



**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI**

**FACULTAD DE INGENIERIA**

**DEGRADACION FOTOCATALITICA DE  
COMPUESTOS ORGANICOS RECALCITRANTES EN  
EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRIA EN HIDROSISTEMAS  
OPCION AMBIENTAL**

PRESENTA

**ALEJANDRA HERNANDEZ MONTOYA**

ASESOR

**DR. EDGAR MOCTEZUMA VELAZQUEZ**



SAN LUIS POTOSI, S.L.P. OCTUBRE, 2003



17 de julio del 2003

**A LA ING. ALEJANDRA HERNÁNDEZ MONTOYA  
P R E S E N T E. –**

En atención a su solicitud de Tema y Temario, presentada por el Dr. Edgar Moctezuma Velázquez, Asesor de la Tesis que desarrollará Usted, con el objeto de obtener el Grado de *Maestría en Hidrosistemas con Opción de Especialidad en Ambiental*. Me es grato comunicarle que en la Sesión de Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 17 de julio del presente año, fue aprobado el Tema y Temario propuesto:

**TEMARIO:**

**“DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS  
RECALCITRANTES DE AGUAS RESIDUALES ”**

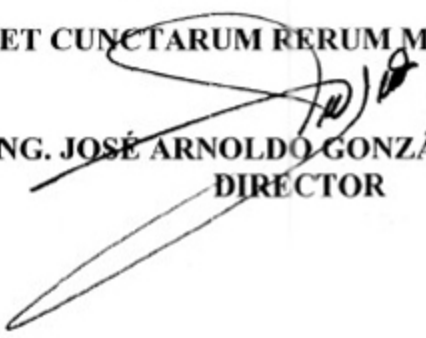
AGRADECIMIENTOS.

RESUMEN.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

- I. ANTECEDENTES DE LOS PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN.
  - II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL PARA LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS.
  - III. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA DEGRADACIÓN DE TRES COMPUESTOS ORGÁNICOS RECALCITRANTES EN UN MISMO REACTOR Y EN UNA PLANTA PILOTO.
  - IV. CONCLUSIONES.
- BIBLIOGRAFÍA.  
APÉNDICES.

**“MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO”**

  
**ING. JOSÉ ARNOLDO GONZÁLEZ ORTÍZ  
DIRECTOR**

MOG.





**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI**

**FACULTAD DE INGENIERIA**

**DEGRADACION FOTOCATALITICA DE  
COMPUESTOS ORGANICOS RECALCITRANTES EN  
EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES**

**QUE COMO UN REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRIA EN HIDROSISTEMAS OPCION AMBIENTAL**

**PRESENTA**

**ALEJANDRA HERNANDEZ MONTOYA**

**ASESOR**

**DR. EDGAR MOCTEZUMA VELAZQUEZ**

**SINODALES:**

**DR. EDGAR MOCTEZUMA V.**

\_\_\_\_\_

**DR. PEDRO MEDELLIN M.**

\_\_\_\_\_

**DRA. MA. GUADALUPE BARAJAS L.**

\_\_\_\_\_



SAN LUIS POTOSI, S.L.P. OCTUBRE, 2003

## **DEDICATORIA**

**A MIS PADRES: *HILARIO<sup>t</sup> Y ALEJANDRA***

POR RECIBIRME Y EDUCARME CON AMOR, LO QUE SOY ES GRACIAS A  
USTEDES.

**A MIS HERMANOS**

LOS LLEVO CONMIGO SIEMPRE.

## **AGRADECIMIENTOS**

*A DIOS POR PERMITIRME EXISTIR Y FINALIZAR ESTE TRABAJO CON LA MISMA ALEGRIA CON LA CUAL COMENCE.*

A MIS COMPAÑEROS DE LAB (QUIQUE, GABY, FERDY, HUGO, COCO, CINTHYA Y BRENDA) POR COMPARTIR TANTOS MOMENTOS AGRADABLES Y DE TRABAJO.

A DRA. ELISA LEYVA, MTRA. COCO LEYVA, SELENE BERBER, ALMA DE LIRA Y JOVITA MENDOZA POR SUS PALABRAS DE ALIENTO EN TODO MOMENTO.

A Q. ELENITA MONREAL, POR SU AMISTAD Y ENSEÑARME LAS TECNICAS DE LABORATORIO.

A TODOS MIS PROFESORES Y AL MTRO. ALBERTO RODRIGUEZ COORDINADOR DE LA MAESTRIA POR SU ATENCION EN TODO MOMENTO.

A MIS COMPAÑEROS DE LA MAESTRIA POR SU AMISTAD Y MOMENTOS COMPARTIDOS.

A MIS AMIGOS ARMANDO TOLEDO Y MARCELA CARDONA: POR SU CARIÑO, ACEPTARME TAL COMO SOY Y BRINDARME SU APOYO EN LOS MOMENTOS DIFICILES.

A MI AMIGA ALMA CHONG, POR SU SINCERIDAD Y COMPARTIR MOMENTOS DE ALEGRIA.

A **DR. ROB LEYVA**, POR PERMITIRME TRABAJAR EN SU LABORATORIO Y A **BETY NIETO** POR SU AYUDA.

A **MARTHITA HDEZ** POR SU AYUDA EN LA CORRECCION DE ESTE TRABAJO.

AL **MTRO. ANTONIO PEREZ**, POR SU AYUDA EN LA PARTE HIDRAULICA DE ESTE TRABAJO.

## **UN AGRADECIMIENTO ESPECIAL**

A MI *PROFESOR, JEFE Y ASESOR* **DR. EDGAR MOCTEZUMA V.**

POR LA SOLIDEZ DE SU APOYO, CONFIANZA Y ENTEREZA PARA REALIZAR ESTE PROYECTO.

POR CADA UNO DE LOS 7 AÑOS, EN LOS QUE ME MOSTRO COMO SER MEJOR CADA DIA.

POR SU GRAN CALIDAD HUMANA Y SOBRE TODO POR SU AMISTAD.

GRACIAS.

**A LOS PROYECTOS:**

REFERENCIA: *2000-0206015*

TITULO: **Degradación Química y Fotocatalítica de Plaguicidas Comerciales**

RESPONSABLE: **Dr. Edgar Moctezuma Velázquez**

REFERENCIA: *485100-5-31338-U*

TITULO: **Intercambio Iónico y Difusión de Metales en Solución Acuosa sobre  
Zeolitas Naturales.**

RESPONSABLE: **Dr. Roberto Leyva Ramos**

REFERENCIA: **Fundación Produce de San Luis, AC.**

# INDICE

	<u>Página</u>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	1
<b>LISTA DE TABLAS</b>	6
<b>RESUMEN</b>	7
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	8
<b>1.1. Tratamiento de aguas residuales</b>	9
1.1.1. Pretratamiento	10
1.1.2. Tratamiento Primario	10
1.1.3. Tratamiento Secundario	11
1.1.4. Tratamiento Terciario	14
<b>1.2. Procesos de oxidación avanzada; fotocátalisis</b>	14
<b>1.3. Plaguicidas</b>	15
1.3.1. Clasificación de los plaguicidas	17
1.3.2. Uso de los plaguicidas	18
1.3.3. Efectos a largo plazo	19
1.3.4. Contaminantes prioritarios	20
<b>1.4. Plaguicidas organofosforados y carbamatos</b>	20
1.4.1. Organofosforados	20
1.4.2. Propiedades fisicoquímicas de los organofosforados	21
1.4.3. Toxicidad	23
<b>1.5. Herbicidas Bipiridilos y Clorofenoxi.</b>	25

## INDICE

	<u>Página</u>
1.5.1. Características generales	26
1.5.2. Propiedades fisicoquímicas del Paraquat	27
1.5.3. Toxicidad del Paraquat	27
<b>1.6. Fenoles</b>	<b>28</b>
1.6.1. Usos del fenol	28
1.6.2. Toxicología del fenol	28
<b>1.7. Clorofenoles</b>	<b>29</b>
1.7.1. Usos de los clorofenoles	29
1.7.2. Toxicología de los clorofenoles	29
<b>1.8. Dióxido de titanio</b>	<b>30</b>
1.8.1. Usos del dióxido de titanio	30
1.8.2. Toxicología del dióxido de titanio	30
<b>1.9. Objetivos</b>	<b>32</b>
<b>2. ANTECEDENTES DE LOS PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACION</b>	<b>33</b>
2.1. Procesos avanzados de oxidación.	33
2.2. Fotocatálisis	37
2.3. Fotocatálisis heterogénea	37
2.4. Procesos de fotocatálisis	38
2.5. Catalizadores del tipo semiconductores	43
2.6. Factores que afectan las reacciones fotocatalíticas	44



## INDICE

	<u>Página</u>
2.6.1. pH	45
2.6.2. Temperatura	45
2.6.3. Intensidad de radiación	45
2.6.4. Aditivos	46
2.6.5. Agentes oxidantes	47
2.6.6. Cinética química	47
<b>3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL PARA LA DEGRADACION FOTOCATALITICA DE COMPUESTOS ORGANICOS</b>	<b>49</b>
<b>3.1. Reactivos</b>	<b>49</b>
3.1.1. Reactivos usados en la degradación fotocatalítica	49
3.1.2. Reactivos utilizados para el análisis de las muestras	50
<b>3.2. Equipos</b>	<b>51</b>
3.2.1. Equipos de análisis	51
3.2.1.1. Espectroscopía ultravioleta	51
3.2.1.2. Cromatógrafo de líquidos de alta resolución-CLAR	52
3.2.1.3. Analizador de carbón orgánico total-COT.	52
<b>3.3. Foto-Reactores</b>	<b>53</b>
3.3.1. Reactor de lote.	53
3.3.2. Reactor de flujo.	53

