

Cálculo de las isothermas de adsorción para el pesticida clorpirifós en agua cruda de la planta de potabilización de la ciudad de Pereira.

Autor 1: Natalia Rincón Bedoya, Autor 2: Rigoberto Cortes Rodríguez. Autor 3: Juan Pablo Arrubla Vélez
Química Industrial, Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia
natica05co@hotmail.com; rcortes1000@gmail.com; Juanpablo77@utp.edu.co.

Resumen—La calidad del agua suministrada por la empresa de acueducto y alcantarillado de Pereira está entre las mejores del país¹, sin embargo, aguas arriba de la bocatoma que surte el acueducto municipal, el cultivo de cebolla implica el uso de clorpirifós, que por escorrentía, infiltración y el viento, puede ser transportado hasta el sistema de abasto de la ciudad. La presente investigación formuló un protocolo para la extracción y detección de clorpirifós en agua cruda por medio de extracción en fase sólida SPE (recuperación 90%) y detección por cromatografía de gases capilar con captura electrónica (RDL 0.05 – 100 ppm, r^2 0.999), LOQ 0.01 ppm. Se calcularon las isothermas de adsorción Freundlich y Langmuir, las dos isothermas, permiten modelar la adsorción del pesticida en estudio sobre carbón activado. Se diseñó adicionalmente un experimento factorial 2^3 , encontrando remociones $\geq 80\%$ del pesticida utilizando carbón de madera a una dosis 30 ppm y pH 7.63, lo que demostró que el protocolo utilizado en la planta asegura la protección en el suministro ante una eventual presencia de este pesticida hasta 50ppm.

Palabras clave— Agua cruda, pesticidas, clorpirifós, carbón activado, isothermas de adsorción Freundlich y Langmuir.

Abstract:

The quality of water supplied by the company of water and sewer of Pereira is one of the best in Colombia, however, upstream of the intake that supplies the municipal aqueduct, the onion crop involves the use of chlorpyrifos, which by runoff, infiltration and wind, can be transported to the supply system of the city. In this research was developed a protocol for the extraction and detection of chlorpyrifos in raw water by solid phase extraction (SPE recovery 90%) and detection by capillary gas chromatography with electron capture (RDL 0.05 to 100 ppm, r^2 0.999), LOQ 0.01 ppm. Freundlich and Langmuir adsorption isotherms were calculated, allowing the adsorption modeling of pesticide on the activated carbon under study. A factorial experiment 23 was additionally designed, removing $\geq 80\%$ of pesticide removal using activated charcoal at a dose 30 ppm and pH 7.63, demonstrating that the protocol used in plant protection ensures delivery to an eventuality of presence of this pesticide at 50ppm.

Key Word — raw water, chlorpyrifos, activated carbon adsorption isotherms Freundlich and Langmuir.

1. INTRODUCCIÓN

Los cultivos de cebolla se encuentran en el flanco occidental de la Cordillera Central en el Departamento de Risaralda, más exactamente en la vertiente izquierda de la cuenca media del Río Otún, corregimiento La Florida, municipio de Pereira, aguas arriba de la bocatoma para suministro de agua potable a la ciudad de Pereira. La cebolla que se produce allí es altamente demandante de insumos químicos, entre los cuales se encuentran los plaguicidas, siendo estos, compuestos químicos que sirven para combatir las plagas de los cultivos, del ganado, de los animales domésticos, del hombre y su ambiente.

Se han ido utilizando una amplia gama de productos que plantean problemas de contaminación para el agua tanto superficial como subterránea. El decreto 1575 [2], y la resolución 2115 de 2007 [3], establecen la normatividad sobre calidad del agua para consumo humano en nuestro país, (inferior a 0.05 mg/L), sin embargo solo establece un control por año, por lo cual no se tiene certeza del comportamiento de estos contaminantes durante largos periodos de tiempo. Es importante aclarar que la normatividad antes citada aplica únicamente para agua potable, es decir, aquella agua que cumple totalmente con los parámetros fisicoquímicos, organolépticos y microbiológicos exigidos por la ley. Esta normatividad citada no aplica para vertimientos de agua ya sea industrial o doméstico, ni para agua cruda (agua no tratada).

La empresa Aguas y Aguas de Pereira durante el proceso de potabilización que consiste en recolección, cribado, desarenación, coagulación, sedimentación, filtración y desinfección, garantiza la calidad del agua para el consumo humano. Actualmente se practica la aplicación de productos auxiliares como carbón activado de forma continua e ininterrumpida, para el manejo de olores y colores presentes en el agua; la aplicación de este carbón activado en su dosis

¹ Sistema único de información de servicios públicos SUI Republica de Colombia, general, consulta de información.

óptima ha redundado en el mejoramiento de la calidad, sin embargo se desconoce el efecto del carbón activo en el manejo y control de pesticidas. [4]

Las isotermas de adsorción permiten conocer la actividad del carbón para determinado tipo de contaminantes, relacionando el equilibrio entre la concentración del contaminante en el agua, y la concentración del carbón activado que, después de un tiempo determinado de exposición del agua contaminada a través del carbón activado. [5]

Existen diferentes modelos matemáticos los cuales permiten describir los procesos de las isotermas de adsorción además de informar acerca de la cantidad máxima de soluto que es posible adsorber. [6]

El modelo que mejor relaciona la adsorción de pesticidas es el modelo de Freundlich, el cual describe el equilibrio sobre una superficie heterogénea sin asociación de moléculas después de la adsorción. Su expresión matemática es:

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \rightarrow \ln(q_e) = \ln(K) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \text{ Ec. 1}$$

De donde, "K" informa sobre la capacidad de adsorción del carbón activado y "n" sobre la heterogeneidad de la superficie.

Para los modelos tanto de Freundlich como de Langmuir, se deben realizar numerosas isotermas en competición para poder así determinar los coeficientes de equilibrio de los compuestos que compiten por la adsorción. Es por este motivo, que se propone un modelo que permite determinar los parámetros de equilibrio del soluto que compete por la adsorción, mediante ensayos de isotermas de adsorción del pesticida en el agua tomada de la planta de tratamiento de la ciudad de Pereira y agua pura contaminada únicamente con pesticidas organofosforados. [6]

Este modelo se encuentra basado en fundamentos termodinámicos, siendo este el motivo para que se pueda trabajar conjuntamente con diferentes modelos como los propuestos anteriormente. Además, para la utilización de este modelo se tiene en cuenta que el adsorbato a utilizar (carbón activado) debe ser inerte termodinámicamente, la temperatura a la cual se va a trabajar es constante.

