



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

**“Estudio del proceso de degradación química de atrazina en  
disolución acuosa”**

**T E S I S**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**LICENCIADO EN DISEÑO MOLECULAR Y NANOQUÍMICA**

PRESENTA:

JENNIFER ARIADNA NAVA PORCAYO

DIRECTOR DE TESIS

DR. MARIO ALFONSO MURILLO TOVAR

CUERNAVACA, MORELOS

MAYO, 2022



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS



## INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS



Control Escolar de Licenciatura

### VOTOS DE APROBATORIOS

Secretaría Ejecutiva del Instituto de Investigación en Ciencias Básicas Aplicadas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

P r e s e n t e .

Por medio de la presente le informamos que después de revisar la versión escrita de la tesis que realizó la C. **NAVA PORCAYO JENNIFER ARIADNA** con número de matrícula **20154008270** cuyo título es:

**“Estudio del proceso de degradación química de atrazina en disolución acuosa”**

Consideramos que **SI** reúne los méritos que son necesarios para continuar los trámites para obtener el título de **LICENCIADO EN DISEÑO MOLECULAR Y NANOQUÍMICA**.

Cuernavaca, Mor a 06 de abril de 2022

Atentamente  
Por una universidad culta

Se adiciona página con la e-firma UAEM de los siguientes:

**DRA. MARIANA ROMERO AGUILAR**  
**DRA. MA. LUISA GARCÍA BETANCOURT**  
**DR. MARIO ALFONSO MURILLO TOVAR**  
**DRA. GABRIELA ELEONORA MOELLER CHÁVEZ**  
**DR. CÉSAR TORRES SEGUNDO**

**PRESIDENTE**  
**SECRETARIO**  
**VOCAL**  
**PRIMER SUPLENTE (no participa)**  
**SEGUNDO SUPLENTE**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

### Sello electrónico

**MARIANA ROMERO AGUILAR** | Fecha:2022-04-06 13:38:08 | Firmante

ooxhjgJhEmebUBPFgo2R0swQCAfHDv13O8CJKQoNzinOH9YcG3aG3t0VDqP50ncNBBG1yHbXeY0zen9j7nVdEwkifL4vGXleSQjqrHoNRy5RG3cmv6bRipV5DUowKJO/rcpDyeXsjV8sHAUUVxezcWytntNVDRX4mMQXTV9LnSu2eA8Q4/Olz17zxRtXtEYJtJHhe6olRkxgdoHgB84W8DDDFHBcPzLFPBaOGxPHDvNBFOC+oFq/pO7GhaDng/e0hxTsv4CZnNhCl91zo4muXRLBW+s8pjWkfuydB3y15KVHlotXmsv5ekAlJL4yCz+L81UfyeY1Y628AUeZl2NFDbg==

**MARIO ALFONSO MURILLO TOVAR** | Fecha:2022-04-06 14:54:24 | Firmante

DBewwA6k9xnLbq1ez3ovTijWQqfOllzITK68G6E0rbKKga3FX53TESIPg6Y8pNV1JIQ6nhVmAu4awMsZ+BAS1EXGeJtWv85JJhRecvneE1a4b4kae0ki2QmehHQH0ncCvYafEILwtNTCx1JM4FXwBvH6kANGLzcWyFiGbdFzkqH0MbTgX1SromSczX2f0rt2c/eAl1PoCpF5l+5nfmQOuuZ2rmaX5xKafeBwG8m/YQ0f/sn6SNER1oRS/VKXYDyNW1SVoYjW7UDRf1yxYFYziG6cxuzjpEdjle+GifCurwoBbHeX7n8IRApU0tysz1Rld+/FfGhbxJ1pErvJV/Q==

**CESAR TORRES SEGUNDO** | Fecha:2022-04-06 16:55:19 | Firmante

c2D2mZySxIjpRpbSsLdfVLxI4EHBVINbWyNT+XRm13kBNmYmrNyTZAcysNMYCarkmM3bHQkTLJTE4E6vfo1yEWTtoNsSRNB7nAZpzMe5JhjY9naZC7hAx4BwYTYllDlPvaAH1UUsepbdC5NZtC6x4lkwzueQEdsHEtrupSsQOKOdWVUisj6UJoB29PvdodGngGt4653R2U31MRPAwx8KaqW8jDwzNyFUUMDEGLUBKZmb0WIIW8MkGC9UM5SJBQpnCmuE+iPKOmTJdQxCWmdcgjl0Vc2smxkOccWXGx2l9Nh2NqkZT/G74WYNItsYo7gCSsx2p6A9poGreJRkg==

**MARIA LUISA GARCIA BETANCOURT** | Fecha:2022-04-15 19:07:36 | Firmante

MINuUPNVKfmojdfb5EsktqmFTf6EKIBBfogoOLr4JY17Ee1taZOtpIMacJyF2UKnCPo7bLD2DbGyynXBWwYkW7HUY0o72Ib+0S3gAKaO5quEK3SnzJ6rEzEmQ6mOxTaVT0B7BmCz+oD1Y3OPmGq5KfMbiTlbqOii/eY4h2FhBAisqlp+gzfu5ZM5nuxX5HuoHHArbGWpD/MGjx9SWOlyARFxf5tKB4pgmu7Cynkru0AQkqEIAH2XcYdmXdkdHM4Pq9/eBO7o96GQ7oF5k/L13KcWbHW24rddl6HKHuRooufnPaAFVxz4XaEQ45f/36Ogv+Np41B8/1aeuB6VGFw==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



W3JXonu6B

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/bz4xblpXfkqceBrLlPpTaXJijjXKJH>



## **Agradecimientos**

Mi eterno agradecimiento al doctor Mario Murillo por permitirme formar parte de su grupo de investigación, por guiarme, por su apoyo y valioso conocimiento proporcionado a lo largo de este proyecto. Gracias por las acertadas orientaciones y consejos.

A mi amada familia: mis tías, tíos, primas y primo, especialmente a mi tío Marco, mis primas Tanya y Aline que me dieron el último empujón para culminar este trabajo, por motivarme y acompañarme en el proceso.

A mis amigas Andrea Sandoval, Alexa y Brenda, Grecia y Karen. Por la especial amistad que hemos forjado en estos años, por ser mis cómplices, mis amigas incondicionales, las parejas de tres. Su apoyo fue fundamental en este camino, gracias por todo, por no dejarme sola, por seguirme en cada momento.

A Omar Salazar, mi mejor amigo que me acompañó desde el inicio de esta etapa e hizo que cada minuto valiera la pena, por tu apoyo incondicional, por impulsarme, por motivarme día a día y no soltarme cuando más lo necesitaba. Estaré eternamente agradecida contigo y con la vida por ponerte en mi camino. Gracias, Natasha.

A la Licenciada Rosalía e Ing. Jenni, por el esfuerzo y apoyo que me brindaron a lo largo de esta Licenciatura, fueron partícipes de todos los logros y lucha.

A los miembros del jurado revisor, por el tiempo invertido, su interés, disposición y participación en la evaluación para la mejora de este trabajo.



## **Dedicatoria**

A mis padres y hermana, que son el pilar de mi vida, y detrás de este logro esta su apoyo, su amor incondicional, su empatía. Por nunca dejarme caer, por siempre apoyarme y recordarme cuan capaz soy de lograr mis sueños y metas. Son parte fundamental para poder cumplir cada una de mis metas, los amo eternamente y siempre estaré agradecida por tenerlos en mi vida.

A mi tita Coco y a mi angelito tito Benny, que se cuan orgullosos están de este nuevo logro, agradezco a la vida por haberme permitir crecer a su lado, por permitirles estar presentes para mi y gozar de su amor, de su cariño, de sus abrazos, los amo mucho tita Coco y tito Benny donde sea que estés, te sigo abrazando en mis sueños.

Y a mi angelito de cuatro patas: Federico, que estuvo acompañándome pacientemente en los desvelos. Por todo el amor que recibí, cariño, ternura y compañía por 13 años, te llevare siempre en mi corazón.

El presente trabajo se desarrolló en el laboratorio 313 del área Química Analítica Ambiental, en Centro de Investigaciones Químicas (CIQ) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM) bajo la dirección del Dr. Mario Alfonso Murillo Tovar.

## **Resumen**

La agricultura mundial ha sido beneficiada y dependiente del uso de plaguicidas. Entre los distintos agroquímicos que actualmente se emplean, la atrazina es uno de los herbicidas extensamente utilizados, su uso inadecuado ha provocado contaminación con consecuencias ambientales en cuerpos de agua, donde se ha detectado en concentraciones traza, poniendo en riesgo la salud pública. Esta sustancia, debido a sus características químicas y físicas, tienen baja biodegradabilidad y resistencia a la eliminación por procesos convencionales aplicados en el tratamiento del agua.

En años recientes se ha investigado y reportado diferentes procesos que demuestran una mejora en la biodegradabilidad y eliminación, entre ellos, los procesos de oxidación avanzada (POA), los cuales, se han mostrado los mejores resultados en comparación con métodos químicos y de uso convencional por lo que estos son considerados como tratamientos apropiados para aguas tratadas con contaminantes orgánicos persistentes como la atrazina. Esta investigación pretende por lo tanto realizar una revisión bibliográfica de los últimos diez años con la finalidad de actualizar el conocimiento sobre los procesos de oxidación avanzada (POA) basados en ozono aplicados para la degradación de la atrazina en medios acuosos de interés ambiental. El análisis permitió la identificación de estudios en los que el acople de dos o más especies oxidantes genera con mayor rapidez la formación de radicales hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) encargados de reaccionar con la atrazina y así reducir o eliminar completamente la atrazina. Y que, eligiendo el proceso y condiciones apropiadas, se aseguraría una alta eficiencia de oxidación y la eliminación del contaminante a bajo costo.

**Palabras clave:** Atrazina, Procesos de Oxidación Avanzada, ozono, agua.

# TABLA DE CONTENIDO

<b>SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS</b>	<b>10</b>
<b>ACRÓNIMOS</b>	<b>10</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>5</b>
<b>1.1 Antecedentes y justificación</b>	<b>5</b>
<b>1.2 Objetivos</b>	<b>8</b>
1.2.1 General	8
1.2.2 Específicos	8
<b>2. MARCO TEÓRICO</b>	<b>9</b>
<b>2.1 Generalidades de los plaguicidas</b>	<b>9</b>
2.1.1 Definición de los plaguicidas	9
2.1.2 Uso de plaguicidas en la agricultura	9
2.1.3 Clasificación de los plaguicidas	10
2.1.4 Herbicidas	13
<b>2.2 Atrazina</b>	<b>13</b>
2.2.1 Propiedades químicas y físicas de la atrazina	14
2.2.2 Atrazina en el ambiente.	15
2.2.3 Normas Oficiales Mexicanas relacionadas a plaguicidas en el agua	16
2.2.4 Efectos ambientales y en la salud humana	16
<b>2.3 Agua destinada a la agricultura y su contaminación</b>	<b>17</b>
<b>2.4 Tipos de tratamiento de agua</b>	<b>19</b>
2.4.1 Tratamiento físico	19
2.4.2 Tratamiento biológico	19
2.4.3 Tratamiento químico	19

<b>2.5</b>	<b>Procesos de oxidación avanzada</b>	<b>20</b>
2.5.1	Ozono	21
2.5.2	Sistema con Ozono y Radiación Ultravioleta	23
2.5.3	Sistema con Ozono y peróxido de hidrogeno	24
2.5.4	Sistema con Ozono, Radiación Ultravioleta y peróxido de hidrogeno	25
<b>2.6</b>	<b>Método analítico para la determinación de atrazina en disolución acuosa</b>	<b>26</b>
2.6.1	Técnicas cromatográficas	26
<b>2.7</b>	<b>Parámetros de desempeño analítico</b>	<b>29</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGÍA</b>	<b>30</b>
<b>3.1</b>	<b>Sección experimental</b>	<b>30</b>
3.1.1	Sustancias y Materiales	30
3.1.2	Acondicionamiento de material	30
3.1.3	Preparación de disolución estándar	30
3.1.4	Preparación de disoluciones de trabajo	30
3.1.5	Condiciones cromatográficas	31
3.1.6	Pruebas de validación	31
<b>3.2</b>	<b>Investigación Bibliográfica</b>	<b>33</b>
3.2.1	Diseño	33
3.2.2	Estrategia	33
3.2.3	Extracción de datos	33
3.2.4	Análisis de los datos	34
<b>4</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL</b>	<b>35</b>
<b>4.1</b>	<b>Identificación y Selectividad</b>	<b>35</b>
4.1.1	Optimización de la elución	36
<b>4.2</b>	<b>Linealidad</b>	<b>37</b>

<b>4.3</b>	<b>Límite de Detección (LOD)</b>	<b>38</b>
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>39</b>
<b>5.1</b>	<b>Degradación de atrazina mediante la combinación de O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV</b>	<b>40</b>
5.1.1	Parámetros operativos en el proceso O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	42
5.1.2	Optimización de parámetros por RSM	44
<b>5.2</b>	<b>Degradación de atrazina mediante la combinación de O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV</b>	<b>47</b>
5.2.1	Formación de bromato	48
5.2.2	Eficiencia económica	49
<b>5.3</b>	<b>Degradación mediante la combinación de ozono y carbono activado (O<sub>3</sub>/CA)</b>	<b>52</b>
5.3.1	Parámetros operativos en el proceso O <sub>3</sub> /CA	53
5.3.2	Efecto del orden de exposición ozono y carbón activado con atrazina.	55
<b>5.4</b>	<b>Degradación de atrazina mediante el proceso integrado de O<sub>3</sub>/UV/PS</b>	<b>59</b>
5.4.1	Parámetros operativos en el proceso O <sub>3</sub> /UV/PS	61
<b>5.5</b>	<b>Degradación por microburbujas de ozono</b>	<b>65</b>
5.5.1	Efecto de sustancias comunes presentes en el agua	70
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>75</b>
<b>6.</b>	<b>PERSPECTIVAS</b>	<b>76</b>
<b>7.</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>77</b>
<b>8.</b>	<b>ANEXOS</b>	<b>92</b>

## SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

•OH radical hidroxilo	nm nanómetros
ATZ Atrazina	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> nitrito
CAG Carbón Activado Granular	O <sub>3</sub> ozono
CAP Carbón Activado en Polvo	OH <sup>-</sup> ion hidroxilo
CO <sub>2</sub> dióxido de carbono	pH potencial de hidrogeno
DAD Detector Arreglo de Diodos	POA Proceso de Oxidación Avanzada
H <sub>2</sub> O agua	PS persulfato
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Peroxido de hidrogeno	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> radical sulfato
HPLC <i>High Performance Liquid Chromatography</i>	t <sub>r</sub> tiempo de retención
mL mililitro	UV luz ultravioleta
ng nanogramo	μL microlitro

## ACRÓNIMOS

EEA <i>European Environment Agency</i>
EPA <i>Environmental Protection Agency</i>
FAO <i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>
NOM Normas Oficiales Mexicanas
OMS Organización Mundial de la salud
ONU Organización de las Naciones Unidas

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura molecular de atrazina.	13
Figura 2. Ciclo de los plaguicidas en el medio ambiente.	15
Figura 3. Uso del agua en México.	18
Figura 4. Componentes de un equipo de HPLC.	27
Figura 5. Detector Arreglo de Diodos (DAD).	28
Figura 6. Cromatogramas de atrazina a) 218 nm b) 254 nm c) 280 nm d) 320 nm	36
Figura 7. Cromatogramas de atrazina a 218 nm	37
Figura 10. Grafica de calibración de atrazina 0-400 µg	38
Figura 11. Eficiencia de eliminación de atrazina por la combinación de POA.	40
Figura 12. Efecto de dosis de ozono	42
Figura 13. Efecto de la dosis de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	43
Figura 14. Efecto del pH	44
Figura 15. Degradación por la combinación de POA en la eliminación de atrazina	47
Figura 16. Formación de bromato por el tratamiento con O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	49
Figura 17. Costos del tratamiento por POA	50
Figura 18. Degradación de atrazina por O <sub>3</sub> /CA	53
Figura 19. Efecto dosis de ozono	54
Figura 20. Eficiencia de degradación con O <sub>3</sub> y CAP	56
Figura 21. Eliminación de atrazina por O <sub>3</sub> /PS/UV	60
Figura 22. Efecto de la concentración de persulfato	61
Figura 23. Efecto de la concentración de atrazina	62
Figura 24. Efecto del pH	63
Figura 25. Contribución de los radicales en la reducción de atrazina con distintos pHs	64



Figura 26. Degradación de atrazina por macroburbujas y microburbujas de ozono a distintos pH's	66
Figura 27. Constante de velocidad de atrazina por macroburbujas y microburbujas de O <sub>3</sub>	67
Figura 28. Contribución en la eliminación por macroburbujas y microburbujas	68
Figura 29. Mecanismo de degradación de la atrazina por O <sub>3</sub>	69
Figura 30. Efecto de los ácidos húmicos	71
Figura 31. Efecto del hierro ferroso (Fe (II))	72
Figura 32. Efecto del bicarbonato	73

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de algunos plaguicidas según la composición química	11
Tabla 2. Clasificación de algunos plaguicidas según el organismo a controlar.	11
Tabla 3. Clasificación según la toxicidad.	12
Tabla 4. Clasificación según la persistencia en el ambiente.	12
Tabla 5. Propiedades fisicoquímicas de la atrazina.	14
Tabla 6. Clasificación de Procesos de Oxidación avanzada.	21
Tabla 7. Fase móvil para la optimización de elución de atrazina	37
Tabla 8. Velocidades de reacción de atrazina	41
Tabla 9. Diseño compuesto central (DCC) de atrazina	45
Tabla 10. Optimización de parámetros para la eliminación de atrazina	46
Tabla 11. Costes por el tratamiento con POA	50
Tabla 12. Resumen del tratamiento con O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	51
Tabla 13. Rendimientos de CAP y CAG	55
Tabla 14. Resumen del tratamiento con O <sub>3</sub> /CA	57
Tabla 15. Potencial de distintos oxidantes	59
Tabla 16. Resumen del tratamiento con O <sub>3</sub> /UV/PS	64
Tabla 17. Resumen del tratamiento con microburbujas de O <sub>3</sub>	74

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1 Antecedentes y justificación

La disponibilidad de agua en el planeta para uso y consumo humano se ha condicionado por factores como el calentamiento global, la contaminación antrópica, el crecimiento acelerado de población, entre otras causas. Se estima que el porcentaje de agua en el planeta es aproximadamente 97.5% agua salada y el 2.5% agua dulce, de este último sólo el 0.4% está disponible para uso y consumo humano y lamentablemente está siendo contaminada. La agricultura, es uno de los tantos factores de contaminación. En México se destina el 76% del recurso extraído consuntivamente al sector agrícola el cual conlleva un impacto directo en los seres vivos alcanzando afectaciones en la salud humana (PNUMA, 2010; CONAGUA, 2018).

El uso de los plaguicidas en la agricultura moderna es de las principales herramientas usadas para el manejo de plagas en los cultivos y se ha reflejado en la mejora de producción y calidad mundial de alimentos. Sin embargo, la repercusión sobre el ambiente que conlleva esta práctica, especialmente en cuerpos de agua, ha generado preocupación por su uso discriminado e inadecuado y la frecuente detección de plaguicidas en cuerpos de agua a nivel traza, es decir, en el orden de  $\text{ng L}^{-1}$  (Pérez y Landeros, 2009). Entre los diferentes plaguicidas, la atrazina es un herbicida de particular interés debido a su utilización a nivel mundial para el control de malezas de hoja ancha y hierba, para hileras de cultivos de maíz, trigo, caña de azúcar, entre otros. De acuerdo con estudios realizados se ha reportado la presencia de este contaminante en el Río Misisipi acarreando aproximadamente 160 toneladas de atrazina hacia el golfo de México (Kolpin et al., 1998). En una zona agrícola de Sinaloa se detectó entre 4.62 y 15.01  $\mu\text{g L}^{-1}$  de atrazina y residuos en agua de ríos y drenajes, rebasando los límites establecidos por la OMS para aguas superficiales y agua potable, representando un riesgo latente para la salud humana, flora, y fauna (Pérez y Landeros, 2009; Hernández y Hansen, 2011).

Hay evidencia que el tratamiento convencional de aguas residuales, como coagulación/floculación, sedimentación, filtración, cloración, presentan bajos porcentajes de remoción de atrazina en el agua residual debido a que son moléculas biológicamente activas y difícil de eliminar por las propiedades que poseen estos contaminantes orgánicos recalcitrantes como la alta solubilidad en agua (Miltner et al., 1987; Hua et al., 2006).

Las dificultades de remoción de esta molécula han motivado el desarrollo de nuevas tecnologías y procesos que complementen el tratamiento convencional del agua y mejoren la calidad de la potabilización del agua, sin afectar los parámetros de aceptación, entre los que destacan el color, olor y la transparencia, el bajo contenido orgánico para evitar el crecimiento biológico, y la presencia de agentes patógenos y químicos peligrosos para la salud humana (CONAGUA, 2007). Distintos tratamientos químicos que se han investigado y desarrollado con la finalidad de reducir la presencia de atrazina en medios acuosos y así minimizar los riesgos a los ecosistemas y salud humana asociados a la exposición y consumo de agua contaminada por este y otros plaguicidas. Entre los diferentes procesos que se han explorado, se encuentran los procedimientos ultrasónicos, la oxidación UV al vacío y la ozonización. Este último ha mostrado los mejores resultados en comparación con métodos químicos y de uso convencional. Hua et al. (2006) lo utilizaron en una planta de tratamiento de Canadá de agua procedente del río Detroit, en el que fue detectada la atrazina continuamente en cantidades de  $\text{ng mL}^{-1}$  y que al recibir el tratamiento convencional de floculación/coagulación y filtración, no disminuyó significativamente la concentración de este herbicida. Mientras que al aplicar el tratamiento con ozono se obtuvieron eficiencias de remoción del 66 al 96% en los efluentes, demostrando que el tratamiento con ozono es eficiente para la eliminación de este. Sin embargo, el costo asociado puede representar dificultades, debido a la generación del ozono *in situ* a partir del oxígeno por medio descargas eléctricas sobre una corriente de aire u oxígeno. Lo que conlleva al consumo de grandes cantidades de energía. Por ello, la reducción de atrazina usando sólo ozono podría ser poco factible (Kotronarou et al., 1992; Hua et al., 2006).

Con base en lo anterior, estudios más recientes han evaluado el uso de distintas tecnologías de tratamiento avanzado como lo son los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) para la eliminación de contaminantes con bajos costes, implicando una mejora en eliminación. Los POA son considerados como tratamientos apropiados para aguas tratadas con contaminantes orgánicos persistentes como la atrazina (Reynolds et al., 1989; Farré et al., 2005; Ikehata et al., 2005), el cual es una mejora al proceso combinando que se basa en la generación de hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), acoplando dos o más especies oxidantes fuertes como peróxido de hidrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), metales de transición y óxidos metálicos, ozono ( $\text{O}_3$ ), la combinación de especies oxidantes fuertes basado en ozono como  $\text{O}_3/\text{pH}$  altos,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3/\text{catalizador}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . También se han ensayado acoples con fuentes de energía auxiliares como la radiación ultravioleta-visible (UV-Vis), corriente electrónica y ultrasonidos (Oppenländer et al., 2012; Vallejo et al., 2014; Wang et al., 2017).

En este trabajo de investigación bibliográfica, se realiza con énfasis principalmente en comprender y evaluar la factibilidad de aplicación de estos procesos con el acoplamiento de especies oxidantes fuertes.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 General

Analizar la viabilidad de aplicación para la degradación química de atrazina por Procesos de Oxidación Avanzada basados (POA) en Ozono en disolución acuosa.

### 1.2.2 Específicos

- Reportar los resultados de ensayos de laboratorio preliminares sobre la identificación de atrazina en disolución acuosa por HPLC.
- Realizar un análisis del principio y aplicación de los Procesos de Oxidación Avanzada basados en ozono.
- Evaluar y seleccionar los procesos más promisorios para la degradación química de atrazina con base en la investigación bibliográfica.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 Generalidades de los plaguicidas

#### 2.1.1 Definición de los plaguicidas

Según la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura define que un plaguicida es:

*Cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir o controlar cualquier plaga, incluyendo los vectores de enfermedades humanas o de los animales, las especies de plantas o animales indeseables que causan perjuicio o que interfieren de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera y productos de madera o alimentos para animales, o que pueden administrarse a los animales para combatir insectos, arácnidos u otras plagas en o sobre sus cuerpos. El termino incluye las sustancias destinadas a utilizarse como reguladoras del crecimiento de las plantas, defoliantes, desecantes, agentes para reducir la densidad de fruta o agentes para evitar la caída prematura de la fruta, y las sustancias aplicadas a los cultivos antes o después de la cosecha para proteger el producto contra el deterioro durante el almacenamiento y transporte.*

#### 2.1.2 Uso de plaguicidas en la agricultura

La agricultura que es la actividad económica humana, con presencia desde el periodo neolítico, que ha permitido el desarrollo de poblaciones y se ha industrializado, debido a la creciente demanda de proveer alimentos e incluso por intereses económicos (Ramírez et al. 2001). En México, el uso de plaguicidas naturales tiene antecedentes desde finales del siglo XIX. En 1945, se introdujo la “revolución verde” siendo el punto de partida para la implementación de un modelo agrícola industrializado que se basó en el uso intensivo y extensivo de productos químicos sintéticos y en 1948, comenzó la intensificación del uso de

los primeros plaguicidas sintéticos, principalmente organoclorados, como el dicloro difenil tricloroetano (DDT) (Aguilar y Pérez, 2008; Heinisch, 2013).

En los últimos 50 años, la aplicación de plaguicidas sintéticos en la agricultura se ha convertido en una práctica rutinaria en todo el mundo debido al incremento en los rendimientos agrícolas, garantizando una cosecha de calidad, reduciendo las pérdidas y daños que son ocasionados por la acción de distintas plagas como bacterias, hongos, malezas, insectos, entre otros, lo que ha provocado dependencia del uso de agroquímicos que permiten lograr una mayor productividad en suelos agrícolas, por lo que actualmente, no se podría lograr un buen cultivo sin uso de plaguicidas. Informes de la ONU han indicado que menos del 1% de los pesticidas usados en la agricultura son incorporados a los cultivos y llegar al organismo blanco, el resto termina contaminando el ambiente, principalmente el agua (Papadakis et al., 2015; Germán et al., 2017).

En la actualidad, se han detectado los residuos de estos plaguicidas en el ambiente y algunas veces en mayor concentración según está permitido de acuerdo con las normas ambientales de cada país. Trayendo consecuencias a la salud pública debido a la continua exposición a pesar de estar presente en niveles traza.

### 2.1.3 Clasificación de los plaguicidas

La clasificación de estos se basa en las características que estos poseen, tales como:

La composición química (**Tabla 1**), el organismo blanco (**Tabla 2**), el grado de toxicidad (**Tabla 3**), la persistencia en el ambiente (**Tabla 4**), entre otras (García et al., 2018).



**Tabla 1.** *Clasificación de algunos plaguicidas según la composición química*

Organoclorados	Derivados cloronitrofenólicos
Organofosforados	Derivados del ácido fenoxiacético
Carbamatos	Derivados de triazinas
Piretroides	Compuestos orgánicos del estaño
Derivados biperidilos	Compuestos inorgánicos

Fuente: Ramírez y Lacasaña, 2001.