## INDICE

	<u>Página</u>
<b>3.4. Análisis de las muestras de reacción</b>	57
3.4.1. Análisis de CLAR. Preparación de fase móvil	57
3.4.2. Estándares para carbón orgánico total-COT	58
<b>3.5. Reacciones de degradación fotocatalítica</b>	58
3.5.1. Reacciones de degradación fotocatalítica en el reactor de lote.	59
3.5.1.1. Degradación fotocatalítica de fenol y 4-clorofenol	59
3.5.1.2. Degradación fotocatalítica del paraquat	59
3.5.1.3. Degradación fotocatalítica del herbicida comercial herbipol	60
3.5.1.4. Degradación fotocatalítica del insecticida comercial folidol-M50	60
3.5.2. Reacciones de degradación fotocatalítica en el reactor de flujo.	61
3.5.2.1. Degradación fotocatalítica del fenol y 4-clorofenol	61
3.5.2.2. Degradación fotocatalítica del paraquat	62
3.5.2.3. Degradación fotocatalítica del herbicida comercial herbipol.	62
3.5.2.4. Degradación fotocatalítica del insecticida comercial folidol M50.	63

## INDICE

	<u>Página</u>
<b>4. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA DEGRADACION DE TRES COMPUESTOS ORGANICOS RECALCITRANTES EN UN MISMO REACTOR Y EN UNA PLANTA PILOTO</b>	64
<b>4.1. Espectroscopía UV</b>	64
<b>4.2. Reactor de lote</b>	68
4.2.1. Reacciones fotocatalíticas del fenol.	68
4.2.2. Reacciones fotocatalíticas del 4-clorofenol	71
4.2.3. Reacciones fotocatalíticas del paraquat.	74
4.2.3.1. Agentes oxidantes	74
4.2.3.2. Carga del catalizador (TiO <sub>2</sub> )	78
4.2.3.3. Efecto de la velocidad del flujo de oxígeno.	82
4.2.3.4. Efecto del pH	84
4.2.4. Reacciones fotocatalíticas del herbicida comercial "Herbipol"	87
4.2.4.1. Efecto de la carga del catalizador (TiO <sub>2</sub> )	87
4.2.5.2. Efecto del pH	89
4.2.5. Reacciones fotocatalíticas del metil parartión; formulación comercial	92
4.2.5.1. Efecto de la carga del catalizador (TiO <sub>2</sub> )	92
4.2.5.2. Efecto del pH	92
<b>4.3. Reactor de flujo (planta piloto)</b>	100
4.3.1. Degradación fotocatalítica del fenol	100

## INDICE

	Página
4.3.1.1. Efecto de la masa del catalizador para una solución de 20 ppm de fenol	100
4.3.1.2. Efecto de la masa del catalizador para una solución de 40 ppm de fenol	103
4.3.2. Degradación fotocatalítica del 4-clorofenol	106
4.3.3. Degradación fotocatalítica del paraquat	109
4.3.4. Degradación fotocatalítica de las formulaciones comerciales	112
4.3.4.1. Herbipol. Ingrediente activo: paraquat	112
4.3.4.2. Folidol M50. Ingrediente activo: metilparatión	114
<b>5. CONCLUSIONES</b>	
5.1. Reacciones fotocatalíticas en el reactor de lote	116
5.2. Reacciones fotocatalíticas en el reactor de lote	117
5.2. Trabajo futuro	118
<b>6. BIBLIOGRAFIA</b>	119
<b>APENDICE A: Contiene la tabla de contaminantes prioritarios y límites permisibles. Normas Mexicanas con límites para descarga de fenoles así como la figura de la degradación fotocatalítica del metil paraoxón, intermediario formado en la descomposición del metilparatión.</b>	125

## INDICE

	<u>Página</u>
<b>APENDICE B: El apéndice contiene todos los resultados obtenidos tanto para COT y CLAR, utilizándose el reactor de lote; para los contaminantes modelo: fenol y 4-clorofenol así como para el paraquat grado reactivo. También para las dos formulaciones comerciales: herbipol y folidol.</b>	130
<b>APENDICE C: El apéndice contiene todos los resultados obtenidos tanto para COT y CLAR, utilizándose el reactor de flujo; para los contaminantes modelo: fenol y 4-clorofenol así como para el paraquat grado reactivo. También para las dos formulaciones comerciales: herbipol y folidol.</b>	149

## LISTA DE FIGURAS

	<u>Página</u>
<b>Figura 1.1.</b> Reacción de la biodegradación de materia orgánica.	11
<b>Figura 1.2.</b> Esquema de una instalación para tratamiento aeróbico de lodos lixiviados.	12
<b>Figura 1.3.</b> Esquema de reactor anaerobio convencional.	13
<b>Figura 1.4.</b> Reacción general de fotocátalisis.	15
<b>Figura 1.5.</b> Estructura química de los plaguicidas organofosforados.	21
<b>Figura 1.6.</b> Inhibición de la actividad colinesterasa.	24
<b>Figura 1.7.</b> Estructura genérica de los herbicidas derivados del dibipiridilo.	25
<b>Figura 1.8.</b> Estructura química del paraquat.	26
<b>Figura 2.1</b> Procesos que ocurren en la interface semiconductor-electrolito bajo iluminación.	40
<b>Figura 2.2.</b> Estructura cristalina de la rutilo (a) y la anatasa (b).	44
<b>Figura 2.3.</b> Dependencia de la velocidad de reacción ( $-r_a$ ) con la intensidad de iluminación.	46
<b>Figura 3.1.</b> Equipos analíticos.	52
<b>Figura 3.2.</b> Esquema del fotoreactor de 4 lámparas.	54

	<u>Página</u>
<b>Figura 3.3.</b> Reactor fotocatalítico de flujo.	56
<b>Figura 4.1.</b> Espectros de UV-VIS de los compuestos orgánicos utilizados en éste proyecto de investigación.	66
<b>Figura 4.2.</b> Requerimientos de energía para lograr las transiciones por el espectrofotómetro de UV-VIS.	67
<b>Figura 4.3.</b> Degradación fotocatalítica de una solución de fenol de 100 ppm equivalente a 60 ppm de carbón orgánico total.	69
<b>Figura 4.4.</b> Degradación fotocatalítica de una solución de fenol de 100 ppm. Análisis de CLAR.	70
<b>Figura 4.5.</b> Degradación fotocatalítica de una solución de 4-clorofenol de 100 ppm de concentración con 0.2 g de catalizador y sin catalizador. Análisis de COT.	72
<b>Figura 4.6.</b> Degradación fotocatalítica de una solución de 4-clorofenol de 100 ppm de concentración con 0.2 g de catalizador y sin catalizador. Análisis de CLAR.	73
<b>Figura 4.7.</b> Degradación de una solución de paraquat con concentración de 100 ppm, con diferentes agentes oxidantes sin catalizador y luz ultravioleta. Análisis de COT.	76
<b>Figura 4.8.</b> Degradación de una solución de paraquat con concentración de 100 ppm, con diferentes agentes oxidantes sin catalizador y luz ultravioleta. Análisis de CLAR.	77
<b>Figura 4.9.</b> Degradación fotocatalítica de una solución de paraquat con concentración de 100 ppm, diferentes cantidades de catalizador, 80 mL/min de oxígeno y luz ultravioleta. Análisis de COT.	79
<b>Figura 4.10.</b> Degradación fotocatalítica de una solución de paraquat con concentración de 100 ppm, diferentes cantidades de catalizador, 80 mL/min de oxígeno y luz ultravioleta. Análisis de CLAR.	80

<b>Figura 4.11.</b>	Conversión del paraquat después de 5 horas de reacción con diferentes cantidades de catalizador, 80 mL/min de oxígeno y luz ultravioleta. Análisis de COT y CLAR.	81
<b>Figura 4.12.</b>	Degradación fotocatalítica de una solución de paraquat con concentración de 40 ppm, con diferentes cantidades de oxígeno, 0.2 g de catalizador y luz ultravioleta. Análisis de CLAR.	83
<b>Figura 4.13</b>	Degradación fotocatalítica de una solución de paraquat con concentración de 40 ppm, a diferentes pH, 0.2 g de catalizador y luz ultravioleta. Análisis de CLAR.	85
<b>Figura 4.14</b>	Degradación fotocatalítica de una solución de paraquat con concentración de 20 ppm, a diferentes pH, 0.2 g de catalizador y luz ultravioleta. Análisis CLAR.	86
<b>Figura 4.15</b>	Análisis comparativo del paraquat y del COT, después de 5 horas de reacción para la degradación fotocatalítica del herbicida comercial "Herbipol".	88
<b>Figura 4.16</b>	Degradación fotocatalítica del herbicida comercial "Herbipol" a diferentes pH's. Análisis comparativo del COT.	90
<b>Figura 4.17.</b>	Degradación fotocatalítica del herbicida comercial "Herbipol" a diferentes pH's. Análisis de paraquat por CLAR.	91
<b>Figura 4.18.</b>	Degradación fotocatalítica del herbicida comercial "Folidol" con diferentes cargas de catalizador. Análisis de COT.	94
<b>Figura 4.19.</b>	Degradación fotocatalítica de la formulación comercial "Folidol" con diferentes cargas de catalizador. Análisis de metil paratión por CLAR.	95



<b>Figura 4.20.</b>	Análisis comparativo del metil paratión y del COT, después de 5 horas de reacción para la degradación del insecticida commercial "Folidol".	96
<b>Figura 4.21.</b>	Degradación fotocatalítica de la formulación commercial "Folidol" a diferentes pH's. Análisis de COT.	98
<b>Figura 4.22.</b>	Degradación fotocatalítica de la formulación commercial "Folidol" a diferentes pH's. Análisis de metil paratión por CLAR.	99
<b>Figura 4.23.</b>	Degradación fotocatalítica de una solución de fenol de 20 ppm con diferentes cantidades de catalizador. Análisis de COT, reactor de flujo.	101
<b>Figura 4.24.</b>	Degradación fotocatalítica de una solución de fenol de 20 ppm con diferentes cantidades de catalizador. Análisis por CLAR, reactor de flujo.	102
<b>Figura 4.25.</b>	Degradación fotocatalítica de una solución de fenol de 40 ppm con diferentes cantidades de catalizador. Análisis de COT, reactor de flujo.	104
<b>Figura 4.26.</b>	Degradación fotocatalítica de una solución de fenol de 40 ppm con diferentes cantidades de catalizador. Análisis por CLAR, reactor de flujo.	105
<b>Figura 4.27.</b>	Degradación fotocatalítica de una solución de 4-clorofenol de 20 ppm con diferentes cargas de catalizador. Análisis por COT y CLAR, reactor de flujo.	107
<b>Figura 4.28.</b>	Degradación fotocatalítica de una solución de 4-clorofenol de 20 ppm Clorofenol de 40 ppm con diferentes cargas de catalizador. Análisis por COT y CLAR, reactor de flujo.	108
<b>Figura 4.29.</b>	Degradación fotocatalítica de una solución de paraquat de 40 ppm de concentración. Análisis de COT y CLAR. Reactor de flujo	110

