede Jiutepec, Morelos, México, C.P. 62550

²Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), Coordinación de Tratamiento y Calidad del Agua, Jiutepec, Morelos, México, C.P. 62550

*Autor de correspondencia: ia.danilo.gs@gmail.com

Resumen

Las fuentes de generación de energía eléctrica convencionales han ocasionado un impacto negativo en el medio ambiente propiciando el incremento de la temperatura media del planeta Tierra, mejor conocido como calentamiento global. El costo de poder obtener esta energía para las plantas de tratamiento de aguas residuales es un rubro muy importante para tomar en cuenta, sobre todo para tratar los lodos secundarios que se generan en el proceso convencional de lodos activados, los cuales son muy difíciles y costosos de tratar. Degradar la materia orgánica para estabilizar los lodos secundarios y a la vez generar energía eléctrica mediante el uso de celdas de combustible microbiano con biocátodo (CCMb) ha atraído la atención como una opción prometedora. En el presente estudio se evaluó el desempeño de CCMb para el tratamiento de lodos secundarios como sustrato anódico, analizando la remoción de materia orgánica medida como demanda química de oxígeno total (DQO_t), la destrucción de sólidos suspendidos volátiles (SSV) y la generación de energía eléctrica medida como eficiencia coulombica, densidad de potencia y densidad de corriente aplicando diferentes condiciones de operación. Se construyeron CCMb de dos cámaras separadas con membranas de intercambio protónico Nafion®, con electrodos de cepillo de fibra de carbono con alambre de titanio retorcido como colector de electrones. El aceptor final de electrones utilizado en la zona catódica fue nitrito de sodio. Las condiciones de operación se variaron de tal manera que se permitiera evaluar el efecto de dos concentraciones del sustrato anódico inicial (8 y 15 g·L⁻¹ de SSV) y de dos niveles iniciales del pH anódico (5 y 6). Los resultados indicaron que se pueden lograr remociones de DQO_t y SSV por encima del 77%, independientemente de las condiciones de operación que se utilicen, alcanzando máximos de hasta 87% y 93%, respectivamente, cuando se utilizan la concentración del sustrato y el pH inicial en sus niveles más bajos. Las densidades de potencia y las densidades de corriente alcanzaron valores máximos de 0.67 W·m⁻³ y 3.04 A·m⁻³, respectivamente, junto con ello, se observó que el nivel alto del pH inicial y el nivel alto de la concentración del sustrato influye de manera positiva en los resultados obtenidos para la densidad de corriente, sin embargo para los resultados obtenidos para la densidad de potencia, éstos son influenciados significativamente únicamente por el pH inicial, mostrando densidades de potencia más altas cuando se encuentra en su nivel más alto. Por otro lado, la eficiencia coulombica presenta diferencias estadísticamente significativas únicamente con respecto a los niveles del pH inicial, obteniéndose la eficiencia coulombica

más alta de $1.92 \pm 1\%$ cuando se emplea el nivel alto de este factor. Por lo anterior, el presente estudio es un aporte para mejorar el desempeño de las CCMb en el tratamiento de lodos residuales quedando demostrado que se puede llevar a cabo el proceso de estabilización de lodos a la vez que se recupera en forma de energía eléctrica parte de la energía química contenida dentro de ellos.

Palabras clave: Biocátodo, lodos secundarios, CCM, membrana Nafion®, energía alternativa.

Chapter VI. Alternative energy generation using sewage sludge as anodic substrate for microbial fuel cells with biocathodes

Abstract

Conventional power generation sources have caused a negative impact on the environment, leading to an increase in the average temperature of planet Earth, better known as global warming. The cost of the energy required for the operation of the wastewater treatment plants is a very important item to consider, especially for treating of the secondary sludge generated in the conventional activated sludge process, which is very difficult and expensive to treat. To degrade the organic matter for secondary sludge stabilization and to generate simultaneously electricity using biocathode microbial fuel cell (bMFC) has attracted the attention as a promising option. In the present study, the performance of bMFC for the treatment of secondary sludge as anodic substrate was evaluated by analyzing the removal of organic matter measured as total chemical oxygen demand (tCOD), destruction of volatile suspended solids (VSS) and the generation of electrical energy measured as coulombic efficiency, power density and current density at different operating conditions. Double chamber bMFC were constructed, separated with Nafion® proton exchange membranes and using carbon fiber brushes with titanium twisted wires as electrodes. The final electron acceptor in the cathodic chamber was sodium nitrite. The operating conditions were varied to evaluate the effect of two concentrations of the initial anode substrate (8 and 15 g·L⁻¹ of VSS) and two initial levels of pH (5 and 6) in the anode chamber. The results show that removals above 77% can be achieved, regardless of the operating conditions used, reaching maximums of up to 87% and 93% for tCOD and VSS respectively when using the substrate concentrations and the initial pH values in their lowest levels. The power densities and current densities reached maximum values of 0.67 W·m⁻³ and 3.04 A·m⁻³, respectively. In addition, it was observed that the high levels of both, the initial pH and the concentration of the substrate, positively influenced the results obtained for current density, however, the power densities were influenced only by the initial pH, showing higher power densities at higher pH values. Similar correlation was observed for the coulombic efficiency, which also was influenced only by the initial pH levels. The highest coulombic efficiency of $1.92 \pm 1\%$ was obtained at the highest pH value. Therefore, this study is a contribution to improve the performance of CCMb used for sludge treatment, showing that the stabilization process of the sewage sludge can be carried out recovering a part of the chemical energy in the form of electricity.

Keywords: Biocathode, Sewage sludge, MFC, Nafion membrane, alternative energy

Introducción

Hoy en día el concepto de calentamiento global se considera un problema de índole ambiental urgente por atender para los gobiernos de muchos países. Este concepto hace referencia al efecto del aumento de la temperatura media del planeta debido al incremento de la concentración de gases como el CO₂ en la atmosfera, el cual está estrechamente relacionado con la actividad antropogénica y su aumento del consumo de energía proveniente de la combustión de fuentes fósiles como el carbón, petróleo y gas natural (Michaelides, 2012), pues más del 90% de la energía mundial proviene de estas fuentes, consideradas además como no renovables y en constante agotamiento, lo que aumenta año tras año sus costos de explotación (CONAGUA, 2017).

Para una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR), la fuente de energía principal que hace que funcionen todos los equipos es la energía eléctrica y este rubro puede llegar a representar hasta el 70% de sus costos de operación (CONAGUA, 2017). En el caso de México, por ejemplo, el proceso biológico más ampliamente usado es el proceso convencional de lodos activados y el consumo de energía eléctrica para este tipo de proceso está en el rango de 0.10-1.18 kWh·m⁻³ (Metcalf & Eddy, 2014; CONAGUA, 2017). Sin embargo, una de las grandes desventajas de este proceso radica en generar cantidades grandes de lodos secundarios con alto contenido de materia orgánica que deben de ser tratados y estabilizados antes de ser dispuestos, pero por su composición y complejidad, este tratamiento es difícil y costoso (Yu *et al.*, 2018). Es por ello que desarrollar tecnologías alternativas que simultáneamente degradan los contaminantes orgánicos y generen energía de manera directa ha sido uno de los principales ejes de investigación en los últimos años (Slate *et al.*, 2019). Una tecnología prometedora que cumple con lo anterior es la celda de combustible microbiana con biocátodo (CCMb) la cual pertenece al campo de estudio de los sistemas bio-electroquímicos. La CCMb tiene la capacidad de oxidar los sustratos orgánicos mediante la acción catalítica de los microorganismos exoelectrogénicos adheridos al ánodo, generando a la vez electrones (transferidos a la superficie del ánodo y posteriormente transferidos al cátodo por un circuito externo) y protones (Zhao *et al.*, 2016). Estos últimos atraviesan una membrana de intercambio protónico (MIP) para llegar a la cámara catódica, en donde se combinan con un aceptador de electrones para completar el circuito. Las reacciones de reducción son catalizadas por microorganismos adheridos a la superficie del cátodo. El aceptor final de electrones más comúnmente utilizado ha sido el oxígeno, sin embargo, otros aceptores finales de electrones, tales como los nitritos y nitratos, también han mostrado ser efectivos y se han usado para lograr un beneficio adicional de eliminar nitrógeno presente en las aguas residuales (Virdis *et al.*, 2008). El uso de biocátodos proporciona opciones diferentes que evitan el uso de catalizadores tóxicos y costosos para la reducción del aceptor final de electrones, mejorando así la viabilidad económica y la sostenibilidad ambiental de los sistemas constituidos por CCMb (Huang *et al.*, 2011).

Para que la tecnología de CCMb funcione se requiere en la cámara anódica de un sustrato que proporcione una fuente de carbono biodegradable y de electrones. Generalmente cualquier sustrato puede ser utilizado (Estrada y Salazar, 2013), desde moléculas simples, como carbohidratos y proteínas, hasta mezclas complejas de materia orgánica, como la que se puede encontrar en los lodos secundarios. Sin embargo, los trabajos relacionados con el uso de lodos secundarios como sustratos de CCMb son aún muy escasos, por lo cual el objetivo de este estudio fue evaluar el desempeño de una CCMb para generar energía eléctrica en el tratamiento de lodos secundarios usados como sustrato anódico, analizando la remoción de materia orgánica, la eficiencia coulombica y la destrucción de sólidos volátiles.

Material y métodos

Se elaboraron de acrílico 4 CCMb con forma cilíndrica, 12 cm de diámetro y 13 cm de altura, cada una dividida en dos compartimientos mediante una membrana de intercambio protónico Nafion® con un área transversal de 156 cm². Como electrodos se utilizaron cepillos de fibra de carbono Millrose® con alambre de titanio enroscado, con 5.1 cm de diámetro y 7.6 cm de largo, teniendo un área superficial proyectada de 1.46 m². Los pretratamientos para los electrodos y la MIP están disponibles en (Feng *et al.*, 2010; Huarachi-Olivera *et al.*, 2018). Las condiciones de operación fueron determinadas por el pH y la concentración inicial de SSV de los lodos secundarios usados como sustrato dentro del compartimiento anódico. Estos parámetros se variaron en dos niveles, 5 y 6 para el pH, 8 y 15 g·L⁻¹ para los sólidos suspendidos volátiles (SSV). Todos los experimentos se realizaron por duplicado. La operación de las CCMb fue intermitente, con varios ciclos de operación y cada ciclo de operación terminó cuando el voltaje que produjo la CCMb alcanzó valores por debajo de 0.050 V. El seguimiento del proceso se realizó determinando la remoción de materia orgánica, mediante el parámetro demanda química de oxígeno total (DQO_t), y la destrucción de SSV. También se midió el voltaje de las CCMb, para lo cual estas se conectaron a una resistencia de 100 Ohms y mediante una computadora, conectada a un sistema de adquisición de datos con una tarjeta Arduino®, se registraron los voltajes de cada CCMb. La corriente se calculó mediante la ley de Ohm y con ella se calculó la potencia eléctrica con la fórmula $P=VI$. La densidad de corriente máxima ($DC_{vol,max}$) y la densidad de potencia máxima ($DP_{vol,max}$) se normalizaron tomando en cuenta el volumen de trabajo del anolito. La eficiencia coulombica se calculó según lo indicado por (Zhang *et al.*, 2011). Para la determinación de la DQO_t y del contenido de SSV se utilizaron técnicas analíticas acorde a los métodos estándar (APHA, 2017).

Los lodos utilizados como sustrato de las cámaras anódicas provinieron de los sedimentadores secundarios de una PTAR ubicada en la delegación de Iztapalapa de la Ciudad de México, que tiene un sistema de tratamiento biológico convencional de lodos activados. Los lodos se almacenaron a 4°C hasta su uso. El medio catódico se conformó por la combinación de extracto de levadura como sustrato, macronutrientes y micronutrientes según (Zhang *et al.*, 2012) y una concentración de 733 mg·l⁻¹ de nitrito de sodio (Zhao *et al.*, 2016) como aceptor final de electrones. Los volúmenes del catolito y del anolito fueron de 680 ml cada uno. Se utilizó un volumen de 32 ml de lodos granulares anaerobios de la

industria papelera como inóculo anódico y catódico, con una concentración de sólidos totales de $155.677 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. Para asegurar condiciones hidrodinámicas adecuadas, los medios en ambas cámaras, anódica y catódica, se mantuvieron en recirculación a un flujo de $200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ mediante bombas peristálticas.

Resultados

En cuanto a la generación eléctrica en las CCMb, voltajes máximos de $0.21 \pm 0.06 \text{ V}$ (Figura 1) se alcanzan cuando se utiliza una concentración de $15 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ de SSV y un pH de 6, alcanzando $\text{DC}_{\text{volmax}}$ y $\text{DP}_{\text{volmax}}$ de $3.04 \pm 0.04 \text{ A}\cdot\text{m}^{-3}$ y $0.67 \pm 0.05 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente (Figura 2). Para todas las demás formas de operación de las CCMb, los valores del voltaje máximo estuvieron entre 0.14 ± 0.01 y $0.19 \pm 0.04 \text{ V}$ (ver Figura 1). Se alcanzaron $\text{DC}_{\text{volmax}}$ entre 2.08 ± 0.08 y $2.40 \pm 0.09 \text{ A}\cdot\text{m}^{-3}$ y $\text{DP}_{\text{volmax}}$ entre 0.3 ± 0.03 y $0.52 \pm 0.08 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$ (Figura 2). Valores similares obtuvo el estudio realizado por Zhang et al. (2019) con $\text{DC}_{\text{volmax}}$ de $2.5 \text{ A}\cdot\text{m}^{-3}$ y $\text{DP}_{\text{volmax}}$ de $1.45 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$. Con un modelo que representa el 96.2% de la variación de los datos, los análisis de varianza (ANOVA) mostraron que los dos factores experimentales, pH y SSV iniciales, causan una variación estadísticamente significativa en los resultados para $\text{DC}_{\text{volmax}}$, con valores- p de 0.0007 y 0.0349 respectivamente, ambos efectos en su sentido positivo, mejores densidades se obtuvieron con los niveles más altos de las dos variables, pH de 6 y concentración de SSV de $15 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. Para el caso de la $\text{DP}_{\text{volmax}}$, el ANOVA con una r^2 77.7% indicó que el único factor que ocasiona un efecto significativamente distinto de cero con un nivel de confianza del 95% corresponde al pH inicial anódico en su sentido positivo, con un valor- p de 0.0429, es decir que el pH 6 logra alcanzar densidades de corriente volumétrica mayores comparado con el pH de 5. Esto concuerda con los resultados obtenidos por Martin et al. (2010) donde se reportó que valores del pH anódico entre 6.25 a 6.5 son óptimos para obtener las máximas potencias ya que a pH por debajo de 6.6 se inhibe la actividad metanogénica lo que permite que exista una mayor cantidad disponible de sustrato para las poblaciones microbianas exoelectrogénicas. Sin embargo, la actividad de estas poblaciones también mostró ser inhibida a valores de pH por debajo de 6.2, con lo cual se ve reducida la potencia de la celda y por consecuencia su rendimiento en general. El contenido de SSV iniciales de la cámara anódica no muestra un efecto estadísticamente significativo, con un nivel de confianza del 95% y un valor- p de 0.0835.

En cuanto a la remoción de materia orgánica y de sólidos suspendidos volátiles, para todas las condiciones de operación se lograron remociones de DQO_t y de SSV superiores a 78%, alcanzando remociones de DQO_t hasta 87% y destrucciones de los SSV hasta 93% (Figura 3), estas remociones coinciden con las obtenidas por CCMb en Revelo et al. (2015) y en Zhang et al. (2019). El ANOVA sin embargo muestra que las remociones que se obtienen de ambos parámetros no corresponden a algún efecto significativo por parte de las dos condiciones de operación para las concentraciones iniciales de SSV en la zona anódica de 8 y $15 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ SSV y para el pH anódico de 5 y 6.

Para el caso de la EC, valores máximos de 1.92 ± 1 % fueron obtenidos cuando se utilizó un pH de 6 y una concentración de SSV de $8 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ de SSV (Figura 3). Los valores de EC para las demás condiciones de operación estuvieron en el rango entre 0.53 ± 0.34 y 1.5 ± 0.78 %. Estos valores son similares a los que se obtuvo en un estudio realizado por Revelo et al. (2015) y Zhang Y. et al. (2012). El análisis estadístico ANOVA, con una r^2 de 88.4%, indicó que el único factor estadísticamente significativo que permitió la variación de los datos observados es el valor del pH anódico en su sentido positivo, obteniendo un valor- p de 0.0074 para un nivel de confianza del 95%.

Se puede notar que valores altos de remoción de materia orgánica no necesariamente involucraron valores altos de EC. Esto puede ser debido a que solo una cantidad relativamente pequeña de los electrones que se liberan durante la degradación de la materia orgánica llegan a la superficie del ánodo para recorrer el circuito eléctrico, lo que ocasiona valores significativamente bajos de corriente eléctrica disminuyendo así la eficiencia coulombica. Así mismo, se ha visto que la EC está asociada a las diferentes condiciones de operación de una CCM, como el pH, tipo de electrodos, separador y los inóculos utilizados ya que todos estos afectan la resistencia interna las que a su vez impacta en el rendimiento eléctrico (Revelo *et al.*, 2015).

Los resultados de Zhang et al. (2012) sugieren que los sustratos orgánicos complejos como los lodos residuales son primeramente fermentados por microorganismos a sustratos más simples que pueden ser aprovechados por la comunidad bacteriana del ánodo, sin embargo, debido al bajo aprovechamiento observado por la EC, la gran mayoría de los electrones disponibles durante la descomposición de este sustrato complejo probablemente permanecieron en los productos de fermentación como el acetato y butirato. Además, Sharma y Li (2010) han sugerido que altas concentraciones de sustrato podría tener efectos adversos sobre el desempeño de la celda al disminuir la actividad bioelectroquímica de los microorganismos, debido al aumento en la presión osmótica resultante de la fuente de sustrato, los ácidos orgánicos acumulados y la caída del pH del ánodo. Esto podría estar relacionado con las bajas $DP_{vol,max}$ y $DC_{vol,max}$ y EC obtenidas.

Conclusiones

Con este estudio se obtuvieron resultados que demuestran que utilizando CCMB con nitrito de sodio como aceptor final de electrones es posible estabilizar lodos residuales de manera simultánea con la generación de energía eléctrica.

Las remociones de materia orgánica alcanzadas, hasta 87% y 93% de DQOt y SSV, respectivamente, indican que la actividad microbiana dentro de la cámara anódica se llevó a cabo exitosamente y que los microorganismos fueron capaces de degradar la materia orgánica en lodos con una concentración de SSV hasta $15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

La eficiencia coulombica, la densidad de corriente y la densidad de poder alcanzadas en el presente estudio mostraron ser mejores a un pH inicial de 6. En el caso de la densidad de potencia se vio que una concentración de SSV de $15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ permite obtener mejores resultados.

Las bajas EC que se obtuvieron concuerdan con las altas remociones de materia orgánica mostradas, junto con las bajas densidades de potencia y de corriente entregadas por las CCMb. Esto significa que los electrones de la materia orgánica fueron utilizados por otros procesos distintos a los exoelectrogénicos. Por ello, se requiere conocer más sobre los subproductos que tienen lugar durante la digestión anaerobia que ocurre en la cámara anódica para dilucidar los métodos de supresión adecuados a los procesos que compiten por los electrones que se liberan de la materia orgánica removida

Referencias

- APHA. (2017). *Standards methods for the examination of water and wastewater* (23th ed.). Washington, DC, USA: American Public Health Asociation.
- CONAGUA. (2017). *Manual de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento: Aplicación de fuentes de energía renovable en plantas de tratamiento de aguas residuales municipales*. Ciudad de México, México: SEMARNAT.
- Estrada, E. B., y Salazar, M. d. (2013). *Generación de energía eléctrica a partir del tratamiento de aguas residuales por medio de bioceldas*. Jiutepec, Morelos, México.: IMTA.
- Feng, Y., Yang, Q., Wang, X., y Logan, B. E. (2010). Treatment of carbon fiber brush anodes for improving power generation in air-cathode microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195, 184-1844.
- Huang, L., Regan, J. M., y Quan, X. (2011). Electron transfer mechanisms, new applications, and performance of biocathode microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, 102, 316-323.
- Huarachi-Olivera, R., Dueñas-Gonza, A., Yapo-Pari, U., Vega, P., Romero-Ugarte, M., Tapia, J., Molina, L., Lazarte-Rivera, A., Pacheco-Salazar, D.G., Esparza, M. (2018). Bioelectrogenesis with microbial fuel cells (MFCs) using the microalga *Chlorella vulgaris* and bacterial communities. *Electronic Journal of Biotechnology*, 31, 34-43.
- Martin, E., Savadogo, O., Guiot, S.R., Tartakovsky, B. (2010). The influence of operational conditions on the performance of a microbial fuel cell seeded with mesophilic anaerobic sludge. *Biochemical Engineering Journal*, 51, 132-139.
- Metcalf & Eddy. (2014). *Wastewater engineering. Treatment and reuse recovery* (5th ed.). United States of America: McGraw Hill.
- Michaelides, E. E. (2012). *Alternative Energy Sources*. New York, USA: Springer.

- Revelo, D.M., Hurtado, N.H., Ruiz, J.O., López, S. (2015). Uso de microorganismos nativos en la remoción simultánea de materia orgánica y Cr(VI) en una celda de combustible microbiana de biocátodo (CCM). *Información Tecnológica*, 26, 77-88.
- Sharma, Y. y Li, B. (2010). Optimizing energy harvest in wastewater treatment by combining anaerobic hydrogen producing biofermentor (HPB) and microbial fuel cell (MFC). *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 3789-3797.
- Slate, A. J., Whitehead, K. A., Brownson, D. A., y Banks, C. E. (2019). Microbial fuel cells: An overview of current technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 101, 60-81.
- Viridis, B., Rabaey, K., Yuan, Z., y Keller, J. (2008). Microbial fuel cells for simultaneous carbon and nitrogen removal. *Water Research*, 42, 3013-3024.
- Yu, H., Zhao, Q., Dong, Q., Jiang, J., Wang, K., y Zhang, Y. (2018). Electronic and metagenomic insights into the performance of bioelectrochemical reactor simultaneously treating sewage sludge and Cr (VI)-laden wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 495-504.
- Zhang, G., Zhao, Q., Jiao, Y., Wang, K., Lee, D.-J., y Ren, N. (2012). Efficient electricity generation from sewage sludge using biocathode microbial fuel cell. *Water Research*, 46, 43-52.
- Zhang, G.-d., Zhao, Q.-l., Jiao, Y., Zhang, J.-n., Jiang, J.-q., Ren, N., y Kim, B. H. (2011). Improved performance of microbial fuel cell using combination biocathode of graphite fiber brush and graphite granules. *Journal Power Sources*, 196, 6036-6041.
- Zhang, L., Fu, F., Zhang, Z. (2019) Simultaneous nutrient and carbon removal and electricity generation in self-buffered biocathode microbial fuel cell for high-salinity mustard tuber wastewater treatment. *Bioresource Technology*, 272, 105-113
- Zhao, H., Zhao, J., Li, F., y Li, X. (2016). Performance of denitrifying microbial fuel cell with biocathode over nitrite. *Frontiers in Microbiology*, 7(344), 1-7.

Figuras

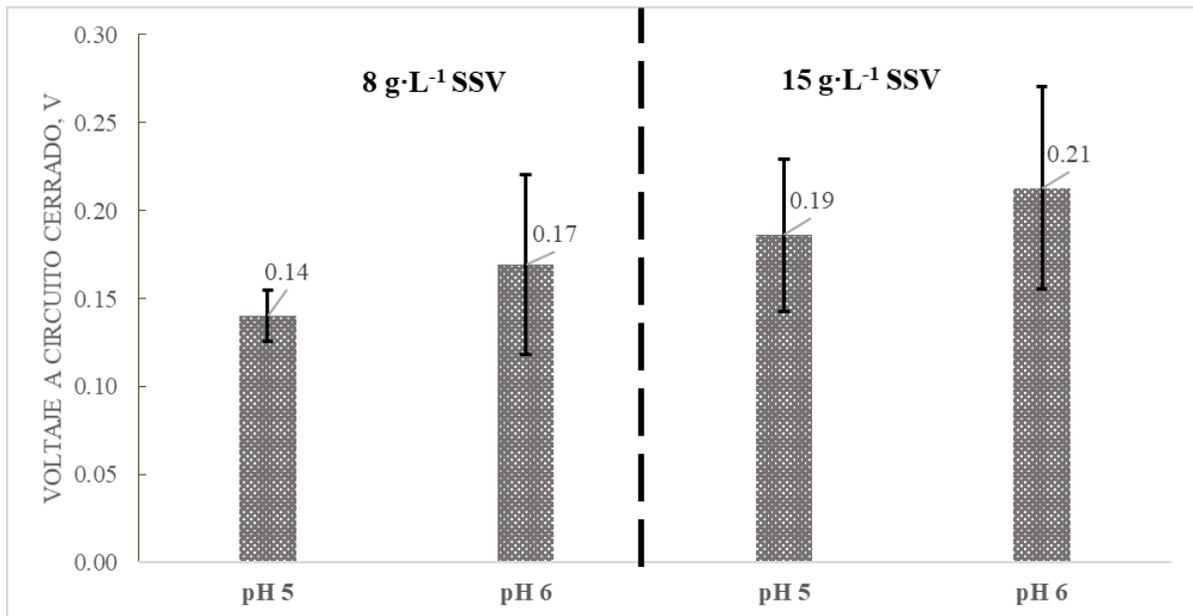


Figura 1. Voltajes generados a circuito cerrado (100 ohms)

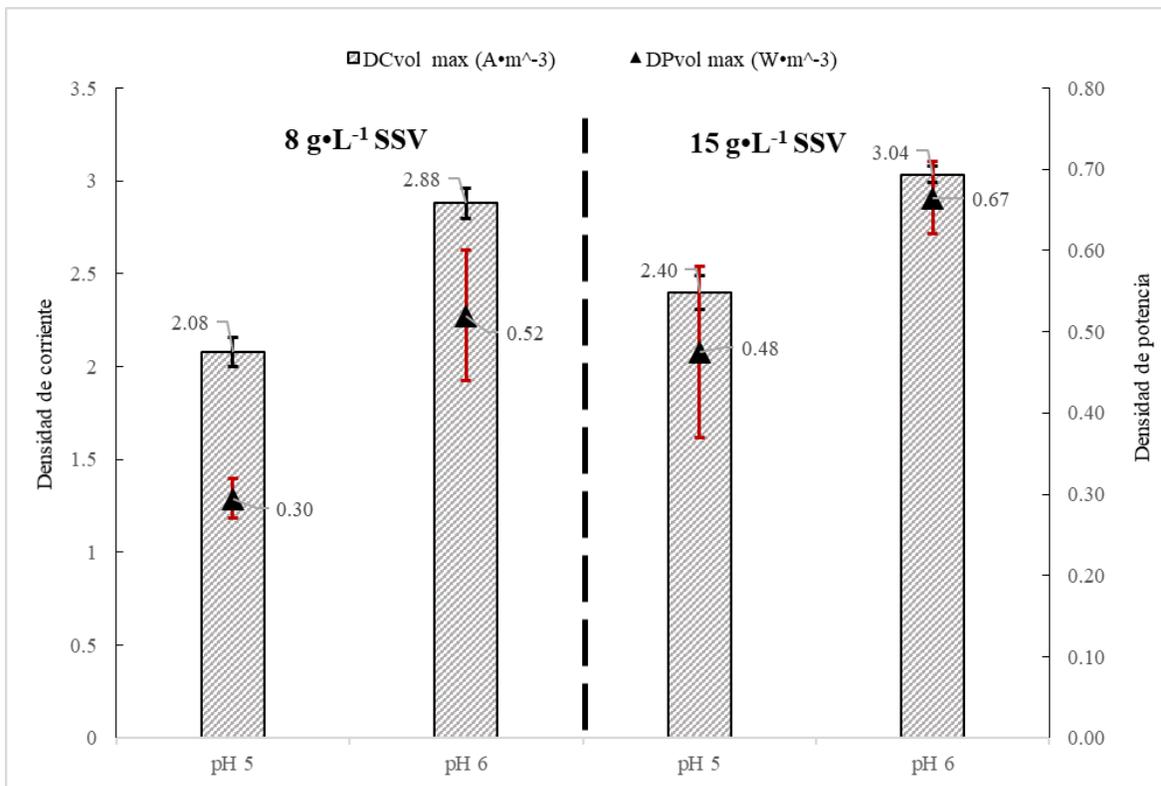


Figura 2. Densidades de corriente y densidades de potencia generadas

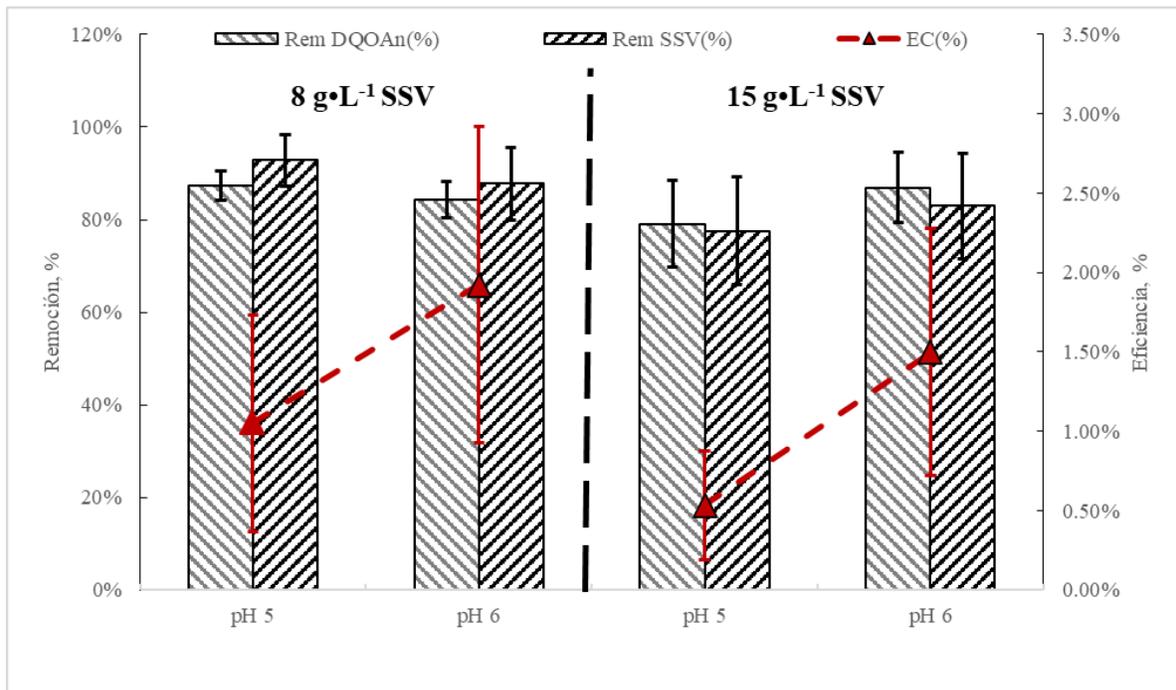


Figura 3. Remociones y eficiencia coulombica

Capítulo VII. Riqueza y densidad de aves en “El Platanillo” Zimpizahua, un fragmento de bosque mesófilo de montaña en el centro de Veracruz, como sustento para la creación de una APC

Andrea González Licea¹, Pascual Linares Márquez¹, Angelina Ruiz-Sánchez^{1*}

¹Facultad de Biología, Campus Xalapa, Universidad Veracruzana. Circuito Aguirre Beltrán S/N Teléfono: +52 (228) 842 1748 C.P. 91000. Xalapa, Veracruz, México

*Autor de correspondencia: angruiz@uv.mx

Resumen

El bosque mesófilo de montaña es uno de los ecosistemas terrestres más amenazados en México como resultado de la perturbación humana. Asimismo, alberga una de las avifaunas más ricas por la cantidad de especies, endemismos y especies de distribución restringida. Los bosques mesófilos del centro de Veracruz cobran aún mayor importancia dado que la región está considerada como una de las más importantes para las aves migratorias a nivel mundial. Sin embargo, en esta región, la reducción de este tipo de vegetación es aún más drástica ya que en el estado ha desaparecido 90% de la vegetación nativa.