La teoría de la solución adsorbida ideal se lleva a un sistema de 6 ecuaciones presentadas a continuación:

La suma de las concentraciones en fase solida es definida como q_T como se muestra.

$$q_T = \sum_{i=1}^{nc} q_{ci} \text{ Ec. 2}$$

Z_i es definida como la fracción molar de adsorbato en la fase adsorbida.

$$z_i = \frac{q_{ci}}{q_T} \text{ Ec. 3}$$

En la siguiente ecuación, se ve como la superficie es invariable y no selectiva.

$$\frac{1}{q_T} = \sum_{i=1}^{nc} \frac{z_i}{q_i} \leftrightarrow \sum_{i=1}^{nc} \frac{q_{ci}}{q_i} = 1 \text{ Ec. 4}$$

Cuando la solución es adsorbida, esta se comporta como una solución ideal, donde se cumple la ley de Raoult, ya que las concentraciones están adaptadas a soluciones acuosas de la siguiente manera.

$$C_{ei} = z_i C_i^0(\pi_m) \text{ Ec. 5}$$

π Es la disminución de la tensión superficial de la superficie a causa de la fase que ha sido adsorbida.

C_i^0 Es la concentración de la fase líquida en la solución pura, la cual se encuentra a la misma presión que en la mezcla. La presión de la solución ideal π_i debe ser igual a π_m , siendo esta la presión de la mezcla. Es decir, las variables C_i^0 y q_i^0 están asociadas a π_i . Esta igualdad es la representada a continuación:

$$\pi_i(C_i^0) = \pi_m = \frac{RT}{A} \int_0^{C_i^0} \frac{q_i^0}{C_i^0} dC_i^0 = \frac{RT}{A} \int_0^{q_i^0} \frac{d \ln C_i^0}{d \ln q_i^0} dq_i^0 \text{ Ec. 6}$$

Al encontrarse C_i^0 y q_i^0 en equilibrio, esta ecuación se adapte a cualquier modelo, en este caso, se adaptara al modelo de Freundlich:

$$q_i^0 = f(C_i^0) \text{ Ec. 7}$$

Muchos investigadores han utilizado el principio de la teoría de la solución adsorbida ideal para modelar equilibrios de adsorción en competición, es decir, la adsorción de pesticidas sobre carbón activado en agua natural está en competición con la matriz la cual tiene otros tipos de compuestos con diferentes afinidades y tallas moleculares, lo que hace que la caracterización sea difícil. [6]

Finalmente, se comparó las isotermas del pesticida tanto la del agua pura que fue contaminada, obteniendo así los

Factor	Niveles
Tipo de carbón	A-madera
	B-nuez de palma
pH	7,34-agua turbia
	7,63-agua limpia
Dosis de carbón (ppm)	15-baja
	30-alta

Tabla 1. Factores y Niveles de experimentación propuestos.

Coefficientes de equilibrio de los pesticidas encontrados en el agua. Por medio de los resultados se pretende tener un protocolo que permita el manejo de pesticidas organofosforados que permita relacionar las dosis óptimas de carbón para los caudales y las concentraciones encontradas.

2. DISEÑO DEL EXPERIMENTO

Se planteo un diseño experimental multifactorial 2³, en el que tres factores a dos niveles de referencia cada uno, se evaluaron, para estudiar su influencia en la remoción de Clorpirifós, un insecticida clasificado químicamente como pesticida organofosforado. Se usó carbón activado, de dos procedencias madera (tipo A) y nuez de palma (tipo B), a dos concentraciones o dosis de aplicación cada una, 15 y 30 ppm y aplicado sobre dos calidades de agua, la cual fue contaminada sintéticamente con Clorpirifós; una condición de agua denominada como turbia (pH 7,34) y otra clasificada como limpia de pH 7,63. [7]

La hipótesis de Investigación propuesta, corresponde al plantamiento siguiente:

Es posible remover eficientemente la sustancia organofosforada, denominada Clorpirifós de un agua sintética, mediante el uso de dos tipos carbón activado y combinado con dos dosis de aplicación de carbón 15 y 30 ppm y utilizando dos pHs de 7,34 y 7,63 en el agua sintética tratada. [8]

Las tabla 1 presenta un resumen de los factores y niveles propuestos y en la tabla 2 se muestran los tratamientos que se deben correr, de acuerdo a las 8 combinaciones resultantes para el arreglo factorial 2³.

Tratamiento	pH	Dosis de Carbón (ppm)	Tipo de Carbón
1	7,34	15	A
2	7,63	15	A
3	7,34	30	A
4	7,63	30	A
5	7,34	15	B
6	7,63	15	B
7	7,34	30	B
8	7,63	30	B

Tabla 2. Tratamientos necesarios para una sola replica

Los tratamientos fueron replicados dos veces, buscando evaluar la repetibilidad de la experimentación y a fin de analizar adecuadamente los datos obtenidos, con lo que finalmente se obtuvieron 16 respuestas, 2 para cada combinación de niveles o tratamientos propuestos.

De acuerdo a la propuesta anterior, el modelo estadístico a ser evaluado, se conoce como Modelo Lineal Multifactorial Completo, el cual matemáticamente se propone como: [9]

$$Y = \mu + pH + C + T + (pHC)_{ij} + (pHT)_{ik} + CT_{jk} + (pHTC)_{ijk} + \xi_{ijk}$$

Dónde:

Y: % Remoción Clorpirifós obtenida en cada observación

μ: Promedio de % Remoción Clorpirifós

pH: pH del Agua Tratada, medido en Agua Limpia y en Agua Turbia

C: Dosis de Carbón Aplicada, 15 y 30 ppm

T: Tipo de Carbón Usado, A-madera y B-nuez de Palma

(pHC)_{ij}: Interacción factores pH (tipo de agua) y dosis de Carbón aplicada.

(pHT)_{ik}: Interacción factores pH y Tipo de Carbón usado

(CT)_{jk}: Interacción factores Dosis de Carbón usado y Tipo de Carbón usado

(pHTC)_{ijk}: Interacción entre los tres factores

ξ_{ijk}: Error

La técnica de análisis utilizada, una vez obtenida la información, corresponde al análisis de varianza, denominado también anova. [10]

Es condición necesaria comprobar anticipadamente, algunos supuestos de los grupos de datos obtenidos, que hagan lícito el uso de estas técnicas. Idealmente debiera cumplirse, que los datos obtenidos de la experimentación sean normales, homocedásticos e independientes. La normalidad y la independencia deben cumplirse, para cada uno de los subgrupos formados en cada uno de los niveles de los factores y la homocedasticidad u homogeneidad de varianzas, es una condición global para los subgrupos pertenecientes a un mismo factor.