	<b><u>Página</u></b>	
<b>Figura 4.30</b>	Degradación fotocatalítica de una solución de paraquat de 50 ppm de concentración. Análisis de COT y CLAR, reactor de flujo	111
<b>Figura 4.31.</b>	Degradación fotocatalítica del herbicida comercial "Herbipol", 40 ppm de concentración. Análisis de COT y CLAR, reactor de flujo	113
<b>Figura 4.32.</b>	Degradación fotocatalítica del insecticida comercial "Folidol" ; 40 ppm de concentración. Análisis de COT y CLAR, reactor de flujo	115

## LISTA DE TABLAS

	<u>Página</u>
<b>Tabla 1.1.</b> Clasificación de los plaguicidas según el organismo que se interesa controlar.	17
<b>Tabla 1.2.</b> Clasificación de los plaguicidas según la estructura química.	17
<b>Tabla 1.3.</b> Clasificación según la toxicidad aguda.	18
<b>Tabla 1.4.</b> Uso de los plaguicidas en diferentes cultivos en el mundo.	18
<b>Tabla 1.5.</b> Efectos a largo plazo por el empleo de plaguicidas sintéticos.	19
<b>Tabla 1.6.</b> Formulaciones comerciales de plaguicidas organofosforados.	22
<b>Tabla 1.7.</b> Nombres genéricos y comerciales del paraquat.	26
<b>Tabla 1.8.</b> Niveles de paraquat, con probabilidades de causar muerte por ingestión.	27
<b>Tabla 1.9.</b> Algunos riesgos para la salud del dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ).	31
<b>Tabla 2.1.</b> Las tecnologías avanzadas de oxidación.	34
<b>Tabla 2.2.</b> Resumen de las ventajas de éstas nuevas tecnologías sobre los métodos convencionales.	35
<b>Tabla 2.3.</b> Ventajas de las tecnologías fotoquímicas.	36
<b>Tabla 2.4.</b> Esquema de la reacción fotocatalítica.	41
<b>Tabla 3.1.</b> Lista de los reactivos utilizados en las foto-reacciones.	49
<b>Tabla 3.2.</b> Reactivos utilizados en el análisis de muestras.	50
<b>Tabla 3.3.</b> Equipos utilizados en los experimentos de oxidación fotocatalítica.	51

## RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se estudiaron el fenol, 4-clorofenol, paraquat y dos formulaciones comerciales; el "herbipol" y "folidol"; estos compuestos orgánicos fueron escogidos por su alta toxicidad y por ser considerados contaminantes orgánicos recalcitrantes.

Para su destrucción se utilizó la degradación fotocatalítica, la cual se encuentra dentro de los llamados proceso avanzado de oxidación (PAO's). Primeramente se utilizó un reactor fotocatalítico de lote con 4 lámparas ultravioleta, dióxido de titanio como catalizador y oxígeno como agente oxidante.

Primero, se corrieron pruebas preliminares con el fenol y 4-clorofenol, por ser los más estudiados y reportados en la literatura, después se estudió el paraquat un herbicida altamente tóxico y utilizado en los campos agrícolas de nuestro país. Posteriormente se siguió con las mezclas comerciales, que además del ingrediente activo, contienen ingredientes inactivos. Estos fueron destruidos completamente cuando se utilizaron 0.2 g de catalizador y 100 cc/min de oxígeno, en 5 horas de reacción. Para el fenol y 4-clorofenol la mayor degradación se logra a pH's ácidos. Para el paraquat la mayor degradación se obtiene a pH normal de la solución (6.8). El metil paratión ingrediente activo del Folidol se descompone más rápidamente a pH de 7.0.

Después de obtener éstos resultados de degradación total, se construyó una planta piloto (reactor de flujo), para tratar un mayor volumen de soluciones acuosas de contaminantes orgánicos. En este reactor no se burbujea oxígeno puro del sistema, solo se añade aire mediante la agitación vigorosa de la solución que se encuentra en el tanque mezclador. En cada experimento se ajustó el pH de la solución de acuerdo a los resultados obtenidos en el reactor de lote. En el reactor de flujo solo se necesitan 0.1 g de catalizador por cada 100 mL de solución para obtener los mejores resultados de degradación.

## 1. INTRODUCCION

La existencia de recursos hídricos de buena calidad, cada vez es más escasa, a causa de las contaminaciones de diferente índole, por un lado la erosión por el uso de suelos, por otro lado las descargas de contaminantes industriales y domésticos. Por lo que hay un agotamiento de las fuentes de agua potable.

La utilización racional de las fuentes de agua requiere de un estudio riguroso para implementar la tecnología apropiada que suprima los riesgos de contaminación y que permitan el reuso de las aguas de uso agrícola, doméstico e industrial.

Las actividades agrícolas e industriales generan un número significativo de contaminantes que son liberados al medio ambiente a través de las aguas de desecho. Las cuales pueden contaminar las aguas superficiales y subterráneas. Muchas de éstas sustancias contaminantes son altamente tóxicas y difíciles de ser degradadas por la naturaleza. En particular se pueden mencionar el caso de los plaguicidas cuyas descargas resultan particularmente peligrosas para la salud humana y dañinas para el medio ambiente.

Los plaguicidas, se han utilizado en forma extensiva desde la segunda guerra mundial (**Miller, 1994**) para controlar cualquier tipo de organismos que interfieran directamente con las actividades del hombre. Estos organismos llamados plagas, compiten con el hombre por la comida y algunos de ellos transmiten enfermedades. Los tipos de plaguicidas de uso más común son; insecticidas, herbicidas, funguicidas y raticidas. Dado que la población mundial crece aceleradamente ha sido necesario buscar la forma de incrementar la cantidad de alimentos disponibles a través del uso intensivo de plaguicidas para aumentar el rendimiento agrícola por hectárea cultivada (**Manaham, 1994; Somasundaran, 1991**). Después de su aplicación, los plaguicidas se disipan al medio ambiente por volatilización, adsorción en el suelo y por transporte y dilución en los mantos acuíferos (**Coats, 1993; Happeman, 1991**). Posteriormente, los plaguicidas pueden ser degradados por los microorganismos presentes en el suelo o por radiación UV de la luz solar para producir compuestos orgánicos intermediarios y compuestos inorgánicos, tales como:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ , etc.; (**Coats, 1993; Happeman, 1991; Kltter, 1997**). Desafortunadamente, los métodos de degradación naturales son muy lentos;

pueden generar compuestos intermedios que son más tóxicos que los compuestos originales (Klter, 1997). De cualquier forma, las moléculas orgánicas originales o los productos intermedios tienden a acumularse en el medio ambiente.

Los herbicidas derivados de la Atrazina han contaminado a la mayoría de los ríos de las zonas agrícolas de los Estados Unidos de América (Roques, 1996). Ya se ha reportado la presencia de plaguicidas organoclorados y organofosforados en diversos lugares de la República Mexicana (Rueda, 1996; García, 1992). Además, las soluciones acuosas generadas durante y después de la aplicación de los plaguicidas puede llegar a contaminar las aguas residuales, ya que no existe un método apropiado para destruir o confinar estos residuos.

La degradación de los plaguicidas orgánicos y de impurezas puede llevarse a cabo por medio de procesos microbiológicos, químicos, fotoquímicos y fotocatalíticos (Coats, 1993; Happeman, 1991; Klter, 1997; Ollis, 1991). Los métodos de degradación microbiológicos requieren de tiempos de incubación y reacción muy largos. Los métodos químicos de oxidación requieren del uso de oxidantes fuertes tales como; ozono, peróxido de hidrógeno o permanganato de potasio.

### **1.1 Tratamiento de aguas residuales.**

Las aguas con residuos de la actividad humana pueden clasificarse según la composición y origen de sus contaminantes. Las aguas residuales generadas por el uso doméstico se denominan negras o municipales tienen alto contenido de materia orgánica biodegradable. Las que contienen contaminantes inorgánicos o materia orgánica no biodegradable se debe principalmente a la industria y a la actividad agrícola.

El tratamiento de las aguas residuales que contienen materia orgánica biodegradable se realiza mediante un proceso biológico, aquí la materia orgánica contaminante se emplea como alimento para los microorganismos cultivados especialmente para descomponer esta materia. Lo que permite degradar o separar a la mayoría de los compuestos orgánicos. En cuanto a las aguas contaminadas con sustancias no biodegradables, se utilizan una serie de procesos físicos y químicos para filtrar o separar los contaminantes no biodegradables.

Para lograr un tratamiento integral se recurre a procesos fisicoquímicos, biológicos y especializados para eliminar contaminantes recalcitrantes, en una secuencia de etapas. Estas comprenden un pretratamiento y tres tratamientos secuenciales.

El *pretratamiento* consiste en un cribado para eliminar las materias gruesas, el *tratamiento primario* o fisicoquímico para eliminar sólidos en suspensión y material flotante; el *tratamiento secundario* o biológico elimina la materia biodegradable y el *tratamiento terciario y/o avanzado* elimina algunos compuestos recalcitrantes que no pueden ser degradados en los tratamientos anteriores.

### **1.1.1. Pretratamiento**

El primer paso para la depuración o tratamiento de las aguas residuales es eliminar cuerpos sólidos o materias grasas para evitar interferencia en las etapas posteriores del tratamiento. El pretratamiento consta de los siguientes procesos físicos que se aplican de acuerdo a la naturaleza del agua a tratar: *cribado, tamizado, desarenado, desengrasado*.