*Este estudio pretende describir la avifauna de un predio en el municipio de Coatepec, Ver. que contiene bosque mesófilo y vegetación secundaria dado que las aves son buenas indicadoras de la perturbación de los ecosistemas, permitiendo identificar aquellas características que hace relevante a esta comunidad de aves y que sienta las bases para la posible conservación del sitio como una Área Privada para la Conservación. Para cumplir con el objetivo, se calculó la riqueza de especies en el sitio mediante el estimador Chao2 y se calculó la densidad de aves por hectárea en 6 distintos momentos que abarcaron invierno, primavera e inicios del verano de 2020. En cada uno de los 6 muestreos se realizaron registros en 10 puntos de conteo de aves de radio variable de 5 minutos, separados un mínimo de 150m. Durante el trayecto entre puntos se realizaron registros ad libitum que sumaron al registro de especies en el sitio. En total se registraron 79 especies de aves y el estimador indicó que el conteo es cercano al número total que se encuentra en el sitio. De estas como era de esperarse, se registró que el 69.6 % son residentes y 30.7 son migratorias (residentes de invierno y transitorias). Tanto para el análisis de riqueza como el de densidad encontramos variaciones entre temporadas. Siendo mayor el número de especies y significativamente mayor la densidad a finales de invierno y a principios de primavera, lo que coincide con el paso migratorio de las especies migratorias que aparentemente utilizan el sitio para descansar y re-abastecerse de energía durante su viaje migratorio. Este registro encontró la presencia de 13 especies que se encuentran bajo alguna categoría de riesgo o protección en NOM-059-SEMARNAT-2010, la lista roja de la UICN o CITES, tales como el Tucán pico iris (*Ramphastos sulphuratus*), el Loro frente blanca (*Amazona albifrons*) y el Zorzal maculado (*Hylocichla mustelina*) que indican que este fragmento de bosque mesófilo de montaña alberga una comunidad de aves sumamente importante en la región y que su conservación representaría no solo promover el buen estado de las poblaciones de aves residentes, sino también de especies migratorias, cuyas funciones ecológicas son múltiples y benéficas para el hombre, especialmente en una región que se encuentra bajo amenaza constante por la perturbación humana.*

Palabras clave: *riqueza, densidad, ecología de comunidades, comunidad de aves, estacionalidad*

Chapter VII. El Platanillo” Zimpizahua, a cloud forest fragment in central Veracruz, as support for the creation of an APC

Abstract

*Cloud forest is one of the most threatened terrestrial ecosystems in Mexico as a result of human disturbance. In this ecosystem inhabits on of the richest bird faunas by its number of species, its endemism's, and the species with restricted distribution. Cloud forests of central Veracruz are even more relevant since they are placed in a region known to be as one of the most important migratory passages in the world. However, in this region, the reduction of this kind of vegetation is even more drastic, since the state has lost 90% of its original vegetation cover. This study aims to describe the bird fauna of a fragment in Coatepec, Veracruz that is covered by cloud forest and second growth vegetation, based on the premise that birds are good indicators of ecosystem disturbance, allowing to identify those characteristics that make a bird community relevant and establishing the basic information to promote the site as a private conservation area. To accomplish this goal, we calculate species richness using Chao 2 estimator and we calculate bird density by hectare in 6 different moments from the beginning of the winter to the beginning of the summer 2020. Every time we conducted 10 point variable radius point counts during 5 minutes each, point counts where separated by 150 m. During each transect we registered ad libitum observations to sum to bird richness. We registered a total of 79 species and the richness estimator indicated this number is close to what is expected to be found in the site. From this list most especies were residentes, 69.6%, as it was expected, and 30.7% where migratory species (winter residents and transitory species). For the richness and density analysis we found variables between seasons. Being the number of species greater and significantly greater the density at the end of winter and at the beginning of spring, this matches with the passing of migratory species that apparently use the site for resting and refill of energy during its long migratory journey. We also register the presence of 13 species that are under some category of risk or protection in the NOM-059-SEMARNAT-2010, IUCN Red List of Threatened species or CITES such as the Keel-billed Toucan (*Ramphastos sulphuratus*), the White-fronted Parrot (*Amazona albifrons*) and the Wood Thrush (*Hylocichla mustelina*) that indicate that this fragment of cloud forest holds an important bird community in the region and that its conservation represents not only promote the good state of resident bird population but also migratory species whose ecological functions are multiple and beneficial to humans, especially in a region that its under constant threat occasioned human disturbance.*

Keywords: *Wealth, density, community ecology, bird community, seasonality*

Introducción

En México, el Bosque Mesófilo de Montaña (BMM) tiene una alta diversidad biológica, dado que su historia biogeográfica permite la existencia de especies tropicales y especies con

afinidad neártica (Gual-Díaz y Rendón-Correa 2014, Navarro-Sigüenza *et al.*, 2014). No obstante, es uno de los ecosistemas terrestres más amenazados a nivel nacional. Representaba originalmente cerca de 1% de la superficie nacional (Williams-Linera, 2007), sin embargo, como resultado de la perturbación humana, su superficie ha disminuido aceleradamente y para 2012 apenas cubría 0.6% del área total de bosque en México (Williams-Linera 2002).

El BMM alberga una de las avifaunas más ricas por su número total de especies, por la cantidad de endemismos y porque posee una de las proporciones más altas de especies restringidas ecológicamente (Escalante-Pliego *et al.*, 1998). En el centro de Veracruz el BMM se encuentra al borde de la desaparición debido a la fragmentación y sustitución de suelo por las actividades económicas y a asentamientos humanos; en general la vegetación natural del estado ha disminuido 90% (Williams-Linera *et al.*, 2002, Contreras-Hernández 2010).

A pesar de las agravantes, Veracruz es el segundo estado con mayor riqueza de aves en México (Navarro-Sigüenza *et al.*, 2014), entre las que se encuentran especies residentes, aquellas que están presentes todo el año y se reproducen en el sitio y las migratorias que son aquellas que viajan distancias cortas y largas estacionalmente en busca de aprovechar recursos alimenticios. Respecto a las segundas, mientras que las migratorias neártico-neotropicales son las que viajan largas distancias, vienen usualmente de sus sitios de anidación en Canadá y Estados Unidos durante el otoño, pasan el invierno en México, Centroamérica y Sudamérica y dejan estos sitios durante la primavera (Howell y Webb, 1996; Navarro-Sigüenza *et al.*, 2014). El centro de Veracruz cuenta con 703 especies (Montejo-Díaz y McAndrews, 2006) y se reconoce como uno de los sitios más importantes para las especies migratorias a nivel mundial, es considerada la región con la mayor diversidad de migrantes neártico-neotropicales (Ruelas *et al.*, 2005).

La presencia de las distintas especies de aves es indispensable para el mantenimiento de los servicios ambientales que proporcionan, tales como polinización, dispersión de semillas, control de plagas, entre otras (Ehrlich, 2000). Tanto especies residentes como migratorias cumplen funciones importantes en el ecosistema. Las aves migratorias aprovechan la disponibilidad de recursos alimenticios estacionales en cada región (Newton, 2008). Muestra de ello es que la riqueza de aves migratorias que llegan al neotrópico está positivamente correlacionada con la disminución de las poblaciones de artrópodos en sistemas agroforestales. Las comunidades de aves depredadoras mixtas (migratorias y residentes) con distintas estrategias de forrajeo, pueden reducir de manera más eficiente las poblaciones de artrópodos, comparado con el consumo que podrían realizar solas las aves residentes (Cardinale *et al.*, 2003; Van Bael *et al.*, 2008).

Las aves migratorias de larga distancia realizan un gasto de energía considerable durante sus viajes, y muchas especies realizan los movimientos migratorios en “etapas”, para lo que buscan sitios de descanso y reabastecimiento de energía usualmente conocidos como “stopovers” (Moore y Aborn, 2000). Diversos sitios en el estado de Veracruz por su

ubicación geográfica y orografía son utilizados como stopovers por aves migratorias de diversas familias (Ruelas *et al.*, 2005). Las aves pueden servir como indicadores del grado de perturbación de los ecosistemas dadas sus amplias funciones ecológicas, así como sus características biológicas y biogeográficas (Ornelas y Lara, 2002; Berlanga *et al.*, 2010).

La acelerada pérdida de vegetación natural en México ha promovido la creación de estrategias que permitan la conservación a particulares. Las Áreas privadas de conservación (APC) son predios de propiedad privada, en cuyo ámbito se encuentran muestras representativas del ecosistema natural característico del entorno en que se ubican, y que por iniciativa propia y en forma voluntaria, son conservados por sus propietarios (SEDEMA, 2016). En el estado de Veracruz las APC son parte de las políticas públicas de conservación (Zamorano-Martínez, 2014) y buscan incorporar mayores superficies territoriales para la protección del patrimonio nacional.

Actualmente existen diversos esfuerzos independientes para la creación de APC's. Entre ellas está el caso del predio El Platanillo, ubicado en el municipio de Coatepec, Veracruz, área cuya vegetación principal solía ser el BMM donde se conservan fragmentos de BMM rodeados de acahuales y cultivos abandonados. Esta área, como otras en la región puede servir como unión en corredores biológicos, conectando a dos o más regiones, con franjas de vegetación, bosques ribereños, túneles, plantaciones, vegetación remanente o extensiones amplias de bosques naturales (Neri-Suárez y Rodríguez-Ramírez, 2011). Obtener información acerca de la diversidad en los sitios con vegetación natural que se espera se conviertan en APC's es de suma importancia, pues constituye la base que indique las condiciones del ecosistema en el sitio y si su conservación resulta relevante y pertinente. Por tal motivo este trabajo de investigación tiene como objetivo describir avifauna del predio El Platanillo, en particular su riqueza, densidad y temporalidad e indicar aquellas características particulares de la comunidad y de algunas especies que dan importancia al sitio y a la vegetación que soporta dicha comunidad de aves.

Materiales y método

Área de estudio

Este trabajo se llevó a cabo en “El Platanillo”, ejido perteneciente a la localidad de Zimpizahua, Coatepec, Veracruz, México. Se encuentra situado en la porción sur del municipio en la zona intermedia entre Xico y la cabecera municipal de Coatepec, a su vez colinda con la carretera estatal Coatepec-Xico (Este), con el camino antiguo a Xico (Oeste) y con la unidad deportiva adyacente a la localidad Las Puentes (Sur), siendo estas las zonas urbanizadas próximas al sitio. También se ubican zonas agrícolas que están ocupadas por diversos cultivos y que a su vez son áreas de transición entre las localidades Las Puentes y San Marcos.

El Platanillo tiene una extensión de 28 ha de bosque mesófilo de montaña, su altitud varía entre los 1190 y 1160 m y presenta un clima semicálido húmedo, también se encuentran puntos de afloramientos de los manantiales “Platanillo Las Puentes” y “Platanillo Zimpizahua, que surten de agua potable a las poblaciones de Las Puentes y Zimpizahua. La vegetación que se presenta es secundaria y destacan especies arbóreas y arbustivas, la vegetación de los bosques mesófilo de montaña del centro de Veracruz se caracterizan por presentar una alta heterogeneidad entre sus diferentes elevaciones (Williams-Linera *et al.*, 2013). Entre las especies vegetales más representativas en el sitio se encuentran el café (*Coffea arabica*), la mala mujer (*Cnidioscolus multilobus*), el helecho serrucho (*Nephrolepis cordifolia*), el jinicuil (*Inga jinicuil*), naranjo (*Citrus aurantium*), roble (*Grevillea robusta*), entre otras.

Riqueza y Densidad

Se realizaron seis muestreos, de enero a junio de 2020, 3 durante el invierno (M1, M2 y M3), 2 durante la primavera (M4 y M5) y 1 en el verano (M6). Dependiendo de las condiciones climáticas y otros factores los muestreos se realizaron en uno o dos días. Se buscó que el registro de las aves no se viera afectado por lluvia, neblina, altas temperaturas, etc., es decir, que las condiciones ambientales fueran similares, para que los datos obtenidos fuesen comparables.

Se ubicaron, dentro del área de estudio, 10 puntos de conteo de radio variable (Buckland *et al.*, 1993), separados un mínimo de 150 m entre sí, cada punto tuvo una duración de 5 minutos de acuerdo con Ralph *et al.* (1996). Las observaciones se realizaron durante las primeras cuatro horas después de la salida del sol. Las aves fueron observadas con binoculares Eagle Optics Denali 8x42 e identificadas con la ayuda de las guías Howell y Webb (1995) y Sibley (2014), así como mediante registros auditivos. Una vez que el observador llegaba al punto de conteo se registró cada una de las aves detectadas, anotando su especie y la distancia inicial al observador. Las distancias entre el observador y el ave fueron estimadas con un telémetro. Las aves observadas desde el punto, volando sobre la vegetación (sobrevuelos), para las cuales no podía asegurarse que se hubiesen perchado, se registró únicamente la especie. Las aves cuya vocalización no fue identificada inmediatamente fueron grabadas para su posterior identificación en la cual se solicitó el apoyo de expertos y se compararon los resultados posteriormente en la página web xeno-canto (dedicada a compartir cantos de aves de todo el mundo, de uso abierto y curada por expertos). Durante el trayecto sistemático entre puntos de conteo se realizaron registros de observaciones ad libitum, lo cual incrementó el registro de las aves presentes en el sitio.

La riqueza de aves se determinó con la información de registros sistemáticos (presencia y abundancia) utilizando el software EstimateS versión 9.1.0. Se calculó empleando el estimador no paramétrico Chao 2 basado en la incidencia de individuos, con un intervalo de confianza de 95% para el cual se requiere que la mayoría de las especies haya sido registrada más de una ocasión (Escalante-Espinoza, 2003; Colwell, 2004).

La densidad de la comunidad de aves en el sitio se calculó utilizando los registros de individuos y la distancia radial al observador, utilizando el programa Distance versión 7.3 (Thomas *et al.*, 2010). No se incluyeron los registros ad libitum ya que incluyen individuos de paso, aquellos para los que no puede asegurarse que hagan uso del sitio por no haber sido observados perchados, o individuos que sobrevolaban el sitio para los que no se registró distancia radial al observador. Para poder determinar si existen diferencias en la densidad de aves en el sitio en las distintas fechas muestreadas, se compararon los intervalos de confianza a 84% que emulan una prueba estadística $P(a) = 0.05$ (MacGregor-Fors y Payton, 2013), cuando los intervalos de la densidad no se traslapan, se considera que existen diferencias de densidad entre las comunidades (MacGregor-Fors y Payton 2013; Payton *et al.*, 2003).

Estacionalidad, endemismos y categorías de riesgo

La estacionalidad regional (centro de Veracruz) se registró de la siguiente manera: residente todo el año y anida (R), visitante que no se reproduce en el estado (W), residente de verano solo anida (S), transitoria (T) y accidental o vagabundo (A) de acuerdo con el listado de Montejo y McAndrews (2006). Asimismo, tras el análisis de la presencia de las especies a lo largo del periodo del estudio, se determinaron categorías locales: Residente (R), especies que se conoce que no son migratorias y que se registraron en la mayoría de los muestreos; residente de invierno (RI), especies que se registraron durante la mayor parte de la temporada invernal y el inicio de la primavera; y transitoria (T), especies que se registraron una o dos veces y solo en la temporada de migración.

Para la obtención de las categorías de riesgo en México de aves y su nivel de endemismo se consultó la Modificación del Anexo Normativo III (2019), Lista de especies en riesgo de la Norma Oficial Mexicana NOM-059-SEMARNAT-2010 “Protección ambiental-Especies nativas de México de flora y fauna silvestre- Categorías de riesgo y especificaciones para su inclusión, exclusión o cambio -Lista de especies en riesgo”. Se tomó en cuenta también las especies que se encuentren bajo protección de la Unión Internacional para la conservación de la Naturaleza (IUCN), dentro de la Lista Roja de Especies Amenazadas y los apéndices de la Convención sobre el Comercio Internacional de Especies Amenazadas de Fauna y Flora Silvestres (CITES).

Resultados

Riqueza

Se registraron un total de 78 especies de aves (Tabla 1) agrupadas en 13 órdenes y 28 familias tomando en cuenta los individuos registrados durante los días de muestreo, incluyendo especies ad libitum y especies que sobrevolaban el sitio durante salidas. Mientras que la lista de especies que hacen uso del sitio fue de 68 especies, registradas durante el esfuerzo de muestreo constante. Del total de especies registradas 70% son residentes (55), 14.1% son residentes invernales (11) y 17% son transitorias (13) (Tabla 1).

El cálculo de riqueza empleado (Chao2) estima que en el sitio existen 75.1 especies de aves (DE \pm 16.1). En la figura 1 se observa que la curva de acumulación de especies que corresponde a la estimación parece llegar a la asíntota, lo que indica que durante los muestreos se logró un buen acercamiento al número total de especies en el sitio de estudio.

Se encontraron seis especies dentro de la NOM-059-SEMARNAT-2010, de las cuales cinco se encuentran bajo protección especial (*Phaetornis striigularis*, *Campephilus guatemalensis*, *Micrastur semitorquatus*, *Amazona albifrons* y *Psarocolius montezuma*) y una amenazada (*Ramphastos sulfuratus*); dentro de la lista roja de la UICN se registraron dos especies en categoría casi amenazadas (*Hylocichla mustelina* y *Contopus cooperi*) y el resto de las especies se encuentra en la categoría de menor preocupación. Así mismo dentro de la CITES se encontraron seis especies, donde seis se ubicaron en el Apéndice II de esta (Tabla 2).

Estacionalidad

La Tabla 3 muestra que el momento en que se registró mayor número de especies fue el muestreo 4 (44), seguido del muestreo 5 (40), mientras que el mes en el que se registró menor número de especies fueron el muestreo 1 y 6 (24 en ambos casos).

Se registraron 13 especies, 17% del total de especies, únicamente durante la temporada de migración (muestreos de primavera) y que clasificamos como transitorios para El Platanillo (*Leiothlypis celata*, *Passerina caerulea*, *Setophaga castanea*, *Catharus ustulatus*, *Pheucticus ludovicianus*, *Vireo gilvus*, *Hylocichla mustelina*, *Contopus cooperi*, *Coccyzus americanus*, *Cardellina canadensis*, *Setophaga fusca*, *Setophaga petechia*, *Passerina cyanea*)

Densidad

Se obtuvo una densidad media de 75.7 ind/ha (DE \pm 39.3). En las estimaciones obtenidas por muestreo, la densidad más alta se registró en el muestreo 3 (134.8 ind/ha), que es distinta a todas las demás densidades calculadas. La densidad durante el muestreo 4 (112.6 ind/ha), fue distinta a las densidades del muestreo 5 (46.3 ind/ha), pero no al resto de los muestreos. La densidad más baja se registró en el muestreo 1, al inicio del invierno (41.1 ind/ha) y en el muestreo 5 al final de la primavera (46.3 ind/ha). Figura 2.

Discusión

Riqueza

La riqueza total observada de aves en el Platanillo fue de 78 especies, de las cuales la mayoría son residentes, seguido por el grupo de migratorias transitorias 17%, que solo se encuentran durante la época migratoria, y por último por las especies migratorias residentes de invierno, 14.1%. La curva obtenida de la estimación parece estar cercana a alcanzar la asíntota lo que indica que la riqueza observada está cercana a la totalidad de especies posibles en el sitio. Hernández-Baños y colaboradores (1995) reportaron una riqueza de 139 especies para los bosques húmedos del centro de Veracruz. Las proporciones de especies residentes,

migratorias y transitorias registradas en este estudio coinciden con lo esperado y lo que se conoce para el bosque mesófilo de montaña de la región. En un estudio más amplio que abarcó 37 fragmentos de 1ha a 519ha en el bosque mesófilo de la región central de Veracruz, se reportaron 88 especies residentes (Rueda-Hernández *et al.*, 2015), mientras que en nuestro estudio registramos 57. Asimismo, en un estudio realizado solo con aves migratorias del Orden *passeriformes* en un fragmento de bosque mesófilo en el municipio de Acajete contiguo al municipio de Coatepec, reportaron 35 especies de *passeriformes* durante dos temporadas migratorias (primavera y verano, Lobato-García 2019). Cifra cercana a los 22 *passeriformes* reportados en este trabajo, producto del muestreo de una sola temporada migratoria. Martínez-Morales (2005) reportaron una riqueza de 181 especies en 13 fragmentos de bosque mesófilo en el estado de Hidalgo, que se conoce tiene una composición de avifaunas similares a las del Centro de Veracruz (Hernández-Baños *et al.*, 1995),

Durante los muestreos de primavera se registraron 16 nuevas especies de las 68 registradas en los puntos de conteo, lo que corresponde a 23.5% de los registros y de las cuales 13 son transitorias, revelando así la importancia de hacer observaciones durante esta época. Es probable que si se incluyeran muestreos durante la migración de otoño la riqueza incrementaría debido a que se ha estudiado que las especies migratorias tienen una ruta más estricta, puesto que de mediados de agosto a mediados de noviembre (durante el pico migratorio) se presentan alrededor de 15 frentes de viento frío de hasta 75 kph, forzando a las aves a transitar por una misma región entre la costa y la sierra haciendo un efecto de cuello de botella (Ruelas-Inzunza *et al.*, 2005, Bayly *et al.*, 2017), región en la que se encuentra nuestro sitio de estudio; a diferencia de la migración de primavera en la que se presentan condiciones ambientales distintas en el área por la que transitan las migratorias donde suele ser más amplia (Ruelas-Inzunza *et al.*, 2005). Aunado a esto el registro de especies en otoño podría incrementarse pues de manera general se considera que la estancia de las aves en los stopovers (que puede durar de 1 día a semanas) es más corta durante la migración de primavera que en otoño. Esto es atribuido a que durante la primavera los días son más largos y permiten que los individuos tengan más tiempo de forrajear para abastecerse (Nilsson *et al.*, 2013).

Densidad

Tal como sucedió con la riqueza, la densidad aumentó significativamente durante los muestreos que corresponden a la temporada migratoria, el final del invierno y la primavera. La densidad para el final del invierno (134.8 ind/ha) se triplicó comparada con la que se registró al inicio del invierno y al inicio del verano (41.1 y 47.6 ind/ha respectivamente). Esto se explica puesto que el centro de Veracruz atraviesa una de las rutas migratorias más importantes del mundo (Ruelas-Inzunza *et al.*, 2005, Bayly *et al.*, 2017) y del mismo modo existen en el área diversos sitios que son utilizados como áreas de descanso y reabastecimiento de energía. La estancia de las aves en los stopovers puede ser de distinta duración de acuerdo con sus estrategias migratorias, aunque de manera general estas paradas

son más cortas durante la migración de primavera que en otoño, debido a que durante la primavera los días son más largos y permiten que los individuos tengan más tiempo de forrajear para abastecerse (Nilsson *et al.*, 2013).

No encontramos diferencias en la densidad entre invierno y verano. Aun cuando la ausencia de las especies migratorias podría implicar un descenso en la densidad de las aves en el sitio, esto no ocurrió y podría deberse a que las distintas especies residentes de la región son menos estrictas en sus requerimientos durante la temporada no reproductiva y puede encontrarse en toda clase de sistemas, incluidos los perturbados, sin embargo durante la temporada de reproducción (verano) son más selectivos y se concentran en los fragmentos de bosque (MacGregor-Fors *et al.*, 2018).

Especies en riesgo

Cabe hacer notar que en este pequeño fragmento de 28 ha, se encontraron 15 especies en alguna categoría de riesgo o protección por la NOM-059-SEMARNAT-2010 y la lista roja de la UICN o CITES. De estas destacan las residentes como el tucán pico iris (*Ramphastos sulphuratus*), el Loro frente blanca (*Amazona albifrons*) y la Zacua mayor (*Psarocolius montezuma*). Particularmente el tucán pico iris y el Perico frente blanca son víctimas de tráfico de especies además de ser afectados por la pérdida de hábitat (Iñigo-Elías y Ramos 1991). Entre las especies migratorias encontramos al Pibí boreal (*Contopus cooperi*) y al Zorzal maculado (*Hylocichla mustelina*), esta última con poblaciones en decline por el efecto que tiene la lluvia ácida, el reducido tamaño de los fragmentos en donde anida que va de la mano con la pérdida de hábitat (Weinberg and Roth 1998, Hames *et al.*, 2002).

Conclusión

Al igual que en otros estudios, el fragmento de bosque mesófilo de montaña que estudiamos muestra una gran diversidad de aves, a pesar de ser un fragmento pequeño y rodeado de tierras modificadas. La presencia de diversas aves, particularmente residentes en la época reproductiva habla del potencial que existe en el sitio para conservar las funciones ecológicas que lleva a cabo la comunidad (Sekercioglu, 2006) y que a su vez se ve reflejado en servicios ecosistémicos para las comunidades aledañas.

Siendo El Platanillo un área de vegetación natural y en regeneración, inmersa en una matriz de cultivos, pastizales y pequeñas poblaciones, resulta de suma importancia su conservación. La elevación de la riqueza, así como la densidad de aves en el sitio durante los meses de migración de las aves, ponen de manifiesto que es un sitio que utilizan como stopover y se conoce que la desaparición de estos sitios traería consigo la disminución acelerada de las especies migratorias (Mehlman *et al.*, 2005, Bayly *et al.*, 2017). Siendo la disminución de estas especies un tema de especial preocupación en la actualidad puesto que tan solo el año pasado un estudio registró que se estima una disminución de 2.9 billones de aves del norte del continente americano, de 1970 a la fecha; lo que significa 1 de cada 4 aves (Rosenberg *et*

al., 2019). De estas aves 1 millón de las aves desaparecidas corresponde a aves de bosque como las que llegan a nuestro sitio de estudio.

Esperamos que nuestro estudio no solo sirva para dar luz en el conocimiento de la avifauna de la región, sino también para impulsar estudios que puedan sustentar la conservación de pequeñas áreas en las que aún se encuentra vegetación nativa y que puedan incluso derivar en el decreto de Áreas Privadas para la Conservación. Recordando que estos fragmentos son cada vez más relevantes ante la acelerada deforestación y cambio uso de suelo en México.