Donde se clasifican algunas familias de plaguicidas basado en la demanda de uso y el daño que causan a la salud. Y que, a partir de la composición química se puede relacionar a las propiedades que posee el plaguicida.

**Tabla 2.** *Clasificación de algunos plaguicidas según el organismo a controlar.*

Clasificación	Controla
Bactericida	Bacterias
Fungicida	Hongos
Herbicida	Malezas
Insecticida	Insectos
Acaricida	Ácaros y garrapatas
Molusquicida	Babosas y caracoles

Fuente: Díaz y Betancourt, 2018.

**Tabla 3.** *Clasificación según la toxicidad.*

Clase	Toxicidad
IA	Extremadamente peligrosos
IB	Altamente peligrosos
II	Moderadamente peligrosos
III	Ligeramente peligrosos

Fuente: Ramírez y Lacasaña, 2001.

La toxicidad está definida como la capacidad del plaguicida de producir un daño agudo a la salud a través de una o múltiples exposiciones en un período de tiempo relativamente corto. La exposición que afecta a la población en general es ubicua y crónica debido a la presencia de plaguicidas provenientes de múltiples fuentes y que, a dosis bajas tienen la capacidad de penetrar al organismo. Las principales fuentes de exposición son alimentos de origen vegetal o animal, y en menor grado el agua, el aire, la tierra, la fauna y la flora contaminados (Ramírez y Lacasaña, 2001).

**Tabla 4.** *Clasificación según la persistencia en el ambiente.*

Persistencia	Vida media
No persistente	Días hasta 12 semanas
Moderadamente persistente	1 a 18 meses
Persistente	Meses a 20 años
Permanente	Indefinidamente

Fuente: Ramírez y Lacasaña, 2001.

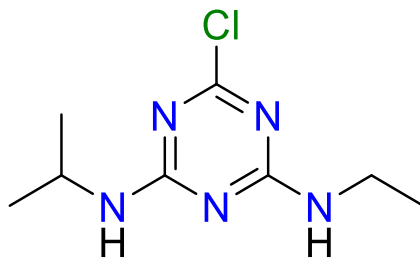
La clasificación según la vida media de plaguicida depende en gran medida de la estructura química del plaguicida y el compartimento donde se encuentre.

#### 2.1.4 Herbicidas

Los herbicidas son agentes químicos que frecuentemente se encuentran en cuerpos hídricos debido al arrastre por el riego de suelos de cultivo tratados con estos agroquímicos. La familia de herbicidas s-triazina se utiliza de forma intensiva desde 1960 en todo el mundo para el control de las malas hierbas antes y después de la emergencia, principalmente en cultivos de maíz y sorgo, el cual actúa por medio de la absorción por las plantas a través de las raíces o por vía foliar, para así inhibir la fotosíntesis (Schottler et al., 1998; Verstraeten et al., 2002).

#### 2.2 Atrazina

La atrazina o por nombre químico 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina (**Figura 1**) es un herbicida orgánico nitrogenado derivado de la triazina. Es el segundo herbicida más usado en el mundo con un consumo anual de 70,000 a 90,000 toneladas (Singh et al., 2017). Fue patentado en Suiza en 1958, registrado para uso comercial en los Estados Unidos en 1959 y el uso de este en México comenzó en 1975 (Solomon et al., 1996; SAGARPA, 2007).



**Figura 1.** Estructura molecular de atrazina

El principal uso de la atrazina es en la agricultura, y se aplica al suelo antes o después de que germine la maleza, se aplica en mayor proporción en cultivos de maíz, sorgo y caña de azúcar. Se absorbe por medio de las raíces u hojas (Hansen et al., 2013). Únicamente en los Estados Unidos se aplican alrededor de 36,300 toneladas anualmente y el uso ha sido controversial debido a la persistencia y movilidad de la atrazina lo que conlleva que se detecten concentraciones traza de este herbicida en suelo, cultivos, pastos, aguas subterráneas, arroyos, lagos, ríos, mares e incluso glaciares en zonas remotas (Solomon et al., 1996; Sun et al., 2017). Es por ello por lo que el uso y aplicación de atrazina sea prohibido en países

Europeos, restringido por la Agencia de Protección Ambiental (EPA por sus siglas en inglés) y se encuentra incluida dentro de la propuesta del Protocolo Internacional de Contaminantes Orgánicos Persistentes (ATSDR, 2003).

### 2.2.1 Propiedades químicas y físicas de la atrazina

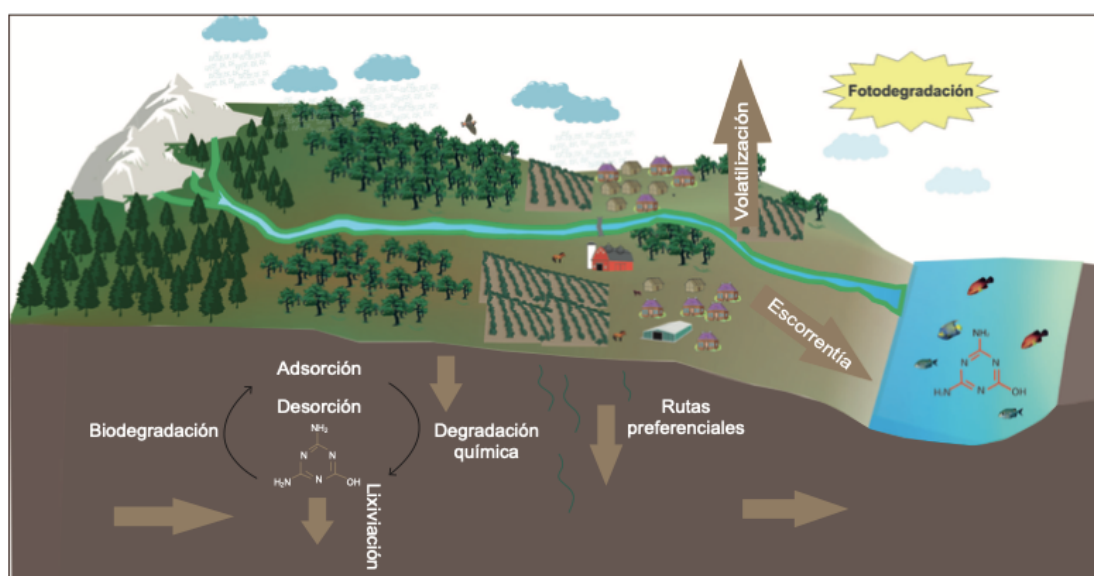
En la **Tabla 5** se muestran algunas de las propiedades fisicoquímicas importantes de la atrazina, con base en estas, se podría predecir su comportamiento en los compartimentos ambientales. La atrazina en su estado sólido puro es un polvo blanco y sin olor, no es reactivo o inflamable (Cheremisinoff et al., 2010). Tiende a ser no volátil, el cual se comprueba a partir su baja constante de Henry. Es moderadamente soluble en agua, por lo que incrementa la probabilidad de encontrar atrazina en cuerpos de agua y facilitar su movilidad a través de compartimentos ambientales. El coeficiente de partición octanol/agua ( $K_{ow}$ ) se podría predecir como se podría distribuir la atrazina entre el agua y tejido de grasa animal. Con base en el valor de  $K_{ow}$  de atrazina, es poco probable la bioacumulación (tejido graso) y muy probable que se distribuya en el agua (movilidad, solubilidad, biodegradación y metabolización).

**Tabla 5.** *Propiedades fisicoquímicas de la atrazina.*

Parámetro	Característica	Fuente
Color	Blanco	Ahrens, 1994.
Fórmula Química	$C_8H_{14}ClN_5$	Rojas et al., 2013.
Peso Molecular	$215.68 \text{ g mol}^{-1}$	Rojas et al., 2013.
Presión de Vapor	$3.8 \times 10^{-5} \text{ Pa}$	Rojas et al. 2013.
Punto de fusión	$173-177 \text{ }^\circ\text{C}$	Kovaios et al., 2011.
Solubilidad	$34.7 \text{ mg L}^{-1}$ de agua a $20 \text{ }^\circ\text{C}$	Lekkerkerker et al., 2012
$\log K_{ow}$	2.7	Rojas et al., 2013.
Constante de Henry a $25 \text{ }^\circ\text{C}$	$2,96 \times 10^{-9} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$	Sander, 2014.
pKa	1.68	Lekkerkerker et al., 2012
Vida media (por biodegradación)	10 días a 5824 días	Abdelhafid et al. (2000)

### 2.2.2 Atrazina en el ambiente.

El ingreso de los plaguicidas a los distintos compartimentos ambientales y su permanencia depende de las propiedades y su naturaleza química de estos. Se estima que solo el 0.1% de plaguicida aplicado en campo tiene una acción específica y el 99.9% se desplace hacia los distintos compartimentos ambientales como aguas superficiales o subterráneas (OMS, 1998). Como se muestra en la **Figura 2** se representan los posibles medios de ingreso.



**Figura 2.** Ciclo de los plaguicidas en el medio ambiente.

Fuente: Hansen et al., 2013.

La atrazina, al entrar al ambiente presenta una lenta degradación mediante fotólisis y acción microbiana (Jablonowski et al., 2011). Y por otra, su parte la movilidad de esta depende de las características fisicoquímicas del suelo, se transporta por el arrastre del agua de riego o lluvia hacia ríos, lagos, humedales y océanos, en el cuál llega a estar presente hasta 2 años en aguas superficiales o por lixiviación puede incorporarse a aguas subterráneas en el suelo (Ribaudó et al., 1994).

### 2.2.3 Normas Oficiales Mexicanas relacionadas a plaguicidas en el agua

Debido a la presencia de plaguicidas en el ambiente, específicamente en el agua que es un recurso vital, se han tomado distintas acciones para reducir estos contaminantes y así preservar el ambiente y evitar problemas en la salud pública. Es por ello, que en México la NOM-014-CONAGUA-2003, la cual indica los requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada. La NOM-127-SSA1-2021 sobre Agua para uso y consumo humano que permite como límite permisible para la calidad del agua de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  (DOF, 2022). Sin embargo, en cada país se establecen distintos límites de acuerdo con su exigencia del país, ejemplos de ellos son, EUA el cuál el límite permisible de atrazina en agua es de  $3 \mu\text{g L}^{-1}$ , en Canadá es de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ , y en países de Europa de  $0.10 \mu\text{g L}^{-1}$  (Hansen et al., 2013).

### 2.2.4 Efectos ambientales y en la salud humana

El amplio y extensivo uso de atrazina en la agricultura ha causado preocupación sobre los efectos negativos que pueda tener en los seres humanos y ecosistemas.

En humanos causa problemas de salud si está presente en los suministros de agua públicos o privados en mayores cantidades que las normas de agua potable establece según sea el país donde se identifique ( $0.002 \text{ mg L}^{-1}$  en México) (Albert, 2005). Un estudio realizado por Cooper et al. (2000) demostró que la atrazina altera el control hormonal de ciclos ováricos, es decir, alteran la función endocrina principalmente a través de su acción sobre el sistema nervioso central (Cooper et al., 2000). Stoker (2000) por su parte siguió estudiando sus efectos, en el que la atrazina dio positivo en la prueba de detección masculina puberal en el que el Comité Asesor de Pruebas y Detección de Alteradores Endocrinos (EDSTAC sus siglas en inglés) considera como una prueba opcional para los alteradores endocrinos (Stoker, 2000). Birnbaum y Fenton (2003) la han relacionado con la generación de malformaciones en bebés (Birnbaum et al 2003). Karam et al. (2004) comprobaron que su uso de los plaguicidas como atrazina afecta los sistemas: nervioso, endocrino o e inmunológico, y son considerados generadores potenciales de enfermedades como algunos tipos de cáncer, asma e infertilidad, entre otras (Karam et al., 2004; Teitelbaum et al., 2015). Con lo que, en base a

Stoker et al. (2000), estas investigaciones afirman que la atrazina podría actuar como un disruptor endocrino.

Diversos autores han experimentado en animales el efecto de atrazina en agua, por lo que en la **Tabla 6** se muestran algunos de ellos.

**Tabla 6.** *Propiedades fisicoquímicas de la atrazina.*

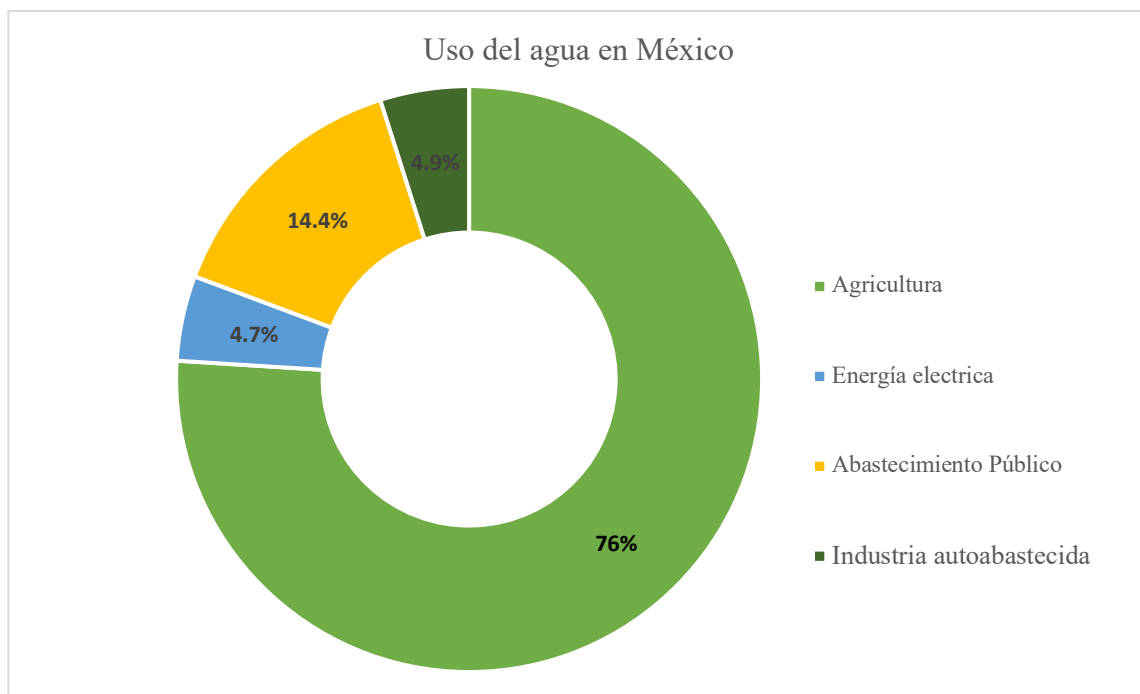
Autor	EPA	Hayes et al, 2003.	Rayner y Fenton, 2011.
Nivel de atrazina	2 µg L <sup>-1</sup>	0.1 µg L <sup>-1</sup>	-
Especie	Especies acuáticas y reptiles	Ranas leopardo ( <i>Rana pipiens</i> )	Ratas hembra ( <i>Sprague Dawley</i> )
Impacto	Toxica	Desarrollo de ovocitos testiculares (hermafroditismo), en un retraso en el desarrollo gonadal y ovogénesis testicular	Altera la glándula mamaria en desarrollo (tumorgénesis o hiperplasia), alterando la capacidad de lactancia

### 2.3 Agua destinada a la agricultura y su contaminación

El agua es el líquido más abundante en la tierra, teniendo una vital importancia en la vida de los seres humanos, flora y fauna. Sin embargo, el deterioro en su calidad es alarmante, esto debido al creciente aumento de población y las actividades asociadas a la misma. La principal área a la que se destina el mayor porcentaje de agua en gran parte del mundo es para el sector agrícola. Como se muestra en la **Figura 3**, en México el 76% del agua extraída es para abastecer dicho sector (CONAGUA, 2018). Sin embargo, no existen estudios que muestren el impacto generado por esta práctica en los recursos hídricos debido al uso de contaminantes como los herbicidas, sin embargo, la agricultura se considera como una fuente

contaminante debido a los largos períodos de tiempo que pueden permanecer en el ambiente y la movilidad a través del aire y agua (Aguilar y Pérez 2008).

Estudios realizados en por la Comisión Nacional del Agua (2018) sobre la contaminación agrícola del agua en México determinó que al menos el 70% de la contaminación de cuerpos de agua en el país, es debido a las descargas de la agricultura, y otras fuentes como industrias, hogares, entre otros que, como consecuencia, se ve afectada la calidad del agua y presentarse consecuencias en la salud pública (Aguilar y Pérez, 2008).



**Figura 3.** *Uso del agua en México.*

Fuente: Elaboración propia con datos de CONAGUA, 2018.



## 2.4 Tipos de tratamiento de agua

Para el tratamiento del agua, se emplean distintos procesos según sea las necesidades del agua a tratar, los tratamientos son: tratamiento físico, biológico y químico (Benzaquén, T. 2013). En el tratamiento de atrazina se ha propuesto en normas que los tratamientos de oxidación química como los procesos avanzados de oxidación, adsorción en carbón activado, procesos de membranas, son los tratamientos tecnológicos más promisorios para remover este contaminante de aguas residuales (DOF, 2019).

### 2.4.1 Tratamiento físico

En este tratamiento primario se hace uso de operaciones unitarias de separación de fases sin alterar la estructura química del contaminante, se eliminan sólidos o partículas coloidales en suspensión. Los componentes tecnológicos para usar son relativamente sencillos. Entre los tratamientos a usar comúnmente son la coagulación/floculación, decantación, filtración, ajuste de pH, neutralización, entre otros.

### 2.4.2 Tratamiento biológico

En los tratamientos secundarios se hace uso de microorganismos los cuales usualmente son bacterias para así eliminar los contaminantes del agua como la materia orgánica biodegradable o inorgánica que metabolizan los microorganismos.

### 2.4.3 Tratamiento químico

Este tratamiento se usa para alterar la estructura química del contaminante o de los compuestos recalcitrantes. El uso de componentes tecnológicos a usar suele ser complejos y generalmente conlleva un alto coste, entre estos se encuentra la ozonización y los procesos de oxidación avanzada, los cuales se consideran entre las nuevas tecnologías de purificación de agua más promisorias debido a que constituye parte de los métodos más eficientes para el tratamiento de agua.

## 2.5 Procesos de oxidación avanzada

Glaze (1987) definió por primera vez los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) como los procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias, realizados a temperatura y presión cercanas a las condiciones ambientales; que involucra la generación del radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) para interactuar con los compuestos orgánicos del medio (Glaze, W., 1987). Se basan en la generación de especies químicas oxidantes altamente reactivas. Es considerada una técnica útil para la degradación de compuestos orgánicos, la cual tienen su fundamento en procesos fisicoquímicos que poseen la capacidad de producir cambios notorios en la estructura química para la transformación de moléculas complejas a más simples o la mineralización de esta (Legrini et al., 1993).

La generación del radical  $\bullet\text{OH}$  el cual posee baja selectividad, actúa de manera no selectiva con la mayoría de los compuestos orgánicos, y por la potencial capacidad de oxidación conduce a la mineralización de los contaminantes orgánicos a  $\text{CO}_2$  y agua, a la oxidación de compuestos y iones inorgánicos como cloruros, nitratos, etc. Evitando la presencia de subproductos que son potencialmente tóxicos de los contaminantes primarios que pueden originarse por otros métodos en la que no se logra una completa oxidación (Pera et al, 2004; Martínez, C., 2006; Feng et al., 2013 y Sirés I. et al, 2014).

Cuerda et al. (2019) resaltan tres mecanismos de degradación mediante el cual los radicales hidroxilo degradan compuestos orgánicos, esto dependiendo de la naturaleza del compuesto. Los cuales son: deshidrogenación o abstracción de un átomo de hidrogeno para así formar agua, y se cumple si la molécula tiene enlaces C-H como los alcanos. Por la hidroxilación, el cual mediante el ataque de radicales  $\bullet\text{OH}$  en sitios de alta densidad electrónica el cual inicia una cadena de reacciones de oxidación al añadir enlaces insaturados de los compuestos aromáticos o alifáticos. Y por transferencia de carga por oxidación-reducción donde se ioniza la molécula (Cuerda et al., 2019).

Dentro de los POA, hay diversas maneras de generar el radical hidroxilo según sea la fuente de generación, como puede ser por medio de oxidantes fuertes, fuentes de energía auxiliares, catalizadores (iones de metales de transición o fotocatalizadores) o por radiación (UV o ultrasonido). Ejemplo de algunos de ellos se muestra en la **Tabla 6**.

**Tabla 6.** Clasificación de Procesos de Oxidación avanzada.

POA	Fuente de generación de la especie oxidante
Fotólisis	Radiación UV
Procesos basados en el uso de ozono	O <sub>3</sub> , O <sub>3</sub> /UV, O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> /UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Procesos basados en el uso de peróxido	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (Fenton), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> /UV (Foto-Fenton)
Fotocatálisis heterogénea	TiO <sub>2</sub> /UV, TiO <sub>2</sub> /UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Oxidación sonoquímica	Ultrasonido de 20kHz–2MHz (sonólisis de agua)
Oxidación electroquímica	Electricidad de 2-20 A (electrólisis de agua)

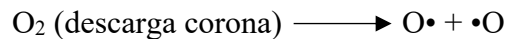
Fuente: Cuerda et al., 2019.

El uso de estos métodos para la degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes como la atrazina es una gran aportación que ha ganado aceptación para su uso. Sin embargo, el alto coste que conlleva el uso de algunas de estas nuevas tecnologías debido al uso de reactivos y principalmente al consumo de energía para la generación *in situ* del ozono o de la radiación UV dificulta su aplicación a gran escala. Por ello, se habla de la combinación de varias especies para una rápida y eficiente oxidación con el fin de reducir costos asociados.

### 2.5.1 Ozono

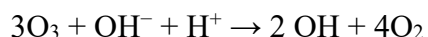
El ozono (O<sub>3</sub>) es un gas inestable, considerado como un agente fuertemente oxidante (E=2.08 V) en comparación con distintos agentes oxidantes y las reacciones tienen una excelente cinética al inactivar microorganismos, oxidar hierro, manganeso, sulfuros y nitritos, mientras que, en el caso de compuestos orgánicos como sustancias húmicas y fúlvicas, pesticidas y compuestos orgánicos volátiles, el proceso es lento. Tiene una vida media en agua de aproximadamente 10 a 30 minutos a pH > 8, por lo cual debe ser generado *in situ* (Reynoso, 2010). Se produce por la disociación moléculas de oxígeno (O<sub>2</sub>) y una fuente de energía que

genera descargas eléctricas en el gas el cuál se exponen a una descarga controlada y alto voltaje para producir átomos de oxígeno que chocan con otra molécula de oxígeno, tal como se muestra en la reacción propuesta por Glaze (1987):

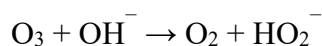


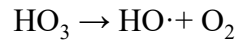
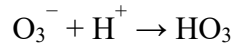
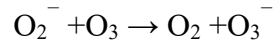
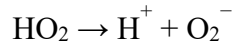
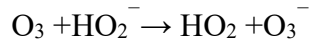
Posteriormente, por medio de una cámara de contacto se alimenta con el agua a tratar, esto para que la micela de agua con el ozono generado se exponga al agua y comiencen las reacciones de eliminación (EPA, 1994). El ozono se descompone en el agua mediante una serie de reacciones en cadena, lo que provoca la generación de radicales hidroxilo por reacciones de iniciación o propagación, por lo que se pueden presentar dos vías de oxidación, las cuales son responsables de la degradación y depende de factores como el contaminante a tratar, el pH del medio o la concentración de ozono (Von Gunten, 2003; Beltán, 2004; Cuerda et al., 2019).

La oxidación directa con ozono disuelto ( $\text{O}_3$ ), donde tiene lugar a reacciones entre el  $\text{O}_3$  y las moléculas orgánicas, en el cuál oxida selectivamente compuestos con dobles enlaces ( $-\text{C}=\text{C}-$  o  $-\text{N}=\text{N}-$ ) y grupos funcionales que contienen azufre, fósforo, nitrógeno y oxígeno (Oppenländer, 2003; Cuerda et al., 2019). Esta vía de oxidación prevalece al estar en condiciones ácidas o casi neutro, por lo que puede representarse por la siguiente ecuación:

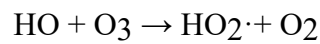


La oxidación indirecta, tiene lugar por la formación de radicales  $\cdot\text{OH}$  producidos a partir de la descomposición del ozono y la oxidación es menos selectiva con los compuestos orgánicos a velocidad controlada mediante la abstracción de hidrógeno, reacciones radicales, adición electrofílica y transferencia de electrones. Como se muestra en las siguientes ecuaciones; que, por el contrario a la oxidación directa, prevalece al estar en condiciones básicas (Oppenländer, 2003; Ikehata et al., 2006; Cuerda et al., 2019).





En condiciones alcalinas, procede por medio de una rápida reacción lateral

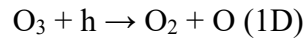


Por lo que, en los procesos de ozonización, las tasas de degradación muestran un incremento a medida que aumenta el pH, esto debido a que favorece la descomposición del ozono en radicales libres. Por tanto, la oxidación indirecta es la que prevalece.

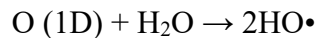
### 2.5.2 Sistema con Ozono y Radiación Ultravioleta

Esta técnica binaria ( $\text{O}_3/\text{UV}$ ) es utilizada para la oxidación y eliminación efectiva de sustancias orgánicas tóxicas, bacterias y virus en el agua e incluso se ha implementado en la decoloración de aguas blanqueadoras en la industria del papel (Prat et al., 1990). Staehelin y Hoign (1985) pueden considerarse los pioneros en la investigación de  $\text{O}_3/\text{UV}$ , donde los sistemas acuosos saturados con ozono se irradian con luz UV. La eficiencia del proceso se ha probado a escala piloto mediante la destrucción de contaminantes orgánicos tóxicos o refractarios desde el rango de ppm o ppb hasta límites aceptables o indetectables sin generación de residuos peligrosos, al igual que otros procesos de degradación que generan radicales  $\cdot\text{OH}$ . Los componentes importantes para el sistema de desinfección con UV son: lámparas de vapor de mercurio de baja o mediana presión y de intensidad baja o alta, el reactor y los balastos electrónicos. Para desactivar los microorganismos eficientemente, la  $\lambda$  óptima se presenta en el rango de 250 a 270 nm (EPA, 1994). Sin embargo, el ozono absorbe la luz ultravioleta en 254 nm.

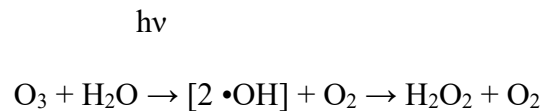
Por su parte, Cuerda et al. (2019) propusieron un proceso para explicar la generación de los radicales a partir de O<sub>3</sub>. Como primera etapa, la homólisis foto inducida de la molécula de ozono:



Como segunda etapa, la generación de radicales hidroxilo como consecuencia de la reacción del oxígeno atómico O (1D) con agua:



Sin embargo, debido a la recombinación de los radicales hidroxilo se genera peróxido de hidrógeno, dando lugar a la siguiente reacción:



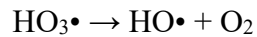
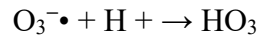
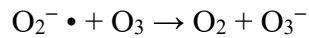
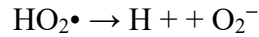
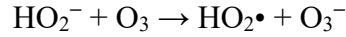
Con base en lo anterior, la adición luz ultravioleta con ozono podría aumentar la eficiencia de eliminación de contaminantes por la rápida generación de radicales •OH. Sin embargo, el generar el ozono requiere un considerable consumo de energía eléctrica al igual que la radiación ultravioleta.