No obstante dada la robustez de las técnicas anova, sólo se convierte en crítico, el cumplimiento de la independencia o aleatoriedad de los datos y en segundo lugar el cumplimiento de la homocedasticidad; la desviación de la normalidad, no es condición agravante que impida la aplicación de las técnicas anovas.

Las hipótesis estadísticas para comprobar el cumplimiento de supuestos, condición preliminar de las técnicas anovas, se resumen en la tabla 3. Se realizaron pruebas de normalidad, homocedasticidad e independencia, suponiendo diferentes hipótesis, todas con un nivel de significancia α = 0,05.

Hipótesis	Normalidad	Homocedasticidad (Homogeneidad de Varianzas)	Independencia
Ho (Hipótesis Nula)	Los datos son normales para cada uno de los subgrupos formados por los niveles de cada uno de los factores.	Los datos son homocedásticos dentro de cada factor, (varianzas iguales), al comparar los subgrupos formados por cada uno los niveles.	Los datos son Independientes entre sí, (se comportan de manera aleatoria) para cada uno de los subgrupos formados por los niveles de cada uno de los factores.
Ha (Hipótesis Alternativa)	Los datos provenientes de los subgrupos de los diferentes niveles de los factores, no son normales.	Los datos no son homocedásticos dentro de cada factor (varianzas diferentes), al comparar los subgrupos formados por cada uno los niveles.	Los datos no son, independientes, (no son aleatorios) para cada uno de los subgrupos formados por los niveles de cada uno de los factores.

Tabla 3. Hipótesis Estadísticas, comprobación de supuestos con nivel de significancia $\alpha = 0,05$.

El modelo multifactorial, implica probar también las siguientes hipótesis estadísticas, las cuales se resumen en la tabla 4:

Hipótesis	Sobre la dependencia de la Variable Respuesta por los niveles de los Factores y/o sus Interacciones.	Sobre la Intersección o Media Generalizada
Ho (Hipótesis Nula)	La Variable Respuesta % remoción de Clorpirifós, no depende de los grupos definidos por sus factores fijos (tipo de carbón, pH, dosis de carbón aplicada) o sus interacciones y es igual a lo largo de los 8 grupos o combinaciones formadas de tratamientos.	La media generalizada tomada sobre la Variable Dependiente % remoción de Clorpirifós, es igual a Cero (0) es decir el Modelo presenta intersección Cero (0)
Ha (Hipótesis Alternativa)	Existen diferencias en cuanto a la Variable Respuesta % remoción de Clorpirifós, a lo largo de los grupos o combinaciones establecidos por los factores fijos (tipo de carbón, pH, dosis de carbón aplicada) y/o sus interacciones. Hay dependencia en la variable respuesta.	La Media Generalizada tomada sobre la variable respuesta % remoción de Clorpirifós, es diferente de Cero (0)

Tabla 4. Hipótesis Anova Modelo Multifactorial, Nivel de Significancia $\alpha = 0,05$.

Sin embargo el estudio propuesto, permite también de manera preliminar y antes de correr el modelo lineal multifactorial completo, hacer un análisis de cada factor, mediante anovas individuales, considerando cada uno de los tres factores como

de influencia independiente, sobre la variable respuesta, en este caso su influencia sobre el % de remoción de Clorpirifós.

A continuación se presenta la tabla 5 de hipótesis anova, considerando cada factor en estudio de manera independiente:

Hipótesis	Sobre igualdad de medias definidas por cada subgrupo de los niveles dentro de cada factor.
Ho (Hipótesis Nula)	Las medias de los grupos que conforman los niveles para cada factor son iguales entre sí.
Ha (Hipótesis Alternativa)	Las medias de los grupos que conforman los niveles para cada factor son diferentes entre sí.

Tabla 5. Hipótesis Anova para cada factor, Nivel de Significancia $\alpha = 0,05$.

3. METODOLOGÍA

3.1. Toma de muestras

Se muestrearon duplicados de 8 muestras de agua recolectadas en envases ámbar con capacidad para 1L, midiendo temperatura y pH. Se tomaron dos tipos de muestras, una muestra de agua turbia y otra de agua limpia. El agua turbia presentó un pH bajo de 7,34 en relación al del agua limpia; estas dos muestras fueron divididas en cuatro muestras de agua turbia y cuatro de agua limpia las cuales fueron contaminadas con 0.5 ppm de clorpirifós tipo estándar (Restek®) con una pureza del 99,5%; Las muestras contaminadas tuvieron un tiempo de contacto de 35 minutos con agitación constante.

3.2. Procedimiento de extracción en fase sólida (SPE)

- Se acondicionó el cartucho de extracción (C18) con 3 mL de metanol y, seguidamente, con 3 mL de agua destilada.
- Se pasó por dicho cartucho 100 mL de la muestra de agua contaminada con 0.05 ppm del pesticida, previamente filtrada.
- Se lavó el cartucho con 3 mL de agua destilada y se seca al vacío de -10 mmHg durante 25 minutos.
- Los analitos retenidos se eluyeron dos veces, cada una con 2 mL de hexano.

3.3. Determinación por cromatografía de gases

El análisis de plaguicidas organofosforados se realizó por medio de un cromatógrafo de gases GC-2014 marca SHIMADZU. Este cromatógrafo se encuentra equipado con un puerto de inyección automático AOC-20i marca SHIMADZU split/splitless, una columna capilar MTX-5 con longitud: 30m, diámetro interno: 0.25mm, espesor de película: 0.50 μ m, y al final de la columna un detector de captura electrónica ECD Ni⁶³. Volumen de inyección: 1 μ L. Modo de inyección: splitless Temperatura del inyector: 250°C Gas de arrastre: Helio. Flujo de purga: 3.0mL/min. Velocidad lineal: 19.1cm/s Flujo total: 4.8mL/min. Presión: 69KPa Flujo de columna: 0.61mL/min.

3.4. Isotermas de adsorción

Pará su construcción se pesó 0,2 g de carbón y se adicionaron a la disolución con una concentración determinada de la familia de los pesticidas (el estándar), estas concentraciones varían desde 0.01 μ g/mL, pasando por 0,05 μ g/mL, (máximo valor permitido para los pesticidas), hasta 0,5 μ g/mL. Se agitaron por espacio de 30 minutos en el equipo de jarras, después de lo cual se filtraron y se extrajeron por SPE, para cualificar y cuantificar por cromatografía de gases, luego, se procedió a construir las isotermas y evaluar cuál es la que más se ajusta a las necesidades.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Determinación por cromatografía de gases

Se inyectaron rama a diferentes concentraciones (ppm) de clorpirifós, desde 0,5 ppm a 5 ppm para construir la curva de calibración.