Agradecimientos

Al programa para el desarrollo profesional docente. Apoyo para el fortalecimiento de cuerpos académicos 2019 por la beca otorgada. A Ulises León por el apoyo en campo y a Alberto Lobato por el apoyo en la identificación de aves.

Referencias

- Bayly, J. N., Rosenberg, K. V., Easton, W. E, Gómez, C., Carlisle, J., Ewert, D. N., Drake, A. y Goodrich L. 2017. Major stopover regions and migratory bottlenecks for Neartick-Neotropical landbirds within the Neotropics: a review. *Bird Conservation International*, page 1 of 26. © BirdLife International, 2017 doi:10.1017/S0959270917000296
- Berlanga, H., J. A. Kennedy, T. D. Rich, M. C. Arizmendi, C. J. Beardmore, P. J. Blancher, G. S. Butcher, A. R. Couturier, A. A. Dayer, D. W. Demarest, W. E. Easton, M. Gustafson, E. Íñigo-
- Elías, E. A. Krebs, A. O. Panjabi, V. Rodríguez- Contreras, K. V. Rosenberg, J. M. Ruth, E. Santana-Castellón, R. M. Vidal y T. Will. 2010. Conservando a nuestras aves compartidas: la visión trinacional de Compañeros en Vuelo para la conservación de las aves terrestres. *Cornell Laboratory of Ornithology, Ithaca*. 52 p.
- Buckland, S. T., Anderson, D. R., Burnham, K. P. y Laake, J. L. 1993. *Distance Sampling: Estimating Abundance of Biological Populations*. Chapman & Hall, London
- Sekercioglu, C.H 2006. Increasing awareness of avian ecological function. *Trends in Ecology and Evolution*
- Cardinale, B. J., Harvey, C. T., Gross, K., y Ives, A. R. 2003. Biodiversity and biocontrol: emergent impacts of a multi-enemy assemblage on pest suppression and crop yield in an agroecosystem. *Ecology letters*, 6(9), 857-865.
- Colwel, R. K., Xuan-Mao, C. y Chang J. 2004. Interpolando, extrapolando y comparando las curvas de acumulación de especies basadas en su incidencia. En: *Sobre Diversidad Biológica: el significado de las diversidades alfa, beta y gama*. Halffer, G., Soberón, J., Koleff, P. y Melic, A. Capítulo 6, p. 73-84
- Contreras-Hernandez, A. 2010. Los cafetales de Veracruz y su contribución a la sustentabilidad. *Revista estudios agrarios*.

- David W. Mehlman, Sarah E. Mabey, David N. Ewert, Charles Duncan, Becky Abel, David Cimprich, Robert D. Sutter, Mark Woodrey. 2005 "Conserving stopover sites for forest-dwelling migratory landbirds," *The Auk*, 122(4), 1281-1290
- Ehrlich, P. R. 2000. ¿Por qué preocuparnos de las aves? Pp. 15-16 en: Ceballos, G. y L. Márquez. *Las aves de México en peligro de extinción*, Comisión Nacional para el conocimiento y Uso de la Biodiversidad. Instituto de Ecología. México, D.F
- Escalante-Espinoza, T. 2003. ¿Cuántas especies hay? Los estimadores no paramétricos de Chao. *Elementos: ciencia y cultura*. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, México pp.53-56
- Escalante-Pliego, P., Navarro-Sigüenza A. y Peterson A. 1998. Un análisis geográfico, ecológico e histórico de la diversidad de aves terrestres de México. Instituto de Biología, UNAM, México. *Diversidad biológica de México: orígenes y distribución* p. 279-304
- Gual-Díaz, M. y A. Rendón-Correa (comps.). 2014. *Bosques mesófilos de montaña de México: diversidad, ecología y manejo*. Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad. México. 352 p.
- H. Weinberg• and R.R. roth2. 1998. Forest area and habitat quality for nesting wood thrushes. *Auk*
- Hernández-Baños, Blanca & Peterson, Andrew & Navarro-Sigüenza, Adolfo & Escalante, Patricia. (1995). Bird faunas of the humid montane forests of Mesoamerica: Biogeographic patterns and priorities for conservation. *Bird Conserv. Int.* 5.
- Howell, S. N. G. y S. Webb 1995. *A guide to the birds of Mexico and northern Central America*. Oxford University Press, New York. 851
- Iñigo-Elias, E. E., & Ramos, M. A. (1991). The psittacine trade in Mexico. *Neotropical wildlife use and conservation*. The University of Chicago Press, Chicago, 380-392.
- Lobato-García, 2019. *Temporalidad, abundancia y composición de Passeriformes neárticoneotropicales en el centro de Veracruz*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Biología, Universidad Veracruzana.
- MacGregor-Fors, I., y Payton, M. E. 2013. Contrasting diversity values: statistical inferences based on overlapping confidence intervals. *PLoS One*, 8(2): e56794.
- Martínez Morales, Miguel. (2005). Landscape patterns influencing bird assemblages in a fragmented Neotropical cloud forest. *Biological Conservation*. 121. 117-126. 10.1016/j.biocon.2004.04.015.
- Montejo Díaz, J. y A. McAndrews. 2006. Listado de las aves de Veracruz, México/Check-list of the Birds of Veracruz, México. *Boletín de Divulgación No. 1/Outreach Bulletin No. 1. Endémicos Insulares*, A.C. Veracruz, Veracruz, México
- Moore, Frank & Aborn, David. 2000. Mechanisms of en route habitat selection: How do migrants make habitat decisions during stopover? *Avian Biol.* 20.
- Navarro-Sigüenza, A. G., Rebón-Gallardo, M. F., Gordillo-Martínez, A., Peterson, T. A. Berlanga-García, H. y Sánchez-González, L. A. 2014. Biodiversidad de aves en México. *Revista Mexicana de Biodiversidad*

- Neri-Suárez, M. y Rodríguez-Ramírez, A. E. 2011. Diseño y análisis de corredores biológicos locales para el ejido Francisco Villa, Tenosique, Tabasco. Memorias: 2do. Encuentro Nacional de Investigación Científica y 1er. Simposium Internacional de Investigación Multidisciplinaria
- Newton, I. 2008. *The Migration Ecology of Birds*. Oxford: Elsevier Book Aid International
- Nilsson, C., Klaassen, R. H., y Alerstam, T. 2013. Differences in speed and duration of bird migration between spring and autumn. *The American Naturalist*, 181(6), 837-845.
- Ornelas, J. F. y Lara C. 2003. Conservación de interacciones planta-aves. En: *Conservación de aves: experiencias en México*, H. Gómez-de Silva y A. Oliveras (eds.). CIPAMEX, Conabio, NFWF, México, D. F. p. 195-223
- Ralph JC., Geoffrey R., Pyle P., Martín T., DeSante D., Milá B. 1996. *Manual de métodos de campo para el monitoreo de aves terrestres*. United States Department of Agriculture
- Ralph S. Hames, Kenneth V. Rosenberg, James D. Lowe, Sara E. Barker, and André A. Dhondt. 2002. Adverse effects of acid rain on the distribution of the Wood Thrush *Hylocichla mustelina* in North America. *PNAS* August 20, 2002 99 (17) 11235-11240; <https://doi.org/10.1073/pnas.172700199>
- Rosenberg, K., V., Dokter, A. M., Blancher, P. J., Sauer, J. R., Smith, P. A., Stanton, J. C., Panjabi, A., Helft, L., Parr, M. y Marra P. P. 2019. Decline of the North American avifauna. *Science* 04 Oct 2019: Vol. 366, Issue 6461, pp. 120-124
- Rueda-Hernández, Rafael & MacGregor-Fors, Ian & Renton, Katherine. (2015). Shifts in resident bird communities associated with cloud forest patch size in Central Veracruz, Mexico. *Avian Conservation and Ecology*. 10. 2. 10.5751/ACE-00751-100202.
- Ruelas, E. R., Hoffman, S. W., y Goodrich, L. J. 2005. Stopover ecology of Neotropical migrants in central Veracruz, Mexico. In In: Ralph, C. John; Rich, Terrell D., editors 2005. *Bird Conservation Implementation and Integration in the Americas: Proceedings of the Third International Partners in Flight Conference*. 2002 March 20-24; Asilomar, California, 43 Volume 2 Gen. Tech. Rep. PSW-GTR-191. Albany, CA: US Dept. of Agriculture, Forest Service, Pacific Southwest Research Station: p. 657-672 (Vol. 191).
- Thomas L., Buckland, S. T., Rexstad, E. A., Jeff L. Laake, J. L., Strindberg S., Hedley S. L., Bishop, J. R. B., Marques, T. A. y Burnham, K. P. 2010. Distance software: design and análisis of distance sampling surveys for estimating population size. *Journal of Applied Ecology*. P 5-14
- Van Bael, S. A., Philpott, S. M., Greenberg, R., Bichier, P., Barber, N. A., Mooney, K. A., y Gruner, D. S. 2008. BIRDS AS PREDATORS IN TROPICAL AGROFORESTRY SYSTEMS. *Ecology*, 89(4), 928-934.
- Williams-Linera, G. 2007. *El Bosque de Niebla del centro de Veracruz: Ecología, Historia y destino en tiempos de fragmentación y cambio climático*. CONABIO. Instituto de Ecología, A. C., Xalapa Veracruz, México
- Williams-Linera, G., Manson, R. H. y Isunza-Vera, E. 2002. La fragmentación del bosque mesófilo de montaña y patrones de uso del suelo en la región oeste de Xalapa, Veracruz, México. *Madera y Bosques*8(1):73-89.

- Williams-Linera, Guadalupe & Toledo, María & Gallardo, Claudia. 2013. How heterogeneous are the cloud forest communities in the mountains of central Veracruz, Mexico? *Plant Ecology*. 214. 685. 10.1007/s11258-013-0199-5.
- Zamorano-Martínez, G. C. 2014. Gestión de las Áreas Privadas de Conservación (APC) en Veracruz: Hacia la construcción de una propuesta para el Estado. Tesis de Maestría en Gestión Ambiental para la Sustentabilidad. Facultad de Biología. Universidad Veracruzana. Xalapa, México.

Tablas

Tabla 2. Presencia y estacionalidad de aves durante los muestreos

Especie	Temporalidad en el estado de Veracruz	Muestreos por puntos de conteo						Temporalidad de registros <i>Ad libitum</i>
		M1	M2	M3	M4	M5	M6	
<i>Ortalis vetula</i>	R			X	X	X		
<i>Leptotila verreauxi</i>	R	X	X	X	X	X	X	
<i>Crotophaga sulcirostris</i>	R							Primavera
<i>Piaya cayana</i>	R	X			X		X	
<i>Coccyzus americanus</i>	T				X			
<i>Streptoprogne zonaris</i>	R							Invierno
<i>Phaethornis striigularis</i>	R		X			X		
<i>Campylopterus curvipennis</i>	R	X	X	X	X	X	X	
<i>Amazilia cyanocephala</i>	R	X	X	X	X	X		
<i>Amazilia beryllina</i>	R			X	X	X	X	
<i>Amazilia yucatanensis</i>	R			X	X			
<i>Coragyps atratus</i>	R			X		X	X	
<i>Cathartes aura</i>	R		X		X	X		
<i>Rupornis magnirostris</i>	R	X	X	X	X	X	X	
<i>Glaucidium brasilianum</i>	R	X		X				
<i>Trogon caligatus</i>	R							Invierno
<i>Momotus coeruliceps</i>	R						X	
<i>Ramphastos sulfuratus</i>	R			X	X		X	
<i>Melanerpes aurifrons</i>	R			X	X	X	X	
<i>Colaptes rubiginosus</i>	R	X						
<i>Dryocopus lineatus</i>	R					X		
<i>Campephilus guatemalensis</i>	R						X	
<i>Micrastur semitorquatus</i>	R		X	X				
<i>Amazona albifrons</i>	R							Invierno
<i>Tityra semifasciata</i>	R	X		X		X	X	
<i>Myiarchus tuberculifer</i>	R		X	X		X		
<i>Pitangus sulfuratus</i>	R	X		X	X	X	X	
<i>Megarynchus pitangua</i>	R		X			X		
<i>Myiozetetes similis</i>	R	X		X	X	X	X	
<i>Contopus cooperi</i>	T				X			
<i>Empidonax occidentalis</i>	R		X		X	X		
<i>Vireo solitarius</i>	RI	X	X	X				
<i>Vireo gilvus</i>	T				X			
<i>Psilorhinus morio</i>	R	X		X	X	X	X	
<i>Campylorhynchus zonatus</i>	R			X		X		
<i>Pheugopedius maculipectus</i>	R	X	X	X		X		

Especies	Temporalidad en el estado de Veracruz	Muestreos por puntos de conteo						Temporalidad de registros <i>Ad libitum</i>
		M1	M2	M3	M4	M5	M6	
<i>Uropsila leucogastra</i>	R			X				
<i>Polioptila caerulea</i>	R		X	X				
<i>Catharus ustulatus</i>	T				X			
<i>Hylocichla mustelina</i>	T				X			
<i>Turdus grayi</i>	R			X	X	X	X	
<i>Dumetella carolinensis</i>	RI	X	X	X	X			
<i>Euphonia affinis</i>	R			X	X		X	
<i>Euphonia hirundinacea</i>	R	X	X	X	X	X		
<i>Euphonia elegantissima</i>	R		X		X			
<i>Chlorospingus flavopectus</i>	R		X	X	X	X	X	
<i>Arremon brunneinucha</i>	R							Otoño
<i>Aimophila rufescens</i>	R		X			X	X	
<i>Psarocolius montezuma</i>	R	X	X	X	X	X	X	
<i>Icterus galbula</i>	RI			X	X			
<i>Molothrus aeneus</i>	R					X		
<i>Dives dives</i>	R	X	X	X	X	X	X	
<i>Quiscalus mexicanus</i>	R					X	X	
<i>Parkesia motacilla</i>	RI							Otoño
<i>Mniotilta varia</i>	RI	X		X	X			
<i>Leiothlypis celata</i>	T			X				
<i>Setophaga ruticilla</i>	RI							Primavera
<i>Setophaga americana</i>	RI		X		X			
<i>Setophaga pitiayumi</i>	R							Otoño
<i>Setophaga magnolia</i>	RI	X	X		X	X		
<i>Setophaga castanea</i>	T				X			
<i>Setophaga fusca</i>	T					X		
<i>Setophaga petechia</i>	T					X		
<i>Setophaga virens</i>	RI	X	X	X	X	X		
<i>Basileuterus rufifrons</i>	R		X		X			
<i>Basileuterus culicivorus</i>	R	X	X	X	X	X	X	
<i>Cardellina canadensis</i>	T					X		
<i>Cardellina pusilla</i>	RI	X	X	X	X	X		
<i>Piranga rubra</i>	RI	X	X		X			
<i>Piranga leucoptera</i>	R		X				X	
<i>Habia fuscicauda</i>	R	X	X	X	X	X		
<i>Pheucticus ludovicianus</i>	T			X	X			
<i>Cyanocompsa parellina</i>	R			X	X			
<i>Passerina caerulea</i>	T				X			

Especie

Muestreos por punto de conteo

	Temporalidad en el estado de Veracruz	Temporalidad						Temporalidad de registros <i>Ad libitum</i>
		M1	M2	M3	M4	M5	M6	
<i>Passerina cyanea</i>	T					X		
<i>Thraupis abbas</i>	R				X		X	
<i>Sporophila moreletii</i>	R						Primavera	
<i>Saltator atriceps</i>	R				X	X		

Tabla 2. Especies de aves con alguna categoría de protección nacional e internacional

Especie	NOM-059	IUCN	CITES
<i>Phaethornis striigularis</i>	Protección especial		Apéndice II
<i>Campylopterus curvipennis</i>			Apéndice II
<i>Amazilia Cyanocephala</i>			Apéndice II
<i>Amazilia beryllina</i>			Apéndice II
<i>Amazilia yucatanensis</i>			Apéndice II
<i>Ramphastos sulfuratus</i>	Amenazada		Apéndice II
<i>Campephilus guatemalensis</i>	Protección especial		
<i>Micrastur semitorquatus</i>	Protección especial		
<i>Amazona albifrons</i>	Protección especial		
<i>Contopus cooperi</i>		Casi amenazada	
<i>Hylocichla mustelina</i>		Casi amenazada	
<i>Psarocolius montezuma</i>	Protección especial		

Tabla 3. Riqueza observada (Sobs), riqueza estimada (Sest) y densidad (D) durante los días de muestreo incorporando registros *ad libitum* solo para riquezas

Muestreo	Invierno			Primavera		
	1	2	3	4	5	6
S(obs)	24	29	36	44	40	24
D DE± 39.3	41.09	71.62	134.8	112.58	46.30	47.63

Figuras

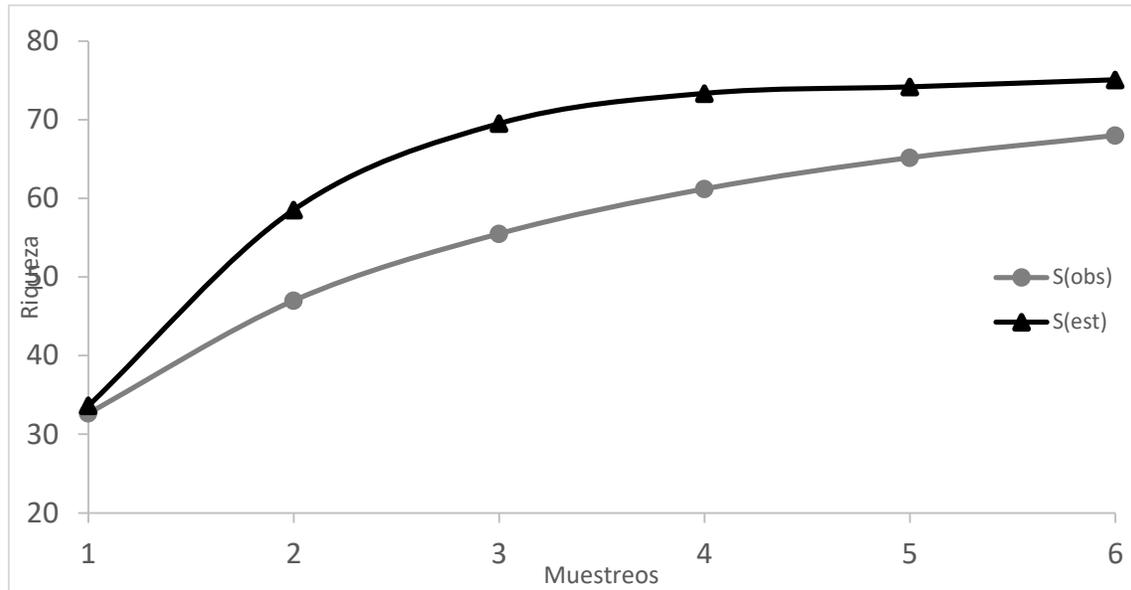


Figura 1. Curva de acumulación de especies para la riqueza estimada (Sest) y riqueza observada (Sobs) durante los seis muestreos, la curva de la riqueza estimada (Sest) indica que durante los muestreos se logró un buen acercamiento al número estimado de especies en el sitio (75.1)

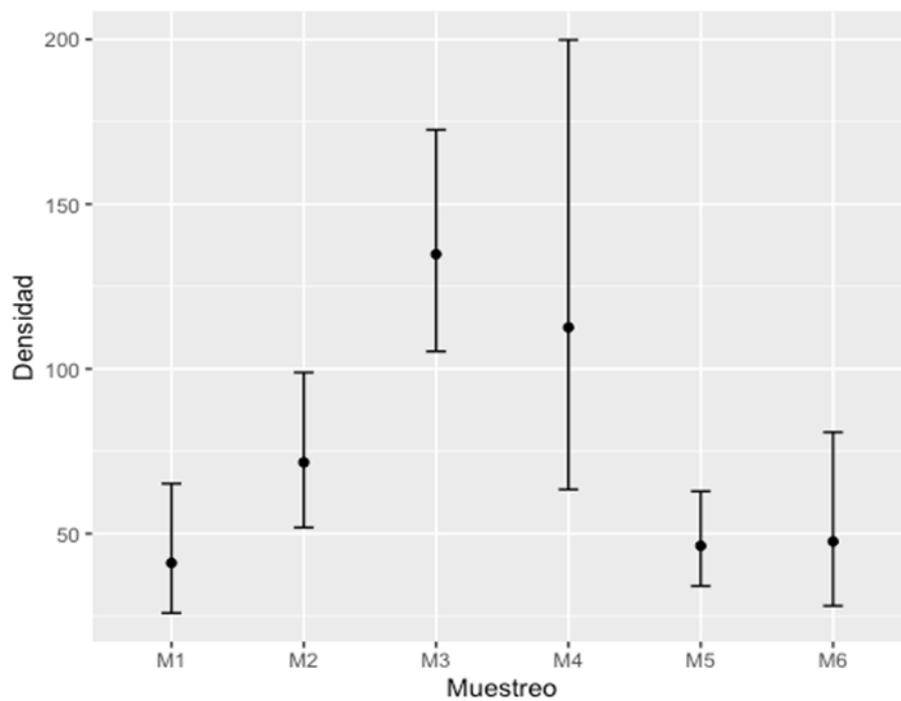


Figura 2. Densidad por ha durante los muestreos *Área temática: Tecnología y Biotecnología-ambiental*

Área temática: Tecnología y Biotecnología-ambiental

Capítulo VIII. Evaluación del proceso de Peroxidación Electroquímica como alternativa para la remoción de colorantes textiles en un efluente real

Lilia Margarita Herrera-Ibarra^{1*}, Alejandra Martín-Domínguez¹, Sara Pérez-Castrejón¹, Rosa María Ramírez-Zamora², Jennifer Alexis Bañuelos-Díaz¹

¹Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Blvd. Paseo Cuauhnáhuac 8532, Progreso, Jiutepec, Mor. C.P. 62550.

²Instituto de Ingeniería- Universidad Nacional Autónoma de México. Circuito Escolar s/n, Ciudad Universitaria, Alcaldía Coyoacán, México D.F., C.P. 04510.

*Autor de correspondencia: liliahi.92@gmail.com

Resumen

Se analizó en laboratorio la aplicación del proceso de Peroxidación Electroquímica como una alternativa para el tratamiento de las aguas residuales generadas por una industria textil mexicana. El proceso consiste en la electrogeneración de Fe utilizando electrodos de sacrificio de acero al carbón (Electrocoagulación) y la aplicación de H₂O₂ en forma de reactivo. El proceso se combinó con etapas subsecuentes de floculación, sedimentación y filtración al vacío para remover los precipitados formados. Con el fin de maximizar la remoción de carbono orgánico disuelto (COD) y la decoloración del efluente, se optimizaron las variables de estudio (Fe, H₂O₂ y pH), utilizando la metodología de superficie de respuesta con un diseño central compuesto. Los resultados mostraron que las mejores condiciones de operación para la degradación de COD y la decoloración del efluente estudiado fueron 747 mg/L de Fe y 1,225.95 mg/L de H₂O₂ a pH 3. Bajo estas condiciones, el proceso logró una remoción máxima de COD del 86.80% y una decoloración de 81.40%, así como una disminución de 98.67% de turbiedad y 80.95% de DQO. Se comparó el sistema de estudio con la aplicación individual de la Electrocoagulación y de la oxidación, utilizando la concentración de Fe y H₂O₂ determinada como "óptima" en diseño de experimentos. La eficiencia de remoción al aplicar la Electrocoagulación fue de 33.36% para COD y 70.35% para color, mientras que el efecto de la oxidación con H₂O₂ fueron 49.87% para COD y 77.73% para color.

Palabras clave: Peroxidación Electroquímica, Electrocoagulación, Fenton, Oxidación avanzada, Optimización, Efluentes textiles.

Chapter VIII. Evaluation of the Electrochemical Peroxidation process as an alternative for the removal of textile dyes in a real effluent.

Abstract

The application of the Electrochemical Peroxidation process as an alternative for the treatment of wastewater generated by a Mexican textile industry was analyzed in laboratory. The process consists of the Fe electrogeneration using carbon steel sacrificial electrodes

(Electrocoagulation) and the application of H₂O₂ as an oxidant. The process was combined with subsequent stages of flocculation, sedimentation, and vacuum filtration to remove the formed precipitates. In order to maximize the removal of dissolved organic carbon (COD) and the color removal, the values of three factors (Fe, H₂O₂ and pH) were optimized, using the response surface methodology in a central composite design. The results showed that the best operating conditions for COD removal and discoloration of the studied effluent were 747 mg/L of Fe and 1,225.95 mg/L of H₂O₂ at pH 3. Under these conditions, the process achieved a maximum COD removal of 86.80% and discoloration of 81.40%, as well as a decrease of 98.67% turbidity and 80.95% COD. The study system was compared with the individual application of Electrocoagulation and oxidation, using the concentration of Fe and H₂O₂ determined as "optimal" in the design of experiments. The removal efficiencies for Electrocoagulation were 33.36% of COD and 70.35% of color, while the values for H₂O₂ oxidation were 49.87% of COD and 77.73% of color.

Keywords: *Electrochemical peroxidation, Electrocoagulation, Fenton, Advanced oxidation, Optimization, Textile effluents.*

Introducción

En la actualidad existen más de 100,000 colorantes comerciales disponibles en el mercado, con una producción anual estimada de 7×10^7 toneladas, estos son ampliamente utilizados en industrias textiles, de alimentos, cosméticas, y de impresión de papel, siendo la industria textil, por mucho, el mayor consumidor (Silveira *et al.*, 2009). Se estima que aproximadamente entre el 10-50% de esos colorantes quedan en el agua al final de los procesos, ya que deben ser químicamente estables y soportar la acción de la luz (Khandegar & Saroha, 2013).

Entre los efectos colaterales que producen estos efluentes cuando se vierten en los cuerpos de agua se encuentran: la disminución del crecimiento de la flora acuática al impedir la penetración de la luz, la supresión de la capacidad de reoxigenación de los arroyos, la contaminación del agua subterránea por lixiviación, problemas estéticos debido a la alta coloración, y sobre todo, constituyen un reto para la potabilización del agua cuando se vierten en fuentes de abastecimiento, ya que son difícilmente removidos por procesos convencionales y pueden representar un riesgo en el agua de consumo por un alto grado de toxicidad, esto último se ha demostrado con ciertos colorantes azo que pueden llegar a ser carcinogénicos y mutagénicos (Kornaros & Lyberatos, 2006).

Debido a la contaminación ambiental que generan los efluentes de la industria textil, la eliminación de los colorantes en este tipo de efluentes representa un reto tecnológico en los procesos de tratamiento de aguas.

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) han demostrado un alto índice de degradación y eliminación eficaz de este tipo de contaminantes, mismos que son difíciles de remover

mediante procesos convencionales, ya que muchos de estos compuestos no son biodegradables.

Los POAs son sistemas fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, ya que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, particularmente el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), especie de gran poder oxidante debido a su elevado potencial redox ($E^0=2.8\text{ V}$), sólo superado por el flúor ($E^0=3.05$) (Brillas *et al.*, 2009).

Dentro de los POAs más utilizados se encuentra la reacción Fenton, que es un proceso catalítico para la generación de radicales $\bullet\text{OH}$, basado en la transferencia de electrones entre iones de hierro (Fe^{2+}) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) a pH ácido y con presión y temperatura ambiente.

El mecanismo generalmente aceptado del proceso Fenton propone que los $\bullet\text{OH}$ se producen de acuerdo con la ecuación (1), mientras el catalizador es regenerado a través de la ecuación (2), o bien por la reacción de Fe^{3+} con radicales orgánicos intermedios (Ecuaciones 3-5) (Pignatello *et al.*, 2006).



Existen diversas alternativas para suministrar los reactivos necesarios para propiciar la reacción Fenton; aquellas que involucran la generación in situ de uno o ambos reactantes basados en la tecnología electroquímica, son los llamados procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOAs).

Entre los PEOAs se encuentra la “Peroxidación Electroquímica”, que utiliza celdas electrolíticas que tienen un ánodo de sacrificio de hierro (acero al carbón) para la generación de Fe^{2+} , y un cátodo inerte donde se produce H_2 a partir de la reducción del H_2O . A este proceso se le conoce como electrocoagulación, y al efluente de este se le agrega H_2O_2 para oxidar la materia orgánica con los radicales $\bullet\text{OH}$ formados a partir de la reacción Fenton (Brillas *et al.*, 2009).

Varios estudios se han llevado a cabo sobre el uso de esta tecnología (Bashir *et al.*, 2019; Malakootian *et al.*, 2019; Kourdali *et al.*, 2018; Sandhwar & Prasad, 2018; Ahmadzadeh & Dolatabadi, 2018; Aziz *et al.*, 2016; Ghanbari & Moradi, 2015); sin embargo, la mayoría de los trabajos se han realizado en condiciones batch (lo que modifica el pH de forma importante

a medida que el tiempo de electrólisis aumenta) y con agua sintética (que difiere mucho de las condiciones reales).