### **1.1.2. Tratamiento primario**

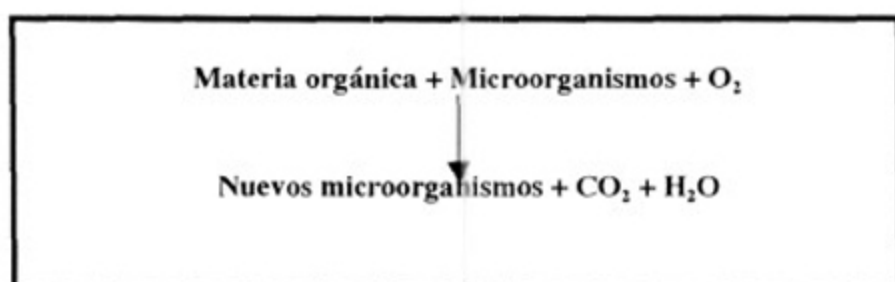
Las aguas residuales necesitan un tratamiento primario para reducir los sólidos suspendidos, la demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda bioquímica de oxígeno (DBO). Los procesos de tratamiento incluyen la decantación y la coagulación-floculación. Para determinar el tipo de proceso y las condiciones que se usaran en el tratamiento primario es necesario realizar estudios previos de tratabilidad, para conocer el procedimiento de eliminación de los contaminantes y obtener un vertido con valores específicos para su reutilización y/o permitidos de carga orgánica e inorgánica a los cuerpos receptores de agua.



### 1.1.3. Tratamiento secundario

Consiste en la eliminación de los contaminantes biodegradables del agua mediante microorganismos, para quienes los contaminantes son su alimento. Este tratamiento se realiza en un reactor biológico, en donde se mantienen las condiciones ambientales adecuadas para llevar el desarrollo óptimo de los microorganismos. Estos tratamientos se clasifican en:

**Tratamiento aeróbio.** La degradación de la materia orgánica biodegradable contenida en las aguas residuales ocurre de acuerdo a la siguiente reacción (**Figura 1.1.**):



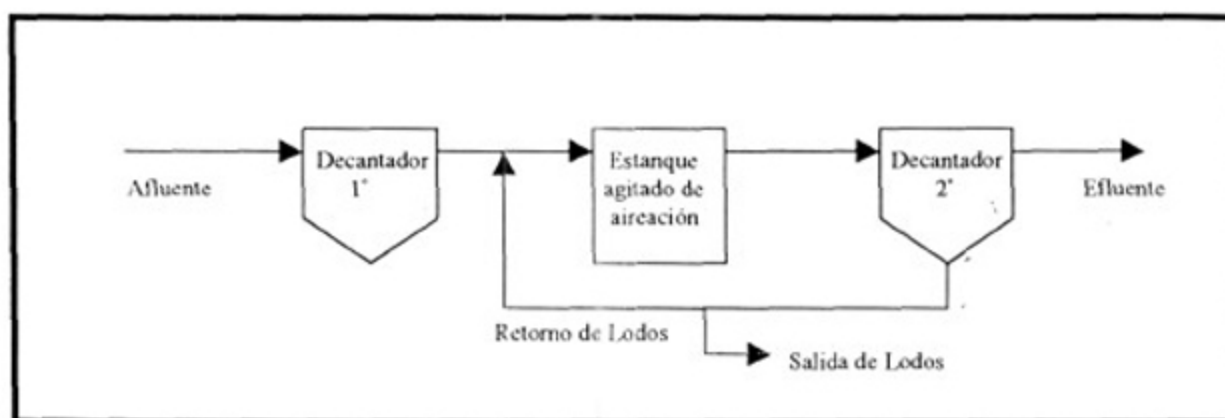
*Figura 1.1. Reacción de la biodegradación de materia orgánica*

La **figura 1.2** representa una instalación de tratamiento aeróbio de lodos activados que es el proceso más utilizado para la depuración de aguas residuales. El proceso se fundamenta en el empleo de microorganismos aeróbios para descomponer la materia orgánica con generación de un lodo floculado, por lo que el control del oxígeno es de primordial importancia.

En el tratamiento de éstas aguas se debe considerar la disposición de lodos que se generan. Los tratamientos aerobios se pueden clasificar en tratamientos con biomasa suspendida y fija. Con biomasa suspendida operan aquellos que utilizan lodos activados y lagunas aireadas; con biomasa fija trabajan los biofiltros y los contactores.

La presencia de compuestos tóxicos, tales como; fenoles, cianuros y aceites etc., disminuye la velocidad de crecimiento de los microorganismos y en algunos casos lo inhibe por completo.

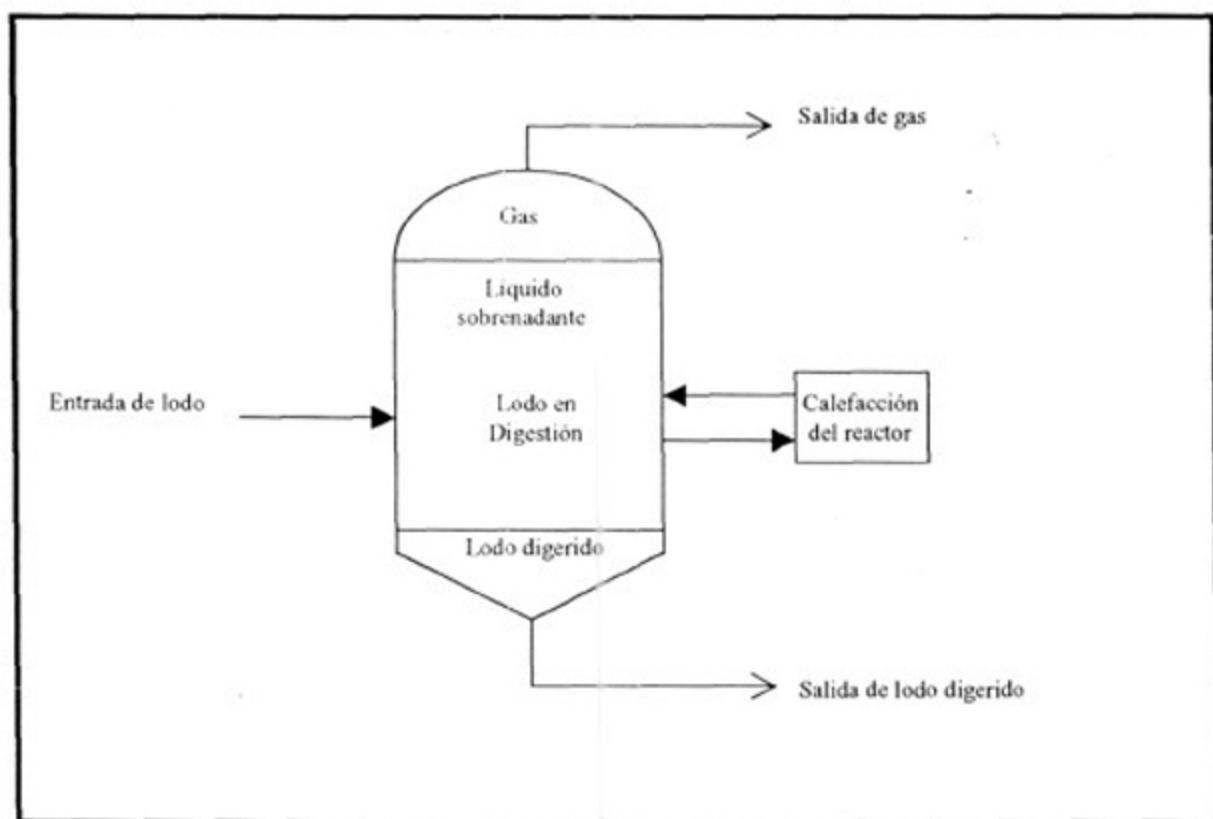




*Figura 1.2. Esquema de una instalación para tratamiento aeróbico de lodos lixiviados*

**Tratamiento anaeróbico.** En este proceso la descomposición de la materia orgánica por bacterias se realiza en ausencia de aire, ya que el oxígeno necesario para su desarrollo lo obtienen de la materia orgánica. La descomposición pasa por tres procesos: *licuefacción*, *gasificación* y *mineralización*, obteniéndose un producto sólido inerte y gases.

Para la descomposición de la materia orgánica, en donde los distintos tipos de bacterias que actúan sobre la materia orgánica deben estar en condiciones adecuadas para su evolución. La **figura 1.3** muestra un reactor anaeróbico convencional, en donde la biomasa se encuentra en la parte media del reactor o zona de digestión. En la superior hay una capa de líquido sobrenadante y arriba de ésta capa se encuentran los gases que se producen por la digestión de la materia orgánica. En la sección inferior se encuentran los productos sólidos o lodos digeridos, que también contienen algo de biomasa.



*Figura 1.3. Esquema de reactor anaerobio convencional*

#### **1.1.4. Tratamiento terciario.**

Se aplica para la eliminación de contaminantes que no fueron eliminados en los tratamientos primarios y secundarios. Los objetivos que se persiguen en el tratamiento terciario o avanzado son: la desinfección para eliminar parásitos y gérmenes patógenos, eliminación de color y algunos detergentes, eliminación de fosfatos para combatir la eutroficación de los cuerpos receptores, eliminación total o parcial de los compuestos nitrogenados.

Sin embargo, la mayoría de los tratamientos terciarios usados para limpiar las aguas residuales no eliminan completamente algunos de los compuestos químicos considerados altamente tóxicos. Entre los cuales se encuentran los compuestos orgánicos como el fenol, los clorofenoles, las dioxinas, los dibenzofuranos y todos los plaguicidas (**Martínez Rojas, 2000**).

La biodegradación es probablemente la técnica mas frecuentemente utilizada para tratar las aguas residuales. Sin embargo, muchos compuestos orgánicos son letales para los microorganismos aún en dosis muy pequeñas, lo que limita la aplicación de los procesos biológicos a los casos donde no se pueden detectar contaminantes que inhiban el desarrollo de las bacterias del proceso.

Los plaguicidas son compuestos orgánicos recalcitrantes o refractarios que no se oxidan facilmente, por lo que son altamente resistentes a la degradación metabólica. También hay otros compuestos orgánicos cuya degradación metabólica se lleva a cabo muy lentamente, a los cuales se les denomina compuestos persistentes. Estos compuestos pueden inhibir o suprimir el crecimiento de los cultivos bacterianos encargados de la oxidación biológica.