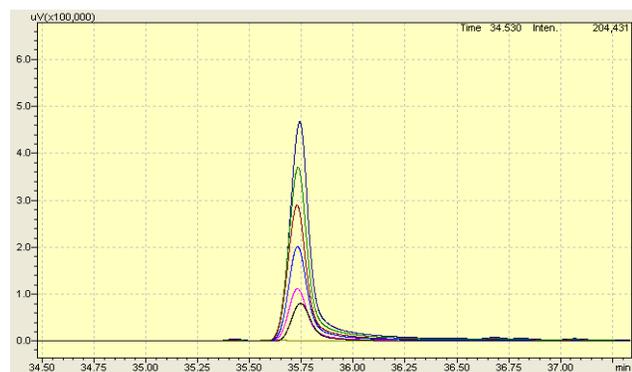


Fig. 1. Cromatograma para el clorpirifós a diferentes concentraciones

Al haber obtenido este resultado, se concluyó que el método utilizado es el ideal para continuar con la parte experimental.

Los límites de detección y los límites de cuantificación se calcularon teniendo en cuenta 3 y 10 veces el ruido de la matriz blanco respectivamente [11]. El experimento se realizó con cinco réplicas. (RDL 0.05 – 100 ppm, r^2 0.999), LOQ 0.01 ppm.

Posteriormente, se calcularon los % de recuperación el cual fue mayor al 90%, siendo un porcentaje elevado de recuperación de clorpirifós en comparación con algunas otras investigaciones, donde los porcentajes de recuperación del pesticida en estudio fue del 85.2% y del 71% respectivamente. [12], [13]

Se realizaron las remociones propuestas en la tabla 4, por cada tratamiento se realizó por duplicado, se muestra el cromatograma típico obtenido para los tratamientos.

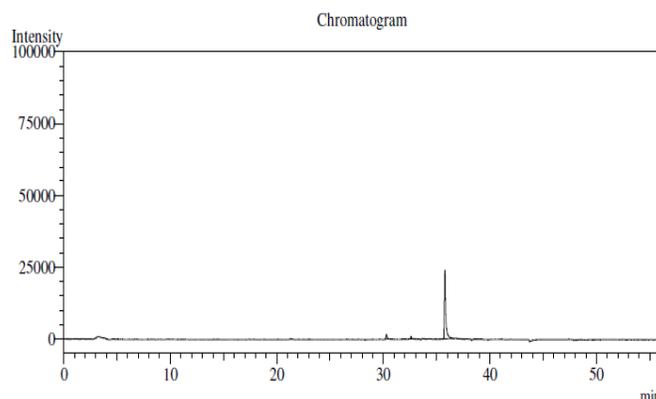


Fig. 2. Réplica de la muestra 6. pH del agua: 7,63, carbón de nuez palma con una dosis de 15 ppm.

Una vez, aplicado el procedimiento experimental, según lo planificado preliminarmente, se obtuvieron los siguientes datos para los tratamientos replicados. En la tabla 6, se muestran los resultados obtenidos en la variable dependiente o variable respuesta % remoción Clorpirifós.

Número de Réplica	Muestra	pH	Dosis de Carbón (ppm)	Tipo de Carbón	Concentración Inicial Clorpirifos [ppm]	Concentración Final Clorpirifos [ppm]	% Remoción Clorpirifos
1	1	7,34	15	A	0,5	0,057	88,6
1	2	7,63	15	A	0,5	0,053	89,4
1	3	7,34	30	A	0,5	0,032	93,6
1	4	7,63	30	A	0,5	0,045	91,0
1	5	7,34	15	B	0,5	0,056	88,8
1	6	7,63	15	B	0,5	0,001	99,8
1	7	7,34	30	B	0,5	0,055	89,0
1	8	7,63	30	B	0,5	0,049	90,2
2	1	7,34	15	A	0,5	0,017	96,6
2	2	7,63	15	A	0,5	0,02	96,0
2	3	7,34	30	A	0,5	0,048	90,4
2	4	7,63	30	A	0,5	0,005	99,0
2	5	7,34	15	B	0,5	0,194	61,2
2	6	7,63	15	B	0,5	0,206	58,8
2	7	7,34	30	B	0,5	0,092	81,6
2	8	7,63	30	B	0,5	0,003	99,4

Tabla 6. Resultados obtenidos del % de remoción Clorpirifos, para cada tratamiento propuesto

4.2. Isotermas de adsorción

Después de haber obtenido las concentraciones de las remociones realizadas, se realizaron las isotermas de adsorción tanto la de Langmuir como la de Freundlich, para el carbón de madera (tipo A).

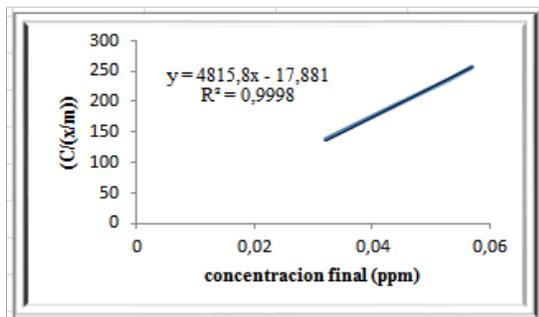


Fig. 4. Isoterma de adsorción de Langmuir para el carbón activado de madera

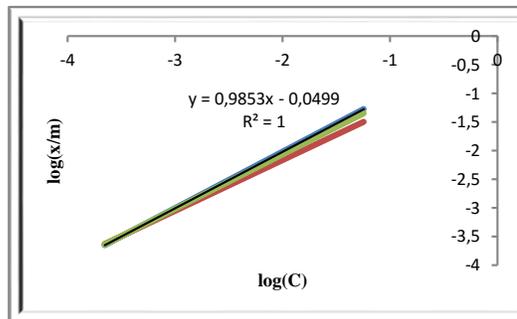


Fig. 5. Isoterma de adsorción de Freundlich para el carbón activado de madera.

Estas isotermas o modelos de la capacidad de adsorción, nos permiten, entre otras cosas, predecir cuando las concentraciones del contaminante son muy bajas. En efecto, estos ensayos de laboratorio se realizaron con concentraciones altas de clorpirifos, a fin de no complicar demasiado la dosificación en plantas y, al mismo tiempo, poder utilizar masas de carbón activo cuya pesada pueda hacerse con una buena precisión.