El objetivo de este estudio es evaluar el proceso de peroxidación electroquímica en un reactor a flujo continuo para el tratamiento de un efluente real de la industria textil.

Materiales y métodos

Efluente textil

Se seleccionó un efluente proveniente de una empresa textil mexicana ubicada en el estado de Puebla, cuyos procesos incluyen: hilatura, urdido, engomado, tejido y acabado; así como la venta y distribución de productos textiles. La muestra se colectó en la etapa de acabado de las telas, directamente de los equipos de teñido. Este efluente presenta un color verde intenso debido a la mezcla de distintos colorantes (amarillo reactivo 84, rojo reactivo 141 y azul reactivo 171), así como otros contaminantes usados durante el proceso de teñido (Cloruro de sodio (NaCl), bicarbonato de sodio (NaHCO₃), hidrosulfito de sodio (Na₂S₂O₄), hidróxido de sodio (NaOH), nitrito de sodio (NaNO₂), entre otros).

Prototipo experimental

El sistema consistió en un reactor electroquímico de acrílico, con flujo vertical ascendente y descendente, dividido en 4 módulos (entiéndase como módulo a la cavidad individual destinada a albergar cada arreglo de electrodos). Como electrodos de sacrificio se utilizaron placas de acero al carbón 1018 (98.81-99.26% Fe) con dimensiones de 0.21 m de largo, 0.142 m de ancho y 0.002 m de espesor. Los electrodos se colocaron dentro de cada módulo apoyados sobre 2 soportes de plástico PLA (ácido poliláctico) con una separación de 0.003 m y se conectaron en arreglo monopolar mediante un par de barras de solera de cobre a una fuente de poder marca SORENSEN modelo DCS20-150E (Ver Figura 1). La alimentación de agua textil al reactor se llevó a cabo con una bomba peristáltica marca Masterflex modelo 77601-10 con el objetivo de mantener un caudal constante de 0.4 L/min.

Desarrollo de los experimentos

Se realizó una caracterización inicial al efluente que incluyó los parámetros siguientes: pH, conductividad eléctrica, sólidos suspendidos totales, sólidos disueltos totales, color verdadero, absorbancia, turbiedad, demanda química de oxígeno (DQO) y COD. Posteriormente, en un recipiente adecuado para el volumen de agua requerida en cada prueba, se ajustó el pH a ≈ 3 utilizando H₂SO₄ concentrado (Meyer 95-100%). Cada prueba inició con la alimentación del agua al reactor electroquímico mediante una bomba peristáltica, y una vez estabilizado el caudal, se encendía la fuente de poder para fijar la corriente eléctrica. 15 minutos después se tomaba una muestra de 1 L, a la muestra colectada se le adicionaba un volumen conocido de H₂O₂ (grado técnico Meyer al 30%) de acuerdo a la dosis establecida para cada experimento y se colocaba en un equipo de jarras de la marca Phipps & Bird. Este

sistema se utilizó para llevar a cabo el proceso de floculación estándar de 21 minutos, distribuidos en lapsos de 7 minutos, cada uno a gradientes de velocidad diferentes (60, 40 y 20 s⁻¹). Terminada la etapa de floculación, se detenía la agitación, se neutralizaba el efluente a un pH entre 7-8 utilizando NaOH 1N (Preparado a partir de escamas marca J.T. Baker al 97%) y se dejaba sedimentar por 30 min. El clarificado obtenido se filtraba al vacío utilizando una membrana de fibra de vidrio con tamaño de poro de 0.45 µm (PALL, 47 mm) y al filtrado se le medía COD y Color verdadero (Pt/Co).

El porcentaje de remoción de COD y color después del tratamiento se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de remoción} = \left(\frac{C_o - C_f}{C_o} \right) \times 100 \quad (6)$$

Donde C_o y C_f son la concentración inicial y final (después del tratamiento) del parámetro a calcular. Los electrodos de sacrificio se sumergían en una solución de HCl al 10% por 5 minutos y se enjuagaban con agua desionizada después de cada experimento para eliminar incrustaciones. Finalmente, se realizó una caracterización completa al efluente tratado aplicando las condiciones experimentales óptimas contemplando los parámetros analizados en la caracterización inicial.

Técnicas analíticas

La medición de COD se llevó a cabo utilizando viales de prueba HACH (método de purga 100 a 700 mg/L de C); para la preparación de diluciones se usó agua HPLC (Baker). Para la medición de color se determinó la absorbancia utilizando un espectrofotómetro Cary 60 UV-Vis (Agilent Technologies) y una celda de cuarzo de 10 mm. La medición de pH y conductividad eléctrica se realizó utilizando un equipo multiparámetros Thermo Scientific Orion Star A215. La medición de sólidos suspendidos totales y sólidos disueltos totales se llevó a cabo siguiendo el método gravimétrico estipulado en la NMX-AA-034-SCFI-201. La medición de color aparente y verdadero se realizó de acuerdo con el método estándar APHA de platino-cobalto y utilizando un espectrofotómetro HACH DR 2800. La turbiedad se midió siguiendo el método USEPA 180.1 y utilizando un turbidímetro portátil 2100Q HACH. Finalmente, la DQO se midió de acuerdo con el método 8000 de HACH de digestión utilizando viales de rango alto (20 a 1500 mg/L) y un espectrofotómetro HACH DR 2800.

Diseño de experimentos

Con el fin de determinar las mejores condiciones de operación para la degradación de COD y remoción de color, se llevó a cabo un diseño de experimentos Central Compuesto 2² con 3 puntos centrales. Las variables de estudio fueron la concentración de Fe y H₂O₂, mientras que las variables de respuesta para cada tratamiento fueron la remoción de COD y color. Los niveles de estudio para cada variable se muestran en la Tabla 1.

Resultados y Discusión

Análisis estadístico de datos

La matriz de diseño y los resultados obtenidos para cada experimento se muestran en las Tablas 2 y 3. Se realizó el análisis estadístico mediante un análisis de la varianza (ANOVA) con un intervalo de confianza del 95%, codificando los nombres de los factores de estudio de la siguiente manera: Concentración de Fe = A y Concentración de H₂O₂ = B (Tablas 4 y 5).

Los modelos obtenidos mediante regresión lineal, de acuerdo con el parámetro estadístico R², explican 84.90% de la variabilidad en COD (Ecuación 7) y 86.71% en color (Ecuación 8). El estadístico R² ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 74.83% para COD y 77.86% para color.

$$\text{COD} = 308 - 38.04*A + 5.31*B + 35.31*A^2 + 9.81*B^2 \quad (7)$$

$$\text{Color} = 724 - 90.52*A + 16.24*B + 84.31*A^2 + 24.06*B^2 \quad (8)$$

En la Figura 2 se aprecia la respuesta predicha por el modelo en cada punto del diseño, considerando los factores principales estudiados (A: dosis de Fe y B: dosis de H₂O₂). Las curvas de nivel o isolíneas representan el comportamiento de la respuesta, la cual tiene un punto óptimo localizado en el centro de la elipse más pequeña, que está en la región experimental de estudio.

En el diagrama de Pareto generado en este análisis (Figura 3), y en la gráfica de efectos principales (Figura 4) se observa que la concentración de Fe es el único factor estadísticamente significativo en los valores de respuesta del sistema.

Optimización del proceso

De acuerdo con el análisis estadístico realizado, los valores de respuesta en el punto óptimo que propician las mejores condiciones de operación para la degradación de COD son: la aplicación de 747 mg/L de Fe y 1,225 mg/L de H₂O₂.

Una vez conocida la concentración óptima de reactantes, se procedió a comparar el valor real obtenido en la experimentación (COD y color) contra lo predicho por el modelo (Ecuación 7 y 8). Se realizó un experimento de Peroxidación Electroquímica tomando en cuenta las concentraciones óptimas de los dos reactantes (Fe y H₂O₂), y se obtuvo una remoción de 86.80% de COD, equivalente a 272 mg/L de COD residual en el efluente (contra un valor de 297.04 mg/L predichos por el modelo de regresión de la ecuación 7). En cuanto al color, se obtuvo una remoción del 81.4%, equivalente a un color verdadero residual en el efluente de 640 unidades Pt/Co (contra 697.07 unidades Pt/Co predichas por el modelo de regresión de la ecuación 8), tal como se observa en la Tabla 6.

En la Tabla 7 se muestra la comparación final entre el efluente textil sin tratamiento y el tratado con Peroxidación Electroquímica; en esta se observa la eficiencia de remoción (%) en los parámetros medidos, siendo los más significativos la Turbiedad, COD, color (Abs UV

y real) y DQO. De igual forma, en la Figura 5 se observa una fotografía del antes y después del tratamiento por Peroxidación Electroquímica bajo las condiciones definidas para el punto óptimo.

Posteriormente, se compararon estos resultados con una evaluación de forma individual de la Electrocoagulación sin H_2O_2 , las remociones obtenidas fueron de 33.36% de COD, equivalente a 1,373.5 mg/L de COD residual en el efluente, y una remoción de 70.35% de color, equivalente a 1,020 U Pt/Co residuales en el efluente. Finalmente, al someter el agua de estudio a una oxidación únicamente con H_2O_2 , se obtuvo una remoción de 49.87% de COD, equivalente a 1,033.2 mg/L de COD residual en el efluente, y una remoción del 77.73% de color, equivalente a 766 U Pt/Co residuales en el efluente, tal como se observa en la Figura 6.

El efecto sinérgico de combinar el Fe y el H_2O_2 en el proceso de Peroxidación Electroquímica mejora considerablemente la remoción de las variables de respuesta, con respecto al efecto de la aplicación de los procesos en forma individual; los resultados son notables particularmente en la degradación de COD. Como se indica en la literatura, esto se debe a que la reacción Fenton (producto de la combinación de Fe y H_2O_2), propicia la formación de radicales hidroxilo, que son los responsables de la degradación de las moléculas orgánicas.

Es importante mencionar que la aplicación de esta tecnología en el tratamiento de efluentes textiles ha sido estudiada anteriormente, sin embargo, las dosis de los reactantes (Fe y H_2O_2) varían ampliamente según la composición inicial del agua. En la Tabla 8 se muestra una comparación con los resultados obtenidos por otros autores; entre los parámetros mostrados se observan: la remoción de DQO (debido a que este es el parámetro de referencia en los trabajos de literatura consultados), así como los valores normalizados de las dosis de los reactantes entre carga orgánica inicial y removida.

Conclusiones

En este estudio se trató un efluente industrial textil usando el proceso de Peroxidación Electroquímica. Las condiciones óptimas de operación para alcanzar la remoción máxima de COD y color fueron: la aplicación de 747 mg/L de Fe y 1,225.95 mg/L de H_2O_2 , operando a pH 3, y alcanzando una degradación de COD del 86.80% y una decoloración del 81.4%. Por otro lado, la eficiencia de remoción al aplicar el proceso individual de electrocoagulación fue de 33.36% de COD y 70.35% de color, mientras que el efecto del proceso individual de oxidación con H_2O_2 fue de una remoción de 49.87% de COD y 77.73% de color.

El modelo de regresión se ajusta con una diferencia entre la deseabilidad de los valores predichos y los experimentales de 9.2% para COD y 8.92% para color.

La Peroxidación Electroquímica demuestra ser una alternativa eficiente para el tratamiento de efluentes textiles para la degradación de materia orgánica y disminución del color.

Referencias

- Ahmadzadeh, S., & Dolatabadi, M. (2018). Modeling and kinetics study of electrochemical peroxidation process for mineralization of bisphenol A; a new paradigm for groundwater treatment. *Journal of Molecular Liquids*, 254, 76–82. doi: 10.1016/j.molliq.2018.01.080.
- Akshatha, G., & Brahmaiah, T. (2016). Comparative Study of electro-chemical and electro-fenton treatment for the removal of colour and COD from textile wastewater. *International Journal of Modern Trends in Engineering and Research*, 1, 57-67. doi:10.21884/ijmter.2016.3045.98esf
- Aziz, A. A. R., Asaithambi, P., & Wan Daud, W. M. A. B. (2016). Combination of electrocoagulation with advanced oxidation processes for the treatment of distillery industrial effluent. *Process Safety and Environmental Protection*, 99, 227-235. doi: 10.1016/j.psep.2015.11.010.
- Bashir, M. J. K., Lim, J. H., Amr, S. S. A., Wong, L. P., Sim, Y. L. (2019). Post treatment of palm oil mill effluent using electro-coagulation-peroxidation (ECP) technique. *Journal of Cleaner Production*, 208, 716-727. doi: 10.1016/j.jclepro.2018.10.073.
- Brillas, E., Sirés, I., & Oturan, M. (2009). Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*, 109, 6570-6663.
- Ghanbari, F., & Moradi, M. (2015). A comparative study of electrocoagulation, electrochemical Fenton, electro-Fenton and peroxi-coagulation for decolorization of real textile wastewater: Electrical energy consumption and biodegradability improvement. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 499–506.
- Gilpavas, E., Dobrosz-Gómez, I., Gómez-García, M. A. (2019). Optimization and toxicity assessment of a combined electrocoagulation, H₂O₂/Fe²⁺/UV and activated carbon adsorption for textile wastewater treatment. *Science of the total environment*, 651, 551-560. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.09.125.
- Khandegar, V., & Saroha, A. K. (2013). Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. *Journal of Environmental Management*, 949-963. doi:10.1016/j.jenvman.2013.06.043.
- Kornaros, M., & Lyberatos, G. (2006). Biological treatment of wastewaters from a dye manufacturing company using a trickling filter. *Journal of Hazardous Materials*, 136(1), 95-102. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.11.018.
- Kourdali, S., Badis, A., Boucherit, A., Boudjema, K., & Saiba, A. (2018). Electrochemical disinfection of bacterial contamination: Effectiveness and modeling study of E. coli inactivation by electro-Fenton, electro-peroxicoagulation and electrocoagulation. *Journal of Environmental Management*, 226, 106–119. doi: 10.1016/j.jenvman.2018.08.038.

- Kumar, A., Nidheesh, P. V., & Suresh Kumar, M. (2018). Composite wastewater treatment by aerated electrocoagulation and modified peroxi-coagulation processes. *Chemosphere*, 205, 587-593. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.04.141.
- Malakootian, M., Nasiri, A., Khatami, M., Mahdizadeh, H., Karimi, P., Ahmadian, M., Asadzadeh, N., & Heidari, M. R. (2019). Experimental data on the removal of phenol by electro-H₂O₂ in presence of UV with response surface methodology. *MethodsX*, 6, 1188-1193. doi: 10.1016/j.mex.2019.05.004.
- Pignatello, J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006). Advanced oxidation process for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36, 1-84.
- Sandhwar, V. K., & Prasad, B. (2018). Comparison of electrocoagulation, peroxi-electrocoagulation processes for treatment of simulated purified terephthalic acid wastewater: Optimization, sludge and kinetic analysis. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 35, 909–921. doi: 10.1007/s11814-017-0336-2.
- Silveira, E., Marques, P. P., Silva, S. S., Lima Filho, J. L., Porto, A. L. F., & Tambourgi, E. B. (2009). Selection of *Pseudomonas* for industrial textile dyes decolourization. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(2), 230-235.
- Suhan, M. B. K., Shuchi, S. B., Anis, A., Haque, Z., Islam, M. S. (2020). Comparative degradation study of remazol black B dye using electrocoagulation and electro-Fenton process: Kinetics and cost analysis. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 14, 100335. doi: 10.1016/j.enmm.2020.100335.

Tablas

Tabla 1. Variables y niveles de estudio considerados para el diseño de experimentos.

Variables	Niveles de estudio				
	-1	0	+1	-1.414	1.414
Fe (mg/L)	570	685	800	522.365	847.635
H ₂ O ₂ (mg/L)	970	1320	1670	825.025	1814.975

Tabla 2. Matriz de diseño y respuesta de COD (mg/L) obtenido para cada experimento.

Matriz de diseño		Valor real experimental	Valor predicho por el modelo (Ecuación 7)	Diferencia entre valor real y predicho	% de diferencia entre valor real y predicho
A	B	COD (mg/L)	COD (mg/L)	(mg/L)	
-1	-1	394	385.85	8.1	2.07%
1	-1	277	309.77	32.8	11.83%
-1	1	391	396.47	5.5	1.40%
1	1	297	320.39	23.4	7.88%
-1.41421	0	425	432.42	7.4	1.74%
1.41421	0	359	324.82	34.2	9.52%
0	-1.41421	332	320.11	11.9	3.58%
0	1.41421	350	335.13	14.9	4.25%
0	0	308	308.00	0.0	0.00%
0	0	303	308.00	5.0	1.65%
0	0	313	308.00	5.0	1.60%

Tabla 3. Matriz de diseño y respuesta de color (Pt/Co) obtenido para cada experimento.

Matriz de diseño		Valor real experimental	Valor predicho por el modelo (Ecuación 8)	Diferencia entre valor real y predicho	% de diferencia entre valor real y predicho
A	B	Color (Pt/Co)	Color (Pt/Co)	(Pt/Co)	
-1	-1	921	906.65	14.35	1.56%
1	-1	651	725.61	74.61	11.46%
-1	1	926	939.13	13.13	1.42%
1	1	708	758.09	50.09	7.07%
-1.41421	0	1007	1020.63	13.63	1.35%
1.41421	0	840	764.60	75.40	8.98%
0	-1.41421	779	749.15	29.85	3.83%
0	1.41421	827	795.09	31.91	3.86%
0	0	724	724.00	0.00	0.00%
0	0	712	724.00	12.00	1.69%
0	0	736	724.00	12.00	1.63%

Tabla 4. ANOVA para remoción de COD.

	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
A	11577.7	1	11577.7	20.72	0.0039*
B	225.31	1	225.31	0.4	0.5489
A²	7041.7	1	7041.7	12.6	0.0121*
B²	543.72	1	543.72	0.97	0.362
Error total	3352.87	6	558.811		
Total (corr.)	22199.6	10			

$R^2 = 84.90\%$

R^2 ajustada = 74.83%

Estadístico Durbin-Watson = 1.66363 (P=0.2082)

*Estadísticamente significativo

Tabla 5. ANOVA para remoción de color.

	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
A	65553.5	1	65553.5	23.81	0.0028*
B	2108.67	1	2108.67	0.77	0.4152
A²	40142.5	1	40142.5	14.58	0.0088*
B²	3269.6	1	3269.6	1.19	0.3177
Error total	16521.6	6	2753.6		
Total (corr.)	124330	10			

$R^2 = 86.71\%$

R^2 ajustada = 77.86%

Estadístico Durbin-Watson = 1.66363 (P=0.2082)

*Estadísticamente significativo

Tabla 6. Respuestas obtenidas en el punto óptimo.

Variable de respuesta	Valor real experimental	Valor predicho (Ecuaciones 7 y 8)	Diferencia entre valor real y predicho	% de diferencia entre valor real y predicho
COD (mg/L)	272	297.04	25.04	9.20%
Color (Pt/Co)	640	697.07	57.07	8.92%

Tabla 7. Caracterización inicial y final del efluente textil (después de tratamiento por peroxidación electroquímica de acuerdo con las condiciones estudiadas para el punto óptimo).

Parámetro	Unidades	Inicial	Final	Eficiencia de remoción (%)
pH	-	11.91	7.25	-
Conductividad eléctrica	mS/cm	28.21	32.46	-
Sólidos suspendidos totales	mg/L	200	130	34.65
Sólidos disueltos totales	mg/L	23,700	19,670	17.00
Color verdadero	Pt/Co	3,440	640	81.40
Absorbancia (254 nm)	Abs	47.65	7.381	84.51
Turbiedad	NTU	172	2.29	98.67
Demanda química de oxígeno	mg/L	4,828.33	920	80.95
Carbono orgánico disuelto	mg/L	2,061	272	86.80

Tabla 8. Eficiencia del proceso de Peroxidación electroquímica en la remoción de DQO en el tratamiento de efluentes textiles.

DQO₀ (mg/L)	Remoción DQO (mg/L)	%	Dosis Fe (mg/L)	Dosis H₂O₂ (mg/L)	Relación H₂O₂/DQO₀	Relación Fe/DQO₀	Referencia
1310	1236.6	94.4	139.3	500	0.38	0.11	Ghanbari & Moradi, 2015
1750	1470	84	468.2	1500	0.86	0.27	Akshatha & Brahmaiah, 2016
1727	1341.9	77.7	1146	1700	0.98	0.66	Kumar et al. 2018
970	698.4	72	61.4	330	0.34	0.06	Gilpavas et al. 2019
870	668.2	76.8	111.7	750	0.86	0.13	Suhan et al. 2020
4828.3	3908.5	80.9	747	1225.9	0.25	0.15	Este estudio

DQO₀ = Demanda química de oxígeno inicial

Figuras

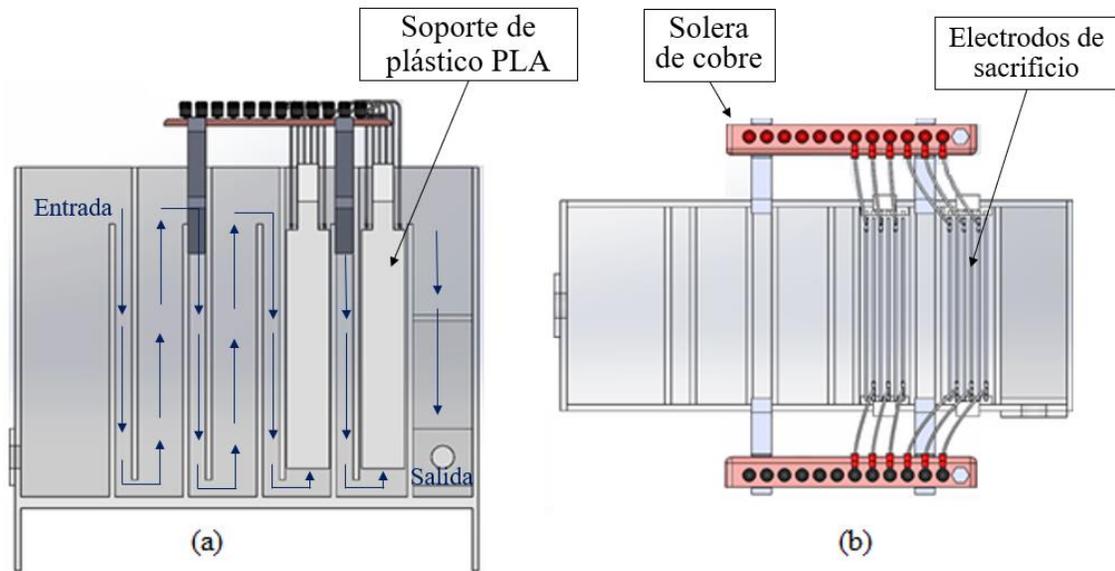


Figura 1. Vista lateral (a) y superior (b) del reactor electroquímico utilizado en el estudio.

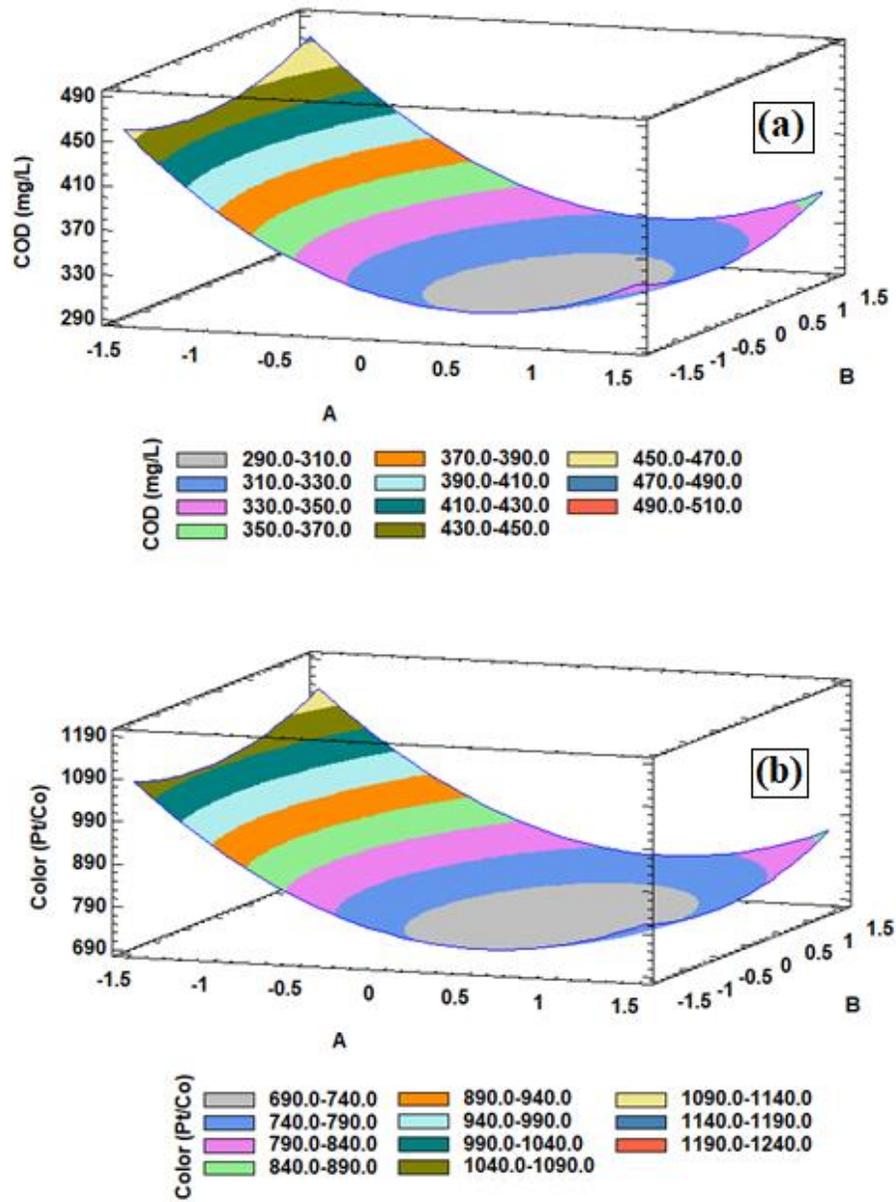


Figura 2. Gráfico de superficie estimado para la remoción de COD (a) y de color (b).

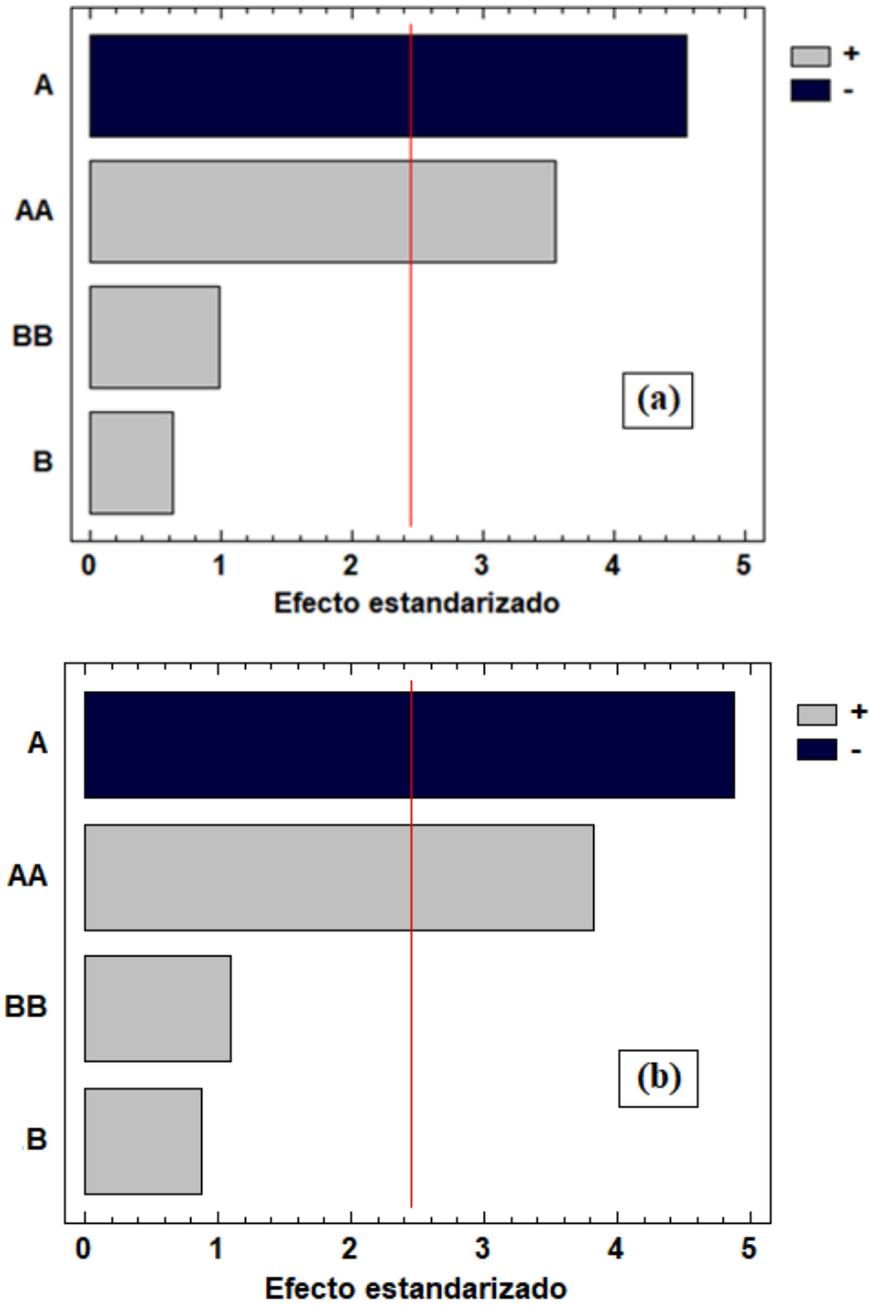


Figura 3. Diagrama de Pareto para remoción de COD (a) y de color (b).