### 2.5.3 Sistema con Ozono y peróxido de hidrogeno

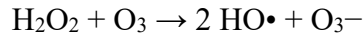
A este sistema de oxidación binario (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) se le conoce comúnmente como peroxona que, haciendo uso del peróxido de hidrogeno en la reacción con O<sub>3</sub> mejora la eficiencia del proceso dando como resultado la generación de radicales •OH. Produce mayores rendimientos comparándolo con la ozonización sola, en el que la reacción directa de ozono con el contaminante presenta un régimen cinético lento debido a problemas de transferencia liquido-gas. En esos casos, añadir un pequeño volumen de peróxido de hidrogeno a la solución en la que se burbujea el ozono es conveniente (Glaze et al., 1992). El peróxido de hidrógeno en solución acuosa se disocia parcialmente en su base conjugada, la cuál es el ion hidroperóxido (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) como se muestra en la siguiente ecuación:



Con los iones hidroperóxido, la reacción con el ozono genera la descomposición dando lugar a reacciones en cadena en las que interviene el radical hidroxilo:



El ozono puede reaccionar directamente con el peróxido de hidrógeno y así generar más radicales hidroxilo y ozonato.

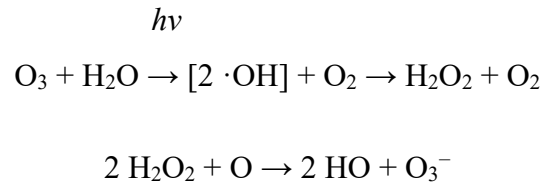


Con base en lo anterior, el uso del sistema es eficaz para una mineralización rápida y completa de los contaminantes orgánicos en las aguas residuales debido a que el peróxido mejora la eficiencia del proceso por medio de la descomposición del  $\text{O}_3$  y como resultado de ello, la formación de radicales  $\bullet\text{OH}$  para el proceso de degradación (Cuerda et al., 2019).

#### 2.5.4 Sistema con Ozono, Radiación Ultravioleta y peróxido de hidrogeno

El sistema ternario ( $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) puede considerarse como el resultado de la integración de diferentes sistemas unitarios o binarios: fotólisis directa, ozonización, fotólisis UV de  $\text{O}_3$ , el efecto combinado de  $\text{O}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , y fotólisis UV de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La descomposición del ozono por medio de la formación de radicales hidroxilo es acelerada por la presencia simultánea de la irradiación de UV y el peróxido de hidrogeno (Cuerda et al., 2019).

Cuerda et al. (2019), sugieren las siguientes reacciones:



Donde la generación de radicales  $\cdot OH$  por medio de una secuencia de reacciones en la que directa o indirectamente están relacionadas con la formación y reacción con  $H_2O_2$ . Esta técnica se puede aplicar en condiciones suaves (presión atmosférica y temperatura ambiente).

## 2.6 Método analítico para la determinación de atrazina en disolución acuosa

### 2.6.1 Técnicas cromatográficas

El uso de las técnicas cromatográficas aporta las condiciones necesarias para la detección de moléculas como la atrazina, debido a la sensibilidad y fácil adaptación a las determinaciones exactas que posee el equipo, a su capacidad para separar especies no volátiles o termolábiles, y a la amplia aplicabilidad a sustancias en la industria y en la ciencia

#### 2.6.1.1 Cromatografía de líquidos

La cromatografía de líquidos o cromatografía de líquidos de alto desempeño (HPLC, por sus siglas en inglés) es un tipo de elución cromatográfica usada para separar y determinar especies de una gran variedad de material orgánico, inorgánico y biológico, en el que se puede llevar a cabo estudios de identificación y cuantificación (Skoog et al., 2018).

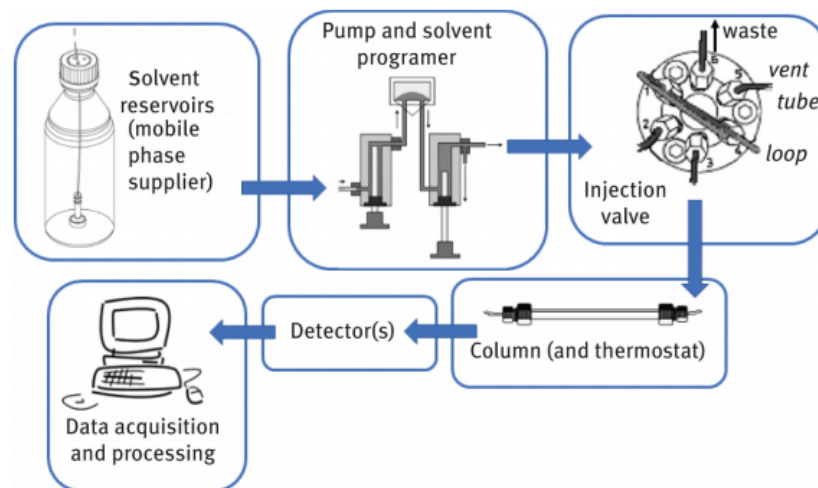
Los componentes fundamentales de un equipo cromatógrafo de líquidos (HPLC) son (Skoog et al., 2018; Degano, I. 2019):

1. Recipientes para la fase móvil y sistemas para el tratamiento del disolvente.
2. Sistemas de bombeo para la generación de presiones de hasta 6000 psi (lb/in.<sup>2</sup>).
3. Sistemas de inyección de la muestra el cuál los volúmenes de la muestra que se emplean deben ser pequeños, desde decimas de microlitro hasta 500 microlitros.
4. Columnas para cromatografía de líquidos de alta resolución, el cual comúnmente se construyen con tubo de acero inoxidable de diámetro interno uniforme.



5. Tipos de relleno de columna que comúnmente se utilizan dos tipos de relleno, peculiar y partícula porosa.
6. Detectores, donde se adaptan con celdas de flujo para medir concentraciones bajas de solutos de líquidos o alojar el eluyente que sale de la columna. Se clasifican en: detector basado en una propiedad de la disolución y en detector basado en una propiedad del soluto.

De acuerdo con lo anterior, en la **Figura 4** se esquematizan los componentes del equipo HPLC.



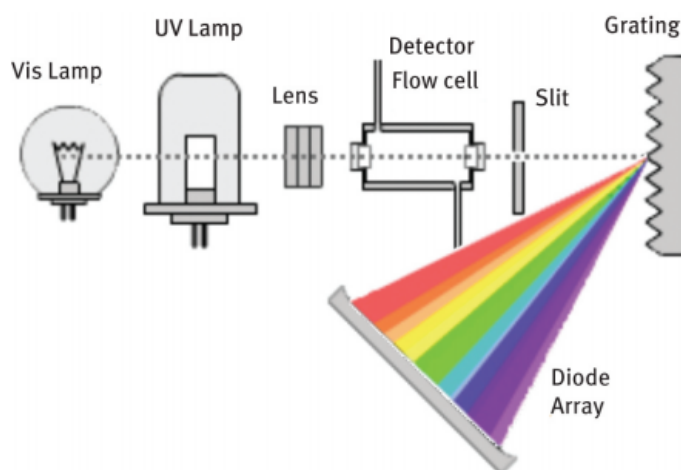
**Figura 4.** Componentes de un equipo de HPLC.

Fuente: Degano, I., 2019.

Para la identificación de los componentes por HPLC se acopla mediante el detector arreglo de diodos (DAD), el cual se basa en la propiedad del soluto para absorber en el rango UV que no es inherente a la fase móvil (Skoog et al., 2018). Este dispositivo proporciona información sobre todo el espectro de absorción UV-vis, la adquisición del espectro permite seleccionar una longitud de onda óptima para verificar la pureza e identidad de los picos, y así cuantificar los analito mediante el tiempo de retención y el área resultante (Degano, I. 2019).

### 2.6.1.1.1 Detector arreglo de diodos

La detección ultravioleta es ampliamente utilizada en HPLC debido a la sensibilidad y rango lineal que presenta, permite detectar analitos en el orden de los nanogramos y un costo económico razonable. Funciona en el rango de longitud de onda de 190 a 350 nm, y en algunos equipos se hace extensivo a la zona visible del espectro (350 a 700 nm). El funcionamiento de este detector es simple; el haz de radiación es dispersado por medio de una red de difracción fija, siendo recogidas simultáneamente todas las longitudes de onda dispersadas mediante una matriz de fotodiodos (Quattrocchi et al., 1992).



**Figura 5.** *Detector Arreglo de Diodos (DAD).*

Fuente: Degano, I., 2019.

## 2.7 Parámetros de desempeño analítico

Es fundamental que los métodos analíticos empleados para la cuantificación de pesticidas estén bien caracterizados y validados antes de su aplicación. Esto contribuye a la obtención de resultados fiables y la correcta interpretación de los fenómenos que se estudian. La validación de un método analítico considera principalmente los siguientes parámetros (Guía Eurachem, 2016):

- Selectividad: la cual se refiere al grado en que un método puede cuantificar el analito sin interferencias de otros componentes de comportamiento similar.
- Linealidad: se evalúa mediante una inspección visual del gráfico, con el apoyo de estadísticas y un gráfico de residuales de una regresión lineal.
- Límite de Detección (LOD): es la concentración neta mínima de analito detectable en una muestra y Límite de Cuantificación (LOQ) es el mínimo nivel de analito que puede determinarse con desempeño aceptable (precisión y veracidad, o incertidumbre de medición).
- Precisión: es el grado de coincidencia entre los resultados de las muestras individuales de una muestra homogénea
- Robustez: es la medida de la capacidad del método analítico que demuestra permanecer no afectado por pequeñas variaciones premeditadas de los parámetros del método. La robustez proporciona una indicación de la fiabilidad del método durante su uso normal.
- Exactitud: la cuál es el porcentaje de analito recuperado por la diferencia entre el valor obtenido y el valor real.

### 3 METODOLOGÍA

#### 3.1 Sección experimental

##### 3.1.1 Sustancias y Materiales

Se utilizó atrazina con una pureza del 98.8 %, acetonitrilo, agua y metanol grado HPLC. Las muestras y las fases móviles se filtraron a través de membranas, de 0.45  $\mu\text{m}$ , de teflón y nylon, respectivamente. La preparación de las disoluciones y el análisis de muestras requirió también de matraces aforados de 1 ml y jeringas y pipetas Pasteur de vidrio, soporte universal, insertos de vidrio y viales de inyección.

##### 3.1.2 Acondicionamiento de material

El material utilizado se lavó exhaustivamente con jabón neutro, se secó y se introdujo en un horno a 180° por 5 horas. El material volumétrico únicamente se lavó y se secó, los acrodiscos e insertos del vial eran nuevos y se usaron sin ningún tratamiento previo y dispusieron al final del análisis como residuo peligroso.

##### 3.1.3 Preparación de disolución estándar

Un estándar de atrazina se preparó mediante la disolución en acetonitrilo para obtener una concentración de 1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . Posterior a ello, la disolución estándar se pasó por un acrodisco para eliminar cualquier partícula sólida suspendida que pudiera taponar los capilares o interferir en el análisis cromatográfico.

##### 3.1.4 Preparación de disoluciones de trabajo

Se tomaron alícuotas del estándar preparado anteriormente y se diluyeron en acetonitrilo para obtener las siguientes concentraciones: 0, 50, 100, 400, 700 y 1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de atrazina. En el Anexo 1 se muestran los cálculos para llegar a cada concentración. Cada disolución se colocó en un vial, y se pasó por un acrodisco antes de su inyección en el cromatógrafo. Se realizaron inyecciones de 5  $\mu\text{L}$  por triplicado de cada dilución.

### 3.1.5 Condiciones cromatográficas

El análisis de la atrazina se realizó en un cromatógrafo de líquidos Agilent 1260 acoplado a un detector arreglo de diodos en una columna C<sub>18</sub> con tamaño de partícula 5 μm, diámetro 4.60 y 150 mm de largo. Se inyectó 5 μL de la disolución de atrazina, como fase móvil se empleó H<sub>2</sub>O: Acetonitrilo con el gradiente inicial de 0 min 75:25, 10 min 20:80 y 18 min 75:25. El flujo de la fase móvil se fijó en 0.5 mL min<sup>-1</sup> con temperatura de 30° C. El detector se configuró con las siguientes longitudes de onda: 218, 254, 280 y 320 nm. Las condiciones de partida se basaron en trabajos previos (Liu et al. 2020, Qin et al. 2020, Aldeguer et al. 2020).

### 3.1.6 Pruebas de validación

El método por cromatografía de líquidos (HPLC) con detector arreglo de diodos (DAD) para la cuantificación de atrazina se evaluó con base en los lineamientos de la Eurachem (2014). La evaluación del desempeño consideró la selectividad, la linealidad y el límite de detección (LOD).

Selectividad: La evaluación de este parámetro, basado en la capacidad del método para distinguir la atrazina de otras sustancias donde, se selecciona la longitud de onda que no esté interferida para obtener un pico que no tenga hombros, que sea simétrico, no bifurcado y que se separe completamente de otras señales.

Linealidad: La evaluación de este parámetro consideró seis niveles de concentración: 0,50, 100,400, 700 y 10000 μg mL<sup>-1</sup>. Se gráfico el área del pico versus la concentración y se evaluó la significancia por medio de una prueba ANOVA.

Límite de detección (LOD):Este criterio estadístico, se determinó a partir de los resultados de la regresión:

$$LOD = b + 3s_{y/x}$$

Donde:

LOD: límite de detección

b: intercepto

$s_{y/x}$ : error de la regresión

## 3.2 Investigación Bibliográfica

Se realizó una investigación bibliográfica enfocado en el tema de degradación química de atrazina por procesos de oxidación avanzada basado en ozono donde se siguió la siguiente metodología:

### 3.2.1 Diseño

Se realizó una revisión sistemática de documentos y estudios científicos, entre ellos artículos especializados de revistas como *Chemical Engineering Journal*, *Fitosanidad*, *Environ. Sci. Technol.*, *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, *Revista Científica Agroecosistemas*, *Environ. Toxicol. Chem, Science & Engineering*, *Environmental Science: Water Research & Technology*, libros especializados páginas gubernamentales e instituciones científicas como la USEPA, OMS, FAO, CONAGUA, SEMARNAT, entre otras.

### 3.2.2 Estrategia

La búsqueda se realizó en las principales fuentes y bases de datos como: Scielo, Google School, SciencaDirect, ResearchGate, ACS publications. Se optó por documentos en español e inglés, en el contexto nacional e internacional. Se planeó en la selección de artículos y documentos con base a relevancia y periodo de tiempo haciendo uso de booleanos para la búsqueda y así filtrar información. Las palabras clave fueron: “*degradation*”, “*wastewater treatment*”, “*ozone*”, “*atrazine*” and “*water*”. Se limitó la selección de publicaciones en el periodo comprendido entre el año 2010 a 2021, todos relacionados con el tema de este estudio.

### 3.2.3 Extracción de datos

Los resultados permitieron identificar aproximadamente 4,520 resultados en la base de datos, el cual utilizando booleanos se redujo a 3,000 resultados en los que se hizo revisión del título y “*abstracts*”. En caso necesario, se hizo la revisión completa del artículo con el propósito de decidir si la información era de importancia para este trabajo. Se han excluido los artículos que no corresponden con el límite de año establecido o que no cuenten con la información necesaria.

### 3.2.4 Análisis de los datos

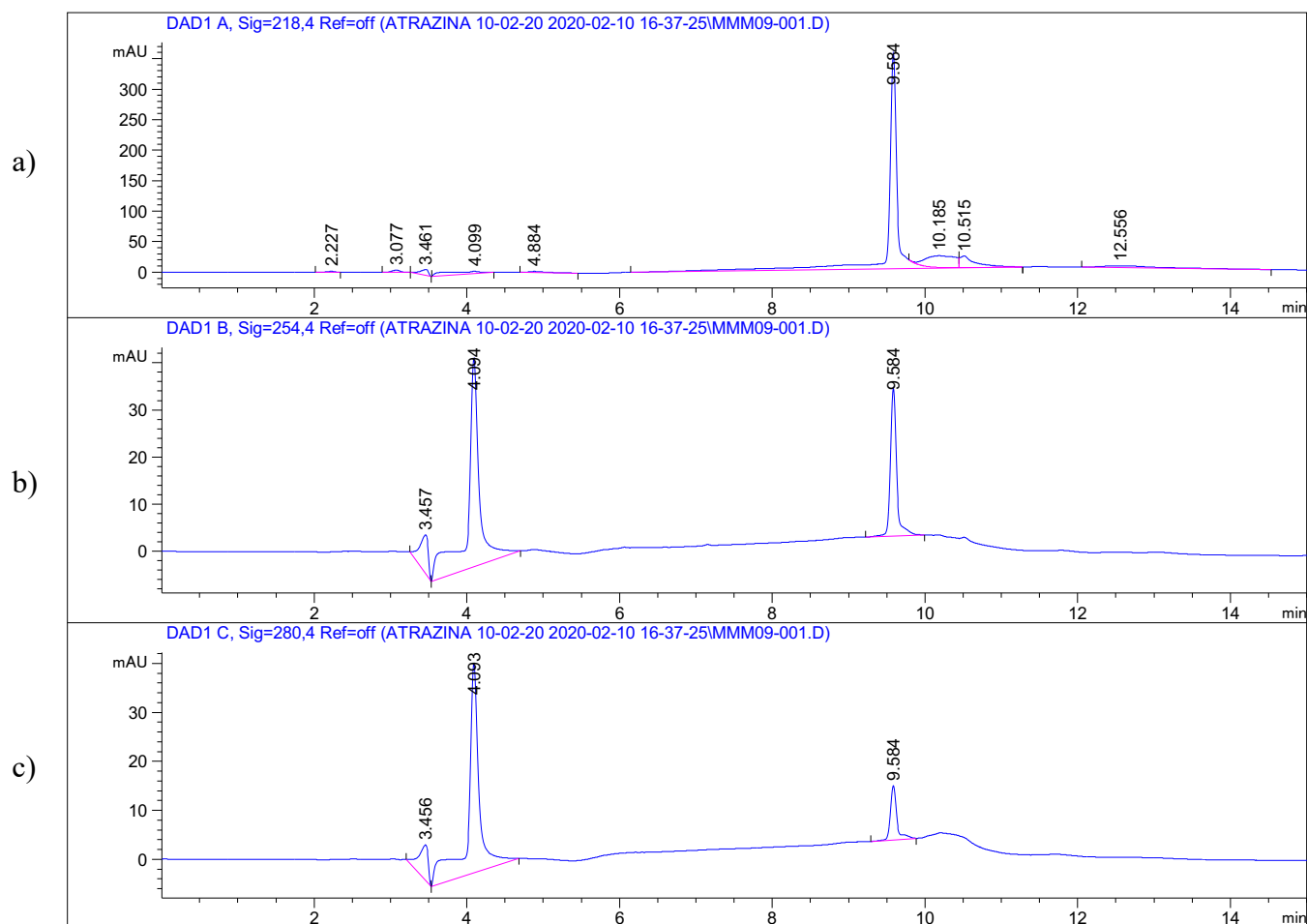
La información se estructuró en subapartados comenzando por los métodos más comunes utilizados en los POA para la degradación de atrazina:  $O_3/H_2O_2/UV$ , seguido de la misma combinación, pero haciendo uso de un distinto oxidante:  $O_3/UV/PS$ , posteriormente el uso de  $O_3/CAP$  y finalmente microburbujas de ozono.

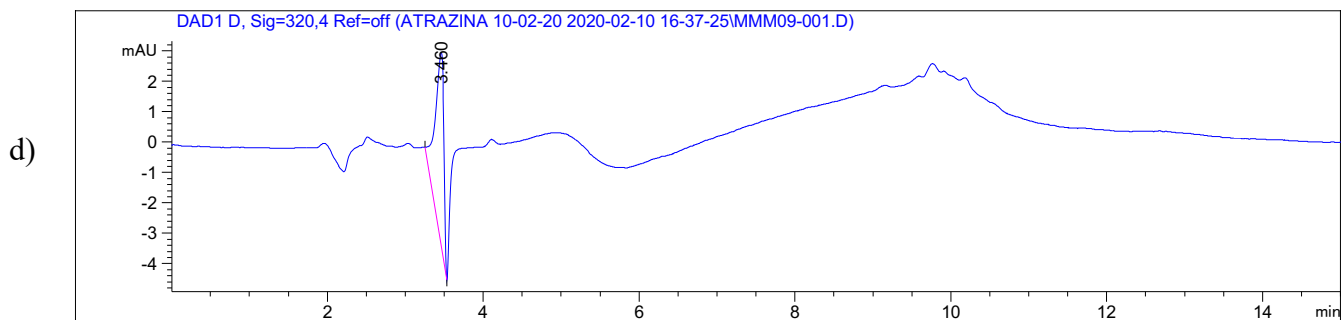


## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

### 4.1 Identificación y Selectividad

En el ensayo confirmativo se obtuvieron los cromatogramas de la **Figura 6** con las condiciones iniciales descritas en el apartado de metodología. En las Figuras 6b), 6c) y 6d) se observan picos donde se atribuye a la atrazina y al disolvente (acetonitrilo), sin embargo, en la Figura 6a), se observa que se presenta el máximo de absorción de atrazina en 218 nm. Por lo que el pico es simétrico, sin hombros aparentes, no bifurcado y se separa completamente de otras señales.

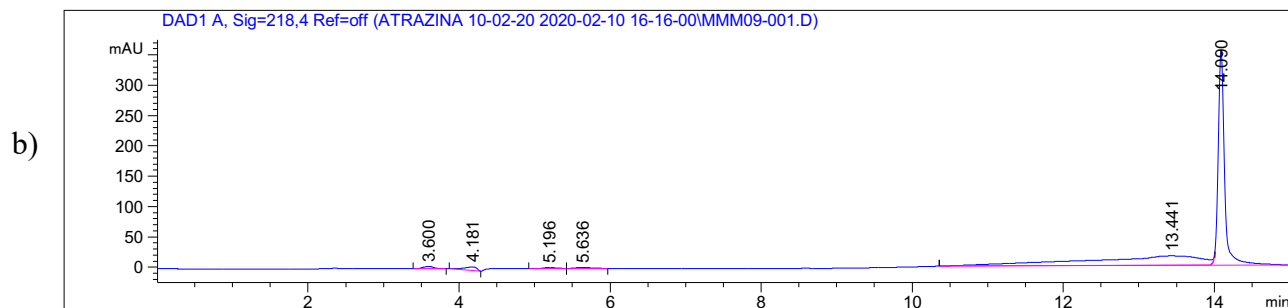
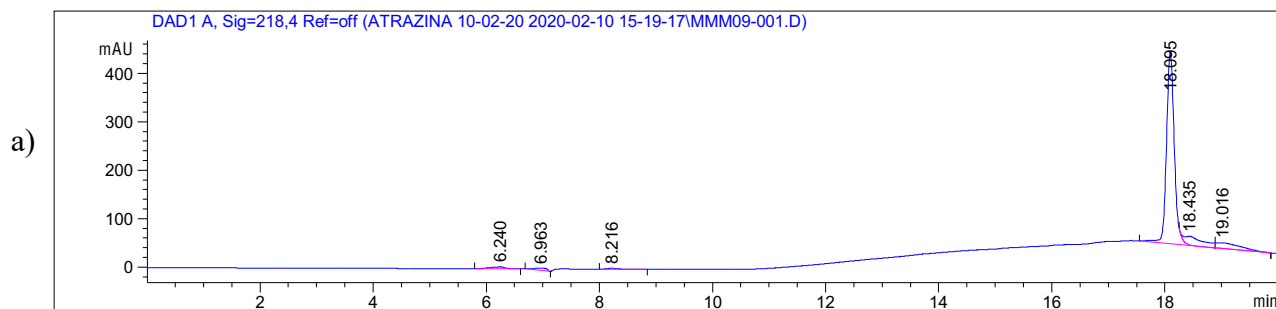




**Figura 6.** Cromatogramas de atrazina a) 218 nm b) 254 nm c) 280 nm d) 320 nm

#### 4.1.1 Optimización de la elución

En la **Figura 7** se observan los cromatogramas de las distintas condiciones de elución a 218 nm, donde se obtiene el pico simétrico y separado de otras señales con distintos tiempos de retención. Los mayores tiempo de retención se muestran en la Figura 7a) con  $t_r$  de 18.09 min y 7b) con  $t_r$  de 14.09 min. El menor tiempo de análisis fue de 9.5 min, mostrado en la Figura 7c), el cual se obtuvo con la configuración establecida en la **Tabla 7**.



c)

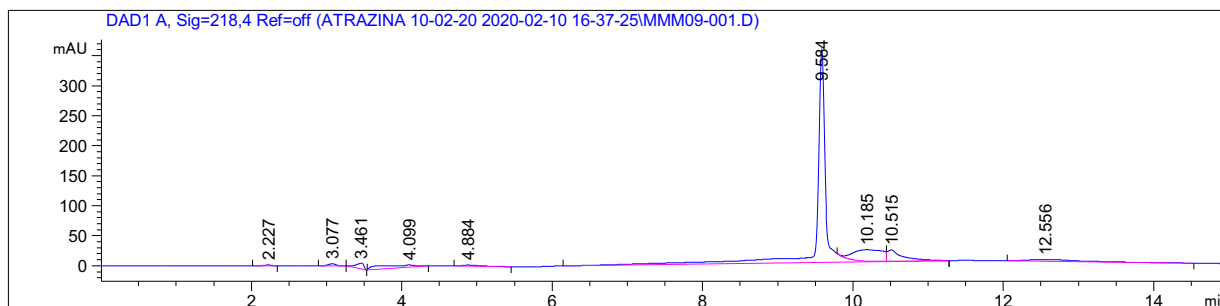


Figura 7. Cromatogramas de atrazina a 218 nm

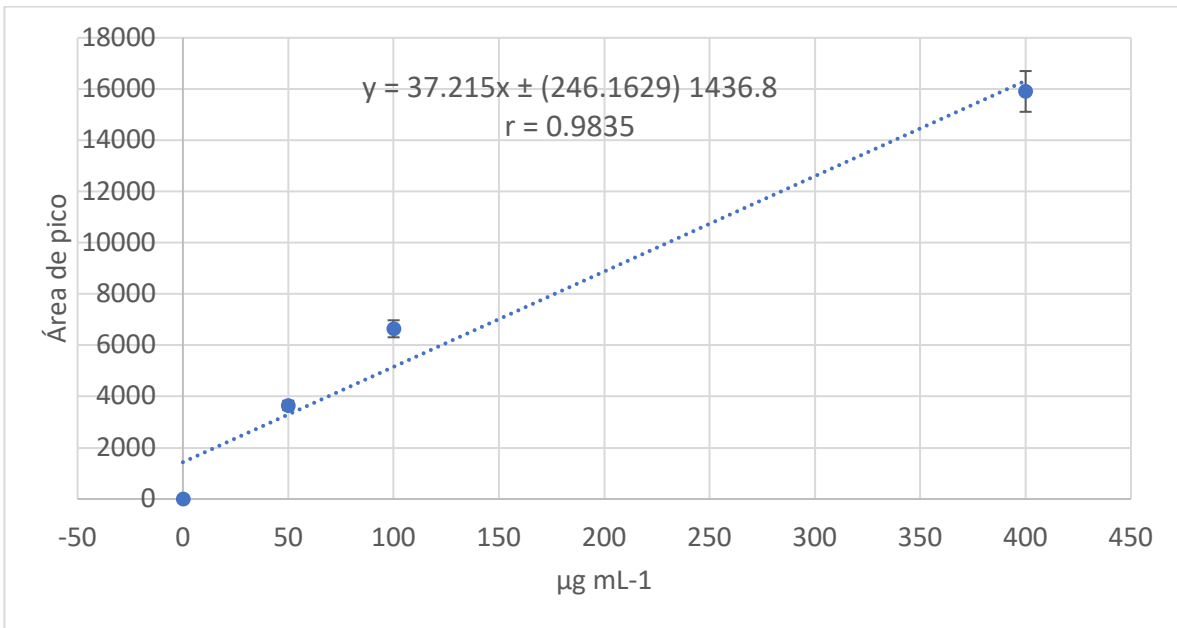
Tabla 7. Fase móvil para la optimización de elución de atrazina

Tiempo (min)	Flujo (mL/min)	% Acetonitrilo	% Agua
0	0.5	75	25
6	0.5	20	80
14	0.5	75	25

#### 4.2 Linealidad

El método de análisis de atrazina donde se demuestra la linealidad del método se realizó con concentraciones entre 0-1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$  donde el comportamiento no muestra linealidad y se vuelve asintótico con el coeficiente de correlación ( $r=0.9415$ ) (Anexo IV). Con concentraciones entre 0-700  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , el coeficiente de correlación ( $r=0.9770$ ) sigue el ajuste de los puntos a un modelo lineal, sin embargo, el coeficiente de correlación lineal debe de ser 0.990 o mayor para ser aceptado (Guía Eurachem, 2016) (Anexo V).