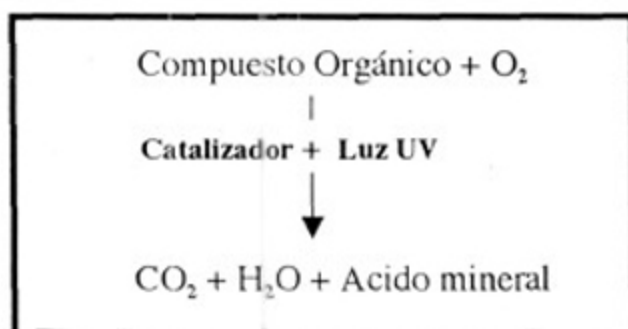
Por lo tanto es importante desarrollar una tecnología adecuada que sea una opción para la degradación de los contaminantes recalcitrantes y llevarlos a productos finales como dióxido de carbono amoniaco, ácido clorhídrico y agua (**Moctezuma E. y col., 1999**).

## **1.2. Procesos de oxidación avanzada: Fotocatálisis.**

Los procesos avanzados de oxidación ofrecen otra alternativa para el tratamiento de los plaguicidas y de muchas sustancias orgánicas recalcitrantes que pueden estar presentes en el agua. Los cuales pueden usarse como *pretratamiento* antes de un tratamiento biológico para contaminantes persistentes a la biodegradación o como proceso de *postratamiento* para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores (**Serpone y Ollis, 1991**). La oxidación fotocatalítica que forma parte de los procesos de oxidación avanzada es un método que elimina parcial o totalmente a los contaminantes presentes en el agua. A diferencia de otros tratamientos fisicoquímicos que solo promueve un cambio en la fase del contaminante, la fotocatálisis produce un

cambio en la estructura de la materia, obteniendo productos finales menos tóxicos que el contaminante inicial.

El proceso fotocatalítico esta basado en la formación de los radicales hidroxilos por la activación de un material semiconductor (catalizador) con una radiación de baja energía (luz UV). Todo el proceso puede ser representado por la siguiente reacción (**Ray and Chen, 1998**).



*Figura 1.4. Reacción general de Fotocatálisis.*

El catalizador más utilizado en este tipo de reacciones es el  $\text{TiO}_2$ . Aunque existen diferentes fuentes de  $\text{TiO}_2$ , el dióxido de titanio Degussa P25 ha llegado a ser un estándar debido a su naturaleza bien definida y su considerable actividad fotocatalítica. El dióxido de titanio no es tóxico, es un material resistente a la corrosión que puede mineralizar una gran variedad de compuestos orgánicos cuando es iluminado con luz ultravioleta de 365 nm. El  $\text{TiO}_2$  iluminado con luz UV es capaz de destruir contaminantes orgánicos como lo son: alcanos, pesticidas, colorantes aromáticos y halo aromáticos que estan comunmente presentes en las aguas de desecho industrial (**Ray and Chen, 1998**).

### 1.3. Plaguicidas

Un plaguicida es cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinada a prevenir, destruir o controlar cualquier plaga, incluyendo los vectores de enfermedades humanas o de los animales, las especies no deseadas de plantas o animales 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, también aquellos que pueden administrarse a los animales para combatir insectos, arácnidos u otras plagas en o sobre sus cuerpos. (Waxman, 1998).

El término plaguicida incluye también los siguientes tipos de sustancias:

1. Sustancias reguladoras del crecimiento de las plantas.
1. Defoliantes
1. Desecantes
1. Agentes para reducir la densidad de la fruta
1. Agentes para evitar la caída prematura de la fruta y
1. Sustancias aplicadas a los cultivos antes o después de la cosecha, para proteger el producto contra el deterioro, durante el almacenamiento y transporte (FAO, 1986).

Las soluciones comerciales de plaguicidas incluyen, además del principio activo:

1. Sustancias transportadoras (vehículos), usualmente diluyentes, como agua y derivados del petróleo.
1. Aditivos que modifican las propiedades del líquido, otorgándoles otras características como absorción, retención y adhesión. Hay que tener en cuenta las consecuencias de estas sustancias, que constituyen de por sí gran parte del producto comercial, y sus efectos adversos que a veces exceden el de los ingredientes activos. Por ejemplo, el tetracloruro de carbono y el cloroformo, potentes agentes tóxicos hepáticos y del sistema nervioso central, pueden emplearse como ingredientes "inertes" sin ser mencionados en las etiquetas.
1. Otras sustancias que pueden tener efectos adversos y que están también presentes en los plaguicidas son las impurezas, como por ejemplo las dioxinas (TCDD) presentes en algunos herbicidas clorofenoxi, la etilen-tiourea en fungicidas bis-ditiocarbámicos y el isomalatión.

### 1.3.1 Clasificación de los plaguicidas

Es importante que se conozcan las tres formas de clasificar los plaguicidas. Estas son:

*Tabla 1.1 Clasificación de los plaguicidas según el organismo que se interesa controlar*

Tipo de Plaguicidas		Organismo a controlar
<i>Insecticida:</i>	Larvicida	Larvas de insectos
	Formicida	Hormigas
	Pulguicida	Pulgas
Acaricida	Garrapaticida	Garrapatas
Nematicida		Nemátodos
Molusquicidas		Moluscos
Rodenticida		Roedores
Avicida:		Aves (palomas)
Columbicida		
Bacteriositiatico y Bactericida		Bacterias
Fungicidas		Hongos
Herbicidas		Plantas indeseables

*Tabla 1.2. Clasificación de los plaguicidas según la estructura química*

Bipiridilos
Carbamatos
Compuestos organo-estánicos
Compuestos organoclorados
Compuestos organofosforados
Compuestos organo-mercuriales
Triazinas
Derivados del ácido fenoxi-acético
Derivados del cloronitrofenol
Piretroides y piretrinas
Tiocarbamatos
Derivados cumarínicos
Otros

La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha recomendado, sujeta a actualizaciones periódicas, una clasificación de plaguicidas según el grado de peligrosidad, entendiendo ésta como su capacidad de producir daño agudo a la salud cuando se dan una o múltiples exposiciones en un tiempo relativamente corto (WHO/IPCS/96).

**Tabla 1.3.** Clasificación según la toxicidad aguda

Clasificación de plaguicidas debido a su peligrosidad
a. Formas de mayor y menor riesgo de cada producto, b. Ingrediente activo, y c. Formulaciones.

### 1.3.2. Usos de los plaguicidas

La siguiente tabla revela cómo se distribuye el uso de los plaguicidas en los diferentes cultivos en el ámbito mundial.

*Tabla 1.4. Uso de los plaguicidas en diferentes cultivos en el mundo*

Cultivo	Plaguicida
Algodón, arroz, frutas y hortalizas	Uso elevado de insecticidas
Cereales, soya y caña de azúcar	Demandan el 70% de los herbicidas
Arboles frutales, vid y hortalizas	Demandan el 50% de los fungicidas
Cereales de grano pequeño (trigo y cebada), maíz, arroz y algodón	El 50% de los productos fitosanitarios

Actualmente, el uso principal de los plaguicidas en América Latina está dirigido al cultivo del plátano, café, caña de azúcar, hortalizas, plantas ornamentales y granos básicos. (Albert, L., 1990).

### 1.3.3. Efectos a largo plazo

Los efectos a largo plazo de los plaguicidas se deben a los procesos patológicos que se desarrollan en el organismo, generalmente por la exposición repetida a dosis bajas, independiente del período de latencia o de la intensidad de la exposición (**Herrera A., 1989**). Entre los principales efectos a largo plazo por el empleo de plaguicidas sintéticos que han sido demostrados hasta la fecha se encuentran señalados en la **tabla 1.5**.

*Tabla 1.5. Efectos a largo plazo por el empleo de plaguicidas sintéticos*

<b>A. Trastornos neurológicos</b>	
Neurotoxicidad retardada:	Ciertos organofosforados como leptofós y carbamatos como carbaril
Cambios de conducta:	Algunos insecticidas organofosforados
Lesiones del Sistema Nervioso Central:	Insecticidas organoclorados y organofosforados; fungicidas mercuriales
Neuritis periférica:	Herbicidas clorofenoxi, piretroides y algunos insecticidas organofosforados
<b>B. Reproductivos</b>	
Esterilidad en el hombre:	Dibromocloropropano (DBCP)
Disminución del índice de fertilidad:	Captán (en animales y posiblemente en hombres) y el Agente Naranja (2,4-D + 2,4,5-T)
<b>C. Efectos cutáneos</b>	
Dermatitis de contacto:	Paraquat; captafol; 2,4-D y mancozeb
Reacción alérgica:	Barbán, benomyl, DDT, lindano, zineb, malatión
<b>D. Cáncer</b>	
Carcinógenos para el hombre	Compuestos arsenicales y aceites minerales
Probablemente Carcinógenos para el hombre:	Dibromuro de etileno, oxido de etileno, clordecona, clorofenoles, derivados del ácido fenoxiacético, DDT, mirex, toxafeno, 1,3-dicloropropano, hexaclorobenceno, hexaclorociclohexano, nitrofen, ortofenilato de sodio y sulfato
<b>E. Efectos oftalmológicos</b>	
Formación de cataratas:	Diquat
Atrofia del nervio óptico:	Bromuro de metilo
Alteraciones de la mácula:	Fentión
<b>F. Neumonitis y fibrosis pulmonar</b>	
	Paraquat



### 1.3.4. Contaminantes prioritarios

La EPA ha establecido de los 129, aproximadamente, contaminantes prioritarios identificados, agrupados en 65 clases.

La elección de qué contaminantes deben ser considerados como prioritarios se ha hecho en función de su relación o potencial relación con procesos carcinógenos, mutaciones, teratomas o su alta toxicidad. Muchos de los contaminantes prioritarios de origen orgánico corresponden a compuestos orgánicos volátiles (COV).

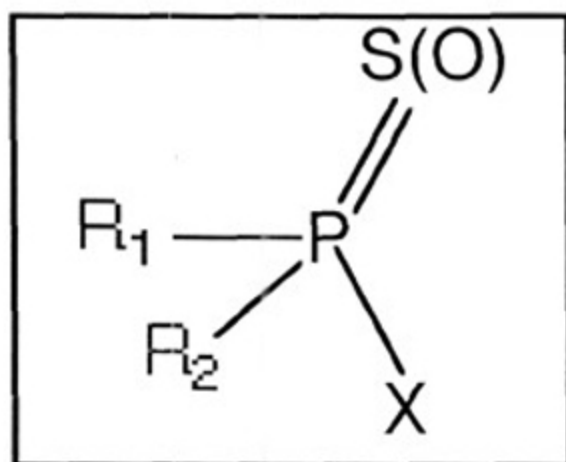
La **tabla 1**, del **apéndice A** presenta ejemplos de los contaminantes prioritarios. (Metcalf,1996). Entre los que se encuentran los compuestos organofosforados y los bupiridilo. La **tabla 2** contiene límites permisibles en agua para consumo humano, de algunos de éstos contaminantes según la Unión Europea (EC, 1998).