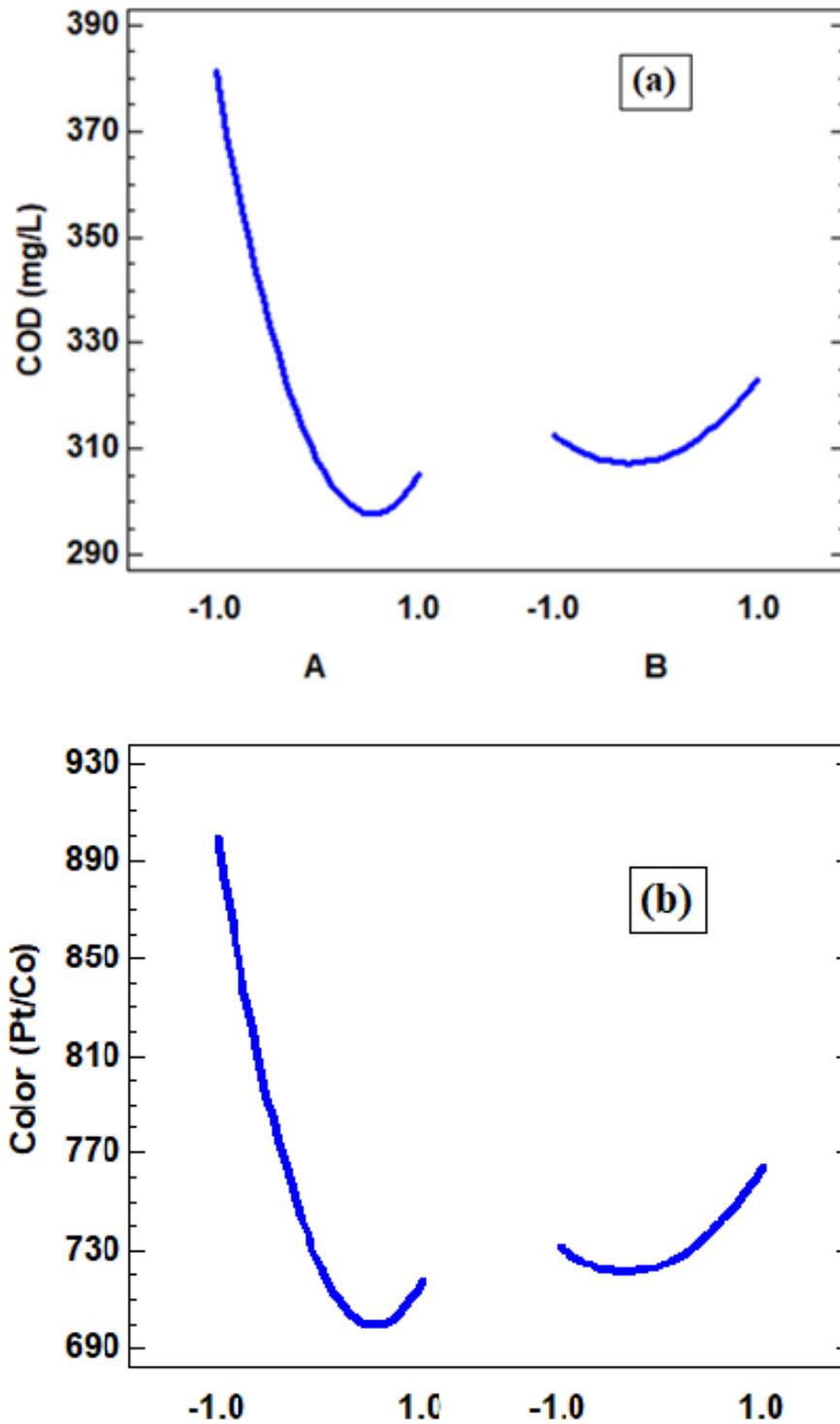


Figura 4. Gráficas de efectos principales para remoción de COD (a) y de color (b).

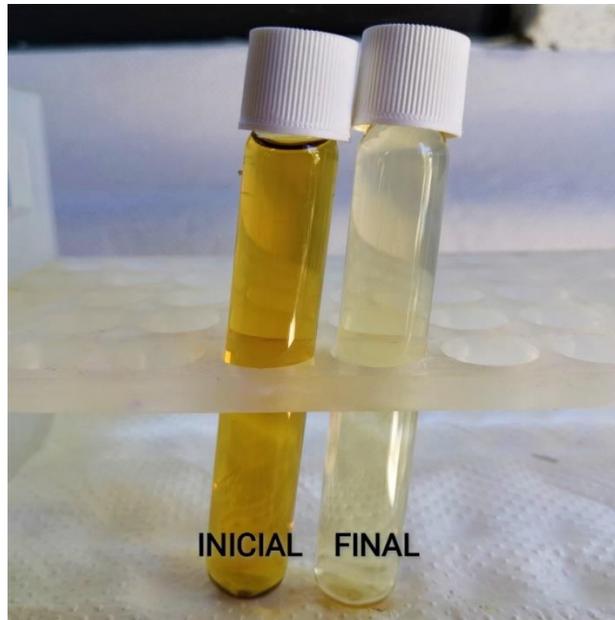


Figura 5. Efluente textil antes y después del tratamiento por peroxidación electroquímica aplicando las condiciones experimentales óptimas.

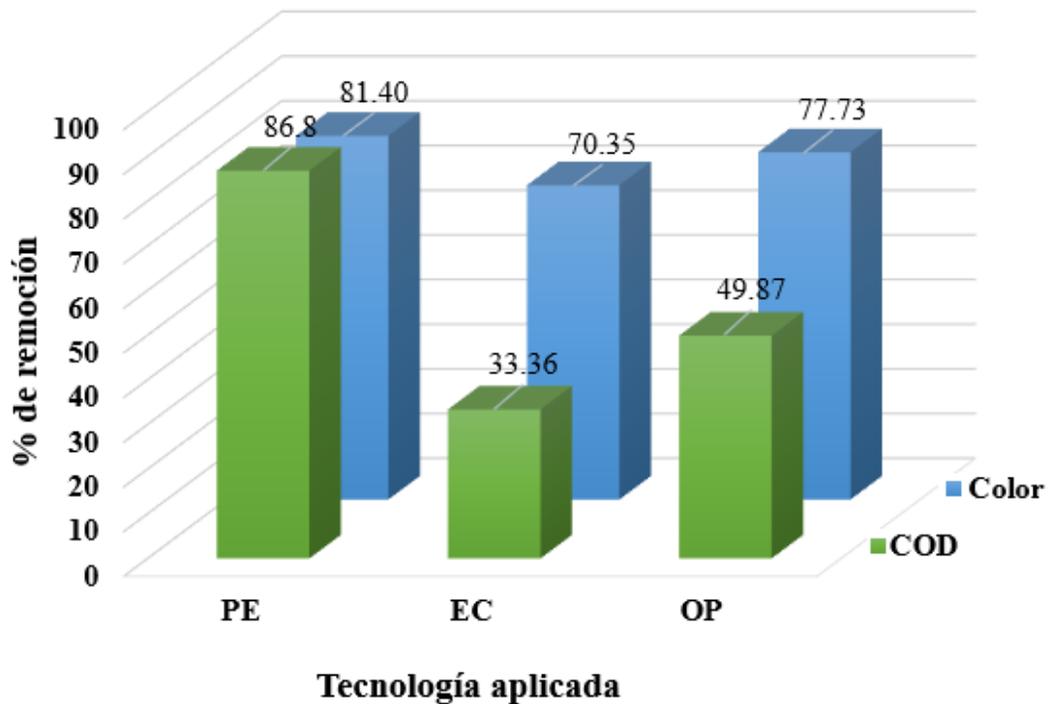


Figura 6. Eficiencia de remoción (%) de COD y color con peroxidación electroquímica (PE), electrocoagulación (EC) y oxidación con peróxido de hidrógeno (OP) en el punto óptimo (Concentración de Fe=747 mg/L y de H₂O₂=1,225.95 mg/L) a pH 3.

Capítulo IX. Aclimatación de un inóculo a un proceso de Fermentación Oscura con vinazas de mezcal en un reactor SBR

Sergio Alberto Díaz-Barajas¹, Marco Antonio Garzón Zúñiga^{1*}, Iván Moreno Andrade²

¹Instituto Politécnico Nacional CIIDIR, Unidad Durango, Calle Sigma 119, 20 de noviembre II, 34220 Durango, Dgo.

²Laboratorio de investigación sobre procesos avanzados para el tratamiento de aguas, Unidad Académica Juriquilla, Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, Blvd. Juriquilla 3001, 76230 Querétaro, México.

* Autor de correspondencia: marco.cuerna@gmail.com

Resumen

El mezcal es una bebida alcohólica elaborada de forma artesanal en México que ha adquirido mayor relevancia comercial en los últimos 10 años. Sin embargo, su elaboración trae consigo la generación de vinazas, residuos altamente contaminantes debido a su elevada concentración de materia orgánica (35,000–122,000 mg DQO/l) y acidez (pH<4). Actualmente se han estudiado diversas tecnologías para el tratamiento de vinazas de mezcal, pero un enfoque que aún no se ha explorado para la gestión de este tipo de residuos es el uso de procesos de revalorización como la fermentación oscura que permite obtener gas rico en biohidrógeno. En el siguiente trabajo se evaluó un proceso de aclimatación de un inóculo a las condiciones tóxicas de vinazas de mezcal en un sistema de fermentación oscura. Fue posible obtener una producción máxima de biogás de 1,041±97 ml/l, a partir de vinazas con una concentración de 17,066±921 mg DQO/L, con una eficiencia de remoción de materia orgánica del 13.6±1.3%.

Palabras clave: *Vinazas de mezcal, revalorización de residuos orgánicos, fermentación oscura, biohidrógeno.*

Chapter IX. Acclimatization of an inoculum to a Dark Fermentation process with mezcal vinasses in an SBR reactor

Abstract

Mezcal is an artisanal alcoholic beverage made in Mexico that has acquired greater commercial relevance in the last 10 years. However, its elaboration brings the generation of vinasses, highly polluting residues due to its high concentration of organic matter (35,000–122,000 mg COD/l) and acidity (pH <4). Currently, various technologies for the treatment of mezcal vinasses have been studied, but an approach that has not yet been explored for the management of this type of waste is the use of revaluation processes such as dark fermentation that allows obtaining gas rich in biohydrogen. In the following work, an acclimatization process of an inoculum to the toxic conditions of mezcal vinasses in a dark fermentation system was evaluated. It was possible to obtain a maximum biogas production of 1,041 ± 97 ml/l, from vinasses with a concentration of 17,066 ± 921 mg COD/l, with an organic matter removal efficiency of 13.6 ± 1.3%.

Keywords: *mezcal vinasses; dark fermentation; revalorization of organic waste*

Introducción

El mezcal es una bebida alcohólica mexicana obtenida por destilación de jugos fermentados de plantas de agave, cuya demanda ha incrementado de 980,375 l/año en 2011 a 7,145,039 l/año en 2019 (CRM, 2020; NOM-070-SCFI-2016; Robles-González *et al.*, 2012). Sin embargo, la producción de mezcal trae consigo la generación de residuos líquidos denominados “vinazas”, los cuales presentan elevadas concentraciones de materia orgánica (22,500–35,000 mg DBO₅/l y 35,000–122,000 mg DQO/l), conductividad eléctrica (2.6-5.81 mS/cm), fenoles (58-542 mg/l), sólidos totales (45,000-96,000 mg/l), sólidos suspendidos totales (8,400 – 83,130 mg/l), ácidos grasos volátiles (9,615 mg AGV/l), acidez (pH 3.5-3.94) y una temperatura de descarga elevada en el rango de 70 a 90°C (Retes-Pruneda 2014; Gómez-Guerrero *et al.*, 2014; Robles-González *et al.*, 2012). De los tratamientos documentados para vinaza de mezcal, los que presentan mayor potencial a nivel de laboratorio son estudios como los tratamientos fúngicos y anaerobios con eficiencias de remoción de materia orgánica (DQO) mayores al 80%. Sin embargo, un proceso anaerobio que aún no ha sido estudiado para el aprovechamiento de vinazas de mezcal es la “fermentación oscura”.

El principal objetivo de una fermentación oscura (FO) no es la remoción de materia orgánica, sino la producción de hidrógeno como fuente de energía alterna. En procesos de FO del 12 al 17 % de la materia orgánica (MO) afluyente es utilizada en la producción de biogás rico en hidrógeno, el resto de la MO permanece en el efluente del proceso en forma de subproductos como ácidos grasos volátiles (AGV) y alcoholes (García-Depraect, *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2009). Las vinazas, por su alta concentración de MO (35,000–122,000 mg DQO/L), son un sustrato que tiene potencial para ser usado en procesos de FO. Sin embargo, su elevado contenido de compuestos recalcitrantes, tales como fenoles (478-542 mg Ac Galico/l) o sulfatos (308-947 mg/l), pueden inhibir la actividad microbiana de estos sistemas, por lo que es necesario que la biomasa de un reactor de FO se adapte gradualmente a la presencia de compuestos tóxicos propios de un residuo como la vinaza (García-Depraect *et al.*, 2018). En este trabajo se evaluó el proceso de aclimatación de biomasa obtenida, a partir de la activación de un inóculo anaerobio, a las condiciones tóxicas de vinazas de mezcal en un reactor secuencial por lotes (SBR) aplicando una estrategia de incremento gradual de la concentración de vinaza en el afluyente.

Materiales y Métodos

Vinazas y composición

Se recolectaron vinazas provenientes de una fábrica de mezcal artesanal localizada en el municipio de Nombre de Dios, Durango, y almacenadas en recipientes de plástico de 20 L a 4°C. Las muestras fueron sedimentadas y caracterizadas, de acuerdo con los parámetros presentados en la Tabla 1 de acuerdo con los métodos estándar (APHA, 2005) y manual de HACH (HACH, 2005).

Reactor y sistema experimental. - Para el arranque y operación de la fermentación oscura se utilizó un reactor secuencial por lotes (SBR) de vidrio de 800 ml, con un volumen operacional de 600 ml y un volumen de intercambio del 50%, operando a un pH de 5.5 ± 0.2 . La temperatura se mantuvo a 35°C con una chaqueta térmica enrollada. El sistema se mezcló con una recirculación de 216 ml/min. La producción volumétrica de biogás se determinó utilizando la técnica de la probeta invertida (Figura 1). La biomasa dentro del sistema se generó a partir de un inóculo anaerobio tratado térmicamente a 105°C por 24 horas, en presencia de vinaza, glucosa y macronutrientes (Buitrón *et al.*, 2010).

Procedimiento experimental

La biomasa dentro del reactor fue aclimatada a las condiciones tóxicas de las vinazas de mezcal siguiendo una estrategia de incremento gradual por etapas, utilizando dos sustratos: vinaza y glucosa (como fuente de carbono fácilmente asimilable) (Tabla 1). La estrategia consiste en ir aumentando gradualmente la concentración de vinaza en el afluente y de forma paralela disminuir la concentración inicial de glucosa como fuente de carbono, de tal forma que los microorganismos dentro del reactor utilicen los carbohidratos presentes en la vinaza como sustrato principal y simultáneamente se aclimaten a la presencia de los compuestos tóxicos de las vinazas de mezcal. Las etapas de aclimatación se realizaron operando el reactor en ciclos de tratamiento de 4 días (TRH=8 d).

La aclimatación de la biomasa a los compuestos recalcitrantes se midió indirectamente en función de la remoción de la MO, la producción de AGVs y biogás. De llevarse a cabo una FO, debe presentarse una acumulación de AGVs, pero en el caso de que ocurra un proceso anaeróbico/metanogénico, los AGVs se consumirían junto con otros compuestos orgánicos (Elbeshbishy *et al.*, 2017). En cada etapa, se llevó a cabo un mínimo de 3 ciclos de tratamiento o hasta que el sistema se consideró estabilizado a una nueva concentración de vinaza. El sistema se consideró estabilizado cuando se alcanzó una remoción constante de MO y una producción constante de AGVs y biogás acumulado.

Resultados y Discusión

Remoción de materia orgánica (DQO)

Durante el proceso de aclimatación (Figura 1) fueron necesarios de 3 a 5 ciclos de tratamiento para que la biomasa dentro del reactor se adaptara a cada incremento en la concentración inicial de vinaza. al final de cada etapa, una vez aclimatada la biomasa, se alcanzó una eficiencia de remoción constante 10 al 13.6% (Tabla 3). Este intervalo coincide con lo reportado por trabajos previos para sistemas de FO, utilizando como sustrato vinazas de tequila (30,000 mg DQO/l), donde se alcanzaron eficiencias de remoción de MO entre el 9 y 17 % (García-Becerra *et al.*, 2019; García-Depraect *et al.*, 2018; Buitrón *et al.*, 2014).

En la Tabla 3 se observa que, al aumentar la concentración inicial de MO de $2,422 \pm 124$ mg DQO/l (Etapa 1), hasta $19,648 \pm 1,701$ mg DQO/l (Etapa 7), incrementa la concentración de

MO removida de 256.25 ± 24 mg DQO/l (Etapa 1) a $2,450 \pm 675.9$ mg DQO/l (Etapa 7), manteniéndose la eficiencia de remoción entre 10 y 13.6% como ha sido mencionado.

Producción de ácidos grasos volátiles

La concentración inicial de ácidos grasos volátiles al inicio de cada ciclo de tratamiento es una mezcla de los generados en el reactor de FO durante el ciclo previo (que permanecen dentro del reactor con el volumen de licor mezclado que no es recambiado) y los AGVs presentes en la vinaza cruda (9,615 mg AGV/l), provenientes del proceso de fermentación del agave. Una vez que la biomasa se aclimató a cada nueva etapa, la eficiencia de producción de AGVs se estabilizó en el rango de 25.0 ± 8 a 28.4 ± 7 %, con excepción de la etapa 3 que alcanzó una eficiencia del 86.0 ± 10 %. Sin embargo, durante esta etapa el sistema de control de temperatura presentó problemas operativos, lo que se reflejó en un incremento en la temperatura interna del reactor alcanzando 60°C , lo que pudo ocasionar ese aumento abrupto en la eficiencia de producción de AGVs, que no se asemeja a la tendencia de incremento gradual observada en las demás etapas. Se ha reportado en trabajos previos, que la operación de un reactor de FO en condiciones termofílicas extremas (Cercanas a 70°C) puede aumentar la acumulación de AGVs, como ácido acético (Ghimire *et al.*, 2015), lo que podría explicar ese incremento anormal en esta etapa. Este aumento no afectó la eficiencia de remoción de MO.

En la Tabla 4 se observa que, al aumentar la concentración de AGVs en el afluente de 496 ± 70 mg AGV/l en la etapa 1, hasta $5,640 \pm 42$ mg AGV/l en la etapa 7, se presenta un incremento gradual en la generación de AGVs en cada ciclo de tratamiento de 215 ± 35 mg AGV/l en la etapa 1, hasta $1,609 \pm 450$ mg AGV/l en la etapa 7.

Producción acumulada de biogás

Durante las primeras 3 etapas de aclimatación no hubo producción cuantificable de biogás. Es probable que esto se deba a una baja generación volumétrica de gas, relacionada con una menor concentración de MO removida comparada con etapas posteriores. A partir de la etapa 4 fue posible obtener una producción medible de biogás (Tabla 5). Comparando la concentración de MO removida (Tabla 3), con la generación acumulada de biogás por etapas, se observa que, al incrementar la concentración inicial de MO en cada etapa, también aumenta gradualmente la generación de biogás, pasando de 558 ± 69 ml/l en la etapa 4, hasta $1,041 \pm 97$ ml/l en la etapa 6. Pero al pasar a la etapa 7, la producción de biogás disminuyó hasta 781 ± 63 ml/l, un valor similar al generado en la etapa 5 (828 ± 60 ml/l). Es probable que, debido a un incremento indeseable en la temperatura interna del sistema donde se alcanzó 60°C al inicio de esta etapa, hayan sido eliminados o afectados parte de los microorganismos dentro del reactor que mayormente sobreviven entre 33 y 41°C (Wong *et al.*, 2014).

Conclusiones

La biomasa fue exitosamente aclimatada a vinazas de mezcal con una concentración de $19,390 \pm 1,612$ mg DQO/l, alcanzando la mayor producción de AGVs promedio de $1,609 \pm 450$ mg AGV/l y una eficiencia de remoción de DQO del 12.4 ± 3.55 %.

La máxima producción promedio de biogás ($1,041 \pm 97$ ml/l), junto con una eficiencia de remoción de materia orgánica del 13.6 ± 1.3 %, se obtuvieron al tratar vinaza con una concentración inicial de $16,725 \pm 1,200$ mg DQO/l.

La estrategia de aumento gradual de la concentración utilizada para la aclimatación de la biomasa a los compuestos tóxicos de la vinaza de mezcal evito que la biomasa fuera inhibida por estos compuestos.

Referencias

- APHA (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd Edition.
- Buitrón, G., Kumar, G., Martinez-Arce, A., & Moreno, G. (2014). Hydrogen and methane production via a two-stage processes (H₂-SBR + CH₄-UASB) using tequila vinasses. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(33), 19249–19255.
- Consejo Regulador del Mezcal. (2020). Informe estadístico 2020.
- García-Becerra, M., Macías-Muro, M., Arellano-García, L., & Aguilar-Juárez, O. (2019). Bio-hydrogen production from tequila vinasses: Effect of detoxification with activated charcoal on dark fermentation performance. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- García-Depraect O., León-Becerril (2018). Fermentative biohydrogen production from tequila vinasse via the lactateacetate pathway: Operational performance, kinetic analysis and microbial ecology. *Fuel* 234,151-160.
- Ghimire, A., Frunzo, L., Pirozzi, F., Trably, E., Escudie, R., Lens, P. N. L., & Esposito, G. (2015). A review on dark fermentative biohydrogen production from organic biomass: Process parameters and use of by-products. *Applied Energy*, 144, 73–95.
- Gómez-Guerrero, A.V., Caballero-Caballero, M., Hernández-Gómez, L.H. (2014). Producción de biogás a partir de bagazo y vinaza del Agave. angustifolia haw generada como residuo en la elaboración de mezcal. Tesis de maestría. Centro Interdisciplinario De Investigación Para El Desarrollo Integral Regional, Unidad Oaxaca.
- HACH. (2005). Hach Company. DR5000 Spectrophotometer: Procedures manual. 2nd Ed.

- Robles-González, V.S., Galíndez-Mayer, J., Rinderknecht-Seijas, N., Poggi-Valardo, H., N., (2012). Treatment of mezcal vinasses: A review. *Journal of Biotechnology*. 157 (4), 524–546.
- NOM-070-SCFI-2016; Norma Oficial Mexicana para bebidas alcohólicas mezcal-especificaciones.
- Retes-Pruneda, J.L., Jáuregui-Rincón, J., Lozano-Álvarez, J.A. (2014). Biorremediación de vinazas de la industria tequilera y mezcalera mediante tratamiento fisicoquímico y biológico. Universidad autónoma de Aguascalientes.
- Wang, H., Zhao (2009). A bench scale study of fermentative hydrogen and methane production from food waste in integrated two-stage process. *International Journal Hydrogen Energy*. 34 (1), 245–254.
- Wong, Y. M., Wu, T. Y., & Juan, J. C (2014). A review of sustainable hydrogen production using seed sludge via dark fermentation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 34, 471–482.

Tablas

Tabla 3. Caracterización de vinaza de mezcal

Parámetro	
pH	3.82±0.16
Temperatura (°C)	68.67±3.21
AGV (mg/L)	5,815±714
DQO (mg /L)	32,966±3,088
DBO ₅ (mg /L)	11,700±1,272

Tabla 4. Etapas de aclimatación de la biomasa a la vinaza

Etapa	Vinaza (%)	Glucosa (mg/L)	DQO inicial (mg/L)
1	7	750	2,422±124
2	15	500	4,972±1,119
3	30	250	8,715±312
4	45	125	12,639±797
5	55	100	14,206±419
6	65	50	17,066±921
7	75	50	19,648±1,701

Tabla 5. Remoción de materia orgánica (DQO) en cada etapa de aclimatación de la biomasa

Etapa	DQO Entrada (mg/L)	DQO Salida (mg/L)	Remoción DQO (mg/L)	Remoción DQO (%)
1	2,422±124	2,166±100	256±23	10.5±0.5
2	4,972±1,119	4,305±1,058	666±87	13.7±2.3
3	8,715±312	7,515±444	1,200±285	11.9±2.1
4	12,639±797	11,279±693	1,360±201	10.7±1.3
5	14,206±419	13,072±525	1,510±426	12.3±1.5
6	17,066±921	13,991±613	2,450±675	13.6±1.3
7	19,648±1,701	17,157±1,104	2,302±478	12.4±3.5

Tabla 6. Producción de ácidos grasos volátiles (AGVs) en cada etapa de aclimatación de la biomasa.

Etapa	AGV inicio de ciclo (mg/L)	AGV final de ciclo (mg/L)	Producción AGV (mg/L)	Producción AGV (%)
1	496±70	711±35	215±35	44.3±13.4
2	1,206±294	1,566±325	396±100	29.9±7.2
3*	2,029±397	3,765±519	1,736±121	86.6±10.9
4	2,916±539	3,747±649	830±109	28.6±1.5
5	4,435±815	5,545±1,064	1,110±151	25.8±8.1
6	5,392±375	6,760±572	1,367±499	26.0±19.4
7	5,640±42	6,998±580	1,609±450	28.4±7.7

*Alta acumulación de AGVS debido a un incremento no planeado de la temperatura a 60°C dentro del reactor

Tabla 7. Producción acumulada de biogás en cada etapa de aclimatación de la biomasa

Etapa	Generación de biogás (mL gas/L reactor)
4	558±69
5	828±60
6	1041±97
7	781±63

Capítulo X. Mejoramiento de fibras poliméricas compuestas para la remoción de fluoruro de las aguas mediante la técnica AJS

Miguel Angel Martínez Hernández¹, Zenaida Carolina Leyva Inzunza^{1*}, Oscar Fernando Odio Chacón²,

¹Instituto Politécnico Nacional, CICATA-Legaria, Legaria 694, Irrigacion, 11500, Mexico City, Mexico

²Cátedras CONACyT- Instituto Politécnico Nacional, CICATA-Legaria, Legaria 694, Irrigacion, 11500, Mexico City, Mexico.

*Autor de correspondencia: carolina.leyva.inz@gmail.com

Resumen

La técnica de hilado por chorro de aire (AJS) se empleó como una técnica alternativa para la síntesis de fibras de polímeros compuestos mediante la incorporación de nanopartículas de hidroxiapatita en y sobre las fibras de polímero (PLA, PEG y PET), aplicadas en la eliminación de fluoruro. Se obtuvieron fibras porosas bien definidas y altamente interconectadas y nanopartículas dispersas (morfología), además la estabilidad térmica y las propiedades mecánicas de los compuestos preparados se mejoraron mediante el refuerzo con 12% en peso de nanopartículas por AJS. Las fibras compuestas se evaluaron para la adsorción de fluoruro de agua sintética; lográndose obtener una eficiencia de eliminación de iones fluoruro superior al 90%.

Palabras clave: *Hilado por chorro de aire, adsorción de fluoruro, nanorellenos, polímero compuesto, hidroxiapatita*

Chapter X. Improvement of polymer composite fibers for fluoride removal from waters by AJS technique

Abstract

The air-jet spinning (AJS) technique has been used as an alternative technique for the synthesis of polymer composites fibers by the incorporation of hydroxyapatite nanoparticles into and on the polymer (PLA, PEG, and PET) fibers, which were applied for fluoride removal. Well defined and highly interconnected porous fibers and well-dispersed nanoparticles were obtained (morphology), thermal stability, and mechanical properties of prepared nanocomposites were improved by the reinforcement with 12 wt% of nanoparticles by AJS. The final composite nanofibers were evaluated for the adsorption of fluoride from synthetic water; having a removal efficiency of fluoride ions was higher than 90%.