En el intervalo 0-400  $\mu\text{g/ml}$ , como se muestra en la **Figura 10**, con el coeficiente de correlación ( $r=0.9835$ ) donde sigue el ajuste de los puntos a un modelo lineal, que demuestra una correlación lineal significativa ( $p<0.05$ ) entre la respuesta analítica (absorbancia) y la concentración de atrazina. Los resultados de la regresión sugieren también que el método no tiene error sistemático por interferencias, el intercepto está contenido dentro del intervalo de confianza del punto de corte de la ecuación de la recta (Anexo VII).



**Figura 8.** Grafica de calibración de atrazina 0-400  $\mu\text{g mL}^{-1}$

Por lo que con concentraciones mayores a 400  $\mu\text{g mL}^{-1}$  se observa una saturación de la señal.

#### 4.3 Límite de Detección (LOD)

El límite de detección calculados en este estudio es de 121,000  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Donde según la NOM-127-SSA1-2021, Agua para uso y consumo humano. El límite permisibles de la calidad del agua establecido para atrazina en agua es de 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Por lo que el método no es adecuado para la detección de atrazina en agua según lo establecido en la Norma ya que el límite de detección está por encima de la concentración límite por lo que el análisis por este método no presentaría resultados confiables.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

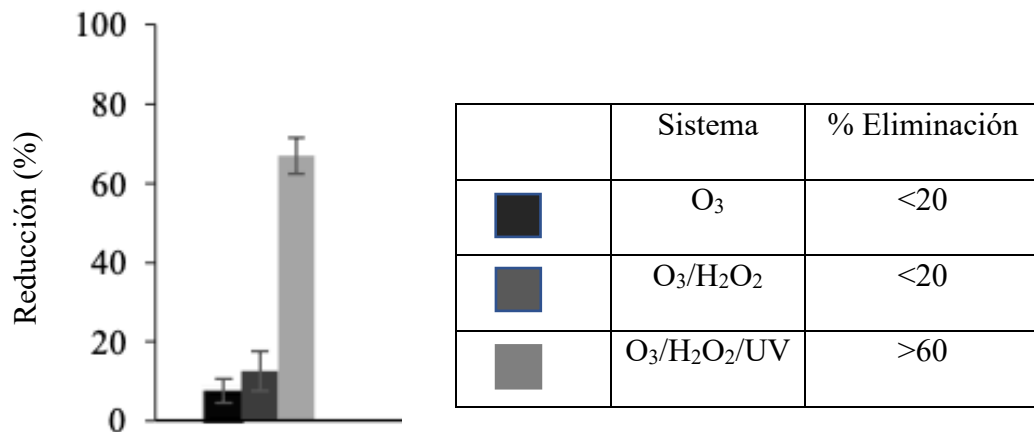
En esta revisión se examinó la bibliografía de los últimos diez años relacionado a los Procesos de Oxidación Avanzada basado en Ozono ( $O_3$ ) en disolución acuosa, la cual tiene como objetivo analizar la viabilidad en el tratamiento de agua para la remoción del herbicida atrazina en medio acuoso en el que se analizó el grado de reacción (degradación), los factores que influyen en la degradación y las posibles vías de degradación. Diversos autores han reconocido que la aplicación de este innovador proceso basado en ozono con la combinación de otros factores como radiación y la adición de reactivos oxidantes como el  $H_2O_2$  tienen un efecto positivo en la degradación debido a que da lugar a una mayor y rápida formación de radicales oxidativos ( $\bullet OH$ ) que aceleran aún más la degradación de contaminantes orgánicos persistentes del agua. Todo ello enfocado a proporcionar alternativas por distintas combinaciones y así tener mayor panorama sobre opciones con resultados efectivos, seguros en cuanto la generación de subproductos y la reducción de costos asociados en el uso y manejo de estos para que sea viable su aplicación.

La revisión bibliográfica se divide en cinco apartados donde se exponen las distintas opciones de combinaciones seleccionadas. Dentro de los procesos de oxidación avanzada para el tratamiento de atrazina se encuentran las combinaciones más comunes:  $O_3/H_2O_2/UV$  las cuales se expone en los primeros dos apartados, el tercer apartado por medio de la oxidación por POA con  $O_3/CAP$  y  $O_3/CAG$ , seguido del uso de  $O_3/H_2O_2/PS$  y finalmente por microburbujas de  $O_3$ .

### 5.1 Degradación de atrazina mediante la combinación de O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

Liu et al. (2019) obtuvieron resultados promisorios de reducción de atrazina evaluando los parámetros que influyen en los efectos del tratamiento y el cálculo de costes que conlleva su aplicación. Ellos aplicaron procesos de oxidación avanzada basados en ozono, consideraron la adición de UV y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, y ensayaron las combinaciones (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) para la eliminación de microcontaminantes como productos farmacéuticos, compuestos disruptores endocrinos y herbicidas, estos últimos siendo de interés en esta revisión.

Experimentaron también con los efectos que presenta cada sistema y en combinación para evaluar la mejor opción. En ozono, oxida la atrazina; al irradiar luz ultravioleta (UV) en la disolución con ozono provoca la generación de radicales hidroxilo rápidamente, reduciendo la cantidad de ozono y los costes asociados a ello; y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, al estar en contacto con el ozono, acelera la descomposición resultando una mayor formación de radicales hidroxilo (•OH). Este trabajo muestra que la acción sinérgica de los tres sistemas mejora significativamente la eficiencia de reducción de la atrazina por la acelerada formación de los radicales hidroxilo para oxidar la atrazina. Esto se muestra en la **Figura 11**.



**Figura 9.** Eficiencia de eliminación de atrazina por la combinación de POA.

Fuente: Liu et al., 2019

Donde, la reducción de atrazina no es satisfactoria cuando se la disolución de atrazina únicamente a O<sub>3</sub>, obteniendo <20% de remoción. Y que, la baja eliminación de atrazina con solo el ozono se debe muy probablemente a la baja velocidad de reacción del ozono con la atrazina (**Tabla 8**).

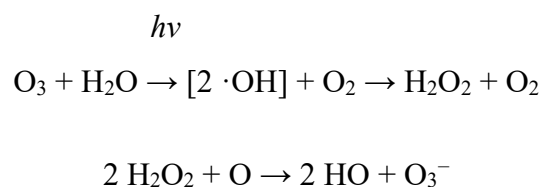
**Tabla 8.** *Velocidades de reacción de atrazina*

Atrazina	Velocidad de reacción	Referencia
O <sub>3</sub>	6 M <sup>-1</sup> S <sup>-1</sup>	Acero, Stemmler y von Gunten, 2000.
•OH	3,0 × 10 <sup>9</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Acero, Stemmler y von Gunten, 2000.

El sistema O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presentó una mejora en la remoción ligeramente, debido a que el peróxido acelera la descomposición del ozono y da como resultado la formación de radicales hidroxilo (•OH) para el proceso de degradación en el que obtuvieron <20% de eliminación. Probablemente esto se deba a la baja concentración de radicales hidroxilo, minimizando la oxidación de la atrazina en la concentración que se encuentra en la disolución (Cuerda et al., 2019).

La incorporación de luz ultravioleta (UV) al sistema de O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, permite un aumento significativo a más del 60% de eliminación debido a que la presencia simultánea de la radiación UV favorece la transformación del ozono en radicales hidroxilo, desempeñando un papel catalítico y por consecuencia, aumentando la eficiencia del tratamiento.

Por lo anterior, Cuerda et al. (2019) sugieren las siguientes reacciones, donde se generan la formación de radicales •OH por medio de una secuencia de reacciones en la que directa o indirectamente están relacionadas con la formación y reacción con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



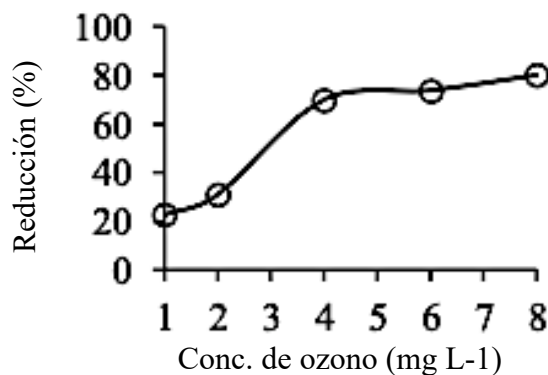
El efecto de los factores que influyeron en la tasa de eliminación de la atrazina es: la concentración de ozono, la concentración de peróxido de hidrógeno y el pH inicial, donde los autores buscaron los ajustes óptimos para obtener la mejor eficiencia en estos procesos con las siguientes condiciones experimentales iniciales: [ATZ]= 200  $\mu\text{g L}^{-1}$ , pH 7, tiempo de reacción de 30 minutos (Liu et al., 2019).

### 5.1.1 Parámetros operativos en el proceso $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

#### 5.1.1.1 Concentración de ozono

Estudios previos por Katsoyiannis et al. (2011) determinaron que 1  $\text{mg L}^{-1}$  de ozono no es suficiente para degradar completamente la atrazina, debido a la baja interacción entre la atrazina y el ozono, justificado por la baja velocidad de reacción, y por otro lado, podría reaccionar por oxidación directa (Cuerda et al., 2019). En un estudio posterior, Liu et al. (2019) confirmaron que de 0 a 1  $\text{mg L}^{-1}$  de ozono son insuficientes para reaccionar después de 30 minutos, obteniéndose un 22.7% de remoción con 1  $\text{mg}$  de ozono (Anexo 5).

Liu et al. (2019) realizaron pruebas con concentraciones mayores a 1  $\text{mg L}^{-1}$  (2, 4, 6 y 8  $\text{mg L}^{-1}$ ). En la concentración de ozono de 8  $\text{mg L}^{-1}$  de ozono obtuvieron el 80.1% de reducción de atrazina, los autores atribuyen el resultado al aumento de los radicales hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), que son producidos a partir de la descomposición del ozono (Cuerda et al., 2019).



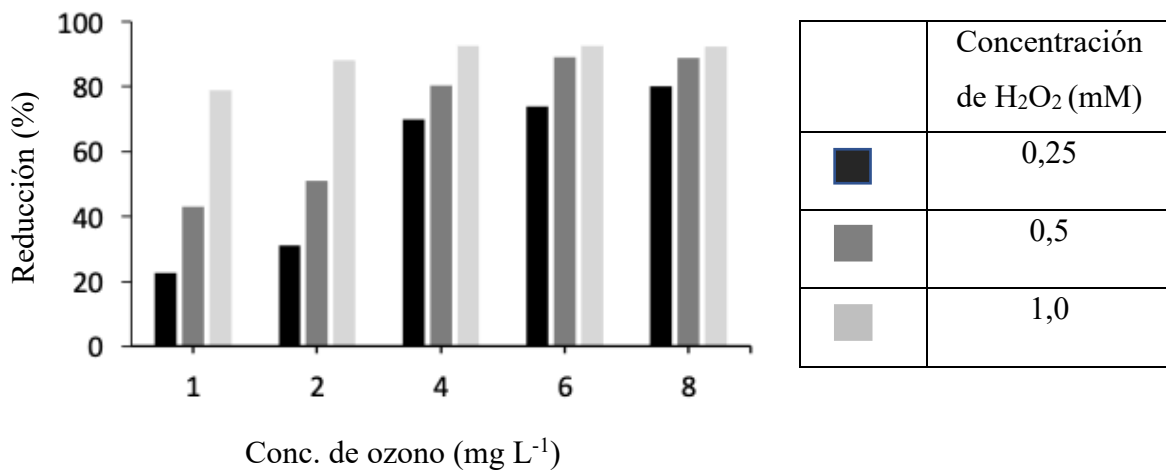
**Figura 10.** Efecto de dosis de ozono

Fuente: Liu et al., 2019



### 5.1.1.2 Concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Las adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a distintas concentraciones (0.25, 0.5, 0.75 y 1 mM) y dosis de ozono (1 a 8 mg L<sup>-1</sup>), muestran su fuerte influencia. Obteniéndose una relación directa entre el porcentaje de reducción y la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el rango de 0.5 y 1.0 mM, sin cambio significativo entre estas concentraciones. La dosis de ozono presentó mejores tasas de reducción en el rango de 4 a 8 mg L<sup>-1</sup>, sin cambios significativo en 6 y 8 mg L<sup>-1</sup>. La concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> afecta la eficiencia de la degradación al incidir en la dosis generada de •OH durante el proceso de oxidación. El peróxido acelera la descomposición del ozono y como resultado la formación de radicales •OH para el proceso de degradación (Cuerda et al., 2019).



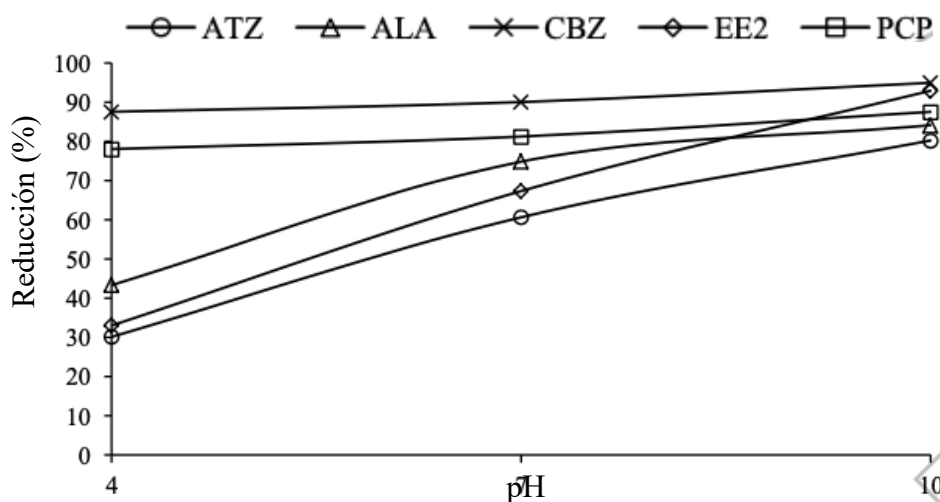
**Figura 11.** Efecto de la dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Fuente: Liu et al., 2019

### 5.1.1.3 Efecto del pH

En la **Figura 14** se muestra el resultado obtenido por Liu et al. (2019), donde se observa la influencia a pH 4, 7 y 10 en la eficiencia de degradación, en el cual se obtuvo una remoción de más del 80% a pH 7, mientras con pH 4 y 10 obtuvieron el 50% de remoción. El resultado es atribuido a la conversión mejorada de O<sub>3</sub> en •OH, ya que a pH más altos se favorece la

desprotonación de muchos grupos funcionales, esto conduce a una mayor reactividad hacia el ozono y a su vez a una mayor tasa de conversión a  $\bullet\text{OH}$  (Nöthe et al., 2009). Las tasas de degradación en los procesos de ozonización se ven favorecidas al aumentar el pH, esto debido a que un pH alto favorece la descomposición del ozono en radicales libres (Cuerda et al., 2019). Por tanto, la oxidación indirecta es la que prevalece a partir de la descomposición del ozono y la oxidación es menos selectiva con los compuestos orgánicos a velocidad controlada prevalece al tener condiciones básicas (pH 9) (Cuerda et al., 2019).



**Figura 12.** Efecto del pH

*Condiciones:  $[\text{O}_3]=0.5 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2]=0.25 \text{ mM}$*

Fuente: Liu et al., 2019

### 5.1.2 Optimización de parámetros por RSM

La metodología de superficie de respuesta (RSM por sus siglas en inglés), es una técnica estadística multivariante para la optimización de métodos analíticos desarrollada en los años 50 por Box, el cual consiste en un grupo de técnicas matemáticas y estadísticas basadas en el ajuste de modelos empíricos a los datos experimentales obtenidos en relación con el diseño experimental, con el fin de optimizar simultáneamente los niveles de las variables para alcanzar el mejor rendimiento del sistema (Bezerra et al., 2008). Los diseños centrales compuestos es un tipo de superficie de respuesta los cuales se ajustan a un modelo cuadrático completo usado cuando el plan del diseño requiere un experimento secuencial. Por ello, con

base en los resultados obtenidos por los autores con distintas condiciones experimentales y que, por medio de un diseño compuesto central (DCC) de cuatro factores y cinco niveles, se determinaron los efectos individuales y combinados de los procesos realizados por Liu (2019) para optimizar los parámetros óptimos en la degradación de atrazina, como se muestra en la **Tabla 9**.

Recopilando las condiciones en los experimentos de Liu et al. (2019):

La concentración de ozono se fijó entre 1 y 8 mg L<sup>-1</sup>, la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entre 0 y 1mM, los valores de pH entre 4 y 10, y el tiempo de reacción osciló entre 0 y 60 min.

**Tabla 9.** *Diseño compuesto central (DCC) de atrazina*

Variables independientes	Factor	Nivel				
		-2	-1	0	1	2
	Xi	-2	-1	0	1	2
Concentración ozono (mg L-1)	X1	0	2	4	6	8
Concentración H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	X2	0	2	4	6	8
pH	X3	0	0,25	0,50	0,75	1
Tiempo reacción (minutos)	X4	0	15	30	45	60

Fuente: Liu et al., 2019.

Donde:

Y: Tasa de eliminación de atrazina; Variables independientes; X1: Concentración de ozono; X2: Concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; X3: pH; X4: Tiempo de reacción

La ecuación que describe la relación matemática entre la respuesta y las variables independientes es:

$$Y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{14}x_1x_4 + a_{23}x_2x_3 + a_{24}x_2x_4 + a_{34}x_3x_4 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2 + a_{44}x_4^2$$

Mediante Matlab, los autores determinaron los coeficientes de la ecuación utilizando el análisis de regresión, resultando la siguiente ecuación:

$$Y_{ATZ} = 80.78 + 12.58x_1 + 5.63x_2 + 6.56x_3 + 18.83x_4 - 1.29x_1x_2 + 2.08x_1x_3 + 0.23x_1x_4 + 1.11x_2x_3 + 0.79x_2x_4 - 0.51x_3x_4 - 15.05x_1^2 - 1.33x_2^2 - 2.06x_3^2 - 9.95x_4^2$$

Al mismo tiempo, la metodología de superficie de respuesta y los gráficos de contorno de los datos experimentales para optimizar las condiciones para la degradación de atrazina fue determinada en función de la concentración de ozono, la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, el pH y el tiempo de reacción el cual se resume en la **Tabla 10**.

**Tabla 10.** Optimización de parámetros para la eliminación de atrazina

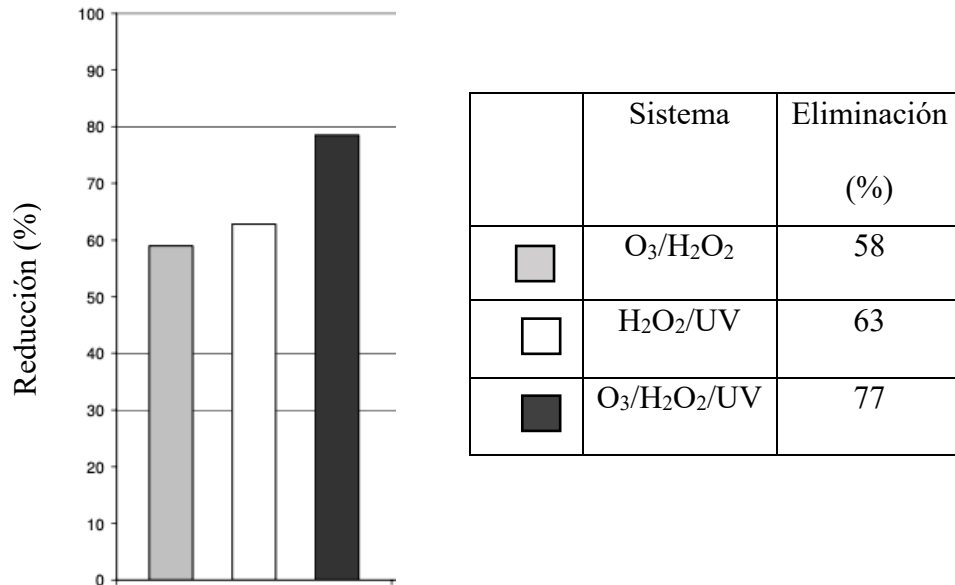
Concentración ozono (mg L <sup>-1</sup> )	Concentración H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	pH	Tiempo reacción (minutos)	Reducción (%)
5,4	0,75	10	38,5	>95

Fuente: Liu et al., 2019.

## 5.2 Degradación de atrazina mediante la combinación de O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

En experimentos a escala piloto, se ha probado el uso de la combinación de O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, para evaluar la reducción de atrazina proveniente del afluente de un río y la inversión de capital basada en un flujo diario de agua de 240.000 m<sup>3</sup>/d (Scheideler et al. 2011).

El aumento de la dosis de ozono se limitó en 2 g m<sup>-3</sup> para evitar la formación de bromatos (Lekkerkerker et al., 2011). La concentración de peróxido vario de 5 a 6 ppm, debido a que el aumento de esta concentración podría incrementar los costos postratamiento y, por último, la entrada de energía de 0,26 kW m<sup>-3</sup>, el cuál al aumentar la potencia podría causar el incremento económico. Las condiciones en este estudio las limitaron a: [ATZ]= 10 µg L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]= 5 y 10 ppm; [O<sub>3</sub>]= 1, 2 y 3 g m<sup>-1</sup>. UV entre 300 y 650 mJ cm<sup>-1</sup>. Las distintas combinaciones y ajustes preestablecidos los graficaron con base en los valores medios de las pruebas realizadas de marzo a julio de 2010 (**Figura 15**) donde la aplicación de O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (dosis de ozono de 2 g/m<sup>3</sup> y una concentración de peróxido de 5 ppm) revelaron tasas de degradación del 58%. La combinación O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, donde primero expusieron a O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y posterior irradiaron con el reactor UV, obtuvo la mayor degradación de 77%.



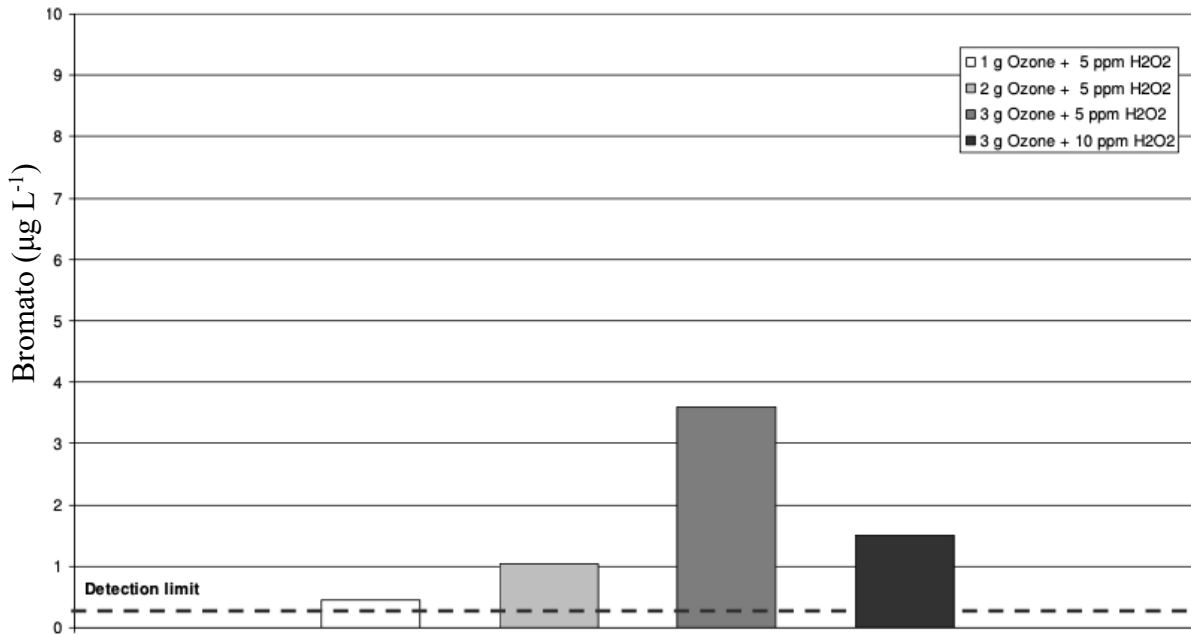
**Figura 13.** Degradación por la combinación de POA en la eliminación de atrazina

Fuente: Scheideler et al., 2011.

### 5.2.1 Formación de bromato

En el proceso de potabilización de agua de distintas fuentes de abasto, el ozono presenta la mayor eficiencia de desinfección comparándolo con el dióxido de cloro, cloro y cloramina (Richardson et al., 1998). Una de las desventajas que presenta su uso, es la formación de subproductos de desinfección como los iones bromato, cuando el bromuro está presente en el agua de origen. La presencia de subproductos después del tratamiento ha causado preocupación, debido a la exposición presenta un riesgo latente para la salud pública ya que, según la clasificación de la EPA se encuentra en el grupo 2B, que engloba a los elementos que son potencialmente cancerígenos para los humanos (EPA, 1994).

En cuanto a bromatos, Scheideler et al. (2011) encontraron que la mayor concentración de ozono con  $3 \text{ g m}^{-3}$  y 5 ppm de peróxido dio lugar a la generación de bromato, encontrando una concentración mayor a  $<4 \mu\text{g L}^{-1}$ , seguido con la concentración de  $3 \text{ g m}^{-3}$  de ozono y 10 ppm de peróxido donde se generó una menor concentración de bromato  $<2 \mu\text{g L}^{-1}$ . La formación de bromato se mantuvo por debajo del límite permisible por la OMS de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  en todas las concentraciones de ozono y peróxido utilizadas por lo que, el tratamiento por la combinación de  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  es viable para el tratamiento de degradación de atrazina con cualquier concentración que experimentaron sin presentar riesgo en la formación de bromatos.