Así mismo, estas isotermas, tanto de Langmuir, como la de Freundlich, nos indicaron, que cuando el carbón activado, (ya sea el tipo A o B), que está en contacto con el clorpirifós, se alcanza, luego de un tiempo, un estado de equilibrio entre la

solución, (clorpirifós) y el material adsorbente, (el carbón activado), este estado de equilibrio se caracteriza por una concentración residual de adsorbido en el equilibrio, llamada C_e , y por una cantidad del adsorbido fijado sobre el material en el equilibrio q_e .

Los modelos, tanto el de Langmuir, como el de Freundlich, nos permiten conocer la cantidad máxima susceptible de ser fijada sobre el adsorbente para una concentración en disolución dada, es decir, la modelación consiste en buscar una relación teórica entre estos dos valores, C_e y q_e .

5. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO

Mediante los resultados de la tabla 6, se procedió a utilizar técnicas de análisis estadístico descriptivo inicialmente, con el objetivo de obtener, una aproximación al comportamiento de los datos, para lo cual se revisaron parámetros de centralidad como la media y la mediana, la varianza, valores máximos y mínimos y los coeficientes de asimetría y curtosis complementando las observaciones mediante los gráficos de caja y sesgo, donde se busco detectar la simetría de los datos y la presencia de datos atípico como comprobación inicial, se realizaron pruebas de validación de supuestos de la normalidad, homocedasticidad e independencia, que

permitieron el uso de las técnicas de análisis de varianza, tanto en los factores en estudio tomados de manera independiente, como en el análisis factorial de la varianza mediante el corrimiento del modelo lineal multifactorial. De esta manera se permitió, cuantitativamente comparar la variable respuesta o dependiente (% de remoción de Clorpirifós), tanto en los diferentes subgrupos formados por los niveles de cada factor, como en el modelo multifactorial considerando no sólo los factores principales, sino también las interacciones entre factores, en este caso tres interacciones de segundo orden (tomando las combinaciones por pares de factores), y una interacción triple (tomando las combinaciones de los tres factores a la vez), lo cual se vé en la tabla 6 de resultados obtenidos en el analisis de varianza multifactorial.

5.1. Análisis Descriptivo

A continuación en la tabla 7 se resumen algunos de los estadísticos representativos, en los subgrupos de cada factor y medidos sobre los % de remociones del Clorpirifós.

Factor	Niveles	Número de datos N	% DE REMOCIÓN CLORPIRIFOS						
			Media	Mediana	Varianza	Máximo	Mínimo	Curtosis	Asimetría
Tipo de Carbón	A-Madera	8	92,8	92,0	15,4	99,0	88,0	-1,2	0,4
	B-Nuez de Palma	8	83,1	88,5	247,8	99,0	58,0	-0,6	-0,9
pH	7,34-Agua Turbia	8	85,8	88,5	118,8	96,0	61,0	4,6	-2,0
	7,63-Agua Limpia	8	90,1	93,5	186,4	99,0	58,0	5,8	-2,3
Dosis de Carbón ppm	15-Baja	8	84,4	88,5	253,4	99,0	58,0	-0,3	-1,2
	30-Alta	8	91,5	90,5	33,7	99,0	81,0	0,7	-0,3

Tabla 7. Estadísticos descriptivos

Se observa en general valores promedio de remocion del clorpirifós y valores de medianas bastante altos, por encima del 83%, lo que permite estimar, que existe una alta remoción del contaminante, aunque algunos valores mínimos estan cercanos al 60 %, siguen siendo un indicativo de una eficiente remoción.

En cuanto al comportamiento frente a la normalidad de los datos, los coeficientes de curtosis y asimetría, muestran en los subgrupos del factor tipo de carbón y dosis de carbón, que estos tienen una aproximación a la normalidad, dado que son valores que estan muy cercanos al intervalo -1 y 1; no así para el factor pH o tipo de agua, donde los coeficientes estan alejados del mencionado intervalo. En cuanto a la dispersión, es notorio el valor muy bajo de la varianza en el tipo A de carbón y en la dosis alta de carbón, frente a los demas subgrupos, lo que vislumbra una relativa baja dispersión en estos dos subgrupos.

El anterior párrafo, simplemente lo que afirma o indica es que los tipos de carbón y las dos dosis usadas conforman subgrupos de observaciones, que se aproximan a la distribución normal, dado que los coeficientes de asimetría y curtosis (mostrados en la tabla de descriptivos) están cercanos al intervalo [-1 1]. Mientras que en los subgrupos del pH, estos coeficientes están alejados de [-1 1]. Hay una buena cercanía al valor promedio y los datos son aceptablemente homogéneos alrededor de la Media.

La asimetría y la curtosis son dos coeficientes que caracterizan la campana de Gauss o curva de distribución normal y entre más cercanos a cero (0) más ideal es la curva y similar a la Normal; pero muchos autores expertos aceptan que hay normalidad de un grupo de datos cuando estos valores se mueven o están cerca al intervalo -1 y 1.

La asimetría como su nombre lo dice tiene que ver con que la campana de Gauss sea simétrica alrededor de la media (mitades similares, los datos no están sesgados ni a uno ni a otro lado de la media) y la curtosis indica que grado de apuntamiento (distribuciones o campanas muy puntudas en el centro o muy chatas...).

En cuanto a la mención de la dispersión, la varianza es el cuadrado de la desviación estándar (es decir que tanto se aleja los datos del promedio), una baja varianza que es lo que se esta diciendo de los niveles (carbón A y la dosis alta de carbón), indica que los datos están más cercanos entre si y esto es bueno en un estudio ya que indica precisión en el tratamiento (baja dispersión, poco alejamiento entre los datos mencionados para ese subgrupo).

Los gráficos de cajas y sesgo nos permite complementar las observaciones anteriores, estos gráficos muestran la ubicación de la mediana, cuartiles inferiores y superiores, al igual que los datos extremos y atípicos. Los gráficos son mostrados para los niveles de cada uno de los factores. [12]

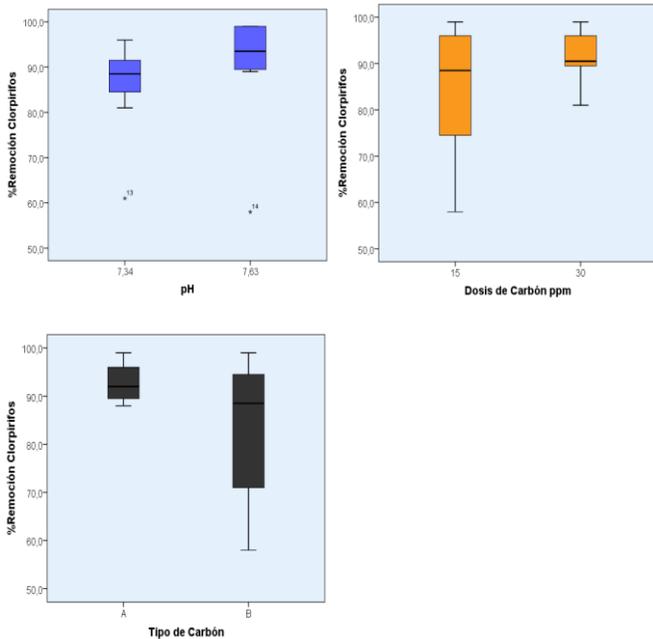


Fig. 6. Diagramas de Cajas para Estadísticos Descriptivos.