## 1.4. Plaguicidas organofosforados y carbamatos.

### 1.4.1. Organofosforados.

Actualmente, se cuenta con mas de 200 sustancias químicas que se emplean principalmente como insecticidas y nematocidas. Algunas de ellas se utilizan también como herbicidas, fungicidas, plastificantes y fluídos hidráulicos (en la industria) y como arma de guerra química.

Los organofosforados son ésteres del ácido fosfórico (unión de un ácido y un alcohol) y una variedad de alcoholes, generalmente liposolubles. Su estructura química básica se representa en la **figura 1.5**.



*Figura 1.5. Estructura química de los plaguicidas organofosforados.*

En donde  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  pueden ser los grupos alquilo, alcoxi, ariloxi, amido u otros.  $\text{X}$  puede ser un grupo haluro, fenoxi, tiofenoxi, fosfato, carboxilato, etc.

Cuando el átomo que se une al fósforo con el doble enlace es el oxígeno, el compuesto se denomina **OXON**, y es un potente inhibidor de la enzima colinesterasa y de otras esterasas. Sin embargo, con el oxígeno en esta posición, también se favorece la hidrólisis del compuesto, especialmente bajo condiciones alcalinas. Para hacer estos compuestos más resistentes a esta hidrólisis, y por consiguiente, prolongar su vida media en el ambiente, muchos organofosforados presentan un átomo de azufre en vez del átomo de oxígeno. Estos organofosforados se denominan **TIONES**.

#### **1.4.2. Propiedades fisicoquímicas de los organofosforados**

- a) La mayor parte de ellos son liposolubles, lo que favorece su penetración al organismo.
- b) Poseen baja presión de vapor, con excepción de algunos pocos (por ejemplo, el diclorvos). Esto los hace poco volátiles.

- c) La principal forma de degradación en el ambiente es la hidrólisis, especialmente bajo condiciones alcalinas, lo que tiene importancia en el proceso de destrucción del plaguicida.

La siguiente tabla muestra algunos nombre genéricos comerciales de plaguicidas organofosforados.

*Tabla 1.6. Formulaciones comerciales de plaguicidas organofosforados.*

NOMBRE GENÉRICO	NOMBRE COMERCIAL
Primiphosmethyl	Actellic
Pyrazophos	Afugan, Missile
Fenitrothion	Agrotion, Sumition
Coumaphos	Asuntol, CoRal
Fenthion	Baytex, Lebaycid
Dicrotophos	Bidrin, Carbicron
Phenthoate	Cidial, Tanone, Aimsam
Terbuphos	Counter, Rimafos
Profenophos	Curacron, Tambo
Azinphosmethyl	Gusathion M, Guthion
Triazophos	Hostathion
Isoxathion	Karphos
Malathion	Maltox, Carbofos, Cythion, Belation
Etoprofos	Mocap
Fenamiphos	Nemacur
Diazinón	Spectracide Diazinón, Basudín
Methamidophos	Tamarón, Metamidofos, Monitor, M.T.D.
Tetrachlorvinphos	Tetrachlorvinfos, Gardona
Parathión	Thiophos, Folidol, Bladan, Niran
Triclorphon	Dipterex, Danex, Neguvón
DDVP, Dichlorvos	Vapona, DDVP, NUVAN

Los tiones son inhibidores pobres de la colinesterasa, pero penetran las membranas biológicas más rápidamente que los oxones. La sustitución de uno de los radicales oxígenos del átomo de fósforo, por un átomo de flúor, formando el fluorofosfato de alquilo correspondiente, generalmente incrementa su acción anticolinesterásica y, especialmente, dificulta la regeneración de las enzimas inhibidas.

En el ambiente, los tiones se convierten en oxones por acción del oxígeno y la luz solar y, en el organismo, por acción de las enzimas microsomales del hígado. En otras palabras, los tiones son sustancias altamente tóxicas por su habilidad de atravesar las barreras biológicas y por la facilidad de convertirse en oxones dentro del organismo.

### **1.4.3. Toxicidad**

Como ya se ha mencionado los plaguicidas organofosforados son inhibidores de la producción de ciertas enzimas en el sistema nervioso, particularmente de la colinesterasa. Esta inhibición produce una acumulación de la acetilcolina en las uniones o sinapsis entre neurona-neurona o neurona-músculo, causando rápidamente calambres en los músculos voluntarios y finalmente páralisis; lo que conduce a la muerte.

Ciertamente, un envenenamiento ocasionado por un compuesto organofosforado, es esencialmente debido a la acetilcolina. (*O'Connor, Fryer y Kee, 1998*).

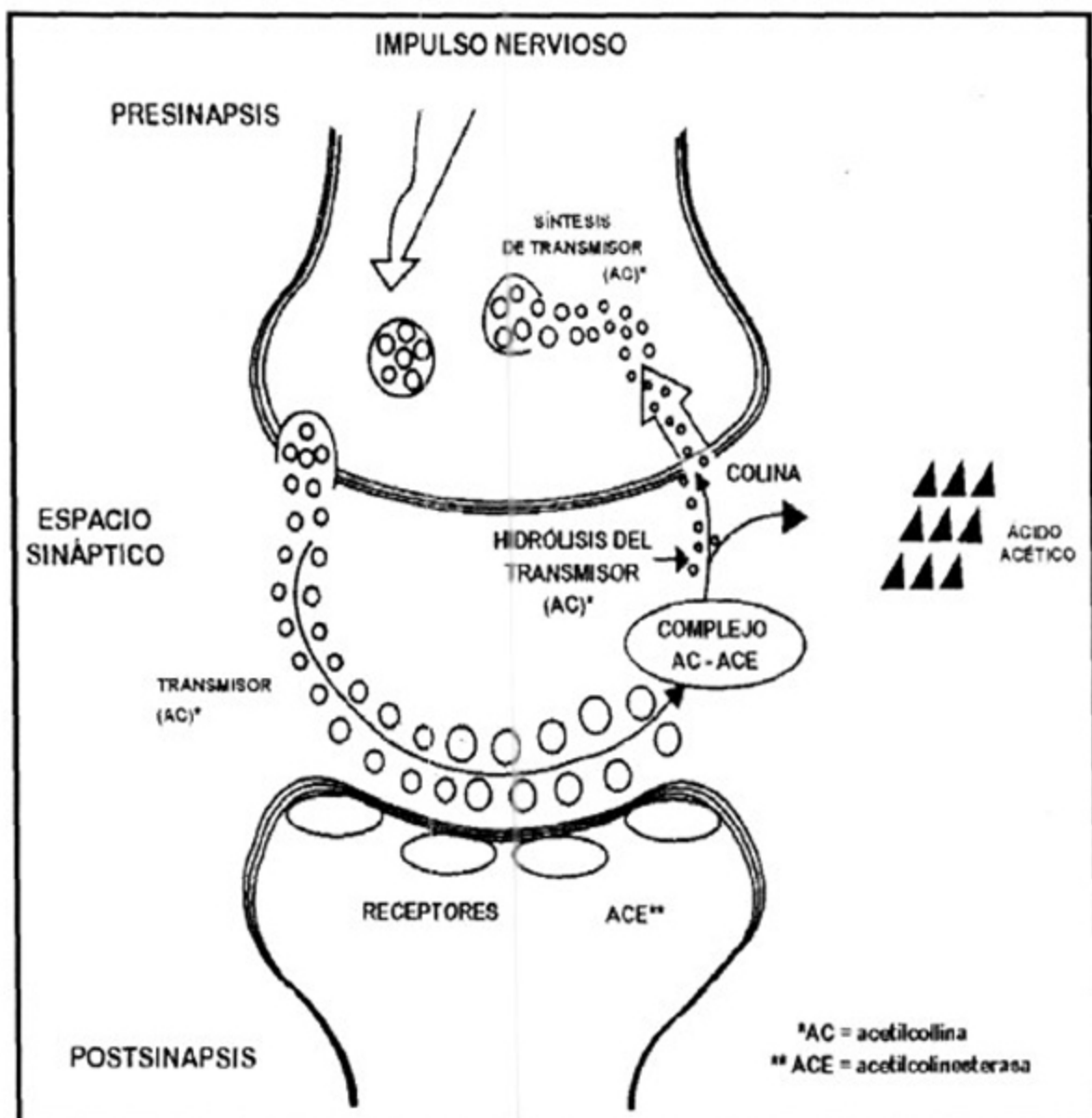
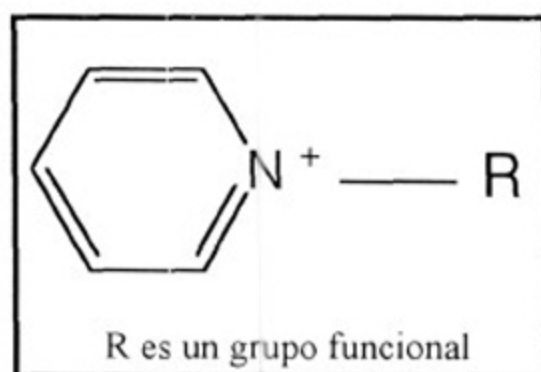


Figura 1.6. Inhibición de la actividad colinesterasa

## 1.5. Herbicidas biperidilos y clorofenoxi.

### 1.5.1 Características generales.

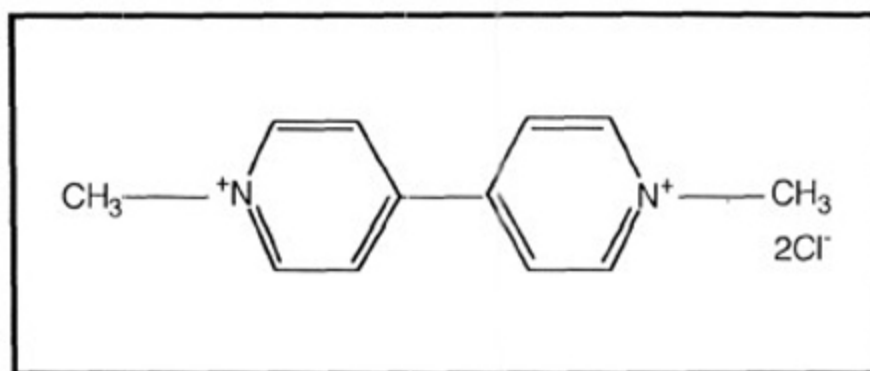
Los biperidilos son herbicidas sólidos, insípidos e inodoros y son muy solubles en agua. La fórmula química de éstos compuestos esta representada en la **figura 1.7**.