Keywords: *Air-jet spinning, fluoride adsorption, nanofillers, polymeric composite, hydroxyapatite*

Introduction

The polymer composites have received significant attention due to the excellent enhancement in physical and/or chemical properties relative to the neat polymer matrix (Pendergast &

Hoek, 2011). One of the most popular biodegradable polymers is the poly(lactic acid) (PLA), and previous studies have shown that PLA composites have somewhat better mechanical properties than PLA alone (Xiao *et al.*, 2012) (Kim & Lee, 2004); thus, considerable progress has been made to enhance the mechanical properties by blending PLA with other biodegradable and nonbiodegradable polymers and with the additional incorporation of nanoparticles as reinforced filler (Blattmann & Pratsinis, 2019). This work is focused on the improving of PLA properties by the incorporation of polyethylene glycol (PEG) and polyethylene terephthalate (PET) polymers as matrix material, and by the integration of hydroxyapatite nanoparticles for the reinforcement of the final composite nanofibers, which were obtained by air-jet spinning technique, and applied for fluoride removal from water.

Materials and methods

PLA, PEG (400 Da), and recycled PET were used and dichloromethane and trifluoroacetic acid as solvents. Hydroxyapatite nanoparticles (HNAPs) with particle size <100 nm and surface area of 14.3 m² from Sigma-Aldrich were used as nanofillers and adsorbent selective material. Firstly, a solution of PLA, PEG, and PET in dichloromethane and trifluoroacetic acid was put into the AJS device at room temperature, and the polymer fibers were fabricated (MP-400). Second, the same solution was direct mixed with 12 wt% of the NHAPs and using the same device for obtaining a composite fiber material (MCB-400). And finally, layers of NHAPs were dispersed by AJS on MCB-400, the temperature of the collector was 60 °C, then the MCB-400 final polymer composite fibers were achieved.

The surface morphologies of the fibers were studied with a JEOL JEM-ARM200CF – SEM coupled with an EDS; the diameters of fibers were measured by ImageJ software analysis. The DSC analyses were carried out in a DCS Q 2000 Instrument at 5°C/min from 40 to 400 °C. The mechanical properties were measured by an Instron material testing machine model 5567 at room temperature. For the adsorption test, a batch system was used with 200 mL of a sodium fluoride solution with a concentration of 10 mg/L of fluoride, in agitation up to 24 h. The percentage of removal of fluoride ions was measured by the Selective Ion Potentiometric method. The adsorption percentage (ads, %) and the adsorption capacity (q_e , mg/g) were calculated from the following equations:

$$ads, \% = \frac{c_i - c_f}{c_i} * 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

$$q_e = \frac{(c_i - c_f)V}{m} \quad (\text{Eq. 2})$$

Where C_i and C_f (mg/L) are the initial and final equilibrium concentrations of fluoride, V (L) is the volume of solution, m (g) is the mass of the adsorbent.

Results and discussion

Morphology, dispersion, and degree of crystallization

The AJS method allowed the formation of highly interconnected fibers and the creation of a strong and cohesive porous structure in the polymeric membranes as well as the dispersibility of NHAPs was achieved. The incorporation of PEG and PET as additives were able to offer a proper fiber formation. A network-like structure is observed by SEM analysis, the interconnection of the nanofibers slightly changed in their shape and size as the nanoparticles were embedded in the structure and on the surface of the fibers (Figure 1). The obtaining diameter of the fibers was from $0.541 \pm 0.135 \mu\text{m}$ to $1.67 \pm 0.832 \mu\text{m}$, for the control of the diameter of the fiber it is essential to consider the proper concentration and the viscosity of polymers (Tutak *et al.*, 2013)(Kothapalli *et al.*, 2005). The EDS mapping reveals the uniform distribution of the nanoparticles into the polymer matrix, which directly correlates with the effectiveness of improved mechanical and thermal properties.

The glass temperature (T_g) and the melting point of the fibers were determined by DSC (Table 1). The MP-400 exhibits a T_g at around $57.57 \text{ }^\circ\text{C}$, which increases with the embedded NHAPs in the structure of the fibers may be due to strong NHAPs-polymer interaction that restricts chain mobility (MCB-400) (Kothapalli *et al.*, 2005). The increasing of T_g indicates the good interfacial compatibility among polymers and NPs; however, this T_g slightly decreased when NPs are deposited on the surface. The particle loading may cause more particles to strike and embed into the fiber surface during the AJS process, thereby creating more attractive polymer–nanoparticle interfacial interactions among the polymers and NHAPs that reduce cooperative segmental mobility (Abdal-Hay *et al.*, 2015) (Abdal-Hay *et al.*, 2016). The interfacial strength between filler and polymer is a significant factor in making filler/polymer nanocomposites. The crystallinity degree (X_c) was calculated to confirm the influence of NHAPs on the thermal properties of the composites, by the following equation:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

The ratio of ΔH_m is the apparent melt enthalpy measured from the DSC curves as melting enthalpy per gram corresponding to the component, ΔH_{cc} is the heat of cold crystallization ΔH_m^0 is the melting enthalpy per gram of the component in its completely crystalline state, being 93.6 J/g for PLA).

Mechanical properties

The neat PLA is typically rigid and brittle and has high tensile modulus and tensile strength, with minimal elongation at break; thus, the homogeneity of composite fibers and the stronger interfacial interaction between nanofillers and the polymer matrix should have a significant effect on the mechanical properties. This was confirmed after the addition of NHAPs, the tensile strength and modulus of the fibers increased, as well as the elongation at break significantly increased. An growth of elongation at break means that the brittleness of mixed of polymers, mainly PLA, decreased since the elongation at break and brittleness are inversely proportional. Figure 2 shows the comparison of stress-strain of the final nanofibers, where the effect of NPs loading to the polymeric matrix on the mechanical integrity

performance during deformation is observed, the higher tensile strength was obtained by MCB-400 nanofiber material, this is attributed to the rearrangement of polymers and the incorporation of the NHAPs in the structure and on the surface. The resultant composites were mechanically superior to polymeric nanofibers (MP-400), the mechanical properties were improved for the individual component (PLA) due to the ductile properties of PEG and PET (Saljoughi *et al.*, 2009). It has been found that PEG shows excellent promise as a plasticizing agent for PLA as it gives a significant increase in elongation at break but a decrease of both tensile strength and tensile modulus, however, there is an improvement on these parameters due to the incorporation of PET (Ma *et al.*, 2011).

Evaluation of fluoride removal

The adsorption percentage and the adsorption capacity are illustrated in Figure 3. The maximum adsorption of fluoride was obtained at around 11 h for all materials; after that, the efficiency removal remains constant. It was expected to achieve excellent performance with the NHAPs. On the one hand, the MCB-400 nanofiber removed around 99% of fluoride present in the solution; this is an advantage in comparison to the NHAPs which are dispersed in the solution, then they need to be removed by different steps as centrifugation and filtration, where the nanofibers are easy to handle. On the other hand, the MCB-400 only removed around 30% of the fluoride. This confirms more available interaction of the OH group of the NHAPs which are on the nanofibers than ones are in the structure.

Conclusions

The AJS method has been successfully used for manufacturing of highly interconnected porous polymer nanocomposite fiber material, and the properties of PLA were modified and enhancing by the blending of PEG and PET and the integration of the NHAPs, which also provided adsorption properties for fluoride removal in aqueous solution due to surface hydroxyl on the NHAPs.

Acknowledgments

The authors greatly appreciate the help and support of the Laboratorio Nacional de Ciencia, Tecnología y Gestión Integrada del Agua – LNAgua (Projects 279860, 299030 and 314878) and the financial support of CONACyT as well as the SIP-IPN Projects (20200746, 20200898).

References

Abdal-Hay, A., Hamdy Makhoulouf, A. S., & Khalil, K. A. (2015). Novel, Facile, Single-Step Technique of Polymer/TiO₂ Nanofiber Composites Membrane for Photodegradation of Methylene Blue. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(24), 13329–13341. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01418>

- Abdal-Hay, A., Hasan, A., Yu-Kyoung, Lee, M. H., Hamdy, A. S., & Khalil, K. A. (2016). Biocorrosion behavior of biodegradable nanocomposite fibers coated layer-by-layer on AM50 magnesium implant. *Materials Science and Engineering C*, 58, 1232–1241. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.09.065>
- Blattmann, C. O., & Pratsinis, S. E. (2019). Nanoparticle filler content and shape in polymer nanocomposites. *KONA Powder and Particle Journal*, 36, 3–32. <https://doi.org/10.14356/kona.2019015>
- Kim, I.-C., & Lee, K.-H. (2004). Effect of poly(ethylene glycol) 200 on the formation of a polyetherimide asymmetric membrane and its performance in aqueous solvent mixture permeation. *Journal of Membrane Science*, 230(1–2), 183–188. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2003.11.002>
- Kothapalli, C. R., Shaw, M. T., & Wei, M. (2005). Biodegradable HA-PLA 3-D porous scaffolds: Effect of nano-sized filler content on scaffold properties. *Acta Biomaterialia*, 1(6), 653–662. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2005.06.005>
- Ma, Y., Shi, F., Ma, J., Wu, M., Zhang, J., & Gao, C. (2011). Effect of PEG additive on the morphology and performance of polysulfone ultrafiltration membranes. *Desalination*, 272(1–3), 51–58. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2010.12.054>
- Pendergast, M. M., & Hoek, E. M. V. (2011). A review of water treatment membrane nanotechnologies. In *Energy and Environmental Science* (Vol. 4, Issue 6, pp. 1946–1971). <https://doi.org/10.1039/c0ee00541j>
- Saljoughi, E., Sadrzadeh, M., & Mohammadi, T. (2009). Effect of preparation variables on morphology and pure water permeation flux through asymmetric cellulose acetate membranes. *Journal of Membrane Science*, 326(2), 627–634. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2008.10.044>
- Tutak, W., Sarkar, S., Lin-Gibson, S., Farooque, T. M., Jyotsnendu, G., Wang, D., Kohn, J., Bolikal, D., & Simon, C. G. (2013). The support of bone marrow stromal cell differentiation by airbrushed nanofiber scaffolds. *Biomaterials*, 34(10), 2389–2398. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.12.020>
- Xiao, L., Wang, B., Yang, G., & Gauthier, M. (2012). Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications. In *Biomedical Science, Engineering and Technology*. InTech. <https://doi.org/10.5772/23927>

Tables

Table 1. Thermal properties of the obtaining materials by AJS method

Sample	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tm (°C)	Xc (%)
MP-400	57.57	121	163.32	-
MCB-400	66.33	125.95	164.3	18.09
MCBD-400	58.48	125.76	165.75	15.44

Figures

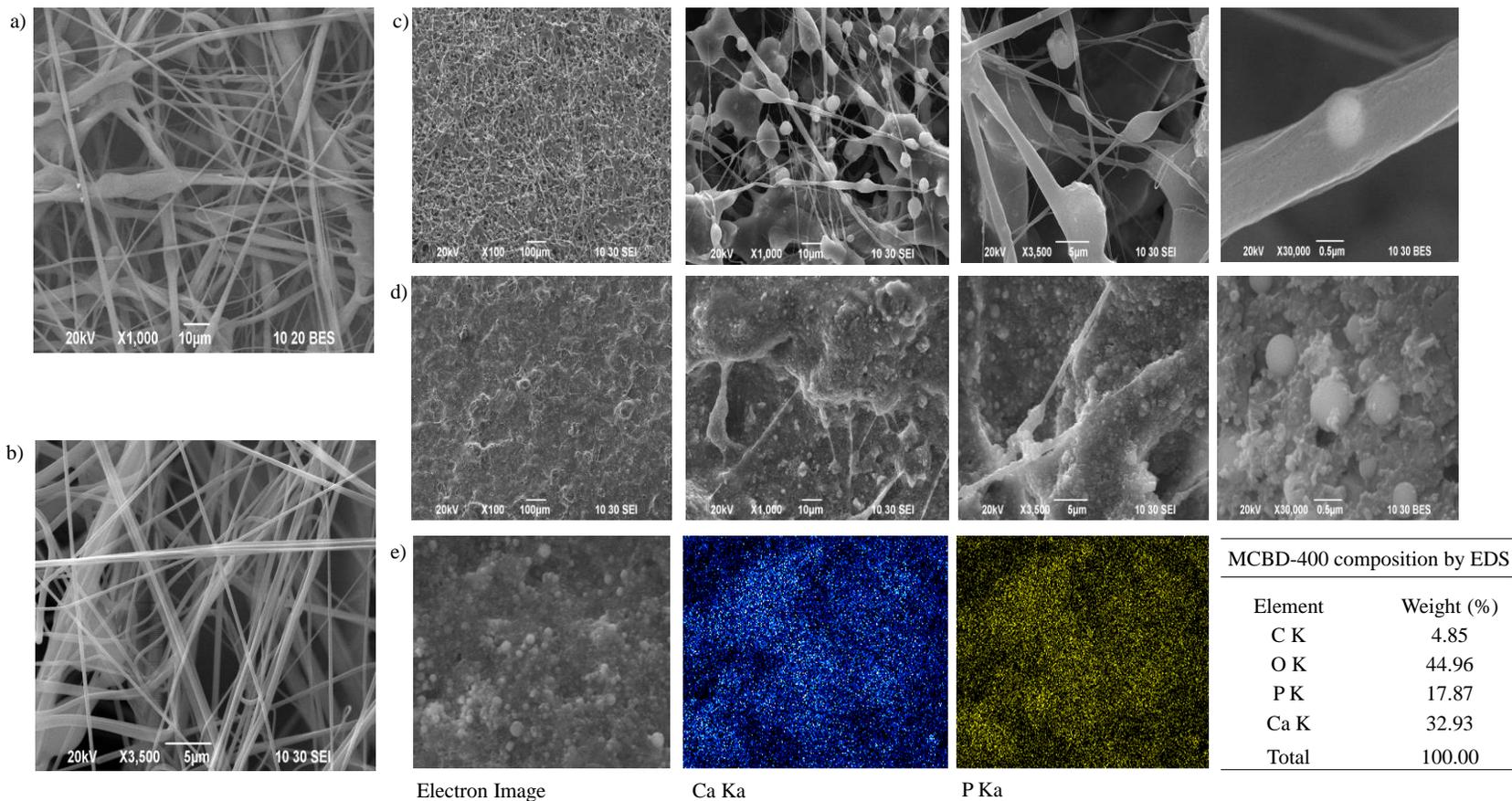


Figure 1. a-b) MP-400, c) MCB-400, d) MCBD-400 nanofibers and e) EDS analysis and mapping of MCBD-400 nanofibers

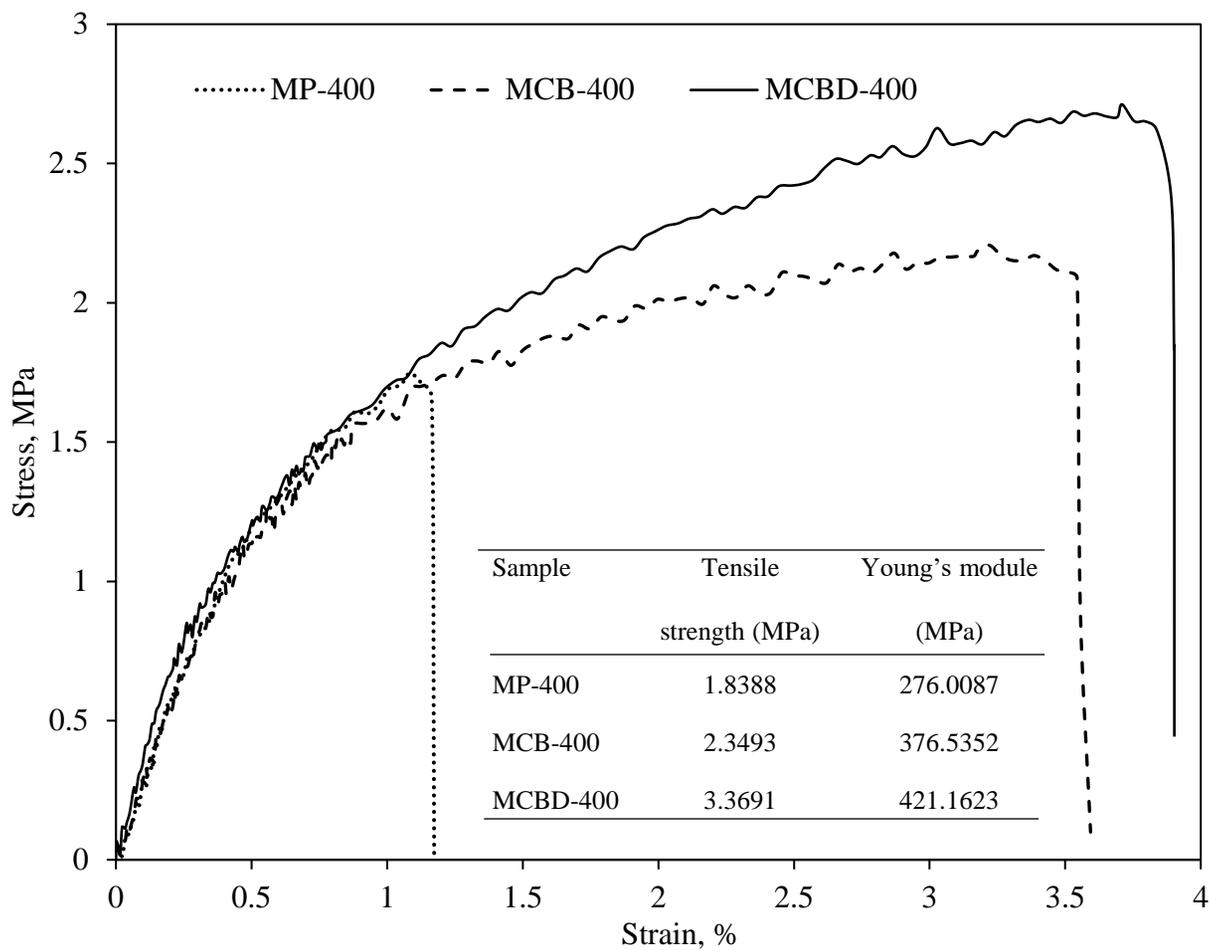


Figure 2. Stress-strain curves of MP-400 MCB-400 and MCBBD-400 polymer composite fibers

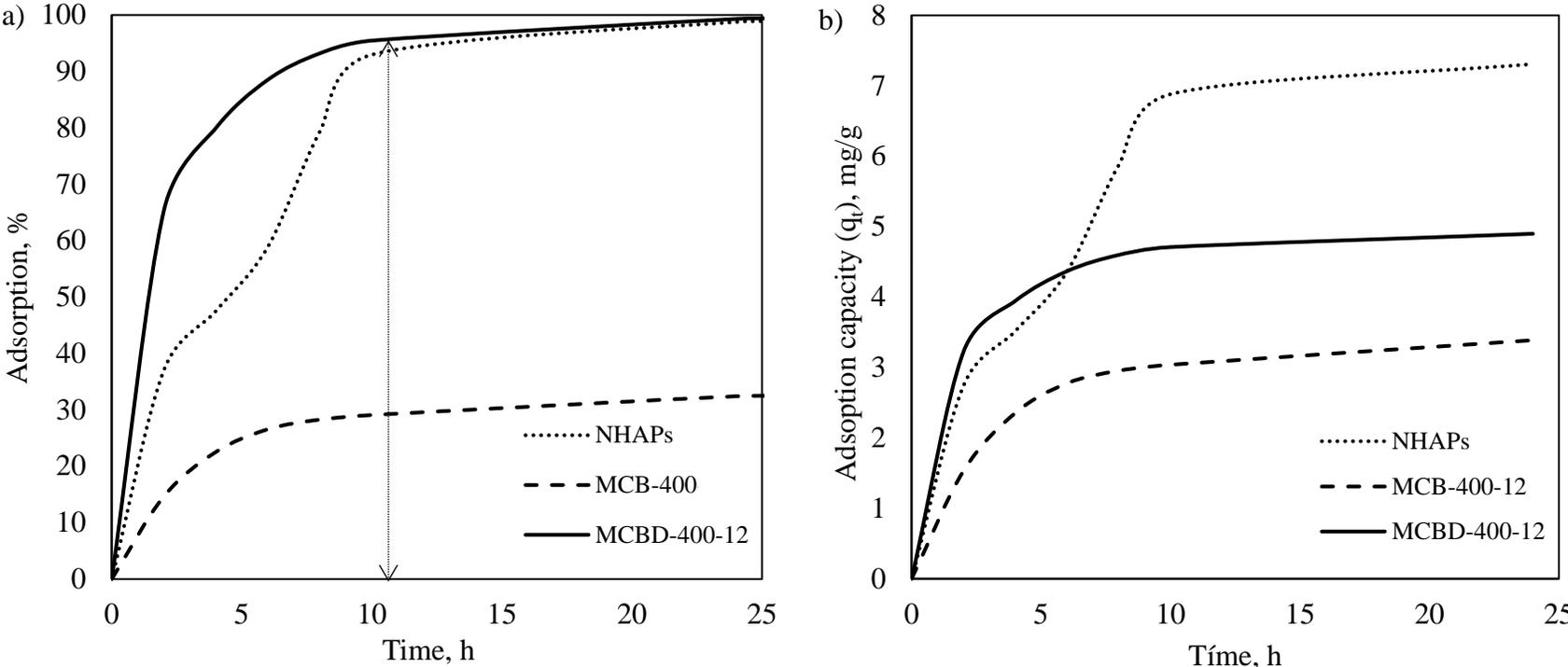


Figure 3. Fluoride adsorption percentage and adsorption capacity

Capítulo XI. Adsorción de rojo allura en columna de lecho fijo rellena con material bioadsorbente

Reyna Guadalupe Sánchez-Duarte^{1*}, Ma. Araceli Correa-Murrieta¹, Yedidia Villegas-Peralta¹, Germán Eduardo Dévora-Isiordia¹, Alejandra Judith Ponce Herrera¹

¹Departamento de Ciencias del Agua y Medio Ambiente, Instituto Tecnológico de Sonora, 5 de Febrero 818 Sur, Cd. Obregón Sonora, 85100, México.

* Autor de correspondencia: reyna.sanchez@itson.edu.mx

Resumen

El constante incremento del uso de colorantes en procesos industriales ha ocasionado que grandes cantidades de efluentes acuíferos presenten altos niveles de contaminantes tóxicos para la vida humana y acuática, con la desventaja que la mayoría de ellos son muy solubles en agua y resistentes a la degradación. La adsorción es uno de los procesos más utilizados para el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria textil, en comparación con otras técnicas de tratamiento de aguas residuales coloreadas. La aplicación de biopolímeros como el quitosano, en la adsorción de colorantes y metales, resulta una metodología novedosa con respecto a los adsorbentes tradicionales como el carbón activado.

En este estudio, se utilizó el colorante Rojo Allura (Rojo 40) en solución como adsorbato y se realizaron ensayos en columna de lecho empacado con quitosano-tripolifosfato como adsorbente. Los ensayos en columna de lecho empacado se utilizaron para obtener las curvas de ruptura y ajustar los datos al modelo matemático de Thomas; para observar el comportamiento de las curvas de ruptura con variación en los flujos volumétricos de alimentación de 3, 1.5 y 0.7 ml/min y obtener la capacidad de adsorción en mg/g. Se realizó un ajuste lineal de los datos experimentales para el modelo con la ayuda de Microsoft Office Excel. A partir del modelo de Thomas se obtuvo una capacidad máxima de adsorción del adsorbente de 364.99, 720.91 y 824.94 mg/g para los caudales de 3, 1.5 y 0.7 ml/min, respectivamente; muy cercanas a las obtenidas experimentalmente, indicando un ajuste aceptable al modelo matemático. Las curvas de ruptura, muestran que el tiempo de ruptura aumenta cuando disminuye el flujo volumétrico. Se concluye que la capacidad de adsorción aumenta cuando disminuye el flujo volumétrico de alimentación, los valores obtenidos de este parámetro muestran que el quitosano-tripolifosfato empacado como adsorbente del colorante Rojo Allura, es un adsorbente viable para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con colorantes.

Palabras clave: *Rojo Allura, quitosano-tripolifosfato, capacidad de adsorción, Modelo de Thomas.*

Chapter XI. Adsorption of allura red in fixed bed column filled with bio-adsorbent material

Abstract

The constant increasing in the use of colorants in industrial processes has caused large quantities of aquifer effluents to present high levels of toxic pollutants to human being and aquatic life, with the disadvantage that most of them are very soluble in water and resistant to degradation. Adsorption is one of the processes most widely used for treating wastewater from the textile industry, compared to other treating colored wastewater techniques. The application of biopolymers such as chitosan, in the adsorption of dyes and metals, is a new methodology with respect to traditional adsorbents such as activated carbon. In this study, the dye Allura Red (Red 40) was used in solution as adsorbate and tests were carried out in a fixed bed column with chitosan-tripolyphosphate as adsorbent. A fixed bed column tests were used to obtain the breakdown curves and fit the data to the Thomas mathematical model; to observe the behavior of the rupture curves with a variation in the fed volumetric flows of 3, 1.5 and 0.7 ml/min and obtain the adsorption capacity in mg/g. A linear fit of the experimental data for the model was performed with the help of Microsoft Office Excel. From the Thomas model a maximum adsorption capacity of the adsorbent of 364.99, 720.91 and 824.94 mg / g was obtained for the flow rates of 3, 1.5 and 0.7 ml / min, respectively; very close to those obtained experimentally, indicating an acceptable fit to the mathematical model. The breakdown curves show that the breakdown time increases when the volumetric flow decreases. It is concluded that the adsorption capacity increases when the volumetric feed flow decreases, the values obtained from this parameter show that the chitosan-tripolyphosphate used as adsorbent for the Allura Red dye is a viable adsorbent for the treatment of contaminated wastewater. with colorants.

Keyword: *Allura red, chitosan-tripolyphosphate, adsorption capacity, Thomas model.*

Introducción

La contaminación de las aguas es uno de los aspectos más preocupantes de la degradación de los medios naturales por parte de la civilización contemporánea. Uno de los principales contaminantes son los colorantes provenientes de la industria textil, la cosmética, papel, impresión, plásticos, productos farmacéuticos, alimentos, entre otros (Ensuncho *et al.*, 2014). El constante incremento del uso de colorantes en procesos industriales ha ocasionado que grandes cantidades de efluentes acuíferos presenten altos niveles de contaminantes inorgánicos. Además, el agua es capaz de incorporar una gran cantidad de sustancias al estar en contacto con la superficie por donde circula; por ello, todos los usos que se le dan al suelo tienen impactos importantes, tanto en la disponibilidad como en la calidad de los recursos hídricos (Forgacs *et al.*, 2004). La contaminación proveniente de la industria textil, cosmética, de papel, de impresión, de plásticos, así como la de productos farmacéuticos y alimenticios entre otros muchos tipos de industrias, han mostrado que contienen diferentes concentraciones significativas de colorantes, especialmente del tipo azo, lo cual ha generado gran incertidumbre con los problemas ambientales que se producen debido a que presentan

una estructura aromática compleja, las cuales adquieren una mayor estabilidad fisicoquímica, térmica y óptica, por lo que al momento de su degradación, estos generan compuestos aminos, siendo tóxicos y cancerígenos para los humanos (Forgacs et al., 2004, Kavianinia *et al.*, 2012). Por lo anterior, se han buscado tecnologías para la eliminación de estos colorantes, como la adsorción con bioadsorbentes. Un bioadsorbente con área superficial elevada y porcentaje de remoción alto es el quitosano, un derivado de la quitina (el segundo polisacárido más abundante descubierta por Braconnot en 1811), su principal fuente de producción es a partir de la desacetilación en medio alcalino de la quitina proveniente de los desechos de la industria cangrejera y camaronesa (Cháves *et al.*, 2012). Hoy en día, el quitosano ha recibido atención de la industria de tratamientos de aguas residuales, debido a sus ventajas frente a otros adsorbentes, entre las que se citan su bajo costo y versatilidad adsorbente para una amplia variedad de contaminantes. Por esta razón, la obtención de quitosano y su uso como adsorbente es una alternativa a las problemáticas ambientales porque permite utilizar un subproducto y darle un valor adicional aprovechando sus propiedades adsorbentes (Tafur y Quevedo, 2014).

Los estudios de adsorción en disolución mediante experimentos por lotes (discontinuos) proporcionan una medida de la eficacia de la adsorción en la eliminación de adsorbibles específicos, así como la capacidad máxima de adsorción. Los estudios de adsorción en una columna de lecho fijo, a diferencia de los experimentos por lotes, no funcionan bajo condiciones de equilibrio debido a que continuamente ingresa a la columna una disolución de alimentación, donde se establece un proceso de transferencia de masa permanente entre una fase móvil que contiene el adsorbible y la fase sólida del lecho adsorbente. Los procesos industriales generalmente se trabajan bajo condiciones continuas, por lo tanto; este tipo de estudios proporciona la aplicación más práctica en el tratamiento de aguas residuales. El criterio más importante en el diseño de una columna de adsorción es la predicción de la curva de ruptura, lo cual determina la longitud del lecho, la vida útil y su tiempo de regeneración (Valencia y Castellar, 2013). Es por ello, que en este trabajo se evaluó el comportamiento de adsorción del colorante Rojo Allura en solución en una columna empacada con quitosano-tripolifosfato, variando el caudal de alimentación, manteniendo el pH, la cantidad de adsorbente y la concentración constante.