Los diagramas, corroboran gráficamente lo mostrado en la tabla 7, donde se comprueba en general, los altos valores en las medianas para las remociones de Clorpirifós y se observa de manera particular la baja dispersión para las remociones correspondientes al carbón tipo A, contrastando con la alta dispersión de las remociones en el carbón tipo B y en la remociones para dosis de carbón 15 ppm.

5.2. Aplicación de Técnicas ANOVAS

En la tabla 8 se validaron los supuestos de normalidad, homocedasticidad e independencia, en los subgrupos formados por cada nivel de los tres factores en estudio.

% REMOCIÓN DE CLORPIRIFOS COMO VARIABLES				
RESPUESTA. No se Rechaza la Hipótesis de igualdad de Medias (Ho), si P-valor>0,05. Se acepta Hipótesis de diferencia entre Medias (Ha), si P-valor<0,05				
FACTOR	Niveles-Comparados	Número de datos N	Estadístico F	P-Valor
Tipo de Carbón	A-Madera	8	2,816	0,116
	B-Nuez de Palma	8		
pH	7,34-Agua Turbia	8	0,502	0,49
	7,63-Agua Limpia	8		
Dosis de Carbón ppm	15-Baja	8	1,414	0,254
	30-Alta	8		

Tabla 8. Validación de supuestos, usando valores de significancia (p-valores).

La tabla anterior sintetiza los resultados de los estadísticos y de los p-valores usados para validar los tres supuestos condicionales, de la aplicación de las pruebas ANOVA para comparación de medias. [14], [15]

Hay un cumplimiento de los supuestos de independencia y de homogeneidad de varianzas, dados los valores de significancia por encima de 0,05; lo que sugiere no rechazar la hipótesis nula.

En rojo se resaltan aquellos p-valores < 0,05 para la prueba de normalidad y que por tanto indican que se debe aceptar la hipótesis alterna de datos no correspondientes a una distribución normal, no obstante para este supuesto, se cumple la normalidad en el 50% de las pruebas mostrados en la tabla 8 y además que dada la robustez de las pruebas Anovas, estas permiten su aplicación para un alejamiento moderado de la normalidad.

Por lo anterior es procedente, la aplicación del analisis de varianza, a fin de dilucidar si existe a un nivel de confianza del 95 %, una igualdad en el efecto de los niveles de los factores sobre la remoción de Clorpirifós o si por el contrario existe algun factor relevante sobre el comportamiento de la remoción del contaminante organofosforado.

A continuación en la tabla 9 se muestran la tabla de resultados de pruebas ANOVAS, aplicadas sobre la comparación de niveles dentro de cada factor, tomando cada factor de manera independiente.

% REMOCION CLORPIRIFOS COMO VARIABLES RESPUESTA No se Rechaza Hipótesis Nula (Ho), si P-valor>0,05. Se acepta Hipótesis Alternativa (Ha), Si P-Valor<0,05.					
FACTOR	Niveles	Número de datos N	Prueba Normalidad, Shapiro-Wilk	Prueba Independencia Rchachas, (Estadístico Z Bilateral)	Homocedasticidad: Prueba de Levene, (basada en la mediana)
Tipo de Carbón	A- Madera	8	0,577	0,703	0,084
	B- Nuez de Palma	8			
pH	7,34- Agua Turbia	8	0,015	1,000	0,718
	7,63- Agua Limpia	8			
Dosis de Carbón ppm	15- Baja	8	0,020	1,000	0,161
	30- Alta	8			
			0,338	1,000	

Tabla 9. Resultados Anova por Factor, comparación de Medias entre niveles de cada factor.

Los p-valores del estadístico F de prueba, mostrados en la tabla 9, evidencian que para un nivel de significancia de $\alpha = 0,05$ no existe diferencia significativa en % de remoción de Clorpirifos, entre niveles correspondientes comparados en cada factor, pues los p-valores obtenidos son mayores que 0,05 y no es rechazable la hipótesis nula de igualdad de Medias. [16]

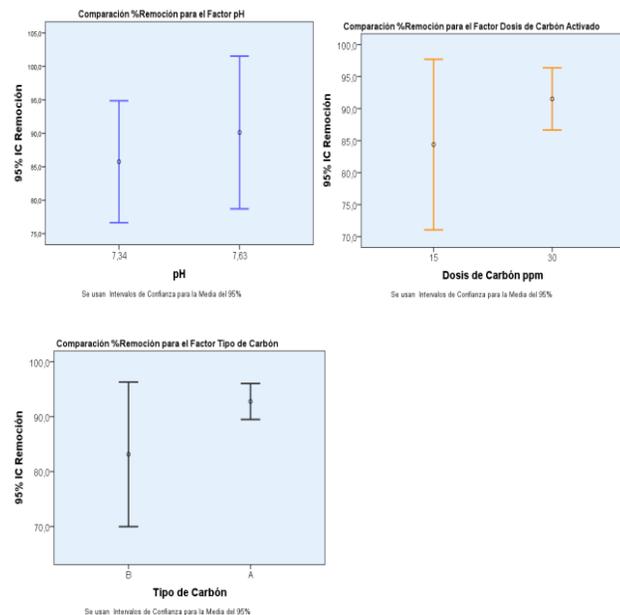


Fig. 7. Diagramas de Barras de Error con Intervalo de confianza para la media del 95%.

Mediante los gráficos de barras de error, se complementa visualmente, los resultados obtenidos en la tabla 9. Los intervalos allí mostrados corresponden a una confianza del 95% para las variable respuesta, en cada uno de los factores. De los gráficos mostrados en la figura 7, es evidente que existe traslape total, de cada uno de los intervalos

correspondientes de cada nivel dentro de los tres factores estudiados, por tal razón no hay evidencia estadística, que demuestre la diferencia en % de remoción de Clorpirifós en algún de los niveles comparados dentro de cada factor, como ya lo había mostrado los resultados de los p-valores de la tabla 9. No obstante se remarca la observación mostrada en el análisis descriptivo, que muestra una dispersión considerable más baja para los % de remoción efectuado por el carbón activado tipo A y por la dosis de Carbón de 30 ppm, en relación a los niveles de remoción del factor pH, del Carbón Activado tipo B y de la dosis utilizada de 15 ppm.