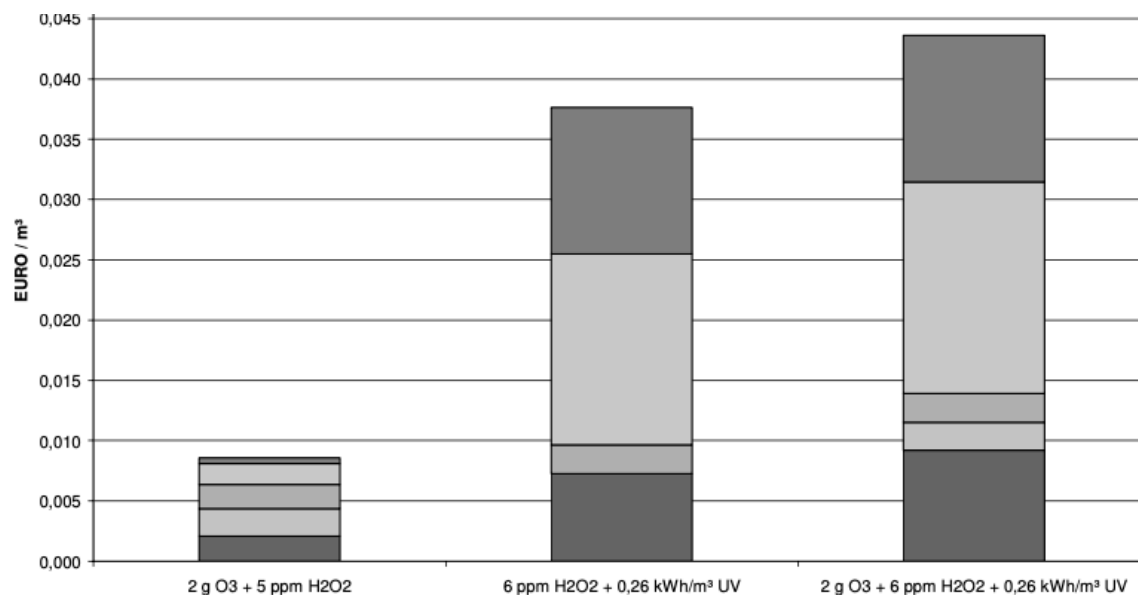


**Figura 14.** Formación de bromato por el tratamiento con  $O_3/H_2O_2$

Fuente: Scheideler et al., 2011.

### 5.2.2 Eficiencia económica

El costo asociado por el uso de estos tratamientos, lo calcularon de forma diferencial de acuerdo el país donde se realizó (Alemania), por ello los cálculos de los costes de tratamiento se reportan en euros por m<sup>3</sup> de agua tratada, por lo que, en la **Figura 17** se ilustra el efecto sobre los diferentes aspectos de los costes resultantes de la aplicación de este tratamiento como: energía, oxígeno, peróxido de hidrógeno, mantenimiento, repuestos y equipos.



**Figura 15.** Costos del tratamiento por POA

Fuente: Scheideler et al., 2011.

En la **Tabla 11** se mencionan las configuraciones que se obtuvieron con los resultados obtenidos anteriormente por los autores. La configuración III mostró ser factible para el tratamiento de atrazina debido al costo asociado para la obtención de tasas de reducción del 80% y con la limitante la formación de bromato a  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ .

**Tabla 11.** Costes por el tratamiento con POA

	Coste (euros)	Reducción (%)
Configuración I	0,01 por m <sup>3</sup>	Atrazina 58%
Configuración II	0,037, tres veces más que el caso I	Atrazina 53%
Configuración III	0,044, 20% más que el caso II	Reducción global >80%

Fuente: Scheideler et al., 2011.



En la **Tabla 12** se encuentran las condiciones aplicadas en el tratamiento por POA con la combinación de O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV de Liu et al. (2019) y Scheideler et al. (2011), de los cuales obtuvieron una buena tasa de eliminación de atrazina. El estudio de Liu et al. (2019) difiere de la falta del estudio sobre los productos que se puedan generar con la aplicación de ozono.

**Tabla 12.** Resumen del tratamiento con O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV				
Liu et al., 2019			Scheideler et al., 2011	
	Exp	Teórico		
Eliminación atrazina (%)	>60	>95	Eliminación atrazina (%)	80
Concentración de ozono (mg L-1)	6	5,4	Concentración de ozono (g L-1)	2
Concentración H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	0.5	0, 75	Concentración H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppb)	5
UV	254 nm		UV	0,26 KW/m <sup>3</sup>
pH	10	10	pH	No información
Tiempo de reacción	30	38,5	Tiempo de reacción	16 minutos

### 5.3 Degradación mediante la combinación de ozono y carbono activado (O<sub>3</sub>/CA)

El uso combinado de O<sub>3</sub> y carbón activado con el fin de mejorar el tratamiento de efluentes con microcontaminantes orgánicos como la atrazina, es una técnica novedosa en la que se ha demostrado que la presencia del carbón activado mejora la eliminación del contaminante por la transformación del O<sub>3</sub> en especies reactivas oxidantes a través de la adsorción de los contaminantes en la superficie del carbón activado.

El carbón activado es un adsorbente que permite la adhesión y retención de compuestos en su superficie, y es usado principalmente para el tratamiento de aguas residuales, superficiales y subterráneas con el fin de reducir materia orgánica, minimizar el color, olor y sabor del agua (Zahoor, 2013; Bonvin et al., 2016). Existen dos tipos de carbón activado utilizados con el fin predicho: en polvo y granular. La principal diferencia entre ellos es el tamaño de sus partículas, lo cual determina la adsorción de los contaminantes. El carbón activado en polvo presenta el 63% de los poros con un diámetro superior a 2 nm y 37% de diámetro inferior a 2 nm; por su parte, el carbón activado granular tiene el 26% de los poros un diámetro superior a 2 nm y 73% un diámetro inferior a 2 nm. El carbón activo en polvo presenta una mayor accesibilidad de las moléculas a los centros activos del carbón, en el caso de las moléculas de atrazina el cuál es inferior a 1 nm por lo que el proceso de adsorción a través de los poros de ambos es útil para obtener resultados satisfactorios, sin embargo, es de esperarse mejores rendimientos con el carbón activado en polvo (Kabra et al., 2014; Aldeguer et al., 2021).

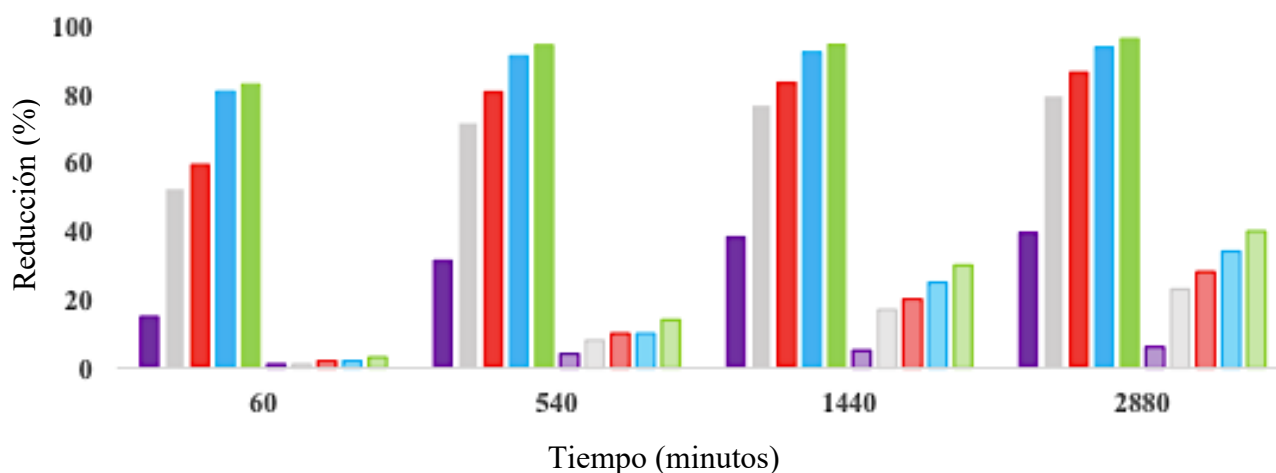
La oxidación parcial de contaminantes en la ozonización genera la formación subproductos no deseados, por lo que es importante tomar en cuenta su monitorización. La adición de O<sub>3</sub>/CAP presenta eficiencias de reducción prometedoras según estudios realizados por Jiang y Adams (2006) donde sugieren que con las siguientes condiciones obtuvieron el 95% de reducción de atrazina: dosis de ozono de 5 mg L<sup>-1</sup> a pH 6 y 30 minutos de reacción en el caso de Jiang. Por otro lado, Rozas et al. (2016) sugiere que en agua ultrapura y natural a pH 7.5 para lograr el 90% de reducción, el tiempo de reacción fue más de 30 minutos al exponer la atrazina a O<sub>3</sub> y posteriormente con carbón activado en polvo, con ello, observaron una mejora sobre el efecto de la eliminación de la atrazina en agua natural los primeros 20 minutos de

reacción. Rozas et al. (2017) destaca la transformación de los compuestos al adicionar carbón activado al proceso de ozonización, lo que contribuye a la aceleración de oxidación de los compuestos transformados que causan la toxicidad a una menor dosis de ozono (Rozas et al., 2017). Con base en lo anterior, Aldeguer et al. (2021) experimentaron con los dos tipos de carbón activado, en polvo y granular. Con base en los resultados, es la mejor opción para incorporar junto con el ozono, al igual observar los resultados según el orden de aplicación.

### 5.3.1 Parámetros operativos en el proceso O<sub>3</sub>/CA

#### 5.3.1.1 Concentración de carbón activado

Como primer parámetro medido por Aldeguer et al. (2021) para la incorporación al sistema con O<sub>3</sub>, el carbón activado en polvo mostró resultados significativos en el porcentaje de reducción de atrazina respecto al contacto en menor tiempo. El carbón activo granular a mayor dosis, obtuvieron mejores resultados de reducción, sin embargo, necesitaron largos tiempos de reacción (3 días) para obtener una reducción >50%, mostrado en la **Figura 18**.



[CAP] (mg L <sup>-1</sup> )	4	8	12	16	20
[CAG] (mg L <sup>-1</sup> )	4	8	12	16	20

**Figura 16.** Degradación de atrazina por O<sub>3</sub>/CA

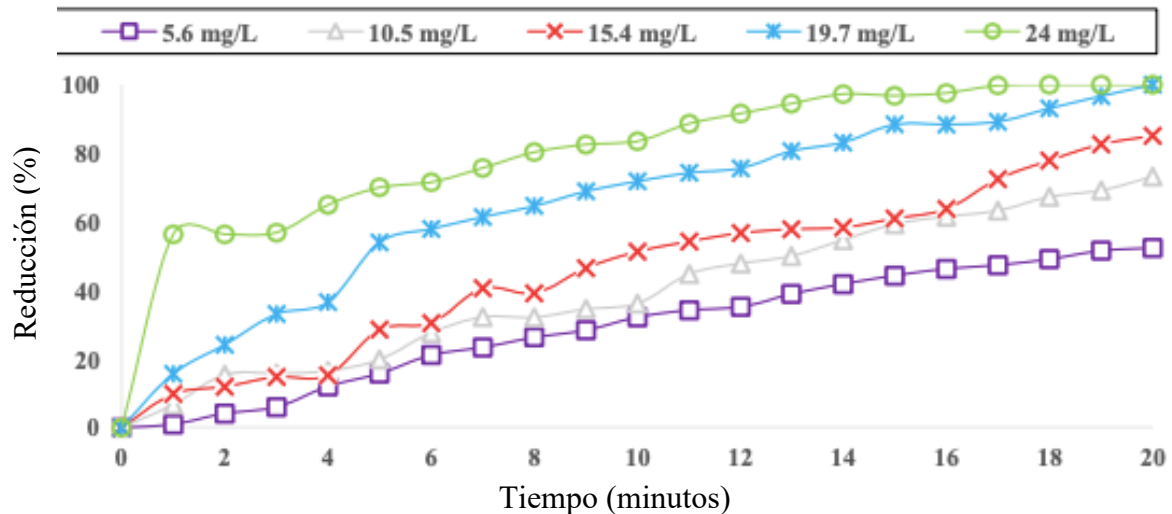
Fuente: Aldeguer et al., 2021.

Por lo que, según lo obtenido por Aldeguer et al. (2021) se puede confirmar lo siguiente:

- La reducción de atrazina mejora significativamente con carbón activo en polvo con menor tiempo de contacto comparándolo con el CAG.
- Hay una rápida reducción de atrazina con el carbón activado en polvo con dosis mayores a  $12 \text{ mg L}^{-1}$ . Al minuto 60 con dosis de carbón activado en polvo de 12, 16 y  $20 \text{ mg L}^{-1}$  se redujo el 60%, 81% y 83% de atrazina. Presentaron cambios significativos en términos de reducción después de 10 horas de contacto, esto atribuido a la disminución de los sitios activos del CAP (Li et al., 2012; Wang et al., 2013).
- A mayor dosis, mejora la reducción de atrazina. Por lo que se confirma la eficiencia de la reducción de atrazina con CAP.

### 5.3.1.2 Concentración de ozono

De acuerdo con Aldeguer et al. (2021), al aumentar la concentración de ozono ( $19.7$  y  $24 \text{ mg L}^{-1}$ ), la eficacia de remoción de atrazina es del 100% en un periodo de 20 minutos de contacto. No obstante, con menores concentraciones se redujo  $>50\%$  de atrazina.



**Figura 17.** Efecto dosis de ozono

Fuente: Aldeguer et al., 2021.

### 5.3.2 Efecto del orden de exposición ozono y carbón activado con atrazina.

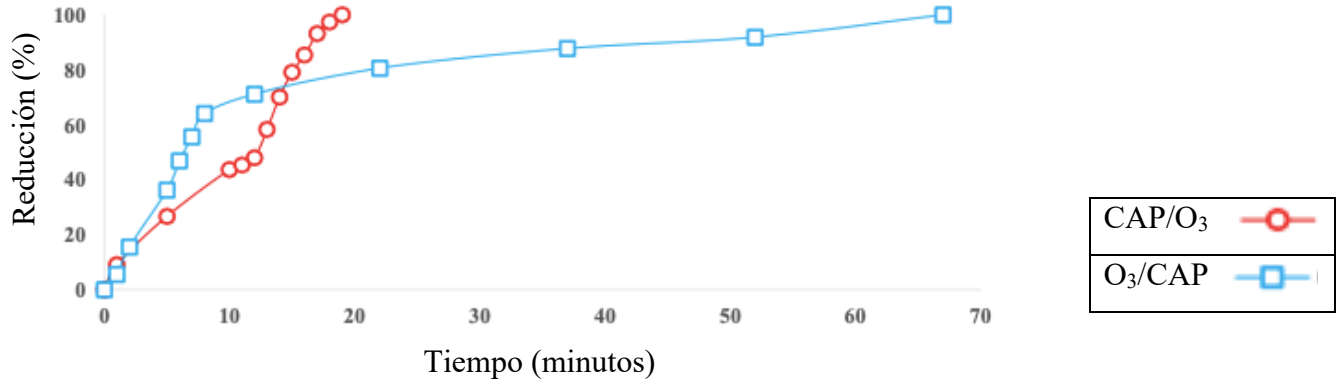
Con los resultados obtenidos del efecto de la concentración de O<sub>3</sub> y CA, la reducción con el uso de O<sub>3</sub>/CAP, CAP/O<sub>3</sub> y O<sub>3</sub>/CAG, CAG/O<sub>3</sub> para observar la eficiencia de reducción de atrazina dependiendo del orden de contacto del O<sub>3</sub> con ambos tipos de carbón con las siguientes condiciones: [O<sub>3</sub>]=19.7 mg L<sup>-1</sup>; [CAP]=[CAG]=16 mg L<sup>-1</sup>, obtuvieron los resultados presentados en la **Tabla 13**.

**Tabla 13.** Rendimientos de CAP y CAG

CA/O <sub>3</sub>	CAP		O <sub>3</sub>		CAG		O <sub>3</sub>	
	Tiempo (min)	Reducción (%)	Tiempo (min)	Reducción (%)	Tiempo (min)	Reducción (%)	Tiempo (min)	Reducción (%)
	10	44	8	100	4320	52	7	96
O <sub>3</sub> /CA	O <sub>3</sub>		CAP		O <sub>3</sub>		CAG	
	Tiempo (min)	Reducción (%)	Tiempo (min)	Reducción (%)	Tiempo (min)	Reducción (%)	Tiempo (min)	Reducción (%)
	6	47	60	100	6	48	10080	96

Fuente: Aldeguer et al., 2021.

Teniendo presente los resultados anteriores de la eliminación por ambos tipos de carbón (CAP y CAG), el CAG al combinarlo con O<sub>3</sub> mejora notablemente eliminando hasta 96% de atrazina, sin embargo, para poder alcanzar ese valor, el tiempo de contacto debe de ser de 4326 minutos. Por lo que, es un método eficiente mas no viable debido al coste que generaría. En cambio, al combinar CAP con O<sub>3</sub> en cualquier orden resulta en una eliminación del 100% de atrazina, por lo que el uso de esta combinación sería una opción factible para su posible aplicación. Por lo que, en la **Figura 20** CAP/O<sub>3</sub> requiere un tiempo de tratamiento menor que O<sub>3</sub>/CAP.



**Figura 18.** Eficiencia de degradación con O<sub>3</sub> y CAP

Fuente: Aldeguer et al., 2021.

La aplicación de O<sub>3</sub>/CAP para la reducción de atrazina superior al 90% es necesario 17 minutos de contacto, a diferencia de CAP/O<sub>3</sub> para reducir más del 90% de atrazina, es necesario dejar en contacto 52 minutos el CAP para la adsorción. Por lo que la aplicación de CAP/O<sub>3</sub> requiere un tiempo de tratamiento menos que O<sub>3</sub>/CAP. Sin embargo, los autores recomiendan el tratamiento O<sub>3</sub>/CAP por el tiempo, la eficacia y debido a la formación de subproductos de la atrazina al aplicar ozono, permitiendo que después de la exposición de ozono se exponga con carbón activado en polvo con el propósito que, por la adsorción del carbón, retenga la atrazina restante y subproductos generados reportados por Blackbeard et al. (2016) y Acero et al. (2000). Donde los principales compuestos generados en su mayoría son: 6-amino-2-cloro-4-(etilamino)- s-triazina (ATRA-imina) y 4-acetamido-2-cloro-6-isopropilamino- s-triazina (CDIT) con un 67% y 24% respectivamente, y con la generación de menos del 5% de desetilatrizona (DEA) y desisopropilatrizona (DIA).

En la **Tabla 14** se resumen las condiciones para la reducción eficiente de atrazina mediante el tratamiento con O<sub>3</sub>/CAP.

**Tabla 14.** *Resumen del tratamiento con O<sub>3</sub>/CA*

Aldeguer et al., 2020		
	O <sub>3</sub> /CAP	O <sub>3</sub> /CAG
Eliminación atrazina (%)	100	96
Concentración de ozono (mg L-1)	19,7	19,7
Concentración CA (mg L-1)	16	16
Tiempo de reacción (minutos)	Recomendado: 5 min con O <sub>3</sub> 60 min con CAP	4320 con CAG 7 min con O <sub>3</sub>

Para los siguientes dos artículos es importante definir la cinética química ya que a partir de las mediciones que se efectúan en condiciones dinámicas donde las concentraciones de los reactivos y productos cambian en función del tiempo se obtiene la velocidad de reacción, la cual es la velocidad con la que ocurre una reacción química, la cual algebraicamente es el cambio en la concentración de los reactivos o productos por unidad de tiempo. Las unidades de la constante de velocidad ( $k$ ) por lo general son molaridad por segundo ( $M s^{-1}$ ) (Skoog et al., 2014; Brown et al., 2014). La información experimental sobre la velocidad de una reacción brinda evidencia importante que ayuda a formular un mecanismo de reacción de como procede una reacción siguiendo una serie de ecuaciones químicas que describen los pasos elementales individuales para la formación de productos a partir de los reactivos.

La ecuación de la velocidad de una reacción es una relación determinada experimentalmente entre la velocidad de una reacción y el estado físico de los reactivos, las concentraciones de los reactivos, la temperatura de reacción y la presencia de catalizadores.

La ecuación empírica de la velocidad para la reacción general donde se encuentra experimentalmente para tomar la forma es:

$$\text{velocidad} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k[A]^m[R]^n$$

Donde:

$k$  es la constante de velocidad

$m$  es el orden de la reacción con respecto a A

$n$  es el orden de la reacción con respecto a R

La velocidad es la derivada de la concentración de A, R o P con respecto al tiempo y, el signo negativo de las velocidades es debido a que A y R disminuyen conforme procede la reacción. El orden general de la reacción es  $p = m + n$ . Por lo tanto, si  $m = 1$  y  $n = 2$ , se dice que la reacción es de primer orden en A, de segundo orden en R (Skoog et al., 2014).

Cabe resaltar que  $k_{\text{obs}}$  es la constante de velocidad resultante en los experimentos de los autores.



#### 5.4 Degradación de atrazina mediante el proceso integrado de O<sub>3</sub>/UV/PS

El uso de un oxidante distinto a los que comúnmente se adiciona en los POA y con la característica de poseer la capacidad de oxidar, tal el caso del radical sulfato (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>) con un potencial redox de 2,5 (**Tabla 15**) presenta alta reactividad hacia una amplia variedad de compuestos orgánicos por oxidación del SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>.

**Tabla 15.** *Potencial de distintos oxidantes*

Oxidante	Potencial
Radical hidroxilo	2.80
Radical sulfato	2.50
Ozono	2.07
Peróxido de hidrogeno	1.76

Fuente: Cuerda et al., 2019.

Donde, por la acción de O<sub>3</sub>/UV se generan los radicales •OH como se muestra en la ecuación

hv

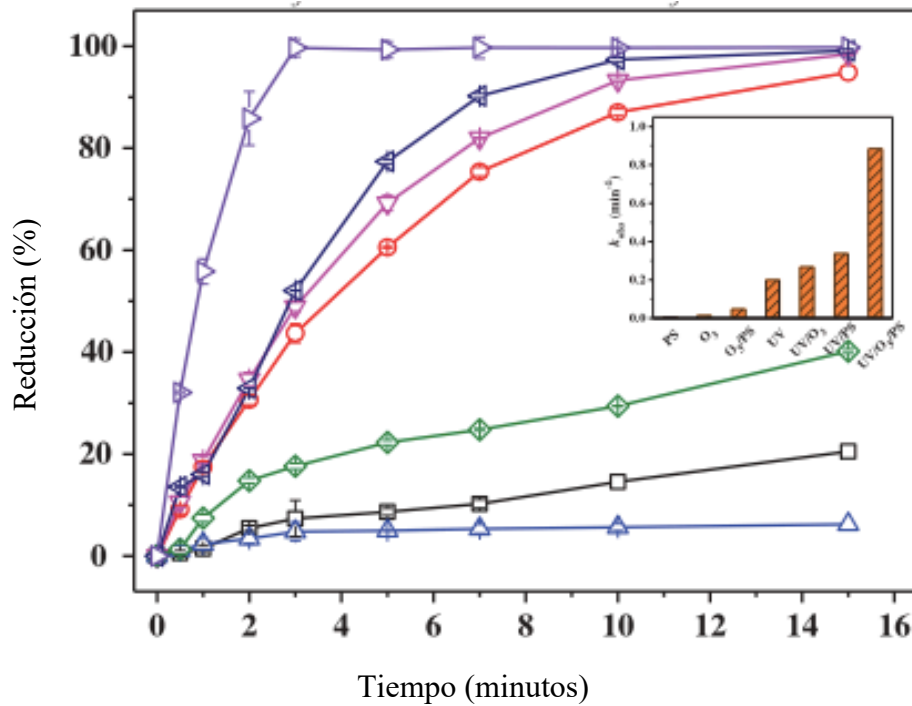


Y la adición de persulfato (PS) en el sistema genera la formación de los radicales SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> por la acción de la fotólisis con el persulfato (UV/PS).

Por lo que la formación simultánea de dos oxidantes en el mismo sistema beneficiaría la reducción de atrazina, donde el SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> prefiere reaccionar con compuestos orgánicos a través de un mecanismo de transferencia de un electrón, por lo que la oxidación del SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> se ve menos afectada por las materias orgánicas naturales (NOM) y productos microbianos solubles en relación con la oxidación del •OH (Gara et al. 2008; Lutze et al. 2015).

Con base en resultados obtenidos por Qin et al. (2020) mostrados en la **Figura 21** con las siguientes condiciones: pH 6,5 y tiempo de contacto 15 minutos. La reducción de atrazina resultó insignificante con la adición individual de PS, O<sub>3</sub> y la combinación de O<sub>3</sub>/PS, esto atribuido a que el persulfato reacciona con el ozono, pero no con la atrazina, y el ozono

presenta una baja velocidad de reacción con atrazina (**Tabla 8**). La integración de los sistemas UV/O<sub>3</sub>/PS demostró una tasa de reducción de atrazina del 100%, atribuido a la oxidación de los radicales •OH y SO<sub>4</sub><sup>-</sup> con la atrazina, confirmando por medio de la k<sub>obs</sub> obtenida, la rápida velocidad de reacción con la integración de O<sub>3</sub>/UV/PS.



O <sub>3</sub>	—□—	UV	—○—	PS	—△—		
UV/O <sub>3</sub>	—▽—	O <sub>3</sub> /PS	—◇—	UV/PS	—◀—	UV/O <sub>3</sub> /PS	—▶—

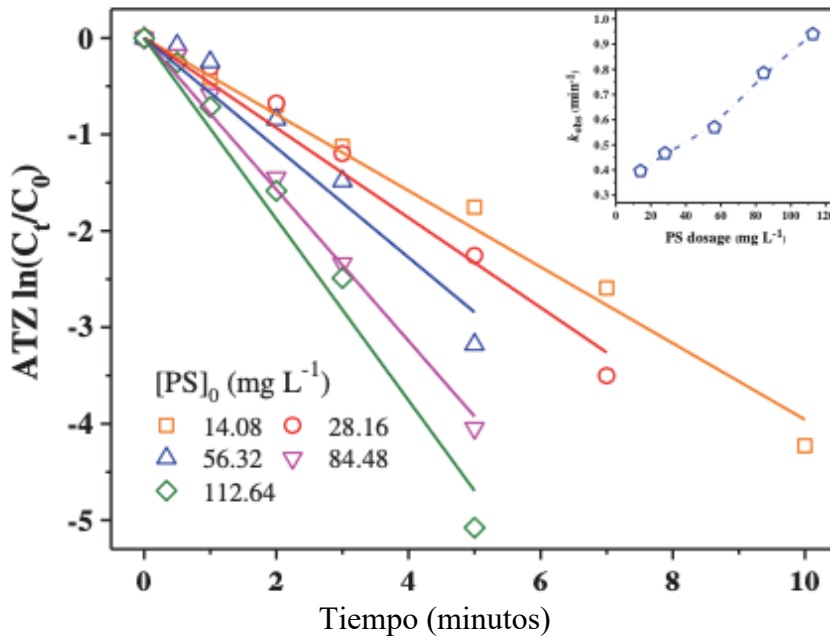
**Figura 89.** Eliminación de atrazina por O<sub>3</sub>/PS/UV

Fuente: Qin et al., 2020.