Material y métodos

Las pruebas de adsorción en continuo se llevaron a cabo con una solución patrón de Rojo Allura. La solución patrón se preparó con colorante Allura Red AC (Sigma-Aldrich, Alemania); una cantidad exacta de colorante se disolvió en agua destilada hasta una concentración de 100 mg/g y se ajustó a un pH de 4 con HCl al 1 M. Para monitorear el comportamiento de las curvas de ruptura, se utilizó una columna de vidrio de 2.5x20 cm (Kimble, EEUU), se empacó con perlas de vidrio hasta una altura de 10 cm aproximadamente, posteriormente encima de las perlas de vidrio se empacaron 10 cm de perlas de quitosano entrecruzadas con Tripolifostato de Sodio húmedas (30 g) (las perlas

fueron sintetizadas siguiendo el método propuesto por Sánchez-Duarte (2012), con una humedad del 90.82%) al final se selló la columna con fibra de vidrio. El efecto del caudal de alimentación se determinó realizando tres ensayos de adsorción en flujo continuo para ello se utilizó una bomba peristáltica (DUPLEX, CHEM-TECH, EEUU), para alimentar el caudal deseado (3, 1.5 y 0.7 ml/min) de solución de colorante. Se tomaron muestras a la salida de la columna periódicamente a diferentes intervalos de tiempo y cada una de éstas se preparaba para ser leída en un espectrofotómetro. Los ensayos dieron fin cuando el porcentaje de saturación de adsorción por parte de las perlas de quitosano-tripolifosfato fue alrededor del 90%. Cabe resaltar que cada ensayo se hizo por separado, duplicado y uno después del otro. Los datos obtenidos a partir de las curvas de ruptura fueron analizados para determinar el efecto de la variación de flujo volumétrico. La capacidad máxima de adsorción de la columna q_{total} (mg), para una concentración de la alimentación (C_o , ppm), se determinó utilizando la siguiente expresión:

$$q_{total} = \frac{Q \cdot A}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ad} dt = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} (C_o - C_t) dt$$

Donde Q es el flujo volumétrico (ml/min) y A es el área bajo la curva, resultado que se consigue de graficar la concentración de colorante adsorbido (C_{ad} , ppm) versus el tiempo de efluente (t , min), t_{total} es el tiempo total del ensayo (min). La adsorción de colorante Rojo Allura en equilibrio $q_{eq (exp)}$ (mg/g), representa la masa de adsorbato retenida en la columna por unidad de masa de adsorbente M (g), y se puede calcular con la ecuación que se muestra a continuación:

$$q_{eq (exp)} = \frac{q_{total}}{M}$$

Los datos de los ensayos en columna se ajustaron al modelo de Thomas. La ecuación linearizada del modelo de Thomas para una columna de adsorción es:

$$\ln \left(\frac{C_o}{C_t} - 1 \right) = \frac{k_{Th} q_{e,Th} M}{Q} - k_{Th} t C_o$$

Donde C_t es la concentración del adsorbato en el efluente (mg/l), C_o es la concentración inicial de adsorbato (mg/l), k_{Th} es la constante de velocidad del modelo de Thomas (ml/min·mg), $q_{e,Th}$ es la capacidad de adsorción en el equilibrio del modelo de Thomas (mg/g), M es la masa seca del adsorbente (g), t es el tiempo (min) y Q es el flujo volumétrico de alimentación (ml/min).

Resultados y discusión

En base a las curvas de ruptura (ver Figura 1) que se obtuvo para cada flujo volumétrico de alimentación, se calculó la cantidad total de colorante Rojo Allura adsorbido en la columna en mg (q_{total}) y los miligramos de colorante adsorbidos por gramo seco de perlas de quitosano-tripolifosfato (q_{exp}). Los valores se muestran a continuación en la Tabla 1.

Las curvas de ruptura que se obtuvieron en la presente investigación, para la adsorción de colorante Rojo Allura en perlas de quitosano entrecruzado con tripolifosfato de sodio, en una columna de lecho fijo con flujo ascendente, fueron descritas por el modelo de Thomas. Debido a la similitud que se observa en la capacidad de adsorción teórica obtenida para el modelo de Thomas (364.99, 720.91 y 824.94 mg/g para los caudales de 3, 1.5 y 0.7 ml/min, respectivamente), y la capacidad de adsorción lograda experimentalmente (431.012, 693.966 y 781.614 mg/g para los caudales de 3, 1.5 y 0.7 ml/min, respectivamente), prueba que la adsorción química es el paso limitante que controla el proceso de adsorción del colorante en flujo continuo, resultados similares fueron obtenidos por López-Cervantes (2017) y Castellar-Ortega (2018) . Finalmente, las curvas de ruptura, muestran que el tiempo de ruptura aumenta cuando disminuye el flujo volumétrico; esto sugiere que a flujos volumétricos altos el tiempo de residencia de la solución coloreada en la columna es insuficiente, ya que no permite que las moléculas del colorante se difundan hacia los sitios activos del adsorbente, reflejándose también en los valores de la capacidad de adsorción antes mencionados. Dichos resultados, proporcionan un acercamiento simple y comprensivo al funcionamiento y evaluación de los sistemas de adsorción de lecho fijo.

Conclusión

Debido a la similitud entre las capacidades de adsorción obtenidas a partir del modelo de Thomas y la lograda experimentalmente, se puede asumir que la adsorción química es el paso limitante que controla el proceso de adsorción del colorante en flujo continuo. Se concluye también que la capacidad de adsorción disminuye al aumentar el flujo volumétrico en la adsorción en columna, los valores obtenidos de este parámetro muestran que el quitosano-tripolifosfato empelado como adsorbente del colorante Rojo Allura es un adsorbente viable para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con colorantes.

Agradecimientos

Los autores agradecen a PROFAPI_2020_0062, por el financiamiento para el desarrollo de este trabajo.

Referencias

- Castellar-Ortega, G.C.; Cely-Bautista, M.M.; Cardozo-Arrieta, B.M.; Angulo-Mercado, E.R.; Plaza-Vega, M.E. (2018). Adsorción del colorante azul directo 2 sobre borra de café en una columna de lecho fijo a escala de laboratorio. *Rev. U.D.C.A Act. & Div. Cient.* 21(2):531-541.
- Cháves, A., Colina, M., Valbuena, A., & López, A. (2012). Obtención y caracterización de películas de quitosano elaborado a partir de los desechos de la industria cangrejera. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 13(3), 77-88.

- Ensuncho, A., Milanés, N., & Robles, J. (11 de noviembre de 2014). Remoción del Colorante Rojo Allura en Solución Acuosa utilizando Carbones Activados obtenidos de Desechos Agrícolas. *Información Tecnológica*, 26(2), 69-78.
- Forgacs E., Cserhati T., Oros G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment international*, 30(7), 953-971.
- Kavianinia I., Plieger P. G., Kandile N. G., Harding D. R. (2012). Fixed-bed column studies on a modified chitosan hydrogel for detoxification of aqueous solutions from copper (II). *Carbohydrate polymers*, 90(2), 875-886.
- López-Cervantes J., Sánchez-Machado D.I., Sánchez-Duarte R. G., Correa-Murrieta M.A. (2017). Study of a fixed-bed column in the adsorption of an azo dye from an aqueous medium using a chitosan–glutaraldehyde biosorbent. *Adsorption Science & Technology* 0(0) 1–18.
- Sánchez-Duarte R. G., Sánchez-Machado D.I., López-Cervantes J., Correa-Murrieta M.A. (2012). Adsorption of allura red dye by cross-linked chitosan from shrimp waste. *Water Sci Technol.* 48, 618-623.
- Tafur L.K., Quevedo R.K., (2014). Alternativa para el tratamiento de aguas residuales cromadas con quitosano extraído del exoesqueleto de camarón. Tesis de Licenciatura. Universidad del Tolima, Ibagué; 114.
- Valencia R. J. S., Castellar O. G. C. (2013). Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (66).

Tablas

Tabla 1. Parámetros experimentales obtenidos a partir de curvas de ruptura.

Caudal (ml/min)	q_{total} (mg)	q_{eq(exp)} (mg/g)
3.0	1194.032	431.012
1.5	1922.494	693.966
0.7	2165.305	781.614

Figuras

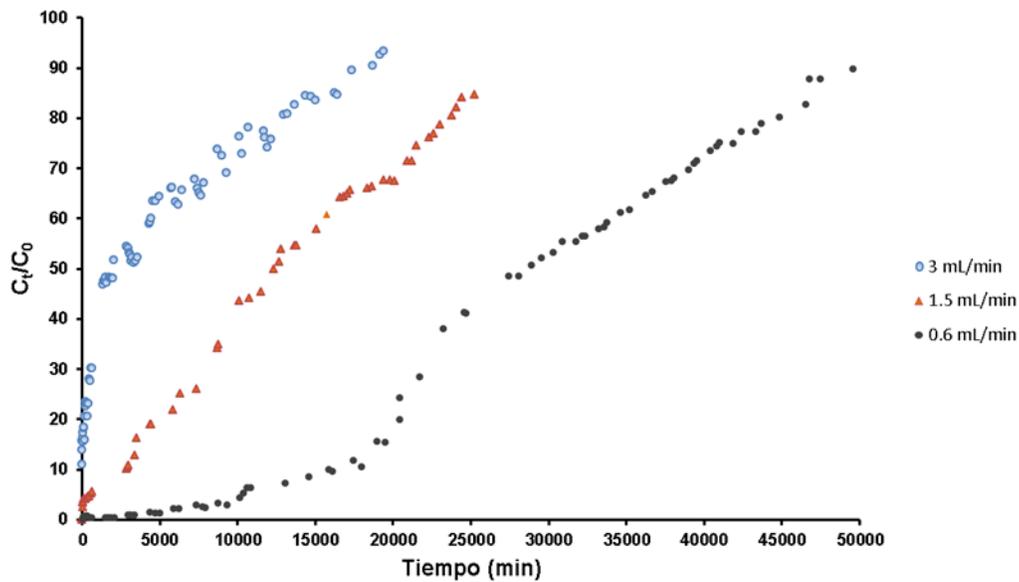


Figura 1. Curvas de ruptura de adsorción de Rojo Allura en perlas de quitosano tripolifosfato (condiciones: Concentración inicial (C_0) = 100 ppm, altura de columna (z)= 10 cm, masa seca de adsorbente (M) = 2.77 g, pH = 4.)

Capítulo XII. Bioadsorción de Pentaclorofenol en solución acuosa por la biomasa fúngica de *Fusarium solani*

Coral Tatiana Melo-Torres¹, Juan Fernando Cárdenas-González^{1*}, Ismael Acosta-Rodríguez², Adriana Sarai Rodríguez- Pérez¹.

¹Unidad Académica Multidisciplinaria Zona Media, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Carretera Rioverde-San Ciro, Km. 4 Ejido Puente del Carmen, Rioverde, S.L.P., México, C.P. 79617.

²Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias Químicas, Centro de Investigación y de Estudios de Posgrado, Laboratorio de Micología Experimental. Av. Dr. Manuel Nava No. 6, Zona Universitaria, C.P. 78320 San Luis Potosí, S.L.P. México.

*Autor de correspondencia: juan.cardenas@uaslp.mx

Resumen

*Este estudio analizo la remoción in vitro de PCP, con la biomasa fúngica de *Fusarium solani*. Se encontró que la biomasa fue muy eficiente para remover el pesticida en solución, determinado por espectrofotometría UV-Vis. La más alta adsorción fue obtenida a un pH de 5.0, a 28°C después de 24 horas de incubación con 1 g de biomasa fúngica, y 100 rpm. Si se aumenta la concentración de PCP, la remoción disminuye, y si la concentración de la biomasa aumenta, la remoción es más eficiente. La actividad de enzima lacasa aumenta en presencia de 10 mg/l de PCP, con una eliminación de 63% a los 15 días de incubación.***Palabras clave:** Biosorción, Pesticidas, Biomasa fúngica, Enzimas.

Chapter X. Bioadsorción de Pentaclorofenol en solución acuosa por la biomasa fúngica de *Fusarium solani*

Abstract

*This study assessed in vitro removal PCP, with the fungal biomass of *fusarium solani*. It was found that the biomass was very efficient in removal the pesticide in solution, determined by UV-visible spectrophotometry. The highest adsorption was obtained at pH 5.0, at 28°C after 24 hours of incubation with 1 g of fungal biomass, and 100 rpm. If we increase the PCP concentration, the removal decrease, and if the biomass concentration is increase, the removal is most efficient. The laccase activity is increase in presence of 10 mg/l of PCP, with a degradation of 63% at 15 days of incubation.*

Keyword: Biosorption, Pesticides, Fungal Biomass, Enzymes.

Introduction

The indiscriminate and uncontrolled use of pesticides causes serious problems for ecosystems and their components such as deterioration of flora, fauna and aquatic terrestrial,

as well as contamination of soil and groundwater. On the other hand, uncontrolled use can generate microorganisms and pests resistant to pesticides, many of which can cause serious health problems for humans (Franco *et al.*, 2015). Pesticides reaching water bodies by runoff, infiltration and soil erosion in places where they have applied. They can also be mobilized by both atmospheric transport and by runoff during rainfall or agricultural irrigation and thus transported into bodies of water, both surface and groundwater to pollute water and sediments (Franco *et al.*, 2015).

In 2006, pesticide consumption in Mexico was 95,025 tons (SENER 2007), their most frequency use is in the agriculture, and it is estimated that about 65% of domestic consumption of pesticides applied to combat pests and diseases and prevent crops in corn, sorghum, soybeans, sugar cane, rice, vegetables and grasses (Hernández and Hansen 2011).

The pentachlorophenol (PCP) is the third pesticide most used in USA, preceded only by the atrazine and alachlor: its main use is to control termites and is frequently used as a (laureate pentachlorophenyl) ester to protect the wood the putrefaction by fungus. The PCP is also used as a microbicide for the skin, indoor spraying of railcar shipments formulating solutions insecticides (USDHHS 2001). The PCP is present in the environment and has been detected in superficial and rainwater, drinking water, sediments in aquatic organisms, soil and food (USDHHS 2001), and it was identified as a priority organic pollutant by the Environmental Protection Agency of the USA (US EPA 1991), because it is very toxic because it uncouples oxidative phosphorylation and forms adducts with DNA (Vaidyanathan 2007). Acute exposure to PCP causes local irritation, systemic effects, allergic reactions, alterations immunological and gastrointestinal and in the case of fatal poisonings have been severe damage to organs such as liver and kidneys. Symptoms of acute poisoning are: increased body temperature, profuse sweating, abdominal pain and nausea, damage to the nervous system center and, in extreme cases, cardiac arrest. Too, has been linked with anemia and aplastic leukemia, is neurotoxic, affects the reproductive functions and fetal development, and has found evidence that PCP can bioaccumulate in the human organism (Castillo and Bárcenas 1998; Roberts 1990).

Pollution of surface waters by PCP is due to direct and nonpoint sources of water as agricultural returns, industrial and municipal surplus leachate dumps and landfills downloads. Chlorinated phenolic compounds are present in aqueous effluents of different industrial, such as polymeric resins oil production, oil refining, iron and steel, paints, solvents, pesticides, pharmaceuticals operations and chemical wood preservation (Hernández and Hansen 2011; García and Rodríguez 2012; González 2010).

In the literature, there are a variety of adsorbents for the removal of PCP from contaminated niches (Franco 2015): activated carbon (Hernández *et al.*, 2003; Abdel *et al.*, 2015), peat (Tanjore and Viraraghavan 1997), the use of dead biomass of fungi like: *Rhizopus nigricans* and *Rhizopus oryzae* (Tomasini *et al.*, 2001; León *et al.*, 2014), *Trichoderma* and *Cunninghamella* strains (Sing *et al.*, 2014), *A. niger* (Mathialagan and Viraraghavan 2009),

Anthracophyllum discolor (Rubilar *et al.*, 2012), and *Pleurotus pulmonarius* (Farani de Souza *et al.*, 2011). Too, Pentachlorophenol PCP is capable of being biodegradable by only a limited number of bacteria and fungi, like: *Acinetobacter* sp., (Srivastava *et al.*, 2006), *Bacillus cereus* (DQ002384), *Serratia marcescens* (AY927692) and *Serratia marcescens* (DQ002385) (Singh *et al.*, 2009), *Bacillus* sp., (Tripathi *et al.*, 2011), the white rot fungi *Pleurotus chrysosporium*, *Trametes* sp., and *Pleurotus* sp., (Ryu *et al.*, 2000), *trametes versicolor* (Nguyen *et al.*, 2014), *Rhizopus nigricans* (Tomasini *et al.*, 2001), and *Phanerochaete chrysosporium* (Aiken and Logan 1996), which, involve the use of enzymes laccases (Tripathi *et al.*, 2011; Ryu *et al.*, 2000; Nguyen *et al.*, 2014; Aiken and Logan 1996; Mayera and Staples 2002). The objective of this study was to analyze the biosorption of PCP by fungal biomass of *Fusarium solani* resistant to PCP.

Materials and methods

Microorganism and culture conditions and PCP resistant test

We used the phytopathogenic fungus *Fusarium solani*, isolated from a culture of tomato, located in the municipality of Villa de Arista, San Luis Potosí, México. The fungal isolate was routinely maintained in Potato Dextrose Agar (PDA) at 28°C. PCP-resistant tests of the strain, *Fusarium solani*, were performed on liquid Lee´s minimal médium (LMM) (Lee *et al.*, 1975), containing the appropriate nutritional requirements and different concentrations of PCP, and determining the dry weight.

Obtain of the fungal biomass and Pentachlorophenol solutions

For his propagation, were used 1000 ml Erlenmeyer flasks containing 600 ml of thioglicolate broth (8/g/l). The prepared flasks were inoculated with 1×10^6 spores/ml, and were incubated at 28°C, with constant stirring (100 rpm). After 5 days of incubation, the cells were filtered in Whatman paper No. 1, washed twice with trideionized water, and then dried at 80°C for 12 h in an oven. Finally, the fungal biomass was milled and stored in an amber bottle in the refrigerator until their use. PCP solutions are prepared from a stock solution of 1 000 mg/l, and diluting it with trideionized water. The standard solution of 1 000 mg/l, was prepared by adding 1000 mg of PCP to a volumetric flask of 1 000 ml and carrying to 1 l with 0.1M NaOH solution.

Determination of PCP

The concentration of PCP in aqueous solution was determined by UV-visible spectrophotometry. The absorbance was determined in a Spectrophotometer Thermo Scientific, Genesys 10 S Uv-Vis, and was measured at a wavelength of 250 nm for concentrations of 0-10 mg/l and 320 nm for 10-100 mg/l. The spectrophotometer was calibrated to zero using as white, the solution that was used to prepare PCP solution. PCP analysis was performed in a sample by measuring the absorbance of the sample and

calculating the concentration using a calibration curve (Hernández *et al.*, 2003). Three dependent experiments were carried out and the mean value was shown.

Determination of laccase activity

The prepared flasks with basic medium for laccase: 0.4 g/l KH_2PO_4 , 0.2 g/l $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1.0 g/l $\text{NH}_4(\text{NO})_3$, 0.01 g/l FeSO_4 , 0.01 g/l ZnSO_4 , 0.01 g/l MnSO_4 , 0.2 g/l KCl, and 0.25% (w/v) saccharose (Córdova and Roncero 2008), (with and without 10 mg/l of PCP), were inoculated with 1×10^6 spores/ml, and incubated at 28°C, with constant stirring (100 rpm). After 5 days of incubation, the cells were filtered at 4°C in Whatman paper No. 1, and the supernatant was used to determine the activity of laccase.

Laccase activity was determined by the oxidation of ABTS (2,2-azino-bis (3-ethylbenzthiazoline-6-sulfonic acid): the assay mixture contained 0.5 mM ABTS, 0.1 M Sodium acetate (pH 5.0), and 0.5 ml of enzyme (extracellular culture filtrate). The oxidation of ABTS was monitored by determining the increase in A_{420} . One unit of enzyme activity was equivalent to 1 μMol of the product formed per minute (Niku *et al.*, 1990).

Results and discussion

Tolerance to PCP by F. solani

The cells of the analyzed strain grew on LMM supplemented with 80 mg/l g/L of PCP about 6% of growth relative to control (118 mg of dry weight without metal) was obtained (Figure 1) and, therefore probably is resistant to the PCP. Different microorganisms that are PCP resistant have been isolated from different contaminated sites: a wild strain of *R. nigricans*, isolated from paper mill effluent, which grew 4.5 mg/ml with 12.5 and 25 mg PCP/ml, but decreased to 1.5 and 1.8 mg biomass/ml when 50 and 100 mg PCP/l was added (Tomasini *et al.*, 2001), in *Pleurotus pulmonarius*, the addition of PCP inhibited considerably the growth of the fungus in the basal condition, and PCP caused only a slight inhibition of the fungal growth in the corn cob medium (Farani de Souza *et al.*, 2011), cultures of *Phanerochaete chrysosporium* grown in different culture mediums with 25 mg PCP/ml (Aiken and Logan 1996), *Bacillus* sp., tolerant to higher levels of both PCP (500 mg/ml) (Tripathi *et al.*, 2011), *E.coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, and *Acinetobacter* sp., strains had higher growth on pentachlorophenol (Thakur and Srivastava 2011), and 33 fungal isolates were isolated from the aging sawdust sample, which are grew with different concentrations of PCP (5-100 mg/l) (Sing *et al.*, 2014). However, the mechanism of tolerance in this strain of *F. solani* fungus are not investigated.

Effect of the incubation time and pH

Figure 2 and 3 shows the effect of incubation time and pH on the biosorption of 10 mg/l of PCP by the biomass of *F. solani*. It was found that a higher removal (90%) occurs at 24 hours and at a pH of 5.0. Mathialagan and Viraraghavan (2009) report an incubation time of 6 hours, when working with biomass from *A. niger*, 8 hours for *R. oryzae* ENHE (León *et al.*, 2014), 4h

hours for *Bacillus* sp., (Tripathi *et al.*, 2011), 3 days for *E.coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, and *Acinetobacter* sp., strains isolated of tannery effluents (Thakur and Srivastava 2011), and 15 days for *Trichoderma* and *Cunninghamella* strains isolated from sawdust (Sing *et al.*, 2014). The differences in the incubation time may be due to changes in the permeability of the cell wall of unknown origin, providing greater or lesser exposure of the functional groups of the cell wall of biomass analyzed (Franco *et al.*, 2015).

We observed the effect of pH on PCP sorption, seven different values of pH (2.0-8.0), and the most effective was 5.0 (90% of removal, 10 mg/l of PCP, 24 hours). In isolated microorganisms of tannery effluent, the percentage removal of PCP decreased with an increase in pH for all types of *A. niger* biomass, except for the conditioned *A. niger* biomasses. In the case of this treated biomass, almost 100% removal of PCP was achieved between pH 3 and pH 10, and at pH 11, PCP removal slightly decreased to 95% (Thakur and Srivastava 2011), for *R. oryzae* ENHE, the optimum pH was 5.0 (León *et al.*, 2014). Viraraghavan and Slough (1999) reported that the removal of PCP at an initial concentration of 1 mg/l by a peat-bentonite mixture, decreased from approximately 96 to 79%, and 85 to 30% when the pH was increased from 2 to 8 (Viraraghavan and Slough 1999), and for *Bacillus cereus* RMLAU1, the PCP degradation by live cells of *B. cereus* at the initial pH range of 3 to 8. As the pH increased from 3 to 5, there was a concomitant increase in PCP degradation from 2.5% (w/v) to 7.5% (w/v) followed by gradual decrease approaching 5.5% (w/v) at pH 8.0. Maximum PCP degradation of 7.5% (w/v) was noted at pH 5.0 (Tripathi *et al.*, 2011). The solution pH can also affect the surface characteristics (e.g., surface charge and potential) of the adsorbent i.e., the biomass (Shimazu *et al.*, 1992). Generally, a bacterium or fungi exhibits a net negative charge at neutral and basic pH conditions. At the same time, PCP exists entirely in the anionic form at those pH ranges. Therefore, electrostatic repulsion between the negatively charged biomass surface and the anionic PCP may lead to a lower biosorption. But when the pH is lowered, the net negative charge on the biomass decreases and PCP tends to exist in the molecular form (Shimazu *et al.*, 1992).

Effect of temperature

The temperature is a critical parameter in the removal of PCP (Figure 4), because we observe greater removal as 28°C, 90% of the metal is removal at 24 min. These results are similar to those reported for the conditioned *A. niger* biomasses (Thakur and Srivastava 2011) and for *Bacillus cereus* RMLAU1, the degradation of PCP to the extent of 3.5 to 7.5% (w/v) was noted in the temperature range of 25° to 35°C by live biomass only, which was reduced to more than half (3.0%, w/v) when temperature was further elevated to 40°C (Tripathi *et al.*, 2011), and there are different for *R. oryzae* ENHE (Léon *et al.*, 2014). One of the reasons for the decreasing trend of adsorption with temperature may be mainly due to the weakening of adsorptive forces between the active sites of the biomass and PCP, and also between the adjacent molecules of the adsorbed phase (Yadava *et al.*, 1987).

Effect of the initial concentration of PCP

The results obtained for the removal, depend on the concentration of PCP, at lower concentration of the same, removal is faster, 10 mg/l are removal in an 90%, and 50 mg/l a 31%, at 24 hours, respectively, (Figure 5), which may be due to sorption at low concentrations (which is a very fast process) happens. This results are similar those for *Trametes hirsuta* in PCP treated ammunition boxes (0, 5, 10, 15, 20 and 25 mg/l PCP) (Lamar and Scholze 1992), and are different those of *R. nigricans* (Tomasini *et al.*, 2001). For other contaminants, indicated that the removal of this increases in direct proportion to the increasing concentration of the contaminant in solution (Morales and Cristiani 2008; Tejada *et al.*, 2015). This may be due to the increased number of competing for the functional groups of the surface of the biomass ions (Acosta *et al.*, 2015).

Effect of the initial concentration of biosorbent

To evaluate the removal of 10 mg/l of PCP with different concentrations of biomass, it was found that the higher concentration of the latter, the removal of PCP is greater and faster. 1 g of biomass with the maximum removal was observed at 24 hours, whereas 5 g removal time was 4 hours (Figure 6). These observations can be explained as the amount of added bioadsorbent determines the number of sites available for biosorption of PCP. This is different for PCP degradation by *Bacillus cereus* RMLAU, was not significantly affected by the concentration of biomass, and maximum remediation (7.5%, w/v) of initial 500 mg/l PCP was recorded by 2 g live biomass/l (Tripathi *et al.*, 2011), and similar results have been reported for other contaminants (Acosta *et al.*, 2015; Xu *et al.*, 2015).

Laccase activity

The extracellular activity of *F. solani*, induced in basic medium for laccase (Córdova and Roncero 2008), was tested. Oxidation of ABTS indicates the presence of laccase activity, and the maximum activity was 25 u/l, at 3 days, without PCP (Figure 7), and with 10 mg/l of PCP, the maximum laccase activity was 75 u/l on the 3rd day of incubation at which 15 % of the initial amount of PCP was degraded (Figure 8). The degradation of PCP reached to the maximum level of 63% after 15 days of incubation. These data indicated that PCP was degraded under this condition. *Fusarium solani* and other *Fusarium* sp., are able to colonize, modify and degrade lignin (Rodríguez *et al.*, 1996), and his physiological variability of (Domsch *et al.*, 1993), led us to examine the production of different extracellular ligninolytic enzymes by strains isolated from different sources (Domsch *et al.*, 1993), and the laccase activity was reported in some *Fusarium* species (Nazareno *et al.*, 2000; Hernández *et al.*, 2006; Anderson *et al.*, 2005; Regalado *et al.*, 1997; Reyes and Macías 2015). On the other hand, the enzymes of the lignin degradation system of white rot fungi have been indirectly implicated in the degradation process in a number of organic compounds including PCP (Fenando *et al.*, 1990; Kennedy *et al.*, 1990). Our results indicate that this fungus can biosorb and degrade PCP. There are some reports of different fungus that can remove and degrade PCP, like *R. nigricans* (Tomasini *et al.*, 2001), *Trichoderma* and *Cunninghamella* Strains Isolated from Sawdust (Sing *et al.*, 2014), *Anthracoxyllum discolor* (Rubilar *et al.*, 2012),

Pleurotus Pulmonarius (Farani de Souza *et al.*, 2011), *Bacillus cereus* (DQ002384), *Serratia marcescens* (AY927692) and *Serratia marcescens* (DQ002385) (Singh *et al.*, 2009), *Bacillus* sp., (Tripathi *et al.*, 2011), *Phanerochaete chrysosporium* (IFO 31249), *Trametes* sp. (KFCC 10941), and *Pleurotus* sp. (KFCC 10943) (Ryu *et al.*, 2000), *Trametes versicolor* (Nguyen *et al.*, 2014), *Phanerochaete chrysosporium* (Aiken and Logan 1996), *Bacillus cereus* RMLAU1 (Tripathi *et al.*, 2011), *Phanerochaete chrysosporium* and *P. sórdida* (Lamar and Scholze 1992). Finally, it has been reported that a strain of *Fusarium* was able to degrade PCP only if tyrosine was present in the culture médium (Kwasniewska 1981). Moreover, *in vitro* experiments, were showed phenol degradation by tyrosinase (Leyva *et al.*, 1996), and these fungus have an interesting potential to be used in processes for biodegradation of chlorophenols.