*Figura 1.7. Estructura genérica de los herbicidas derivados del dipiridilo.*

Estos herbicidas son compuestos iónicos, sólidos cristalinos, muy solubles en agua y estables en soluciones ácidas o neutras, aunque son disueltas más fácilmente en medio alcalino. Son solubles en disolventes orgánicos especialmente en los polares. Estos herbicidas se absorben por las hojas, siendo tóxicos para muchas especies vegetales por mera acción de contacto.

Dentro de este grupo se consideran el paraquat (**Figura 1.8**) y el diquat. En su forma líquida, el paraquat se utiliza como herbicida de contacto para destruir las partes verdes de las plantas en presencia de la luz solar. El uso más frecuente del diquat es como herbicida acuático.



**Figura 1.8.** Estructura Química del Paraquat.

Las soluciones concentradas de paraquat corroen algunos metales y se inactivan rápidamente en contacto con los minerales arcillosos del suelo.

Los preparados comerciales del paraquat vienen formulados en concentraciones variables a los que se le agregan anticorrosivos y agentes surfactantes. Estos últimos no se adicionan cuando se va a usar como herbicida acuático. También están disponibles una mezcla de paraquat 100-200 g/l (10 a 20%) + diquat 25 g/l (2.5%) y gránulos solubles en agua con 25 g/kg (2.5%) de paraquat + 25 g/kg (2.5%) de diquat. Igualmente, se comercializan mezclas de paraquat con herbicidas residuales.

Para contrarrestar el uso inadvertido o con fines suicidas de las preparaciones comerciales de paraquat, algunas compañías han optado por adicionarles sustancias de olor nauseabundo, eméticos y colorantes para diferenciarlo de productos caseros.

Algunos nombres genéricos y comerciales de paraquat se presentan en la siguiente tabla.

**Tabla 1.7.** Nombres genéricos y comerciales del paraquat

Nombre genérico	Nombre comercial
Paraquat (cloruro, dicloruro)	Gramoxone Gramuron (mezcla con diuron) Herboxone Herbipol Pillarxone Radex D

### 1.5.2. Propiedades fisicoquímicas del Paraquat.

En su forma pura el paraquat es un sólido cristalino de color puro blanco o amarillo pálido, altamente higroscópico y sin olor. El peso molecular de la sal diclorada es de 257.20 g/gmol. Esta sal es poco estable con la temperatura y se descompone en un rango de 175 a 180°C, la presión de vapor de la sal es despreciable a temperatura ambiente. La densidad específica de este compuesto es de 1.24 a 20°C. El paraquat es poco soluble en la mayoría de los solventes orgánicos, pero su solubilidad en agua es excelente alcanzado los 700 mg/g a 20°C.

### 1.5.3. Toxicidad del paraquat

Toxicológicamente, la vía de absorción más importante es la digestiva, puesto que es la más frecuentemente involucrada en casos de intoxicación (accidental o suicida). La absorción por la piel y la vía respiratoria es menor. Sin embargo, dada su corrosividad el paraquat puede ulcerar tanto la piel como la mucosa respiratoria, pudiéndose incrementar su absorción por estas vías. Igual sucede si la piel presenta raspaduras o heridas.

El paraquat puede ocasionar toxicidad sistémica. Este tipo de toxicidad se refiere al daño que la sustancia provoca a los sistemas del organismo. Así, se sabe que ingerido en dosis suficiente, el paraquat tiene efectos muy severos sobre el tracto gastrointestinal, los riñones, el hígado, el corazón, los pulmones y en otros órganos. También puede ser medido en sangre y orina utilizando técnicas de espectrofotometría, cromatografía de gas o líquido y radioinmunoensayo. Los equipos para éste tipo de análisis solo se encuentran en laboratorios con infraestructura de alta tecnología. En la **tabla 1.8** se muestran niveles obtenidos por cromatografía o espectrofotometría de paraquat, después de haber sido ingerido y asociados con alta probabilidad de muerte .

*Tabla 1.8. Niveles de Paraquat, con probabilidad de causar muerte por ingestión.*

2 mg/L a las 4 horas 0.9 mg/L a las 6 horas 0.10 mg/L a las 24 horas
--



## 1.6. Fenoles

### 1.6.1 Usos del fenol

El fenol es un sólido blanco o incoloro muy soluble en agua y rápidamente flamable. El fenol se vende y se usa en solución acuosa. La cual tiene un olor fuerte e irritable. El mayor uso del fenol es en la producción de resinas fenólicas, es utilizado en la manufactura del caprolactam (empleado en la fabricación de nylon 6 y otras fibras sintéticas) y del bisfenol A (utilizado en la fabricación de resinas). El fenol se utiliza como agente activo en los desinfectantes caseros y hospitalarios. El fenol tienen usos médicos en productos externos y orales, éstos incluyen pomadas, gotas para los ojos y oídos, lociones para las molestias de resfriados, enjuagues bucales, gotas para dolor de dientes, pomadas analgésicas, pastillas para la garganta y lociones antisépticas. Dado que hoy el fenol se utiliza con mucha frecuencia, éste compuesto ha sido encontrado en agua potable, aire, escapes automotrices, humo de tabaco y marihuana, en algunos alimentos ahumados, pollo frito y algunas especies de pescado (ATSDR, 1999).

### 1.6.2. Toxicología del fenol.

Es un veneno protoplasmático que daña toda clase de células, las dosis fatales de fenol pueden originar graves efectos toxicológicos predominantemente sobre el sistema nervioso central (Manahan, 1992). Es tóxico para el ser humano a través de exposición oral. Se ha reportado ser fatal con ingestión de 1g., con síntomas que incluyen debilidad muscular y temblores, pérdida de la coordinación, parálisis, convulsiones, estado de coma y paros respiratorios. También se han reportado cambios en la sangre, el hígado y riñones. La toxicidad cardíaca incluye pulso débil, depresión cardíaca y reducción de presión arterial. Todos estos efectos se han observado en humanos expuestos al fenol. Estos efectos se han comprobado con experimentos en animales como la prueba LD<sub>50</sub> en ratas, ratones y conejos, que han demostrado que el fenol posee una toxicidad elevada en la exposición oral.

La USEPA ha clasificado al fenol como un grupo D, no clasificable como cancerígeno en humanos, basado en la falta de datos concernientes de los efectos cancerígenos en humanos y animales. La **tabla 3 del apéndice A**, muestra límites máximos permisibles de las Normas Mexicanas para descarga de aguas residuales con fenol (**DOF, 1993**).

## **1.7. Clorofenoles**

Los clorofenoles son un grupo de sustancias químicas producidas, añadiendo cloro al fenol que es un compuesto químico aromático derivado del benceno. Hay 5 tipos básicos de clorofenoles y 19 clorofenoles diferentes. La mayoría de los clorofenoles son sólidos a temperatura ambiente. Tienen un fuerte sabor y olor a medicamento por lo que es posible detectar el sabor de pequeñas cantidades de clorofenoles en agua.

### **1.7.1. Uso de los Clorofenoles**

Algunos clorofenoles se usan como pesticidas y otros son usados como antisépticos. Han sido usados como agente antipolillas, fungicidas, germicidas y conservadores de maderas. Los monoclorofenoles, especialmente el 4-clorofenol, se ha utilizado como antiséptico y desinfectante (**ATSDR, 1999**).

### **1.7.2 . Toxicidad de los clorofenoles**

Algunos trabajadores expuestos a pesticidas que contienen clorofenoles han desarrollado acné y lesiones breves del hígado. Hay evidencia que sugiere que puede haber una tasa mayor de cáncer en gente expuesta a clorofenoles por largo tiempo. Sin embargo, la gente sometida a éste estudio también estuvo expuesta a otras sustancias químicas. En estudios de laboratorio, los animales que recibieron altos niveles de clorofenol en la comida o en el agua manifestaron efectos al hígado y al sistema inmunitario. También se observó que subieron menos de peso que animales los que no recibieron clorofenoles.

En estudios de animales, un clorofenol, el 2,4,6-triclorofenol, produjo leucemia en ratas y cáncer el hígado en ratones, por tanto es razonable predecir que el 2,4,6-triclorofenol es carcinogénico (ATSDR, 1999)

## 1.8 Dióxido de Titanio

El dióxido de titanio se encuentra en la naturaleza en tres fases cristalinas: rutilo, anatasa y brookita. Las dos primeras fases tienen una estructura tetragonal y la última una estructura rómbica. Los depósitos más importantes de minerales que contienen titanio se encuentran en Australia y Brasil.

El dióxido de titanio comercial se prepara industrialmente por hidrólisis en caliente de soluciones del mineral ilmenita en ácido sulfúrico concentrado. Actualmente, es utilizado un proceso de producción del  $TiO_2$  a presión y temperatura elevadas (20 atm,  $250^\circ C$ ). También se prepara por oxidación de  $TiCl_4$  con aire enriquecido con oxígeno puro. En este proceso se produce mayoritariamente rutilo, que es la fase de mayor importancia industrial. Además, se puede recuperar el cloro generado en el proceso (Bruni, 1964).

### 1.8.1. Usos del $TiO_2$ .

El óxido de titanio se utiliza como base de todas las pinturas vinílicas, en especial, en aquellas que no llevan color. También se usa para reforzar a las mezclas de polímeros de uso doméstico e industrial. Cualquier producto de plástico contiene al menos un 30% en peso de óxido de titanio. El hule de las llantas de costado blanco llega a tener hasta un 60% de óxido de titanio.