## 5.4.1 Parámetros operativos en el proceso O<sub>3</sub>/UV/PS

### 5.4.1.1 Concentración de Persulfato

El efecto de la dosis de PS para la degradación es considerado de suma importancia por el papel que desempeña al participar en la oxidación de atrazina por los radicales SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>. Donde las dosis que seleccionaron fueron en el rango de 10 a 120 mg L<sup>-1</sup> de PS mostro que, a mayor dosis de PS el k<sub>obs</sub> aumento significativamente con una diferencia de 14,08 mg L<sup>-1</sup> con la menor dosis y 112,64 mg L<sup>-1</sup> con la mayor dosis. La k<sub>obs</sub> resultante aumento de 0,395 min<sup>-1</sup> a 0,939 min<sup>-1</sup> el aumento de PS contribuye a la mayor producción de SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> y •OH.

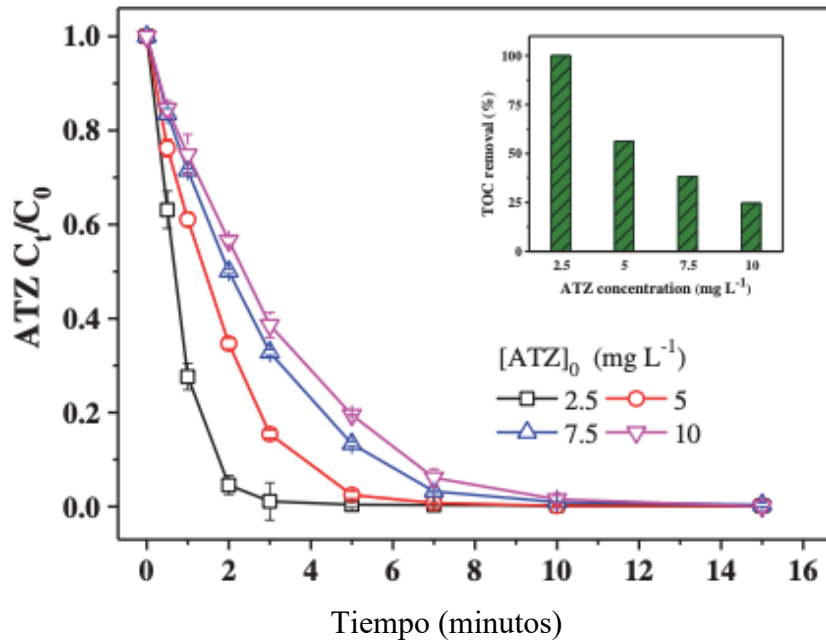


**Figura 20.** Efecto de la concentración de persulfato

Fuente: Qin et al., 2020.

#### 5.4.1.2 Concentración de atrazina

El efecto de la concentración de atrazina la cual obtuvieron mejores resultados de reducción haciendo uso de la menor concentración de  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$  que seleccionaron obteniendo el 98,8% de eliminación, por lo que, al aumentar la concentración, la eficiencia de reducción disminuyó a  $61,3 \text{ mg L}^{-1}$  con  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de atrazina.

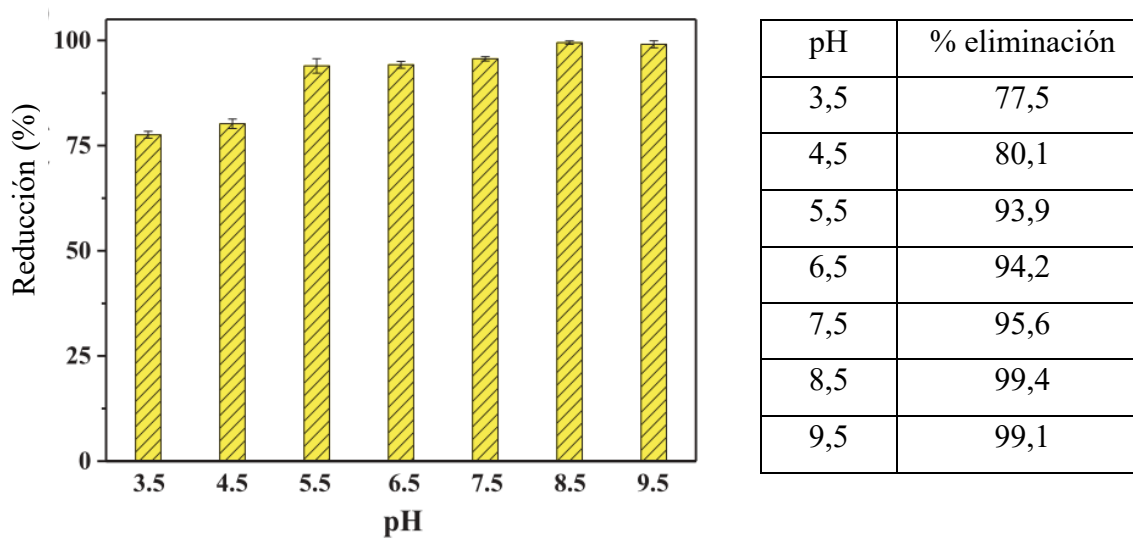


**Figura 21.** Efecto de la concentración de atrazina

Fuente: Qin et al., 2020.

### 5.4.1.3 Efecto del pH

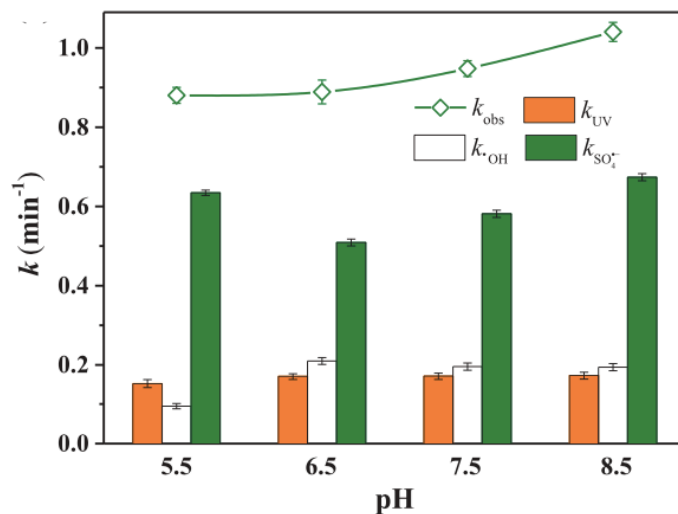
El efecto del pH de la solución en el rango de 3,5 a 9,5 en el proceso UV/O<sub>3</sub>/PS, donde los autores sostienen en base a la experimentación que la degradación de atrazina no es susceptible al impacto del pH de acuerdo con la **Figura 24**.



**Figura 22.** Efecto del pH

Fuente: Qin et al., 2020.

Por lo que de acuerdo a las reacciones cinéticas, el efecto de la fotólisis, los radicales  $\bullet\text{OH}$  y  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  bajo las distintas condiciones de pH con las que experimentaron, los autores muestran los resultados mostrados en la **Figura 25**, donde la mayor contribución la obtuvieron del radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  desempeñando el papel más significativo en la degradación de atrazina obteniendo la eliminación de 57,3%-72,1% con pH 6,5 y 8,5 respectivamente, mientras que  $\bullet\text{OH}$  eliminó el 10,7%-23,6% con pH 5,5 y 6,5 respectivamente. Por lo que, el PS se activa para la generación de los radicales  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  al estar tanto en condiciones de pH ácidas o básicas. El efecto del pH donde las tasas de degradación en los procesos se ven favorecidas al aumentar el pH debido a que un pH alto favorece la descomposición del ozono en radicales libres. Al igual la desprotonación a altos niveles de pH.



**Figura 23.** Contribución de los radicales en la reducción de atrazina con distintos pHs

Fuente: Qin et al., 2020.

En la **Tabla 16** se muestran las condiciones para la reducción eficiente de atrazina mediante el tratamiento con O<sub>3</sub>/UV/PS.

**Tabla 16.** Resumen del tratamiento con O<sub>3</sub>/UV/PS

O <sub>3</sub> /UV/PS	
et al., 2019	
[ATZ]= 5 mg L-1	
Eliminación atrazina (%)	100
Concentración de ozono (mg L-1)	2,5
UV (mW cm-2)	8,7
Concentración PS (mM)	84,48
pH	6,5
Tiempo de reacción	15

## 5.5 Degradación por microburbujas de ozono

La ozonización para el tratamiento y eliminación de contaminantes orgánicos en el agua ha tomado fuerza en años recientes debido a los beneficios que conlleva su uso, sin embargo, debido a la contaminación por sustancias más complejas, la exposición de ozono a la solución no era suficiente para obtener resultados promisorios debido a la tasa de transferencia de masa lenta, selectividad de oxidación, baja eficiencia de oxidación y altos costes de operación, por lo que el uso de oxidantes distintos para la mejora de oxidación y costes menores. Por ello, Liu et al. (2020) estudió una alternativa innovadora como lo es el uso de microburbujas de ozono para la reducción de atrazina, las cuales presentan la característica de tener un diámetro inferior a 50  $\mu\text{m}$ , tienen una lenta velocidad de ascenso, el largo tiempo de retención hidráulica, tienen gran superficie específica y el alta eficiencia de transferencia lo que caracteriza las microburbujas.

Liu et al. (2020) realizaron la degradación de atrazina bajo las siguientes condiciones:

1. Sistema de aireación: macroburbujas y microburbujas de ozono
2. pH 5, pH 7 y pH 9
3. Tiempo de reacción de 15 minutos

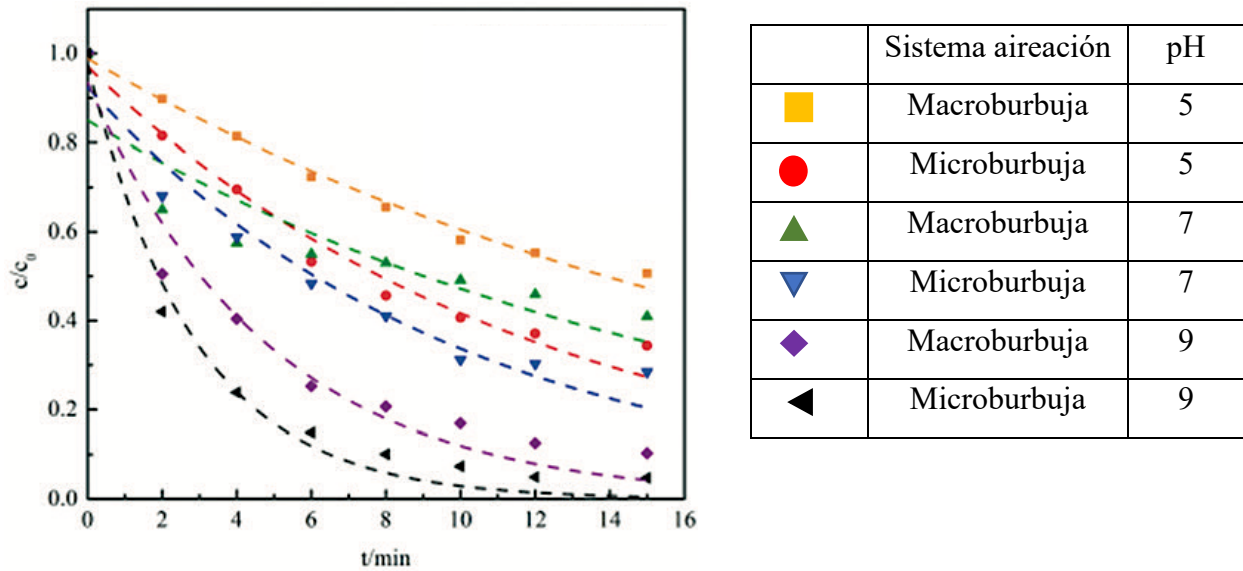
Donde, por medio de la velocidad de reacción entre atrazina con las microburbujas y macroburbujas de ozono monitorearon la descomposición de atrazina con la siguiente ecuación:

$$-\frac{d[\text{Atra}]}{dt} = k_{\text{O}_3}[\text{O}_3][\text{Atra}] + k_{\text{OH}}[\cdot\text{OH}][\text{Atra}]$$

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{O}_3}[\text{O}_3] + k_{\text{OH}}[\cdot\text{OH}]$$

Como resultado de la exposición de estos dos sistemas con distintos pH el cuál es el único factor que influye en la degradación de atrazina, en la **Figura 26** se muestran los resultados

obtenidos por Liu et al. (2020) de la eliminación de atrazina por la exposición con microburbujas de ozono mejora la degradación de la atrazina a distinto pH, por lo que a pH alto se observa la reducción del 95,6% después de 15 minutos de contacto.



**Figura 24.** Degradación de atrazina por macroburbujas y microburbujas de ozono a distintos pH's

Fuente: Liu et al., 2020

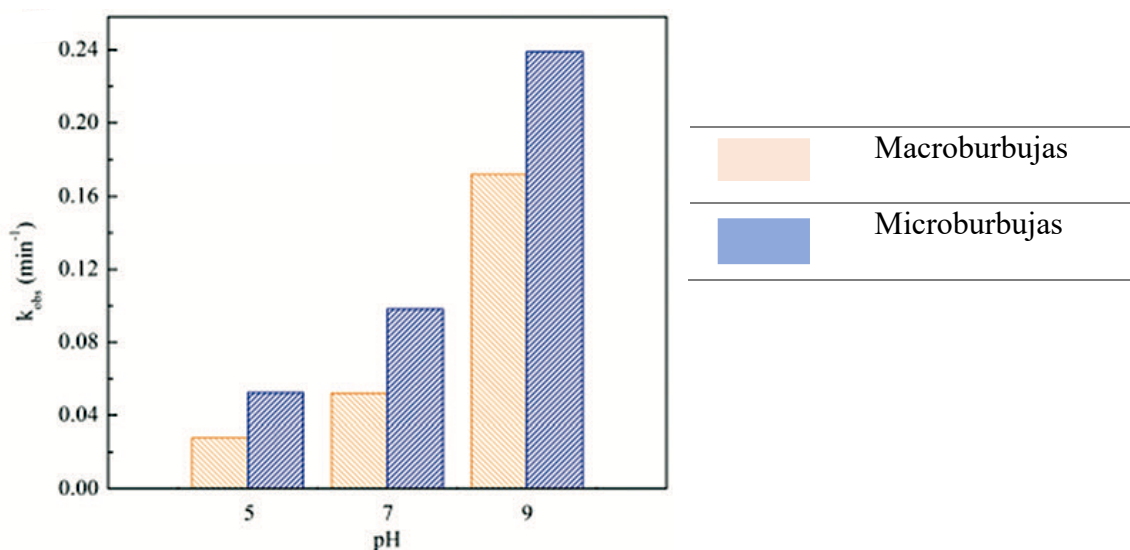
De acuerdo con la degradación de atrazina por la exposición con microburbujas siguió la cinética de primer orden, por lo que la ecuación se resumió en

$$-\frac{d[\text{Atra}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{Atra}]$$

$$\ln \frac{[\text{Atra}]_t}{[\text{Atra}]_0} = -k_{\text{obs}} \times t$$



Donde estudios por Cuerda et al. (2019) afirma que en condiciones ácidas (pH 4), la oxidación directa tiene por objetivos principales de ataque del ozono los dobles enlaces -C=C- o -N=N-. Y, por oxidación indirecta el cual prevalece al tener condiciones básicas (pH 9) es no selectivo en la oxidación y los iones OH<sup>-</sup> promueven la descomposición de ozono para la formación de los radicales hidroxilo OH (Cuerda et al., 2019). Con base en ello, con los resultados obtenidos por Liu mostrados en la **Figura 27**, se puede confirmar que la capacidad de oxidación del ozono depende del pH en la eficiencia de eliminación de atrazina, al incrementar el pH la tasa de eliminación de atrazina de  $k_{obs}$  aumenta.



**Figura 25.** Constante de velocidad de atrazina por macroburbujas y microburbujas de O<sub>3</sub>

Fuente: Liu et al., 2020

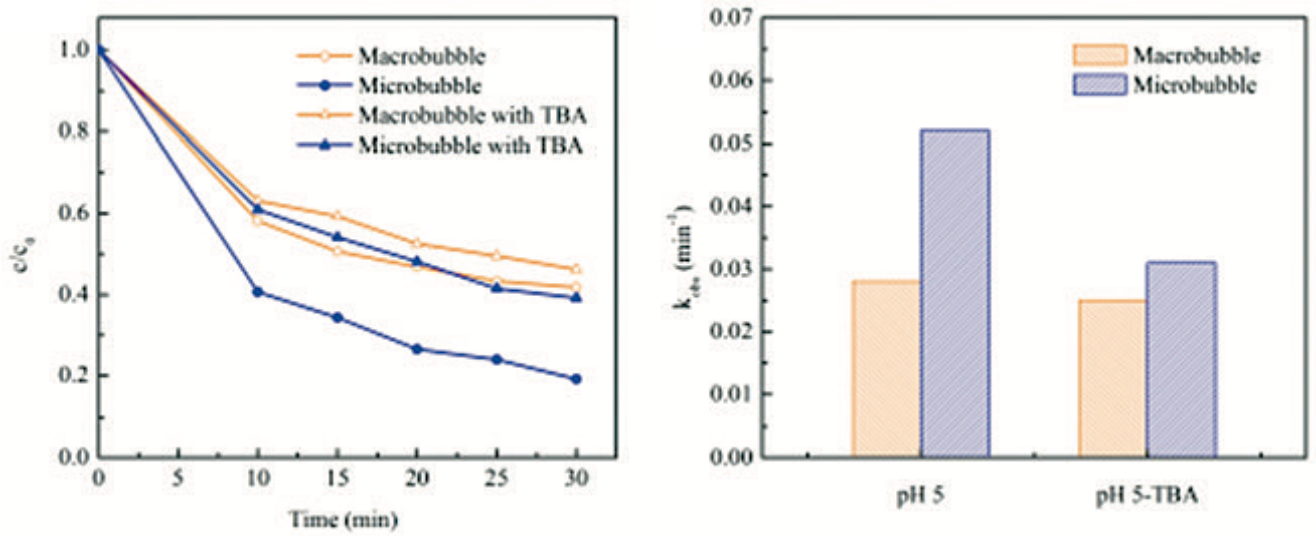
El mecanismo de degradación por microburbujas de ozono y la contribución específica de los oxidantes por medio de la adición de T-Butanol (TBA) en condiciones ácidas se resume en:

- Macroburbujas

La tasa de degradación por macroburbujas en condiciones ácidas en base a los resultados de la **Figura 28**, indica que la degradación de atrazina por microburbujas fue por la oxidación directa de ozono.

- Microburbujas

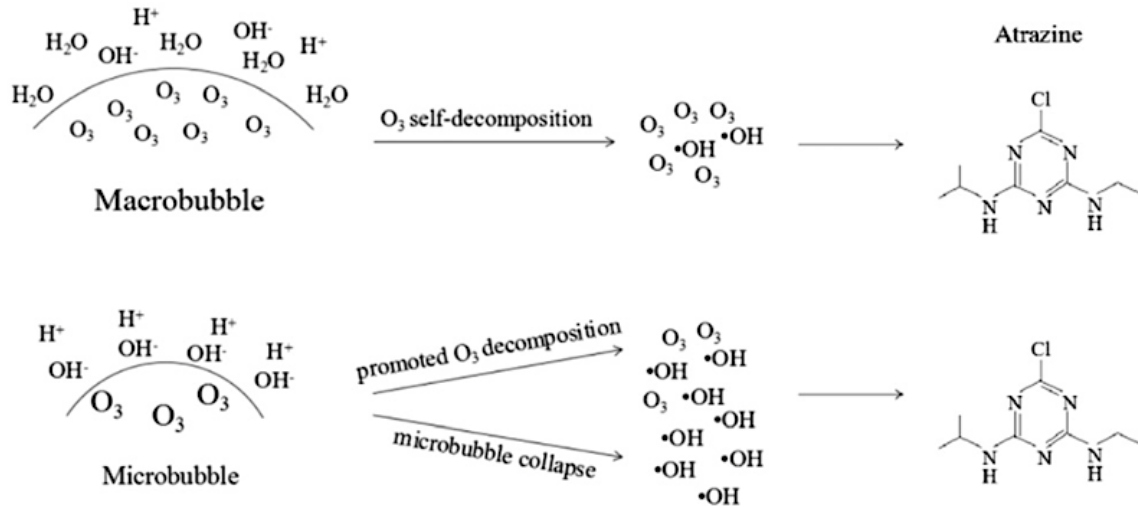
La tasa de degradación de la atrazina fue inhibida significativamente por TBA. En las mismas condiciones ácidas, la degradación de la atrazina incluye tanto la oxidación molecular del ozono como la oxidación del radical hidroxilo. La mayor concentración de radicales hidroxilo en la ozonización de microburbujas probablemente se deriva de dos fuentes: la descomposición del ozono y el colapso de las microburbujas. Las microburbujas tienden a disminuir gradualmente de tamaño y posteriormente colapsar en unos pocos minutos, lo que puede producir radicales hidroxilo y mejorar la eficiencia de oxidación del ozono



**Figura 26.** Contribución en la eliminación por macroburbujas y microburbujas

Fuente: Liu et al., 2020

Por ello, Liu et al. (2020) proponen el siguiente mecanismo de degradación, mostrado en la **Figura 29**.



**Figura 27.** Mecanismo de degradación de la atrazina por O<sub>3</sub>

Fuente: Liu et al., 2020

Finalmente, la ecuación cinética para la oxidación de la atrazina por la acción de microburbujas de ozono resultante se resumió en

$$-\frac{d[\text{Atra}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{Atra}]$$

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{O}_3}([\text{O}_3]_0 - [\text{O}_3]_{\text{D}}) + k_{\text{OH}}([\text{•OH}]_0 + [\text{•OH}]_{\text{D}} + [\text{•OH}]_{\text{C}})$$

Donde, [O<sub>3</sub>]<sub>0</sub> concentración de ozono acuoso en ausencia de microburbujas; [•OH]<sub>0</sub> concentración de radicales hidroxilo en ausencia de microburbujas; [O<sub>3</sub>]<sub>D</sub> exceso de ozono; [•OH]<sub>D</sub> concentración de radicales hidroxilo cuando la descomposición del ozono es promovida por microburbujas y; [•OH]<sub>C</sub> es la concentración de radicales hidroxilo generada por el colapso de microburbujas.

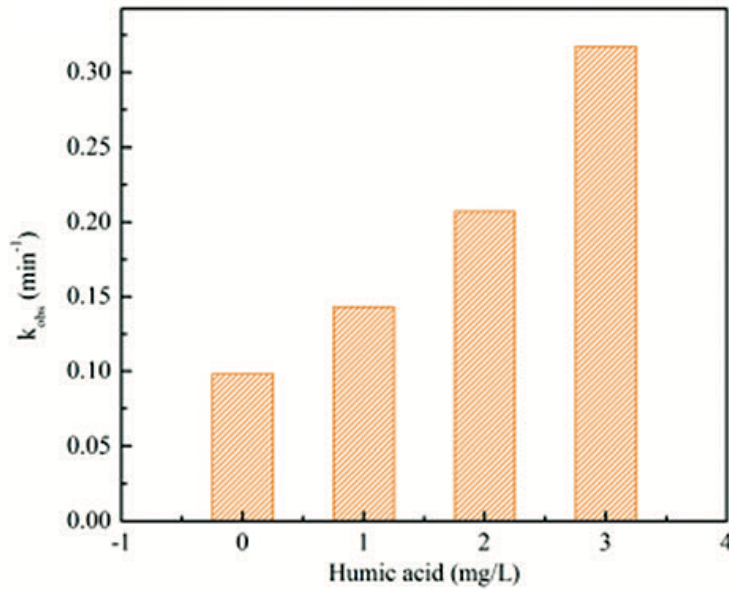
### 5.5.1 Efecto de sustancias comunes presentes en el agua

Dentro de la investigación de Liu et al. (2020), el efecto de distintas sustancias en el agua puede ejercer algún efecto en la eliminación de la atrazina por microburbujas de ozono. Tales sustancias son las sustancias húmicas, las cuales se encuentran ampliamente en la naturaleza en la cual, la mayor parte del contenido orgánico del suelo y las aguas naturales consiste en estas sustancias húmicas; el hierro ferroso, el cual es un coagulante de uso común en los procesos de tratamiento convencional del agua; y el bicarbonato, el cual su presencia es importante debido a que contribuye a mantener el balance iónico y evitar propiedades corrosivas o incrustantes, sin embargo, en condiciones de pH neutro, el carbono inorgánico existe principalmente en forma de bicarbonato, el cual es un eliminador de radicales.

Es por ello por lo que, en este estudio se incluyó el efecto de estas sustancias en la degradación de atrazina con microburbujas de ozono para poder concluir si estas sustancias causan un impacto positivo o negativo en la eficiencia de eliminación de moléculas recalcitrantes como la atrazina.

#### 5.5.1.1 Ácidos Húmicos

Estudios realizados por Xiong et al. (1992) informan la presencia de ácidos húmicos que producen una mejora en la eliminación, y donde promueven e inhiben las reacciones en cadena del ozono con atrazina, es decir, están involucrados en la formación de radicales hidroxilo durante la ozonización en concentraciones  $<4 \text{ mg L}^{-1}$ . Por lo que, la adición de 1, 2 y  $3 \text{ mg L}^{-1}$  de ácidos húmicos en el sistema acelero la velocidad de reacción en la eliminación de atrazina con microburbujas de ozono y que, con el incremento de la concentración de ácidos húmicos aumento aún más la tasa de eliminación de atrazina a 97,7% después de 12 minutos con  $3 \text{ mg L}^{-1}$  de ácidos húmicos.



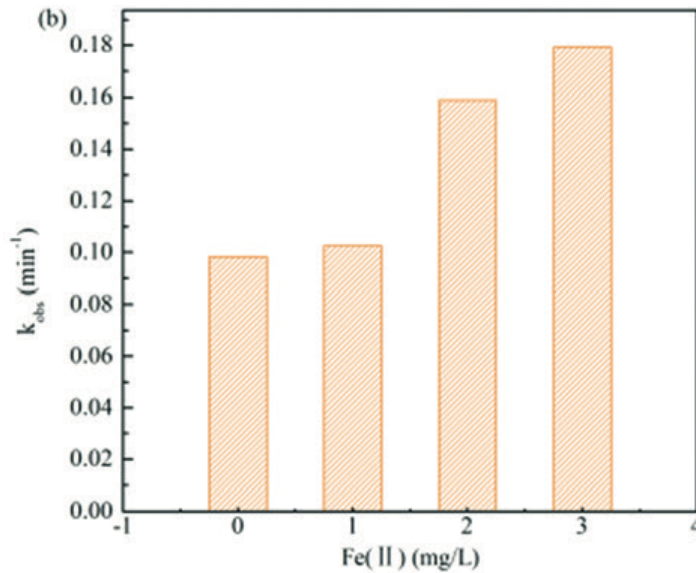
**Figura 28.** Efecto de los ácidos húmicos

Fuente: Liu et al., 2020

#### 5.5.1.2 Hierro Ferroso

La presencia de iones metálicos como  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y el  $\text{Fe}^{2+}$  actúan como catalizadores, aumentando la velocidad de reacción de ozono con contaminantes (Xiao et al., 2008; Wang y Bai, 2017). Por lo que la presencia del Fe (II) con 12 minutos de contacto en el sistema con microburbujas de ozono mejoró la velocidad de reacción de la atrazina y el ozono de las microburbujas a mayor concentración resultando el 89,2% de eliminación.