5.3. Análisis Factorial de la Varianza

Se usa la técnica de análisis factorial de la varianza, dado que se planteó un modelo lineal multifactorial completo, que pretende explicar de manera satisfactoria el comportamiento de la variabilidad en la respuesta (% de remoción de Clorpirifós), además, este modelo tiene en cuenta no sólo el efecto de los factores principales, sino el posible efecto de las interacciones de los tres factores en estudio, tanto en las interacciones de orden dos, como en las de orden tres.

En la tabla 10 se muestra, el análisis obtenido desde el IBM SPSS Statistics 21, (versión sin acrónimo) para el modelo planteado según los resultados obtenidos experimentalmente.

De acuerdo a los resultados de la tabla 10, para el modelo Lineal Multifactorial, se evidencia que para todos los factores y sus interacciones tanto de orden dos, como tres, no existe influencia significativa de estos, sobre la variable respuesta, pues sus valores de significancia o p-valores, son mayores que 0,05 y es el valor de la media generalizada o intersección (con un valor de significancia $0,00 < 0,05$), sobre el que recae la mayor explicación de la variable dependiente o respuesta (% de remoción de Clorpirifós). Lo anterior también lo complementa el hecho de que el R² o coeficiente de determinación es demasiado bajo, indicando claramente que el modelo es deficiente para explicar la variabilidad de las observaciones encontradas en la variable respuesta.

Las figura 8 corresponde a los gráficos de perfil, los cuales sirven para analizar visualmente, la posible interacción entre los factores en estudio, sobre la variable dependiente o respuesta.

No obstante se remarca la observación mostrada en el análisis descriptivo, que muestra una dispersión considerable más baja para los % de remoción efectuado por el carbón activado tipo A y por la dosis de Carbón de 30 ppm, en relación a los niveles de remoción del factor pH, del Carbón Activado tipo B y de la dosis utilizada de 15 ppm.

Tabla 10. Resultados Anova para Modelo Lineal Multifactorial 6

Origen de la Variabilidad	Variable Dependiente o Respuesta: %Remoción de Clorpirifós. $R^2=0,381$, (R^2 corregido = $-0,161$). Nivel de Significancia $\alpha=0,05$				
	Suma de cuadrados	Grados de Libertad (gl)	Media cuadrática	Estadístico F	Significancia
Modelo corregido	842,44	7	120,35	0,70	0,67
Intersección (μ)	123728,06	1	123728,06	722,24	0,00
pH : (pH)	76,56	1	76,56	0,45	0,52
Dosis de Carbón ppm : (C)	203,06	1	203,06	1,19	0,31
Tipo de Carbón: (T)	370,56	1	370,56	2,16	0,18
pH \times Dosis de Carbón ppm : (pH \times C)	18,06	1	18,06	0,11	0,75
pH \times Tipo de Carbón : (pH \times T)	22,56	1	22,56	0,13	0,73
Dosis de Carbón ppm \times Tipo de Carbón: (C \times T)	150,06	1	150,06	0,88	0,38
pH \times Dosis de Carbón (ppm) \times Tipo de Carbón: (pH \times C \times T)	1,56	1	1,56	0,01	0,93
Error	1370,50	8	171,31		
Total	125941,00	16			
Total corregida	2212,94	15			

5.1. Análisis Factorial de la Varianza

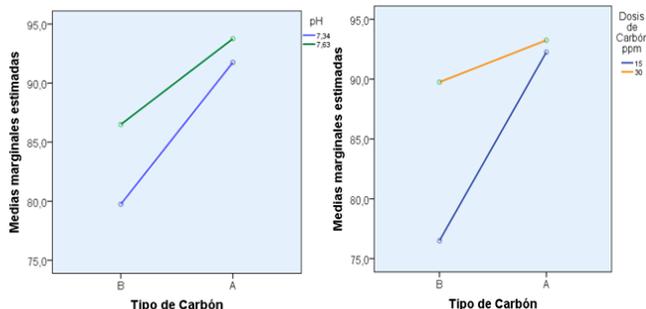


Fig. 8. Gráficos de perfil para las medias marginales de % de remoción de Clorpirifós, Interacción Tipo de Carbon-pH y Tipo de Carbón-Dosis de Carbon.

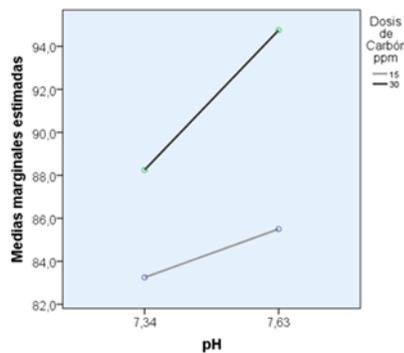


Fig.9. Gráfico de perfil para las medias marginales de % de remoción de Clorpirifós, Interacción pH-Dosis de Carbon

Los gráficos de perfil explican los resultados obtenidos en el modelo multifactorial y muestran la posible interacción entre los factores con relación a su influencia sobre la variable respuesta. Aunque las líneas no son paralelas entre si (el paralelismo es indicio de total ausencia de interacción entre los factores). Estas líneas no se cruzan para los niveles en estudio, al menos en los niveles de los factores comparados, evidenciando la no interacción entre factores.

6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Se estandarizó una técnica SPE (extracción en fase solida) implementando cartuchos C18 y hexano como medio eluyente. Este método de extracción reflejo muy buenos porcentajes de recuperación, (>90 %) del analito en investigación.
- Se estandarizó una técnica GC ECD, en donde el detector ECD (de captura electrónica) utiliza nitrógeno seco el cual es un gas de alta conductividad térmica, lo que nos lleva a tener una señal de respuesta optima en relación al pesticida en cuestión. La extracción del contaminante se hizo en fase sólida SPE (recuperación 90%) y detección por cromatografía de gases capilar con captura

electrónica (RDL, 0,05-100 ppm, r^2 0.999), LOQ 0.01 ppm.