Conclusion

Therefore, the performance of the biosorbent was examined as a function of the operating conditions, in particular incubation time, pH and initial metal ion concentration, and fungal biomass. The experimental evidence shows a strong effect of the experimental conditions. Maximum biosorption capacity values showed that this biosorbent is very effective in removal PCP from aquatic systems. When the ease of production and economical parameters are concerned, it was observed that *Fusarium solani* is a very promising biomaterial for removal of PCP.

This study assessed *in vitro* removal PCP, with the fungal biomass of *Fusarium solani*. It was found that the biomass was very efficient in removal the pesticide in solution, determined by UV-visible spectrophotometry. The highest adsorption was obtained at pH 5.0, at 28°C after 24 hours of incubation with 1 g of fungal biomass, and 100 rpm. If we increase the PCP concentration, the removal decrease, and if the biomass concentration is increase, the removal is most efficient. The laccase activity is increase in presence of 10 mg/l of PCP, with a degradation of 63% at 15 days of incubation.

References

- Abdel NT, El-Chaghaby GA, Zahran EM. 2015. Pentachlorophenol (PCP) adsorption from aqueous solution by activated carbons prepared from corn wastes. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12: 211–222.
- Acosta I, Arévalo D, Cárdenas JF, Moctezuma MG, Martínez VM. 2015. Hexavalent Chromium Removal by *Penicillium* sp. IA-01, pp. 166-192. In Shiomi N (eds.), *Bioremediation of Wastewater and Polluted Soil*, Intech, Croatia.
- Aiken BS, Logan BE. 1996. Degradation of pentachlorophenol by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* grown in ammonium lignosulphate media. *Biodegradation*, 7(3): 175-182.

- Anderson AJ, Kwon S, Carnicero A, Falcón MA. 2005. Two isolates of *Fusarium proliferatum* from different habitats and global locations have similar abilities to degrade lignin. *FEMS Microbiol. Lett.* 249: 149–155.
- Castillo I, Bárcenas C. 1998. Pentaclorofenol: toxicología y riesgos para el ambiente. *Madera y Bosques.* 4(2): 21-37.
- Córdova D, Roncero M. 2008. Functional analyses of laccase genes from *Fusarium oxysporum*. *Phytopathology.* 98(5): 509-578.
- Domsch KH, Gams W, Anderson TH. 1993. *Compendium of Soil Fungi*, Vol. I. pp. 859. Berlin: IHW-Verlag.
- Farani de Souza D, da Costa SC, Dacome AS, Marques de Souza CG, Bracht A, Peralta RM. 2011. Pentachlorophenol Removal by *Pleurotus Pulmonarius* in Submerged Cultures. *Braz. Arch. Biol. Technol.* 54(2): 357-262.
- Fenando T, Bunpus JA, Tien M, Wright D, Aust SD. 1990. Biodegradation of TNT by *Phanerochaete chrysosporium*. *Appl. Environ. Microbiol.* 56: 1666-1671.
- Franco MF, Pazin M, Pereira LC, Junqueira D. 2015. Impact of Pesticides on Environmental and Human, pp 195-233. Edited by Nafumi Shiomi. INTECH. Croatia.
- García C, Rodríguez GD. 2012. Problemática y riesgo ambiental por el uso de plaguicidas en Sinaloa. *Ra Ximhai.* 8(3):1-10.
- González CA, Robledo ML, Medina IM, Velázquez JB, Girón MI, Quintanilla B, Ostrosky P, Pérez NE, Rojas AE. 2010. Patrón de uso y venta de plaguicidas en Nayarit, México. *Rev. Int. Contam. Amb.* 26(3): 221-228.
- Hernández A, Hansen AM. 2011. Uso de plaguicidas en dos zonas agrícolas de México y evaluación de la contaminación de agua y sedimentos. *Rev. Int. Contam. Amb.* 27(2): 1-10.
- Hernández JR, Marina A, González K, Vázquez J, Falcón MA. 2006. Production, partial characterization and mass spectrometric studies of the extracellular laccase activity from *Fusarium proliferatum*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 70: 212–221.
- Hernández MG, Mendoza J, Guerrero RM, Leyva R. 2003. Adsorción de Pentaclorofenol en solución acuosa sobre carbones activados comerciales. *Rev. Int. Cont. Amb.* 19(3):137-144.
- Kennedy DW, Aust SD, Bunpus JA. 1990. Comparative biodegradation of alkyl halide insecticides by the white rot fungus, *Phanerochaete chrysosporium* (BKM-F-1767). *Appl. Environ. Microbiol.* 56: 2347-2353.
- Kwasniewska K. 1981. The degradation of pentachlorophenol by fungus of *Fusarium* sp., *Trace Subs. Environ. Health*, 15: 392-398.
- Lamar RT, Scholze RJ. 1992. White-Rot Fungi Biodegradation of PCP-Treated Ammunition Boxes. pp. 89-94. In: *Proceedings of R&D 92 National research & Development Conference on the Control of Hazardous Materials*, San Francisco, CA.
- Lee KL, Buckley HR, Campbell CC. 1975. An aminoacid liquid synthetic medium for the development of mycelial and yeast forms of *Candida albicans*. *Sabouraudia.* 13(2): 148-153.

- León HH, Wrobel K, García LA, Revah S, Tomasini A. 2014. Pentachlorophenol Sorption by *Rhizopus oryzae* ENHE: pH and Temperature Effects. *Water Air Soil Pollut.* 225: 1-10.
- Leyva R, Serrato LE, Guerrero RM, Mendoza J. 1996. Descomposición enzimática del fenol en solución acuosa usando tirosinasa. *Avan. Ing. Quím.* 6: 41-45.
- Mathialagan T, Viraraghavan T. 2009. Biosorption of pentachlorophenol from aqueous solutions by a fungal biomass. *Bioresour. Technol.* 100: 549-558.
- Mayera AM, Staples RC. 2002. Laccase: new functions for an old enzyme. *Phytochem.* 60: 551-565.
- Morales L, Cristiani E. 2008. Hexavalent chromium removal by a *Trichoderma inhamatum* fungal strain isolated from tannery effluent. *Water Air Soil Pollut.* 187(1-4): 327-336.
- Nazareno MC, Martínez MJ, Tournier HA, Cabello MN, Arambarri AM. 2000. Production of ligninolytic enzymes by *Fusarium solani* strains isolated from different substrata. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 16: 799-803.
- Nguyen LN, Hai FI, Kang J, Leusch FDL, Roddick F, Magram SF, Price WE, Nghiem LD. 2014. Enhancement of trace organic contaminant degradation by crude enzyme extract from *Trametes versicolor* culture: Effect of mediator type and concentration. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45(4): 1855-1862.
- Niku ML, Raaska L, Itävaara M. 1990. Detection of white-rot fungi by a non-toxic stain. *Mycol. Res.* 94: 27-31.
- Regalado V, Perestelo F, Rodríguez A, Carnicero A, Sosa FJ, de la Fuente G, Falcón MA. 1999. Activated oxygen species and two extracellular enzymes: laccase and aryl-alcohol oxidase, novel for the lignin-degrading fungus *Fusarium proliferatum*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 51: 388-390.
- Regalado V, Rodríguez A, Perestelo F, Carnicero A, de la Fuente G, Falcón MA. 1997. Lignin Degradation and Modification by the Soil-Inhabiting Fungus *Fusarium proliferatum*. *Appl. Environ. Microbiol.* 63(9): 3716-3718.
- Reyes MA, Macías KL. 2015. GTPase Rho1 regulates the expression of xyl3 and laccase genes in *Fusarium oxysporum*. *Biotechnol. Lett.* 35: 679-683.
- Roberts HJ. 1990. Pentachlorophenol associated aplastic anemia, red cell aplasia, leukemia and other blood disorders. *J. Florida Med. Assn.* 7(2):86-90.
- Rodríguez A, Perestelo F, Carnicero A, Regalado V, Pérez R, de la Fuente G, Falcón GMA. 1996. Degradation of natural lignin and lignocellulosic substrates by soil-inhabiting fungi imperfecti. *FEMS Microbiol. Ecol.* 21: 213-219.
- Ryu W, Hoon S, Yup M, Joong Y, Keun K, Hwan M. 2000. Biodegradation of Pentachlorophenol by White Rot Fungi under Ligninolytic and Nonligninolytic Conditions. *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 5(3): 211-214.
- Rubilar O, Tortella GR, Cuevas R, Cea M, Rodríguez S, Diez MC. 2012. Adsorptive Removal of Pentachlorophenol by *Anthracophyllum discolor* in a Fixed-Bed Column Reactor. *Water Air Soil Pollut.* 223(5): 2463-2472.

- SENER. 2007. Anuario estadístico de la industria petroquímica. Secretaría de Energía. México, D.F.
- Shimizu Y, Yamazaki S, Terashima Y. 1992. Sorption of anionic pentachlorophenol (PCP) in aquatic environments: the effect of pH. *Water Sci. Technol.* 25: 41–48.
- Sing NN, Zulkharnain A, Azman H, Assim Z, Husaini A. 2014. Bioremediation of PCP by *Trichoderma* and *Cunninghamella* Strains Isolated from Sawdust. *Braz. Arch. Biol. Technol.* 57(6): 811-820.
- Singh S, Singh BB, Chandra R, Patel DK, Rai V. 2009. Synergistic biodegradation of pentachlorophenol by *Bacillus cereus* (DQ002384), *Serratia marcescens* (AY927692) and *Serratia marcescens* (DQ002385). *World J. Microbiol. Biotechnol.* 25: 1821–1828.
- Srivastava S, Ahmad AH, Thakur IS. 2006. Removal of chromium and pentachlorophenol from tannery effluents. *Bioresour. Technol.* 98(5): 1128-1132.
- Tanjore S, Viraraghavan T. 1997. Effect of Oxygen on the Adsorption of Pentachlorophenol by Peat from Water. *Water Air Soil Pollut.* 100(1):151-162.
- Tejada C, Villabona A, Garcés L. 2015. Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecno Lógicas.* 18(34): 109-123.
- Thakur IS, Srivastava S. 2011. Bioremediation and bioconversion of chromium and pentachlorophenol in tannery effluent by microorganisms. *Int. J. Technol.* 3: 224-233.
- Tomasini A, Flores V, Cortes D, Barrios J. 2001. An isolated of *Rhizopus nigricans* capable of tolerating and removing pentaclorophenol. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 17:201-205.
- Tripathi M, Mishra SS, Tripathi VR, Garg SK. 2011. Predictive approach for simultaneous biosorption of hexavalent chromium and pentachlorophenol degradation by *Bacillus cereus* RMLAU1. *Afr. J. Biotechnol.* 10(32): 6052-6061.
- Tripathi M, Vikram S, Jain RK, Garg SK. 2011. Isolation and Growth Characteristics of Chromium(VI) and Pentachlorophenol Tolerant Bacterial Isolate from Treated Tannery Effluent for its Possible Use in Simultaneous Bioremediation. *Indian J. Microbiol.* 51(1): 61–69.
- USDHHS. 2001. Toxicological profile of petachlorophenol. U.S. Departament of Health&Human Services, Agency for Toxic Substances and Desease Registry, Atlanta Georgia.
- USEPA. 1991. Granular activated carbón treatment. EPA/540/2-91/024. U.S. Environmental Protection Agency.
- Vaidyanathan VG, Villalta PW, Sturla SJ. 2007. Nucleobase-dependent reactivity of a quinone metabolite of pentachlorophenol. *Chem. Res. Toxicol.* 20(6): 913–919.
- Viraraghavan T, Slough K. 1999. Sorption of pentachlorophenol on peat-bentonite mixtures. *Chemosphere.* 39: 1487–1496.
- Xu A, Jian H, Liu Y, Zeng G, Gu Y, Tan X. 2015. Removal of chromium (VI) from aqueous solution using mycelial pellets of *Penicillium simplicissimum* impregnated with powdered biochar. *Bioremediat. J.* 19(4): 259–268.

Yadava KP, Tyagi BS, Panday KK, Singh VN. 1987. Fly ash for the treatment of Cd (II) rich effluents. *Environ. Technol. Lett.* 88: 225–234.

Figures

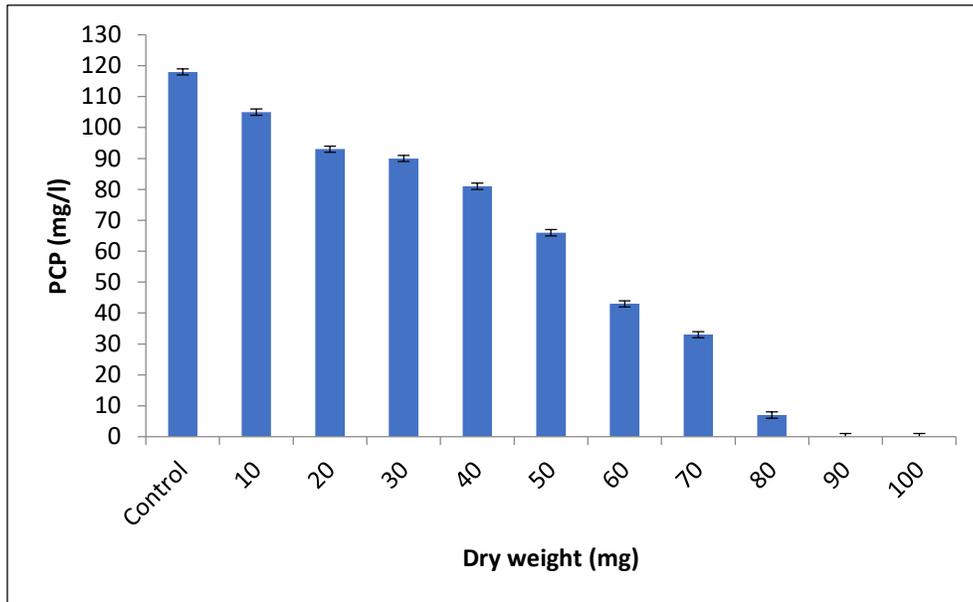


Figure 1. Growth in dry weight of *F. solani* with different concentrations of PCP, 1×10^6 spores/ml, 28°C, seven days of incubation, 100 rpm.

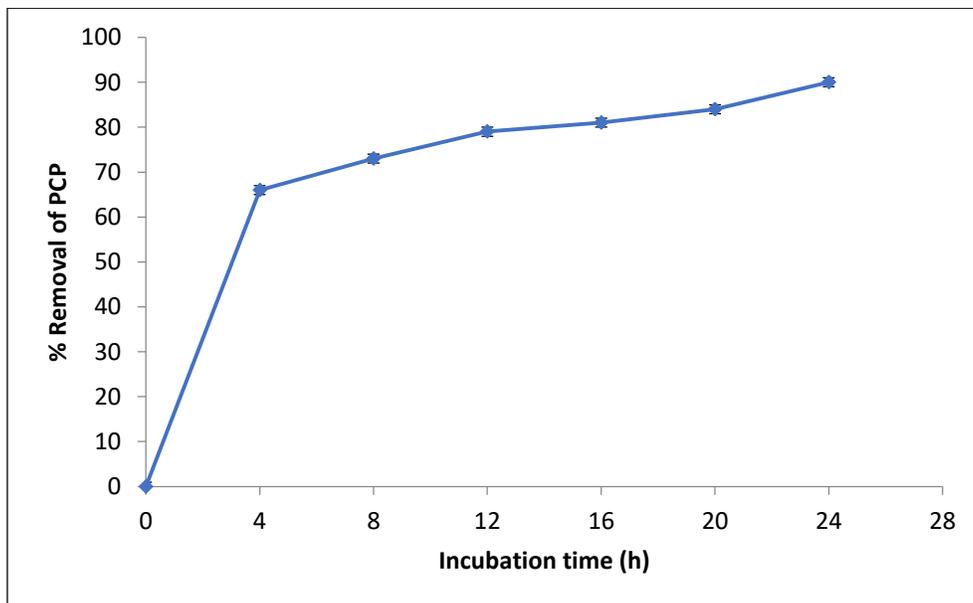


Figure 2. Effect of incubation time on PCP removal by *F. solani* of 10 mg/l PCP, 100 rpm, 28°C, pH 5.0, and 1.0 g of fungal biomass.

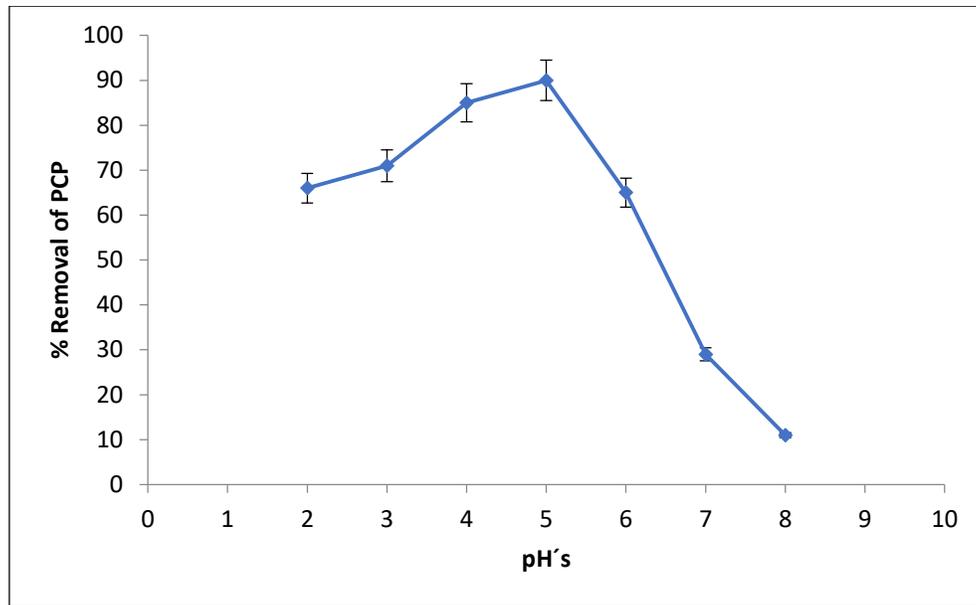


Figure 3. Effect of pH on PCP removal by *F. solani* of 10 mg/l PCP, 100 rpm, 28°C, and 1.0 g of fungal biomass.

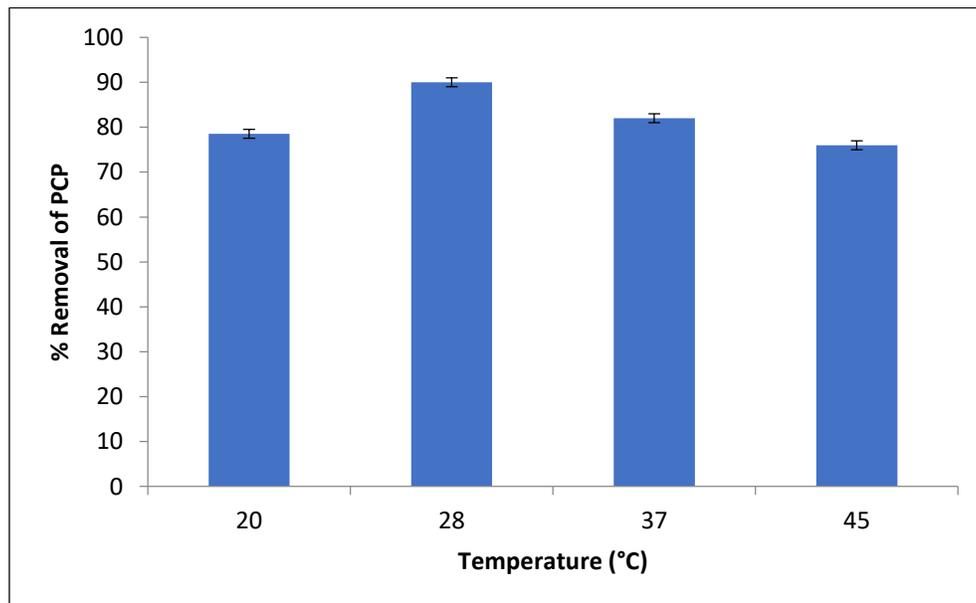


Figure 4. Effect of the temperature on PCP removal by *F. solani* of 10 mg/l PCP, 100 rpm, pH 5.0 and 1.0 g of fungal biomass.

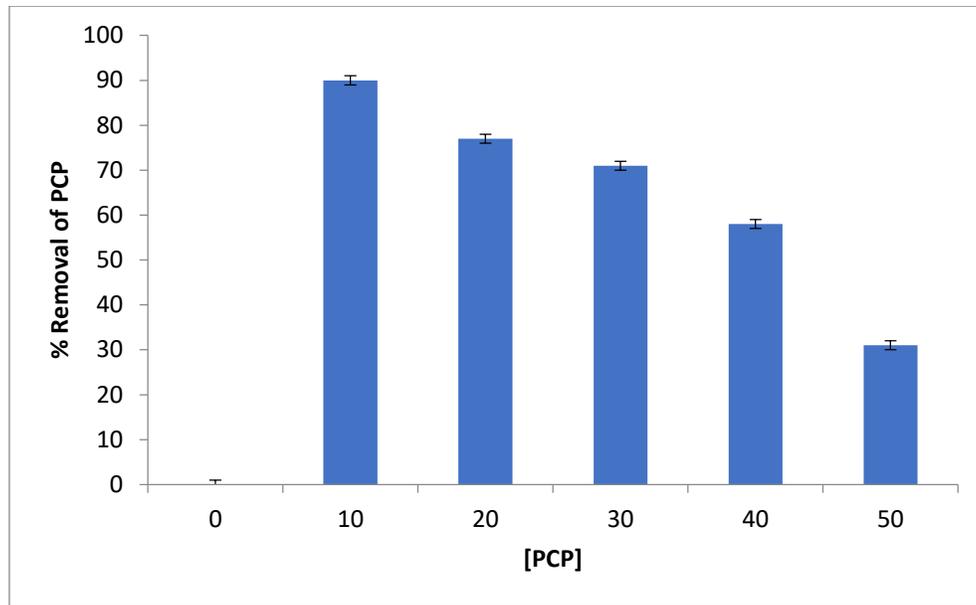


Figure 5. Effect of the initial PCP concentration on the removal of PCP by *F. solani*. 100 rpm, 28°C, pH 5.0, and 1.0 g of fungal biomass.

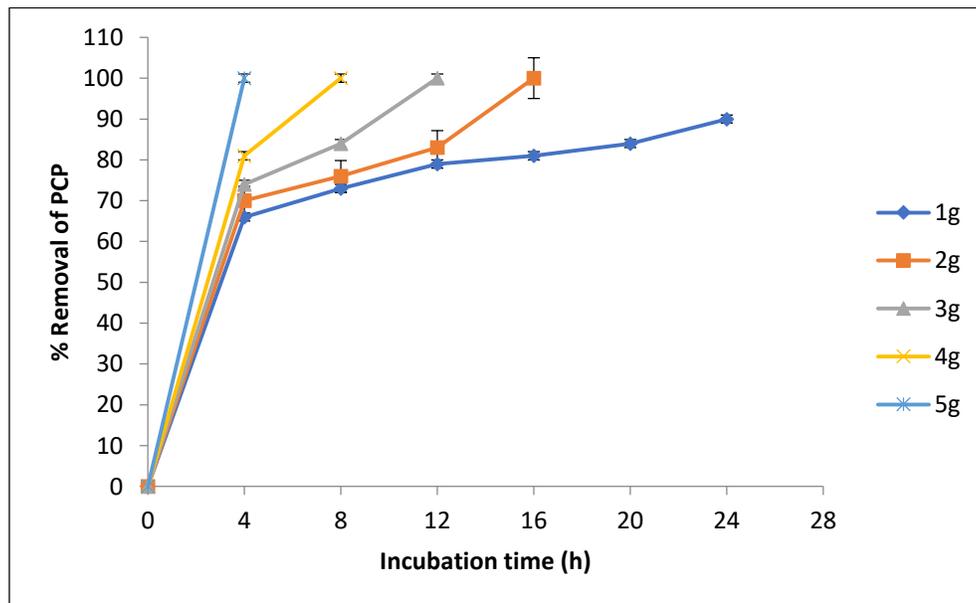


Figure 6. Effect of biomass concentration on PCP removal by *F. solani*. 10 mg/l PCP, 28°C, and pH 5.0, 100 rpm.

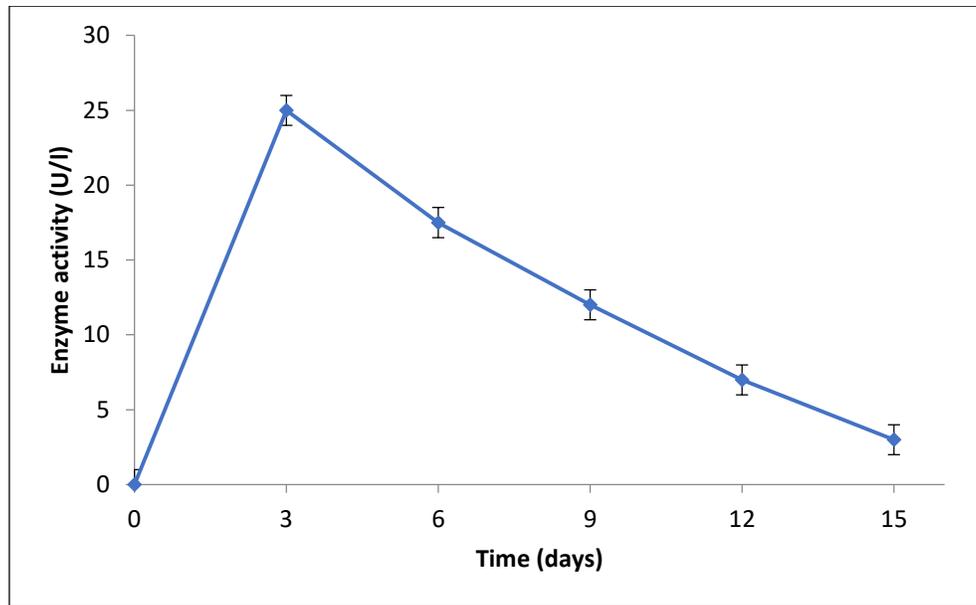


Figure 7. Laccase activity in *Fusarium solani* cultures. 28°C, and pH 5.0, 100 rpm.

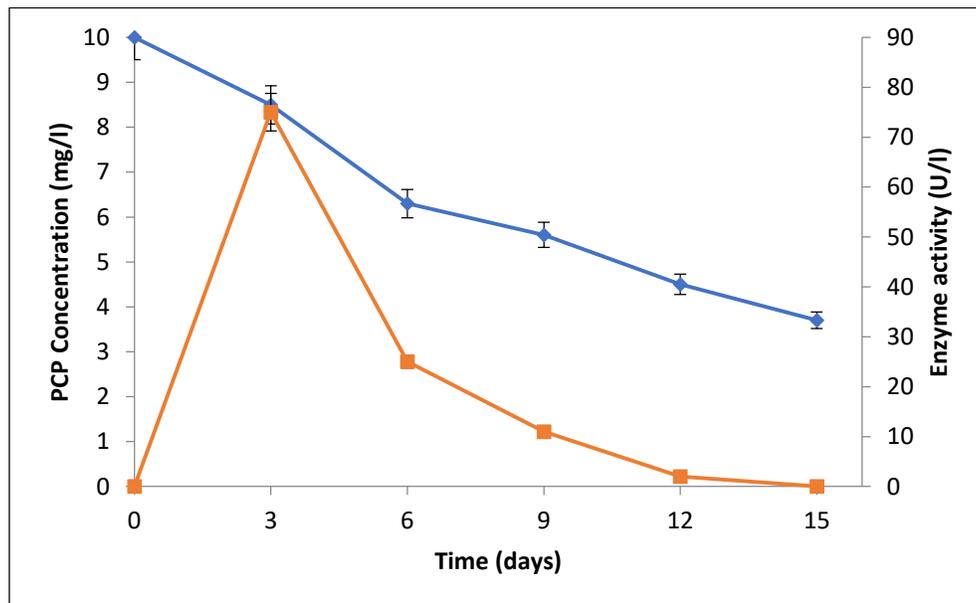


Figure 8. Laccase activity extracellular and biodegradation of 10 mg/l PCP in *Fusarium solani* cultures. 28°C, and pH 5.0, 100 rpm.

El libro: *Biotecnología, contaminación ambiental, y recursos naturales: panorama de investigación científica y Tecnológica*” fue producto del V Congreso Nacional de Tecnología y Ciencias Ambientales.

Se terminó de editar en diciembre de 2020, por la Oficina de publicaciones del Instituto Tecnológico de Sonora, y fue puesto a disposición en la página www.itson.mx en la sección de Publicaciones.