Donde, la presencia de Fe (II) con ozono mejora eficiencia de eliminación debido a que el  $\text{Fe}^{2+}$  reacciona con el ozono para producir  $\text{FeO}^{2+}$  y así generar  $\text{OH}^\bullet$  y  $\text{Fe}^{3+}$  por hidratación, mientras que el  $\text{Fe}^{3+}$  también puede reaccionar con el ozono para producir  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{OH}^\bullet$ .

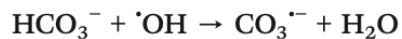


**Figura 29.** Efecto del hierro ferroso (*Fe (II)*)

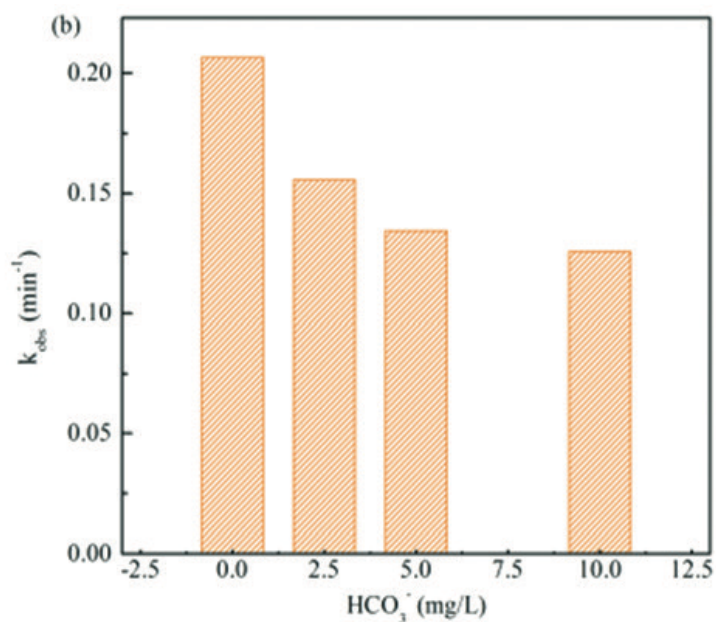
Fuente: Liu et al., 2020

### 5.5.1.3 Bicarbonato

Por otro lado, la presencia de bicarbonato en el tratamiento con microburbujas para la eliminación de la atrazina según la **Figura 30**, el bicarbonato reduce la concentración de radicales hidroxilo en el sistema inhibiendo la eliminación de atrazina debido a que, en condiciones de pH neutro, el carbono inorgánico se encuentra en forma de bicarbonato, teniendo una influencia en las reacciones con los radicales generados como se muestra en la siguiente reacción:



Las tasas de degradación de la atrazina en presencia de bicarbonato después de 15 minutos de reacción fueron similar a todas las concentraciones de bicarbonato, con una tasa de eliminación de atrazina de >85%.



**Figura 30.** Efecto del bicarbonato

Fuente: Liu et al., 2020

Por lo que al competir el bicarbonato con la atrazina por reaccionar con los radicales hidroxilo

$$\frac{k_{\text{HCO}_3^-}[\text{HCO}_3^-]}{k_{\text{Atra}}[\text{Atra}]} = \frac{8.5 \times 10^6 \times 10 \times 10^{-3}}{3 \times 10^9 \times 1.16 \times 10^{-6}} = 24.4 \geq 10$$

Si la relación entre el producto es 10, de la concentración de  $\text{KHCO}_3$  y  $\text{HCO}_3^-$  y el producto de la concentración de  $k_{\text{Atra}}$  y  $\text{Atra}$ , se considera que el  $\text{HCO}_3^-$  protege la reacción de  $\text{OH}$  y atrazina. Por lo que  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{OH}$  reaccionan para producir  $\text{CO}_3^-$  interrumpiendo la reacción en cadena del ozono.

En la **Tabla 17** se resumen las condiciones para la reducción eficiente de atrazina mediante el tratamiento con microburbujas de O<sub>3</sub>

**Tabla 17.** *Resumen del tratamiento con microburbujas de O<sub>3</sub>*

Microburbujas O <sub>3</sub>	
Liu et al., 2021	
Eliminación atrazina (%)	100
Concentración de ozono (mg L-1)	2.5
pH	6.5
Tiempo de reacción	15 minutos



## 5. CONCLUSIONES

Este trabajo ha permitido obtener resultados preliminares y exploratorios para las condiciones de partida con el propósito trabajar a futuro en la optimización y validación del método analítico con la finalidad de que cumpla las características de desempeño de la guía Eurachem y sea factible su uso en estudios de degradación de atrazina donde a menores concentraciones hubo una mejor respuesta al método.

La investigación bibliográfica del 2010 a 2021 permite tener un panorama ampliado sobre la factibilidad de uso de distintas combinaciones de los Procesos de Oxidación Avanzada, los estudios revisados indican que se requieren dos o más tratamientos para incrementar la eliminación del contaminante y mejorar la relación coste beneficio.

Las combinaciones revisadas en este trabajo son opciones muy promisorias debido a que se obtuvo hasta el 100% de la degradación de atrazina con la optimización de los factores que influyen en la formación de los radicales hidroxilo. Por otro lado, solo un estudio mostro indicio de la formación de subproductos tóxicos que se pudieran formar durante el primer tratamiento con ozono donde se eliminaron posteriormente por medio de la adición del segundo tratamiento. Por lo que, el uso de los POA podría ser modificado para evitar que sea perjudicial para la salud humana y el ambiente.

## **6. PERSPECTIVAS**

Tomando en consideración los resultados experimentales y bibliográfico obtenidos en este trabajo surgen las siguientes recomendaciones para futuros trabajo de investigación:

El método de análisis para atrazina sugiere realizar nuevos experimentos donde requiere tomar más puntos a menor concentración, esto debido a la concentración a la que se encuentra la atrazina en el agua. Con ello, realizar la validación necesaria cumpliendo con lo establecido con base en la guía Eurachem.

Resultaría importante la aplicación del uso de los POA basado en ozono en muestras reales con este contaminante (atrazina) y poder evaluar la factibilidad y efectividad del tratamiento en condiciones reales por estos procesos.

## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Acero, J. L.; Stemmler, K.; von Gunten, U. Degradation Kinetics of Atrazine and Its Degradation Products with Ozone and OH Radicals: A Predictive Tool for Drinking Water Treatment. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34* (4), 591–597.

Adsorción de atrazina y su relación con las características sedimentológicas y el desarrollo del perfil de dos suelos de la provincia de Córdoba. *Revista de investigaciones agropecuaria* **2002**, *31*, 73–87.

Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR). Reseña Toxicológica de la Atrazina (en inglés). Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública, **2003**.

Agua. <https://espanol.epa.gov/espanol/agua> (accessed Jan 12, 2021).

Aguilar Ibarra, A., Pérez Espejo, R. H. (2008). La contaminación agrícola del agua en México: retos y perspectivas. Problemas del Desarrollo. *Revista Latinoamericana de Economía*. **2008**, Vol. 39 Núm. 153.

Ahrens, W. Herbicide Handbook. Weed Science Society of America. 7<sup>o</sup> edition. Champaign, Illinois, **1994**.

Albert, L. *Panorama de Los Plaguicidas En México, En 7o Congreso de Actualización En Toxicología Clínica*; Retel: Tepic, Nayarit, **2005**.

Albert, P. L. *Plaguicidas, Capítulo 21 En: Introducción a La Toxicología Ambiental*; ECO/OPS/Gobierno del Estado de México: Metepec, **1997**.

Aldeguer Esquerdo, A.; Sentana Gadea, I.; Varo Galvañ, P. J.; Prats Rico, D. Efficacy of Atrazine Pesticide Reduction in Aqueous Solution Using Activated Carbon, Ozone and a Combination of Both. *Sci. Total Environ.* **2021**, *764* (144301), 144301.

Arroyave Rojas, J. A.; Garces Giraldo, L. F.; Cruz, A. F. Fotodegradación del pesticida Mertect empleando foto-fenton con lámpara de luz ultravioleta. *Revista Lasallista de Investigación*. **2006**, 3, 19-24.

Atrazina, un herbicida tóxico. <https://www.gob.mx/profeco/es/articulos/atrazina-un-herbicida-toxico?idiom=es> (accessed Dec, 2020).

Beltrán, F. J. Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater System; CRC Press: Boca Raton, Florida, **2004**.

Benzaquén, T. B. Procesos foto-fenton y biológicos combinados para la degradación de Agroquímicos, Universidad Nacional del Litoral, Argentina, **2013**.

Bezerra, M. A.; Santelli, R. E.; Oliveira, E. P.; Villar, L. S.; Escalera, L. A. Response Surface Methodology (RSM) as a Tool for Optimization in Analytical Chemistry. *Talanta*. **2008**, 76 (5), 965–977.

Bianchi, C. L.; Pirola, C.; Ragaini, V.; Selli, E. Mechanism and Efficiency of Atrazine Degradation under Combined Oxidation Processes. *Appl. Catal. B* **2006**, 64 (1–2), 131–138.

Birnbaum, L. S.; Fenton, S. E. Cancer and Developmental Exposure to Endocrine Disruptors. *Environ. Health Perspect.* **2003**, 111 (4), 389–394.

Blackbeard, J., Lloyd, J., Magyar, M., Mieog, J., Linden, K.G., Lester, Y. Demonstrating organic contaminant removal in an ozone-based water reuse process at full scale. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* **2016**, 2, 213–222.

Bohn, T.; Cocco, E.; Gourdol, L.; Guignard, C.; Hoffmann, L. Determination of Atrazine and Degradation Products in Luxembourgish Drinking Water: Origin and Fate of Potential Endocrine-Disrupting Pesticides. *Food Addit. Contam. Part A Chem. Anal. Control Expo. Risk Assess.* **2011**, 28 (8), 1041–1054.

Bonvin, F., Jost, L., Randin, L., Bonvin, E., Kohn, T. Super-fine powdered activated carbon (SPAC) for efficient removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent. *Water Res.* **2016**, 90, 90–99.

Braun, A. M. Photochemical Purification of Water and Air. Von Thomas Oppenländer. *Angewandte Chemie* **2003**, 115 (42), 5273–5275.

Brown, T.; LeMay E.;Bursten, B.; Murphy, C.;Woodward, P. Química: la ciencia central, 12a ed.; Pearson Educación: México, **2014**. ISBN: 978-607-32-2237-2.

Camacho, N. C. C. Tratamiento de Agua Para Consumo Humano. *Ingeniería Industrial*. **2011**, 29, 153–170.

Cheremisinoff, N. P.; Rosenfeld, P. *Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Production Vol. 3: Best Practices in the Agrochemical Industry*; Elsevier Science & Technology, **2010**.

Cisneros, B. J.; Armentia, M. L. T.; Aguilar, L. A. *El Agua En México*; Academia Mexicana de Ciencias: México, **2010**.

Código Internacional de Conducta para la Gestión de Plaguicidas.  
<https://www.fao.org/3/I3604S/i3604s.pdf> (accessed Jan 12, 2021).

Comisión Nacional del Agua. *Estadísticas Del Agua En México*; **2018**.

Comisión Nacional del Agua. *Manual de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento*; **2007**.

Cooper, R.L., Stoker, T. E., Tyrey, L., Goldman J.M., McElroy, W.K. Atrazine Disrupts the Hypothalamic Control of Pituitary-Ovarian Function, *Toxicological Sciences*, 53 (2). **2000**, 297–307.

Correa, A. *Manual Para El Registro de Plaguicidas En Centroamérica*; **2011**.

Cuerda-Correa, E. M.; Alexandre-Franco, M. F.; Fernández-González, C. Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview. *Water (Basel)* **2019**, 12 (1), 102.

D, O. E. Control of Water Pollution from Agriculture. *FAO Irrigation and Drainage Paper*. **1996**, 55, 111.

Degano, I. Liquid chromatography: Current applications in Heritage Science and recent developments. *Phys. Sci. Rev.* **2019**, 4 (5).

Díaz, O. y Betancourt, C.R. Los pesticidas; clasificación, necesidad de un manejo integrado y alternativas para reducir su consumo indebido: una revisión. *Agroecosistemas* **2018**, 6 (2), 14–30.

Dierksmeier G., Hernández R., Ricardo C., Llanes M.N., Linares A.C., Cárdenas Z. Movimiento de Algunos Plaguicidas En El Suelo. *Fitosanidad* **2002**, 6, 43–49.

DOF - Diario Oficial de la Federación. Norma Oficial Mexicana NOM-014-CONAGUA-2003, Requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada; **2009**.

DOF. - Diario Oficial de la Federación. *Proyecto de Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021, Agua Para Uso y Consumo Humano. Límites Permisibles de La Calidad Del Agua;* **2021**

Domènech, X. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, 2004. <https://www.psa.es/en/projects/solwater/files/CYTED01/06cap01.pdf> (accessed Feb 28, 2021).

EPA, *National primary drinking water regulations; Disinfectants and disinfection by-products: Proposed rule.* **1994**, Doc. 59:145:38667.

Farré, M. J.; Franch, M. I.; Malato, S.; Ayllón, J. A.; Peral, J.; Doménech, X. Degradation of Some Biorecalcitrant Pesticides by Homogeneous and Heterogeneous Photocatalytic Ozonation. *Chemosphere* **2005**, 58 (8), 1127–1133.

Feng, L.; van Hullebusch, E. D.; Rodrigo, M. A.; Esposito, G.; Oturan, M. A. Removal of Residual Anti-Inflammatory and Analgesic Pharmaceuticals from Aqueous Systems by Electrochemical Advanced Oxidation Processes. A Review. *Chem. Eng. J.* **2013**, 228, 944–964.

*Folleto Informativo de Tecnología de Aguas Residuales: Desinfección Con Luz Ultravioleta. U.S. Environmental Protection Agency Office of Water. Washington, D.C. EPA 832-F-99-064; 1999.*

*Folleto Informativo de Tecnología de Aguas Residuales: Desinfección Con Ozono. U.S. Environmental Protection Agency Office of Water. Washington, D.C. EPA 832-F-99-063; 1999.*

Francis, P. D. *The Use of Ultraviolet Light and Ozone to Remove Dissolved Organic Contaminants in Ultra-Pure Water*; Electricity Council Research: Centre, Capenhurst, **1988**.

Fuentes, C. L.; Yunda, A.; Guerrero-Dallos, J. A.; Pérez, L. E.; Olarte, I.; Acevedo, B. Comportamiento y Destino Ambiental de La Atrazina En El Suelo. *Agronomía Colombiana* **2003**, 21 1–2, 29–48.

Gara, P.M.D., G.N. Bosio, M.C. Gonzalez, and D.O. Martire. “Kinetics of the Sulfate Radical-mediated Photo-oxidation of Humic Substances.” *International Journal of Chemical Kinetics*. **2008**, 40 (1):19–24.

García Hernández, J., Leyva Morales, J. B., Martínez Rodríguez, I. E., Hernández Ochoa, M. I., Aldana Madrid, M. L., Rojas García, A. E., Betancourt Lozano, M., Perez Herrera, N. E., & Perera Rios, J. H. Estado actual de la investigación sobre plaguicidas en México. *Revista Internacional De Contaminación Ambiental*, **2018**, 34, 29–60.

Germán Cruz-González, Carine Julcour, Ulises Jáuregui-Haza I. El Estado Actual y Perspectivas de La Degradación de Pesticidas Por Procesos Avanzados de Oxidación. *Revista Cubana de Química*. **2017**, 29(3), 492–516.

Gilliom, R. J.; Barbash, J. E.; Crawford, C. G.; Hamilton, P. A.; Martin, J. D.; Nakagaki, N.; Nowell, L. H.; Scott, J. C.; Stackelberg, P. E.; Thelin, G. P.; Wolock, D. M. Pesticides in the Nation’s Streams and Ground Water, 1992–2001. *Circular*. US Geological Survey, **2006**.

Glaze, W. H. Drinking-Water Treatment with Ozone. *Environmental Science Technology*. **1987**, 21 (3), 224–230.

Glaze, W. H.; Beltran, F.; Tuhkanen, T.; Kang, J.-W. Chemical Models of Advanced Oxidation Processes. *Water Qual. Res. J. Can.* **1992**, 27 (1), 23–42.

Glaze, W. H.; Kang, J.-W.; Chapin, D. H. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone: Sci. Eng.* **1987**, 9 (4), 335–352.

Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados (1a ed., **2016**). Disponible en [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org)

Guzman-Perez, C., Soltan, J., Robertson, J. Kinetics of catalytic ozonation of atrazine in the presence of activated carbon. *Sep Purif Technol* **2011**, 79, 8–14.

Hansen, A. M.; Treviño Quintanilla, L. G.; Márquez Pacheco, H.; Villada Canela, M.; Gonzales Márquez, L. C.; Guillén Garcés, R. A.; Hernández Antonio, A. Atrazina: Un Herbicida Polémico. *Rev. Int. Contam. Ambiental*. **2013**, 29, 65–84.

Hayes, T.; Haston, K.; Tsui, M.; Hoang, A.; Haeffele, C.; Vonk, A. Atrazine-Induced Hermaphroditism at 0.1 Ppb in American Leopard Frogs (*Rana Pipiens*): Laboratory and Field Evidence. *Environ. Health Perspect.* **2003**, 111 (4), 568–575.

Heinisch, C. Soberanía Alimentaria: Un Análisis Del Concepto; En, F. H., Lacoix, P., Román, P., Edits, Eds.; SIPAE y Agronomes y Vétérinaires Sans Frontières: Quito-Ecuador, **2013**, 11–35.

Hernández-Medina, N., Bejarano-Ayala, S. A, Mena-Guerrero, N., & Machuca-Martínez, F. Tratamiento de aguas residuales provenientes de estaciones de gasolina mediante ozonización catalítica. *Ingeniería y competitividad*. **2019**, 21(1), 23-34.

Hernández, A. y Hansen A. Uso de Plaguicidas en dos zonas agrícolas de México y evaluación de la contaminación de agua y sedimentos. *Rev. Int. Contam. Ambiental* **2011**, 27, 115–127.

Hua, W.; Bennett, E. R.; Letcher, R. J. Ozone Treatment and the Depletion of Detectable Pharmaceuticals and Atrazine Herbicide in Drinking Water Sourced from the Upper Detroit River, Ontario, Canada. *Water Res.* **2006**, 40 (12), 2259–2266.

I. Oller; S. Malato; J.A. Sánchez-Pérez. Combination of Advanced Oxidation Processes and Biological Treatments for Wastewater Decontamination—A Review. **2011**, pp 4141–4166.

Ibarra, A.; Alonso; Espejo, P.; H, R. La Contaminación Agrícola Del Agua En México: Retos y Perspectivas. *Problemas del desarrollo* **2008**, 39 (153), 205–215.



Ikehata, K.; Gamal El-Din, M. Aqueous Pesticide Degradation by Ozonation and Ozone-Based Advanced Oxidation Processes: A Review (Part I). *Ozone: Science & Engineering* **2005**, *27* (2), 83–114.

Ikehata, K.; Jodeiri Naghashkar, N.; Gamal El-Din, M. Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone: Science & Engineering* **2006**, *28* (6), 353–414.

Indicators: Atrazine. <https://www.epa.gov/national-aquatic-resource-surveys/indicators-atrazine> (accessed Jan 12, 2021).

Información básica sobre pesticidas. <https://espanol.epa.gov/espanol/informacion-basica-sobre-pesticidas> (accessed Jan 12, 2021).

Jablonowski, N. D.; Schäffer, A.; Burauel, P. Still Present after All These Years: Persistence plus Potential Toxicity Raise Questions about the Use of Atrazine. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2011**, *18* (2), 328–331.

Jiang, H., Adams, C. Treatability of chloro-s-triazines by conventional drinking water treatment technologies. *Water Res.* **2006**, *40*, 1657–1667.

Kabra, A.N., Ji, M.K., Choi, J., Kim, J.R., Govindwar, S.P., Jeon, B.H. Toxicity of atrazine and its bioaccumulation and biodegradation in a green microalga, *Chlamydomonas mexicana*. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2014**, 12270–12278

Karam, M. A., Ramírez G., Bustamante-Montes L. y Galván J.M. Plaguicidas y Salud de la población. *Ciencia Ergo Sum.* **2004**, *11*, 246–254.

Katsoyiannis, I. A.; Canonica, S.; Von Gunten, U. Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **2011**.

Kiesecker, J. M. Synergism between Trematode Infection and Pesticide Exposure: Amphibian Limb Deformities in Nature. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2002**, *99* (15), 9900–9904.

Kolpin, D. W.; Barbash, J. E.; Gilliom, R. J. Occurrence of Pesticides in Shallow Groundwater of the United States: Initial Results from the National Water-Quality Assessment Program. *Environmental Science & Technology* **1998**, 32 (5), 558–566.

Kotronarou, A., Mills, G. and Hoffmann, M.R. Descomposition of parathion in aqueous solution by ultrasonic irradiation. **1992**, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 26, No. 7, pp. 1460-1462.

Kovaios I.D., Paraskeva C.A., Koutsoukos P.G. Adsorption of atrazine from aqueous electrolyte solutions on humic acid and silica. *J. Colloid Interf. Sci.* **2011**, 356, 277-285.

LANEM, Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autonoma del Estado de Morelos. <https://www.lanem.mx/laboratorio-de-cromatografia-de-liquidos-masas-simple-cuadrapolo> (accessed 2021 -03 -05).

Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.* **1993**, 93 (2), 671–698.

Lekkerkerker-Teunissen, K., Scheideler, J., Knol, A. H., Ried, A., Verberk, J. Q. J. C. & van Dijk, J. C. Combined O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV for multiple barrier OMP treatment and bromate formation control one-year pilot plant research. *IOA IUVA World Congress & Exhibition Paris France*, **2011**.

Lekkerkerker-Teunissen, K., Benotti, M., Snyder, S., & van Dijk, H. Transformation of atrazine, carbamazepine, diclofenac and sulfamethoxazole by low and medium pressure UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment. *Separation and Purification Technology*. **2012**, 96, 33-43.

Li, Y., Du, Q., Liu, T., Sun, J., Jiao, Y., Xia, Y., Xia, L., Wang, Z., Zhang, W., Wang, K., Zhu, H., Wu, D. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto graphene. *Mater. Res. Bull.* **2012**, 47, 1898–1904.

Liu, Z.; Hosseinzadeh, S.; Wardenier, N.; Verheust, Y.; Chys, M.; Van Hulle, S. Combining Ozone with UV and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for the Degradation of Micropollutants from Different Origins: Lab-Scale Analysis and Optimization. *Environ. Technol.* **2019**, 40 (28), 3773–3782.

Liu, Y.; Wang, S.; Shi, L.; Lu, W.; Li, P. Enhanced Degradation of Atrazine by Microbubble Ozonation. *Environ. Sci. (Camb.)* **2020**, 6 (6), 1681–1687.

Lutze, H.V., S. Bircher, I. Rapp, N. Kerlin, R. Bakkour, M. Geisler, C. von Sonntag, and T.C. Schmidt. "Degradation of Chlorotriazine Pesticides by Sulfate Radicals and the Influence of Organic Matter." *Environmental Science & Technology*. **2015**, 49 (3):1673–1680.

Magnusson B. and Örnemark U., Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods- A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, (2<sup>nd</sup> ed. **2014**). ISBN 978-91-87461-59-0. Available from [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org)

Markham, O.; Tucson, A.; Pittsburgh, PA: Calgon Carbon Corp. *The AOT Handbook*; **1996**.

Martínez-Huitle, C. A.; Ferro, S. Electrochemical Oxidation of Organic Pollutants for the Wastewater Treatment: Direct and Indirect Processes. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35 (12), 1324–1340.

Martins Pinheiro, A.; Salla, M. R.; Bolanos Rojas, M. L. Tratamiento de Aguas Residuales Provenientes de Industria de Productos de Limpieza y Desinfectantes Por Ozonización Convencional y Catalítica. *Ingeniare, Rev. chil. ing.* **2019**, 27 (2), 223–235.

Mazari, M. Agricultura y contaminación del agua. *Probl. Desarro.* **2014**, 45 (177), 199–201.

Miller, J., & Miller, J. Estadística y quimiometría para química analítica. Madrid: Prentice Hall, **2002**.

Miltner, R., C. Fronk, and T. Speth. Removal of Alachlor from drinking water U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA/600/D-87/124 (NTIS PB87181087), **1987**.

Mitra, S. Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry. Chemical Analysis, a series of monographs on analytical chemistry and its applications. Editor: J.D. Winefordner, Vol. 62, **2003**. New Jersey, Jhon Wiley and Sons, Inc.

Nöthe, T., Fahlenkamp, H. and Sonntag, C. Ozonation of wastewater: Rate of ozone consumption and hydroxyl radical yield. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43(15), 5990-5995.

Ongley, E. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Control of water pollution from agriculture, **1996**.

Oppenländer, T. Photochemical Purification of Water and Air; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2003**.

Oppenländer, T.; Afzal, A.; Bolton, J. R.; El-Din, M. G. Anatoxin-a Degradation by Advanced Oxidation Processes: Vacuum-UV at 172 Nm, Photolysis Using Medium Pressure UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water Res.* **2010**, 44 (1), 278–286.

Organización Mundial de la Salud (OMS), Investigación en salud y ambiente. <https://www.paho.org/uru/dmdocuments/investigacion-salud-ambiente-ops-1998.pdf>

Orta Arrazcaeta, L. Contaminación de Las Aguas Por Plaguicidas Químicos. *Fitosanidad.* **2002**, 6(3), 55–62.

Papadakis, E. N.; Vryzas, Z.; Kotopoulou, A.; Kintzikoglou, K.; Makris, K. C.; Papadopoulou-Mourkidou, E. A Pesticide Monitoring Survey in Rivers and Lakes of Northern Greece and Its Human and Ecotoxicological Risk Assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety.* **2015**, 116, 1–9.

Parra, S.; Elena Stanca, S.; Guasaquillo, I.; Ravindranathan Thampi, K. Photocatalytic Degradation of Atrazine Using Suspended and Supported TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental* **2004**, 51 (2), 107–116.

Pera-Titus, M.; García-Molina, V.; Baños, M. A.; Giménez, J.; Esplugas, S. Degradation of Chlorophenols by Means of Advanced Oxidation Processes: A General Review. *Appl. Catal. B* **2004**, 47 (4), 219–256.

Pérez Vázquez A. y Landeros Sánchez C. Agricultura y deterioro ambiental. *Elem. Cienc. Cult.* **2009**, 16, 19-25.

Pnuma Anuario 2010: *Avances y Progresos Científicos En Nuestro Cambiante Medio Ambiente*; United Nations, **2011**.

Prat, C.; Vicente, M.; Esplugas, S. Ozone and Ozone/UV Decolorization of Bleaching Waters of the Paper Industry. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29 (3), 349–355.