- El análisis estadístico permitió demostrar, que no existe diferencia significativa, ($p < 0.05$) sobre los valores medios del % de remoción de Clorpirifós, atribuible a una mayor influencia de alguno de los factores principales- pH del agua y tipo de carbón-, en particular.
- Se evidencia, mediante los valores de varianza obtenidos en los análisis descriptivos y de la dispersión observada en los gráficos de barras de error, que el tipo de carbón A y la dosis 30 ppm, presentan la menor dispersión de los valores de % de remoción del contaminante, lo cual podría resultar ventajoso, toda vez que se aseguraría una mayor homogeneidad en los resultados de remoción al usar el tipo de carbón activado proveniente de la madera a una concentración de 30 ppm.
- Los valores mínimos de remoción de Clorpirifós, oscilaron alrededor del 60 hasta $>80\%$, lo cual es una cifra bastante aceptable en cuanto a eficiencia de remoción, lo cual garantizaría un buen efecto de cualquiera de los dos tipos de carbones como descontaminante de esta sustancia.
- La alta remoción de clorpirifós, también se puede atribuir al hecho, de que este, el clorpirifós, presenta una baja solubilidad en el agua, 2 mg/L, y en efecto, la solubilidad del soluto tiene un efecto opuesto a la atracción hacia el carbón activado, se puede inferir, que solo una fracción de la materia orgánica natural del agua, compete por la adsorción.
- Las isotermas de adsorción tanto la de Langmuir como la de Freundlich, concuerda con los resultados obtenidos estadísticamente, es decir, una alta remoción de clorpirifós ($>60\%$) para ambos carbones (madera y nuez) dosis de 30 ppm, dicha remoción es independiente de las interacciones de los factores propuestos en la investigación.
- El diseño experimental multifactorial 2^3 , en el que tres factores (pH, tipo de carbon nuez, madera) y dosis del mismo a dos niveles de referencia cada uno, permitió seleccionar los mejores resultados de los factores evaluados: No hay influencia de pH estudiado (7.34-7.63), siendo eficiente el uso de los dos tipos de carbón (nuez y madera) a una dosis óptima de 30 ppm carbón teniendo como resultado de

la investigación, con un muy alto porcentaje de remoción del clorpirifós en (60-80%).

- Se demuestra experimentalmente que la aplicación en plantas de tratamiento de la Empresa de Acueducto y Alcantarillado de Pereira S.A. ESP. de los carbones activados tipo A y tipo B, en las dosis de 15 a 30 ppm, le permitiría garantizar un protocolo de seguridad para el suministro en casos de eventuales descargas altas del pesticida en la fuente de abasto del pesticida organofosforado, con la posibilidad de extender esta garantía a otros pesticidas de la familia organofosforados.

Recomendaciones:

- Sería necesario un estudio más amplio, con mayor número de réplicas y usando dosis más bajas que 15 ppm y para los mismos tipos de carbón, a fin de determinar el límite en el cual disminuya drásticamente el % de remoción del contaminante organofosforado.
- sería necesario, incluir dentro del monitoreo que se le sigue al agua cruda como potable, análisis de pesticidas, con una mayor frecuencia, a la fijada por la legislación vigente en cuanto a calidad del agua para consumo humano en Colombia, (ver decreto 1575 de 2007).

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Sistema único de información de servicios públicos SUI Republica de Colombia, general, consulta de información. {En línea}. {31 mayo de 2015} disponible en: (<http://www.sui.gov.co/>).
- [2]. Decreto 1575 de 2007. {En línea}. {31 mayo de 2015} disponible en: (www.minambiente.gov.co/images/GestionIntegraldelRecursoHidrico/pdf).
- [3]. Resolución 2115. {En línea}. {31 mayo de 2015} disponible en: (www.aguasyaguas.com.co/calidad_agua/).
- [4]. Resolución 0631. {En línea}. {31 mayo de 2015} disponible en: (www.minambiente.gov.co/images/normativa/pp/resoluciones/d1res_631_marz_2015.pdf).

- [5]. MARSH, Harry. RODRÍGUEZ-REINOSO, Francisco. Activated carbón. 1ra edición. 2006.145-198.
- [6]. LEVINE, Ira N. Físicoquímica Tomo I. 5ta Edición.
- [7]. GALBIATI RIESCO, Jorge. Diseño de Experimentos Factoriales con aplicaciones a Procesos Industriales. {En línea}. {31 mayo de 2015} disponible en: (<http://es.slideshare.net/pamelacarrillo/>).
- [8]. K.Y, Foo. B.H, Hameed. Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process. School of Chemical Engineering, Engineering Campus, Universiti Sains Malaysia, 14300 Nibong Tebal, Penang, Malaysi. {En línea}. {15 abril de 2016} disponible en: (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19879688>).
- [9]. SPIEGEL. Murray R. SCHAUM J, Stephens Larry. Estadística. Mc Graw Hill tercera edición 2002.
- [10]. MONTGOMERY, Douglas C. Diseño y Análisis de Experimentos. Limusa Wiley 2005. 15-19.
- [11]. A. Ambrus. A. Fajgelj, Principles and practices of method validation. Royal Society of Chemistry. UK. (2000).
- [12]. A.G.P. Aravinna. H de Alwis. Determination of Pesticide Residues in Water by Solid Phase Extraction and GC/ ECD, NPD. 2 Department of Chemistry, University of Colombo, Sri Lanka. {En línea}. {25 mayo de 2016} disponible en: (www.researchgate.net/publication/262201804).
- [13]. Journal of AOAC International 85(6):1324-30 • October 2002. Interlaboratory Comparison of Pesticide Recovery from Water Using Solid-Phase Extraction Disks and Gas Chromatography. {En línea}. {25 mayo de 2016} disponible en: ([http://lib3.dss.go.th/fulltext/Journal/J.AOAC%201999-2003/J.AOAC2002/v85n6\(nov-dec\)/v85n6p1324.pdf](http://lib3.dss.go.th/fulltext/Journal/J.AOAC%201999-2003/J.AOAC2002/v85n6(nov-dec)/v85n6p1324.pdf)).
- [14]. Programa estadístico SPSS, edición de resultados de p-valores para pruebas de Normalidad, Homocedasticidad e Independencia.
- [15]. Programa estadístico SPSS, edición de resultados análisis de varianza (Anovas), comparación de niveles en cada factor.
- [16]. PÉREZ LÓPEZ, César. Técnicas de Análisis Multivariante de Datos, Editorial Pearson Prentice Hall Educación S.A Madrid 2004, reimpresión 2006.
- [17]. Estadística con SPSS. Grupo Editor Alfa Omega 2008, Capitulo 12. 165-233.
- [18]. Evaluación del grado de contaminación por pesticidas organofosforados, de la cuenca del río Otún, departamento de Risaralda. (2008). Disponible en: (<http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/123456789/1781/1/62816842L847.pdf>).
- [19]. JARAMILLO, R., Ramiro, M., KOSTEN, Sarian. plaguicidas en el medio ambiente. pp. III-50. {En línea}. {29 mayo de 2015} disponible en: <http://edepot.wur.nl/38625>