Procuraduría Federal de Protección al Ambiente. NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-014-CONAGUA-2003 <https://www.gob.mx/profepa/documentos/norma-oficial-mexicana-nom-014-conagua-2003-65136>

Quattrocchi, O., Andrizzi, A. y Laba, R. Introducción a la HPLC Aplicación y Práctica. 1992. p. 203–20.

Qin, W.; Lin, Z.; Sun, L.; Yuan, X.; Xia, D. A Preliminary Study on the Integrated UV/Ozone/Persulfate Process for Efficient Abatement of Atrazine. *Ozone: Sci. Eng.* **2020**, 42 (6), 558–564.

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

Rayner, J. L.; Fenton, S. E. Atrazine: An Environmental Endocrine Disruptor That Alters Mammary Gland Development and Tumor Susceptibility. *Environment and Breast Cancer.* **2011**, 167–183.

Resumen de Salud Pública: Atrazina (Atrazine). [https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs153.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs153.html) (accessed Feb 27, 2021).

Revista Científica Agroecosistemas <http://aes.ucf.edu.cu/index.php/aes/index> (accesed Feb 27.2021)

Reynolds, G.; Graham, N.; Perry, R.; Rice, R. G. Aqueous Ozonation of Pesticides: A Review. *Ozone: Science & Engineering* **1989**, 11 (4), 339–382.

Reynoso Quispe, P.; Carvalho, R. J. *Revista CENIC. Ciencias Químicas.* 41st ed. **2010**, pp 1-11.

Ribaudo, M.; Bouzaher, A. United States Department of Energy Environmental Management Advisory Board: Public Meeting. **1994**.

Richardson, S. D. John Wileys Encyclopaedia of Environmental Analysis and Remediation. *Nueva York, EEUU*; Am, E. R., Richard, S. D., Eds.; Wiley, **1998**; Vol. 3, pp 1398–1421.

Rodríguez, T.; Botelho, D.; Cleto, E. Tratamiento de Efluentes Industriales de Naturaleza Recalcitrante Usando Ozono, Peróxido de Hidrógeno y Radiación Ultravioleta. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* **2008**, *46*, 24–38.

Rodríguez Eva M.; Álvarez, P. M.; Rivas, F. J.; Beltrán, F. J. Wet Peroxide Degradation of Atrazine. *Chemosphere* **2004**, *54* (1), 71–78.

Rojas R., Morillo J., Usero J., Delgado-Moreno L. y Gan J. Enhancing soil sorption capacity of an agricultural soil by addition of three different organic wastes. *Sci. Total Environ.* **2013**, *32*, 614-623.

Rozas, O.; Baeza, C.; Núñez, K.; Rossner, A.; Urrutia, R.; Mansilla, H. D. Organic micropollutants (OMPs) oxidation by ozone: Effect of activated carbon on toxicity abatement. *Sci. Total Environ.* **2017**, 590–591, 430–439.

Sánchez-Camazano, M., Lorenzo, L.F., Sánchez-Martín, M.J. Atrazine and alachlor inputs to surface and ground waters in irrigated corn cultivation areas of Castilla- Leon Region. Spain. *Environ. Monit. Assess.* **2005**, *105*, 11–24.

Sander, R. Compilation of Henry's law constants, version 3.99. *Atmospheric Chemistry and Physics*. **2014**, 29615-30521.

SAGARPA Anteproyecto de Modificación de la Norma Oficial Mexicana NOM-032-FITO-1995. Por la que se establecen los requisitos y especificaciones fitosanitarios para la realización de estudios de efectividad biológica de plaguicidas agrícolas y su dictamen técnico, **2007**.

Scheideler, J.; Lekkerkerker-Teunissen, K.; Knol, T.; Ried, A.; Verberk, J.; van Dijk, H. Combination of O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV for Multiple Barrier Micropollutant Treatment and Bromate Formation Control - an Economic Attractive Option. *Water Pract. Technol.* **2011**, *6* (4), 1–2.

Schottler, S. P.; Eisenreich, S. J.; Hines, N. A.; Warren, G. Temporal and Spatial Trends of Atrazine, Desethylatrazine, and Desisopropylatrazine in the Great Lakes. *ACS Symposium Series* **1998**, 208–226.

Singh, S.; Kumar, V.; Chauhan, A.; Datta, S.; Wani, A. B.; Singh, N.; Singh, J. Toxicity, Degradation and Analysis of the Herbicide Atrazine. *Environ. Chem. Lett.* **2018**, *16* (1), 211–237.

Sirés, I.; Brillas, E.; Oturan, M. A.; Rodrigo, M. A.; Panizza, M. Electrochemical Advanced Oxidation Processes: Today and Tomorrow. A Review. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2014**, *21* (14), 8336–8367.

Skoog, D. A., Holler, J. H., Crouch, S. R. *Principios de Análisis Instrumental*, séptima edición, **2018**. Cengage Learning Editores S.A. de C.V.

Skoog, D., Donald M., West, F. James H. y Stanley R. Fundamentos de química analítica. Novena edición, **2014**. ISBN: 978-607-519-937-6

Solomon, K. R.; Giesy, J. P.; LaPoint, T. W.; Giddings, J. M.; Richards, R. P. Ecological Risk Assessment of Atrazine in North American Surface Waters. *Environ. Toxicol. Chem.* **2013**, *32* (1), 10–11.

Stahelin, J.; Hoigne, J. Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions. *Environ. Sci. Technol.* **1985**, *19* (12), 1206–1213.

Stoker, T. E. The Effect of Atrazine on Puberty in Male Wistar Rats: An Evaluation in the Protocol for the Assessment of Pubertal Development and Thyroid Function. *Toxicological Sciences* **2000**, *58* (1), 50–59.

Sullivan, K. B.; Spence, K. M. Effects of Sublethal Concentrations of Atrazine and Nitrate on Metamorphosis of the African Clawed Frog. *Environmental Toxicology and Chemistry* **2003**, *22* (3), 627–635.

Sun, J. T.; Pan, L. L.; Zhan, Y.; Tsang, D. C. W.; Zhu, L. Z.; Li, X. D. Atrazine Contamination in Agricultural Soils from the Yangtze River Delta of China and Associated Health Risks. *Environ. Geochem. Health* **2017**, *39* (2), 369–378.

Tadeo, J. L., C. Sanchez-Brunete, B. Albero, and A. I. Garcia-Valcarcel. Application of ultrasound-assisted extraction to the determination of contaminants in food and soil samples. *Journal of Chromatography A* **2010**, *1217* (16):2415–40.

Teitelbaum, S. L.; Belpoggi, F.; Reinlib, L. Advancing Research on Endocrine Disrupting Chemicals in Breast Cancer: Expert Panel Recommendations. *Reprod. Toxicol.* **2015**, *54*, 141–147.

Vallejo-Rodríguez, R.; Murillo-Tovar, M.; Navarro-Laboulais, J.; León-Becerril, E.; López-López, A. Assessment of the Kinetics of Oxidation of Some Steroids and Pharmaceutical Compounds in Water Using Ozone. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2014**, *2* (1), 316–323.

Van Eck, W. H. International Standards: The International Harmonization of Pesticide Residue Standards for Food and Drinking Water. *Wiley Series in Agrochemicals and Plant Protection* 295–338.

Vera, Y. M.; Carvalho, R. J. de; Torem, M. L.; Calfa, B. A. Atrazine Degradation by in Situ Electrochemically Generated Ozone. *Chem. Eng. J.* **2009**, *155* (3), 691–697.

Verstraeten, I. M.; Thurman, E. M.; Lindsey, M. E.; Lee, E. C.; Smith, R. D. Changes in Concentrations of Triazine and Acetamide Herbicides by Bank Filtration, Ozonation, And Chlorination in A Public Water Supply. *Journal Of Hydrology* **2002**, *266* (3-4), 190–208.

von Gunten, U. Ozonation of Drinking Water: Part I. Oxidation Kinetics and Product Formation. *Water Res.* **2003**, *37* (7), 1443–1467.

Wang, H., Yuan, X., Wu, Y., Huang, H., Zeng, G., Liu, Y., Wang, X., Lin, N., Qi, Y. Adsorption characteristics and behaviors of graphene oxide for Zn(II) removal from aqueous solution. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *279*, 432–440.

Wang J. and Bai Z. Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater, *Chem. Eng. J.*, **2017**, *312*, 79–98.

Weinberg, J. Guía Para Las ONG Sobre Los Plaguicidas Peligrosos y El SAICM. Marco de Acción Para Protegerla Salud Humana y El Medio Ambiente de Los Plaguicidas, **2009**.

Xiao H.,Liu R., Zhao X. and Qu J. Effect of manganese ion on the mineralization of 2,4-dichlorophenol by ozone, *Chemosphere*, **2008**, *72*, 1006–1012.



Xiong, F.; Graham, N. J. D. Removal of Atrazine Through Ozonation in the Presence of Humic Substances, *Ozone: Sci. Ozone: Sci. Eng* **1992**, 14, 263–268.

Yang, J.; Li, J.; Dong, W.; Ma, J.; Cao, J.; Li, T.; Li, J.; Gu, J.; Liu, P. Study on Enhanced Degradation of Atrazine by Ozonation in the Presence of Hydroxylamine. *J. Hazard. Mater.* **2016**, 316, 110–121.

Yang, J.; Li, J.; Dong, W.; Ma, J.; Li, J. Influence of Nitrite on the Degradation of Atrazine by Ozonation: Influence of Nitrite on the Degradation of Atrazine by Ozonation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2017**, 92 (2), 442–450.

Zahoor, M. Removal of pesticides from water using granular activated carbon and ultrafiltration membrane—a pilot plant study. *J. Encapsulation Adsorpt. Sci.* **2013**, 03, 71–76.

## 8. ANEXOS

Anexo 1: Calculo de disoluciones de trabajo

$$C1V1 = C2V2$$

$$V2 = \frac{C1V1}{C2}$$

Disolución 1: 100 µg/mL

$$V2 = 1 \text{ mL}$$

Disolución 2: 700 µg/mL

$$V2 = \frac{(700 \text{ µg})(1 \text{ mL})}{(1000 \text{ µg})} = 0.7 \text{ mL}$$

Disolución 3: 400 µg/mL

$$V2 = \frac{(400 \text{ µg})(1 \text{ mL})}{(1000 \text{ µg})} = 0.4 \text{ mL}$$

Disolución 4: 100 µg/mL

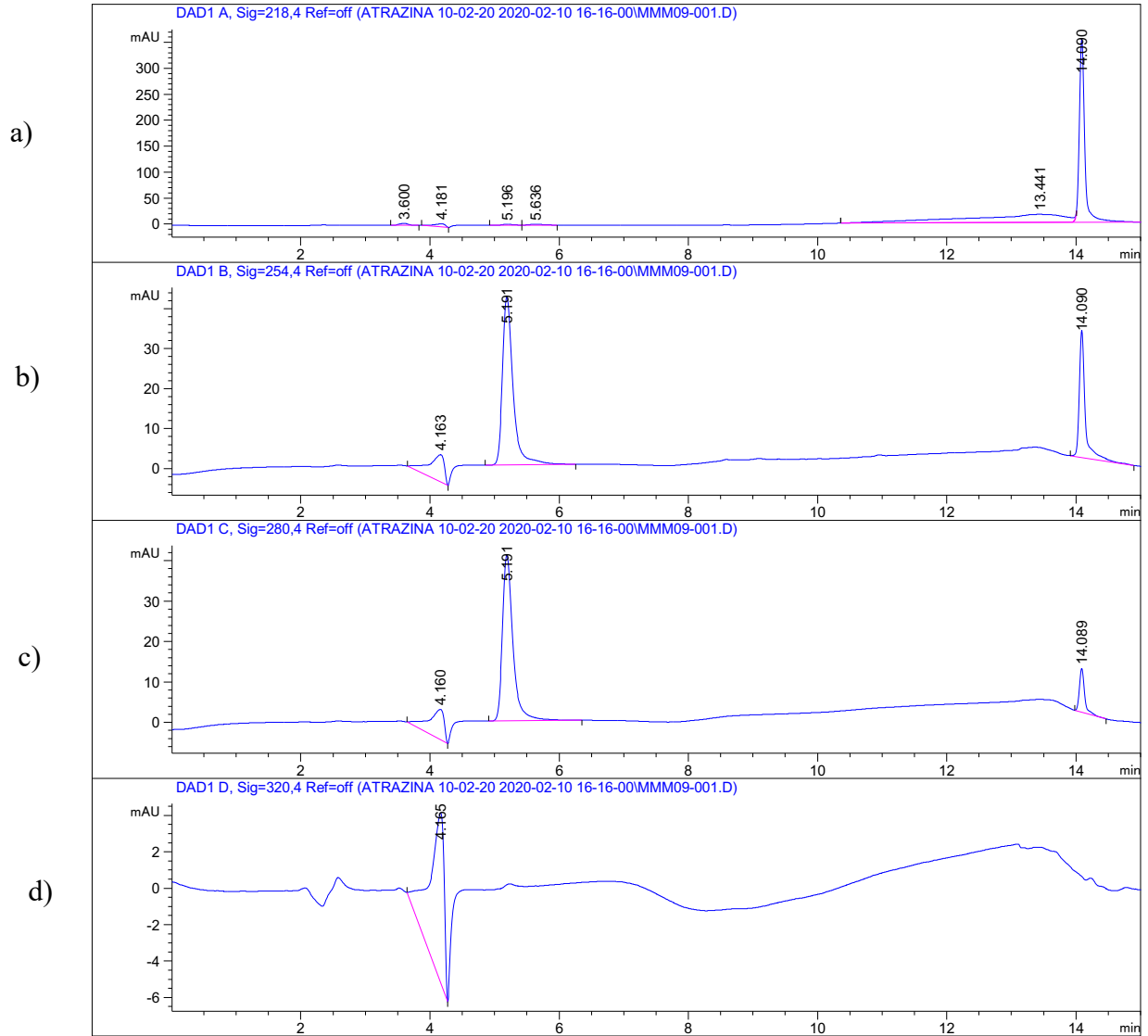
$$V2 = \frac{(100 \text{ µg})(1 \text{ mL})}{(1000 \text{ µg})} = 0.1 \text{ mL}$$

Disolución 5: 50 µg/mL

$$V2 = \frac{(50 \text{ µg})(1 \text{ mL})}{(1000 \text{ µg})} = 0.05 \text{ mL}$$

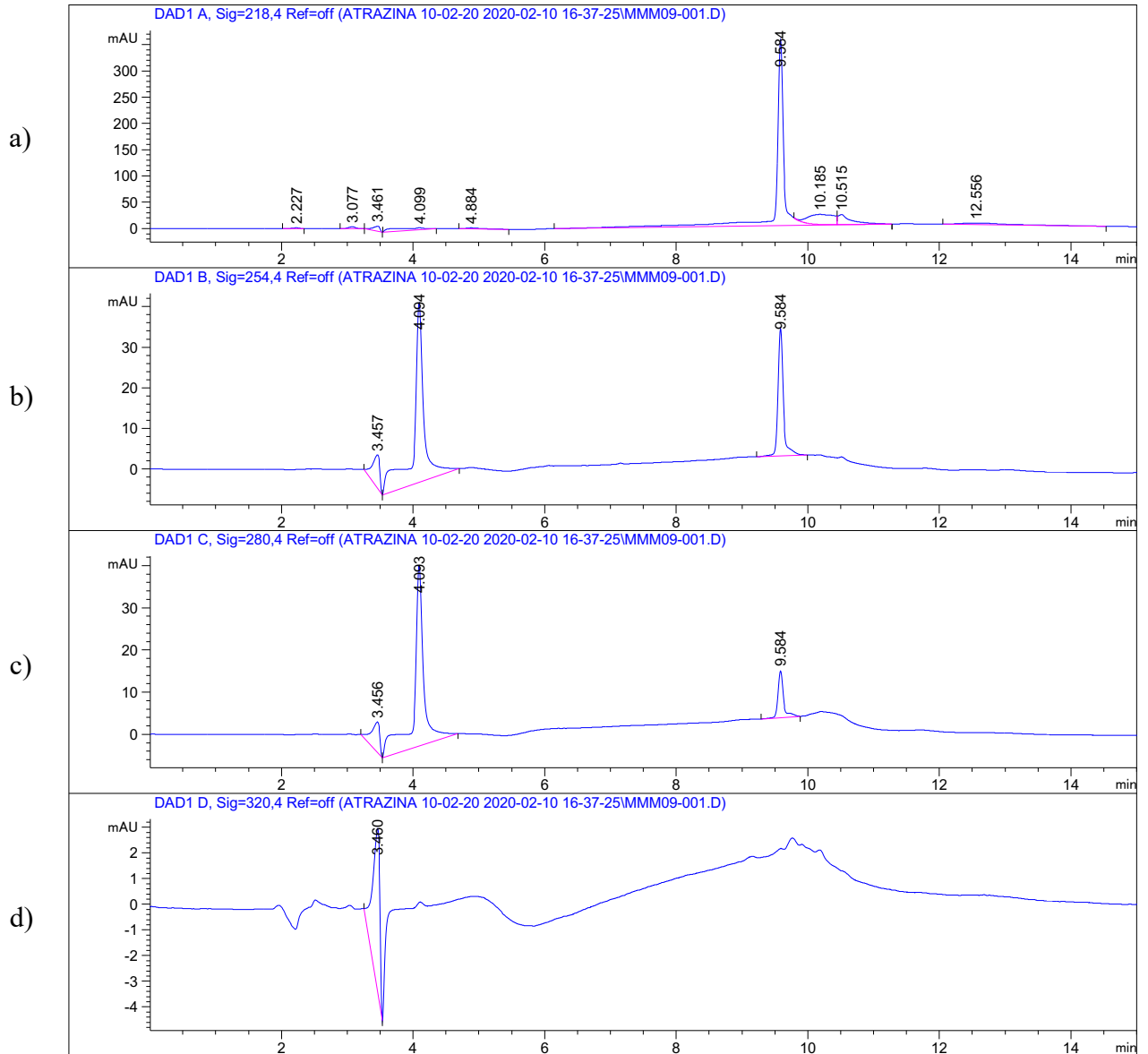
Anexo II. Cromatogramas HPLC/DAD correspondientes: fase móvil Acetonitrilo/H<sub>2</sub>O con gradiente 0 min 75:25, 8 min 20:80 y 14 min 75:25.

- a) 218 nm
- b) 254 nm
- c) 280 nm
- d) 320 nm

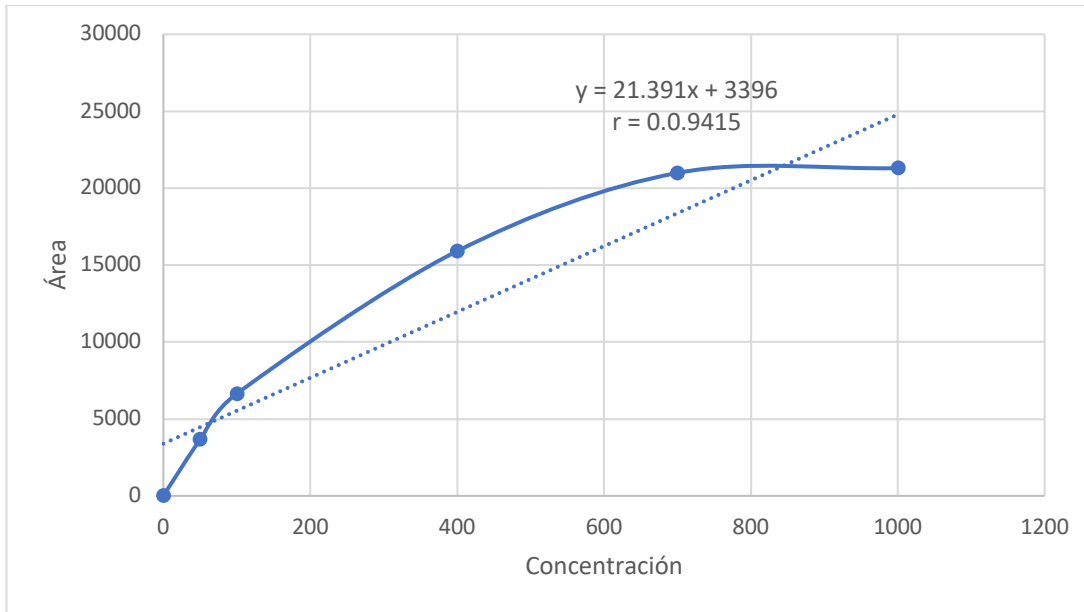


Anexo III. Cromatogramas HPLC/DAD correspondientes: fase móvil Acetonitrilo/H<sub>2</sub>O con gradiente 0 min 75:25, 6 min 20:80 y 14 min 75:25.

- a) 218 nm
- b) 254 nm
- c) 280 nm
- d) 320 nm



Anexo IV. Gráfica y regresión del intervalo de 0-1000 µg/mL



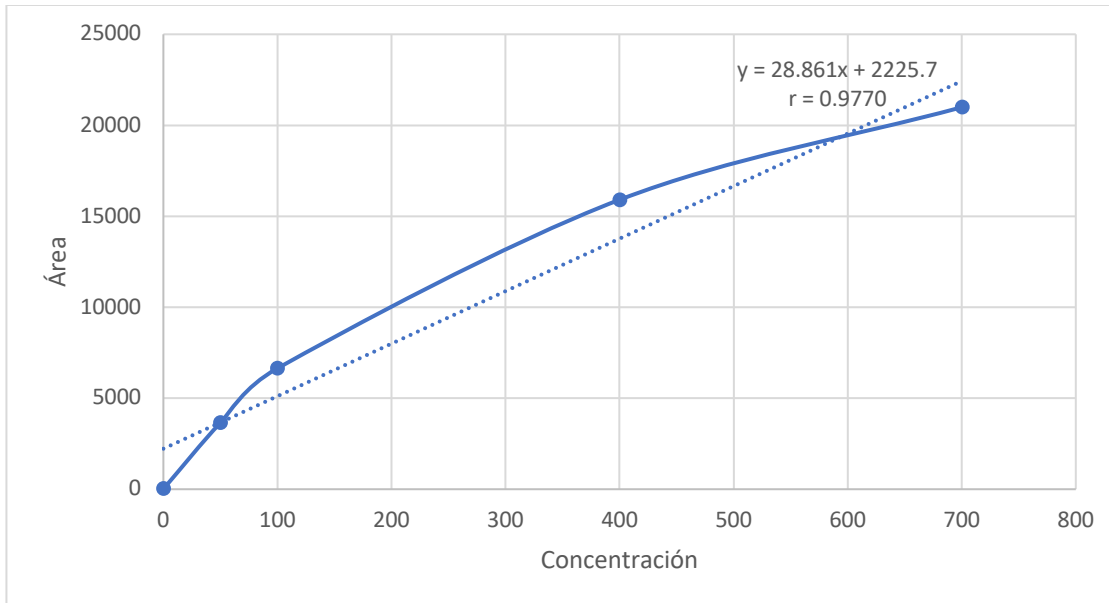
Resumen

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coefficiente de correlación múltiple	0.94151513
Coefficiente de determinación R <sup>2</sup>	0.88645074
R <sup>2</sup> ajustado	0.85806343
Error típico	3463.73483
Observaciones	6

ANÁLISIS DE VARIANZA

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	374644678	374644677.7	31.2270	0.0050307
Residuos	4	47989835.8	11997458.94		
Total	5	422634513			

Anexo V. Grafica y regresión del intervalo de 0-700 µg/mL



Resumen

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coefficiente de correlación múltiple	0.97701993
Coefficiente de determinación R <sup>2</sup>	0.95456793
R <sup>2</sup> ajustado	0.93942391
Error típico	2150.63544
Observaciones	5

ANÁLISIS DE VARIANZA

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	291540713	291540712.8	63.0326	0.0041673
Residuos	3	13875698.4	4625232.802		
Total	4	305416411			

Anexo VI. Regresión lineal intervalo de 0-400 µg/mL

Resumen

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coefficiente de correlación múltiple	0.983538821
Coefficiente de determinación R <sup>2</sup>	0.967348612
R <sup>2</sup> ajustado	0.951022918
Error típico	1504.753184
Observaciones	4

ANÁLISIS DE VARIANZA

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	134165823.9	134165824	59.2531387	0.01646118
Residuos	2	4528564.289	2264282.14		
Total	3	138694388.2			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>
Intercepción	1436.751828	1003.97747	1.43105983	0.28871905
Variable X 1	37.21474892	4.83458737	7.69760604	0.01646118

<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>	<i>Inferior 95.0%</i>	<i>Superior 95.0%</i>
-2883.0146	5756.51823	-2883.0146	5756.51823
16.4131984	58.0162995	16.4131984	58.0162995

Calculos de Límite de detección (LOD)

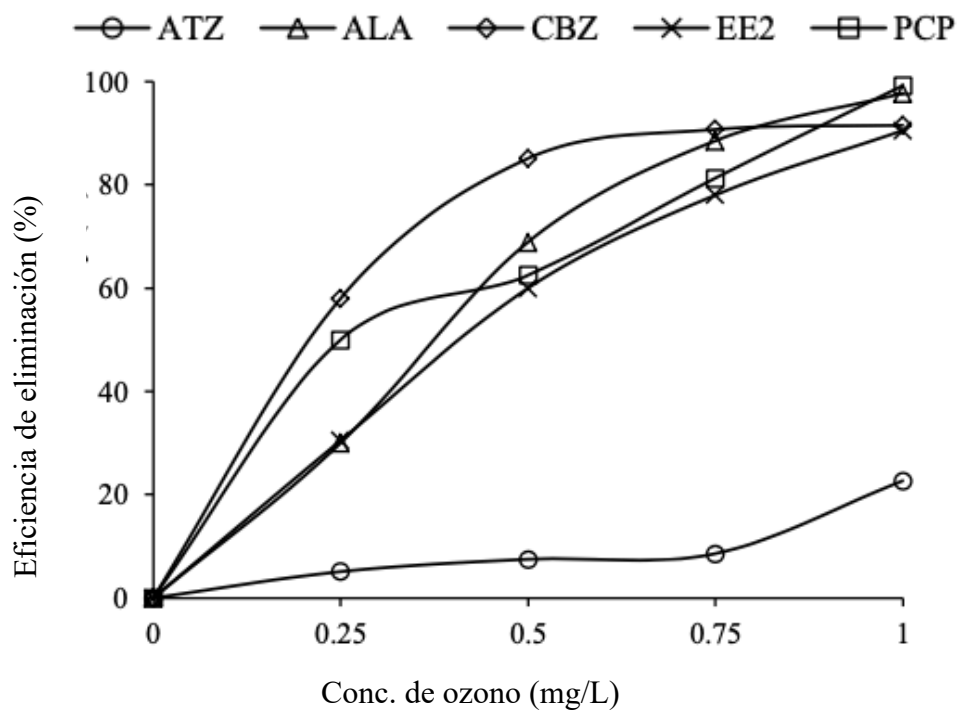
$$y=mx+b$$

$$y = 37.215x + 1436.8$$

$$\text{LOD} = b + 3s_{y/x} = 1436.751828 + (3 * 1504.753184) = 5951 \text{ unidades de área}$$

$$\text{LOD} = 121 \mu\text{g/mL concentración}$$

Anexo VII. Degradación O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV



*Anexo VII.* Efecto de la dosis de ozono (0-1,0 mg L<sup>-1</sup>) para los microcontaminantes.

Fuente: Liu et al., 2019.