### 1.8.2. Toxicología del Dióxido de Titanio

Los estudios toxicológicos del dióxido de titanio no muestran ningún efecto significativo en contra de la salud. Sin embargo, se puede decir que existen algunos riesgos para la salud, tal como se indica en la **tabla 1.9**.

*Tabla 1.9. Algunos riesgos para la salud del dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>).*

<b>Inhalación:</b>	Polvo inerte molesto. Efecto temporal de sequedad o irritación de las mucosas. La exposición al polvo puede agravar problemas respiratorios persistentes.
<b>Ojos:</b>	Solo existe el riesgo de alojamiento de un cuerpo extraño inerte.
<b>Piel:</b>	No corrosivo y no irritante. El contacto prolongado puede provocar erupciones irritantes debido al secado de la piel y/o a la abrasión mecánica iniciada por un contacto entre piel-piel o piel-ropa.
<b>Absorción por la piel:</b>	No aplica
<b>Ingestión:</b>	No constituye un riesgo durante el uso industrial normal.

## 1.9. Objetivos

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo general el estudio de la degradación fotocatalítica de varios compuestos orgánicos recalcitrantes como son el fenol, 4-clorofenol y paraquat, grado reactivo. Así como dos plaguicidas comerciales; folidol M50 y herbipol. Estos compuestos orgánicos pueden estar presentes en las aguas residuales de origen doméstico, agrícola e industrial.

### *Objetivos particulares:*

Primero, estudiar la degradación de éstos compuestos orgánicos en un reactor fotocatalítico de lote, para determinar el efecto de los parámetros de reacción más importantes como son:

1. Flujo de oxígeno
2. pH's óptimos en la degradación;
3. Carga de catalizador

Para así, optimizar las condiciones de reacción en el reactor para lograr la destrucción eficiente de los contaminantes.

Segundo, construir una planta piloto, en base a los resultados obtenidos en el reactor de lote, con capacidad de tratar hasta 10 litros de agua contaminada con fenol, 4-clorofenol y paraquat, con el fin de poder determinar si es posible utilizar los procesos de oxidación fotocatalítica en volúmenes grandes de aguas residuales contaminadas con compuestos orgánicos altamente tóxicos ó recalcitrantes.

## 2. ANTECEDENTES DE LOS PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACION.

En el comercio mundial existen mas de 100,000 sustancias, además, anualmente se desarrollan al menos otras 300 sustancias químicas nuevas (**Bumpus A.J. y col. 1999**); que se utilizan en una gran variedad de aplicaciones entre las que se encuentran, medicinas, agroquímicos y uso industrial. Desafortunadamente, no se cuenta con la información toxicológica de todas ellas.

Es bien sabido que ya se ha contaminado el aire, el agua y los suelos. Los recursos acuíferos de buena calidad son cada vez mas escasos, pues se están agotando a un paso acelerado y, además muchos de ellos se encuentran contaminados.

Según el INE en México se combinan dos fuentes principales de deterioro de las aguas, por un lado la erosión por el uso de los suelos y por otro la descarga de contaminantes industriales y domésticos.

Las leyes o normas de regularización en la calidad del agua para su descontaminación, cada vez son mucho más estrictas, debido a ésto se han estudiado y desarrollado nuevas tecnologías y/o tratamientos de purificación. La aplicación de éstos debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar (**Metcalf, 1999**).

### 2.1 Procesos Avanzados de Oxidación

Como ya se mencionó anteriormente, los procesos para el tratamiento de aguas residuales se llevan a cabo en tres etapas, en donde la última etapa tiene como objetivo separar o degradar a los compuestos orgánicos recalcitrantes que no se pueden degradar en las etapas previas.

Las tecnologías tradicionales que se utilizan para el tratamiento de sustancias orgánicas están basadas en procesos de adsorción con carbón activado o por arrastre con aire. Sin embargo, dichos procesos sólo transfieren los contaminantes de su fase acuosa a otra que resulta también contaminada, por lo que el problema persiste. En estos casos, los contaminantes no son destruidos, solamente son transferidos de un medio a otro.

Actualmente, existe un grupo de tecnologías basadas en procesos de destrucción de los contaminantes por medio de sustancias químicas conocidas como radicales hidroxilos, los cuales tienen la propiedad de ser altamente oxidantes. En estas tecnologías llamadas "procesos avanzados de oxidación" (PAO's), los radicales  $\text{OH}\cdot$  reaccionan con el contaminante y lo transforman en compuestos inofensivos al medio ambiente. Dichas tecnologías están comenzando a ser implementadas en América del Norte, Europa y Japón. En Almería, España; se encuentra una planta piloto utilizando la fotocatalisis con colectores solares (**Blanco y Malato, 2001**).

Los radicales  $\text{OH}\cdot$  pueden ser generados por medio de procesos químicos, fotoquímicos o por una combinación de ambos. La **tabla 2.1** presenta un enlistado de los procesos de oxidación avanzados (PAO's), clasificados de acuerdo a la forma en que se generan los radicales  $\text{OH}\cdot$ . Además, la **tabla 2.2** presenta una lista de las ventajas de los procesos avanzados de oxidación comparado con los procesos fisicoquímicos.

**Tabla 2.1 . Las tecnologías Avanzadas de Oxidación (X. Doménech, Wilson F. Jardin y Marta I. Litter, 2001; Litter 1999).**

<i>Procesos Avanzados de Oxidación</i>	
<b>Procesos no fotoquímicos</b>	<b>Procesos Fotoquímicos</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ozonización en medio alcalino (<math>\text{O}_3/\text{OH}^-</math>)</li> <li>• Ozonización con peróxido de hidrógeno (<math>\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2</math>)</li> <li>• Procesos Fenton (<math>\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2</math>)</li> <li>• Radiólisis y tratamiento con haces de electrones</li> <li>• Plasma no térmico</li> <li>• Oxidación electroquímica</li> <li>• Oxidación en agua sub y supercrítica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UV/V)</li> <li>• UV/ Peróxido de hidrógeno</li> <li>• UV/<math>\text{O}_3</math></li> <li>• Foto-Fenton y relacionados</li> </ul>



*Tabla 2.2. Resumen de las ventajas de éstas nuevas tecnologías sobre los métodos convencionales.*

<b>Ventajas de los procesos avanzados de oxidación</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• No solo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), si no que lo transforman químicamente.</li><li>• Generalmente, se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies oxidantes fuertes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.</li><li>• Usualmente no generan lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.</li><li>• Son muy útiles para tratar contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.</li><li>• Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (ppb).</li><li>• No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.</li><li>• Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos como la desinfección.</li><li>• Generalmente mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.</li><li>• En muchos casos consumen menos energía que otros métodos (incineración).</li><li>• Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos mas económicos como el tratamiento biológico.</li><li>• Eliminan los efectos sobre la salud que pueden causar los desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.</li></ul>



Las tecnologías no fotoquímicas proveen una amplia batería de métodos, cada uno de los cuales tiene una serie de capacidades y de limitaciones. La excelente capacidad de los radicales hidroxilo de oxidar compuestos orgánicos sugiere también la utilidad de explorar su generación fotoquímica. La **tabla 2.3** muestra que el uso de luz proporciona ciertas ventajas en el tratamiento de aguas y efluentes, que no se limitan al aprovechamiento del radical HO• como oxidante.

*Tabla 2.3. Ventajas de las tecnologías fotoquímicas.*

<b>Ventajas de las tecnologías fotoquímicas</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• En algunos casos es posible utilizar los procesos fotolíticos directos, sin necesidad de agregar reactivo químico alguno. Este proceso es importante para compuestos que reaccionan lentamente con HO•.</li><li>• Evita el uso de O<sub>3</sub> o reduce su proporción, con la siguiente reducción de costos, riesgos para la salud y preocupaciones ambientales.</li><li>• Aumenta la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz, evita el uso de tanques grandes y hace mas compactos los sistemas de tratamiento.</li><li>• Evita cambios de pH drásticos (O<sub>3</sub> necesita pH altos).</li><li>• Aumenta la flexibilidad del sistema de tratamiento ya que permite el uso de una variedad de oxidantes y condiciones de operabilidad.</li><li>• Reduce costos operativos debido a un menor consumo de potencia para generar HO•.</li></ul>

La eficiencia de la destrucción fotoquímica de un determinado compuesto puede alterarse drásticamente en función del diseño del reactor (tipo de lámpara, geometría, hidrodinámica, etc.), lo que incide sobre el consumo de energía eléctrica y los costos. Las TAO's mediadas por luz no son adecuadas para procesar mezclas de sustancias de elevada absorptividad, o con altos contenidos de sólidos en suspensión; pues la eficiencia cuántica disminuye por pérdida de luz, por dispersión y/o absorción competitiva.

## 2.2. Fotocatálisis

La fotocatálisis es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el catalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial, entre el sólido excitado y la solución, tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos (**Horts Kisch, 2001**).

## 2.3. Fotocatálisis heterogénea

En el año de 1972, Fujishima y Honda descubrieron la separación de la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno, mediante electrodos de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) iluminados con luz ultravioleta. Aunque el rendimiento de este proceso fue muy pequeño; tal evento marco el inicio de la fotocatálisis (**Fox A. y col., 1993**). Actualmente, se estudia el desarrollo de los procesos fotocatalíticos para aplicarlos en el control de la contaminación ambiental, ya que los compuestos orgánicos recalcitrantes persistentes en las aguas residuales y en el aire, pueden ser oxidados completamente a bióxido de carbono y agua en presencia de  $\text{TiO}_2$  iluminado con luz ultravioleta (**Yates y col. 1995; Matthews 1992**).

Como ya se ha mencionado, el proceso de oxidación fotocatalítica forma parte de los denominados "Procesos Avanzados de Oxidación" (**Bahnemann y colaboradores 1999**). Los cuales no requieren de oxidantes fuertes solo se necesita generar a los radicales ( $\text{OH}^{\cdot}$ ) por diferentes medios como; ultrasonido, fotocatálisis, u ozonización.

**Bard y Kraeutle (1978)** fueron los primeros investigadores en demostrar que los sustratos orgánicos podían ser oxidados por la simple irradiación de un catalizador del tipo semiconductor con luz de longitud apropiada bajo condiciones de aereación (**Fox 1992**). Los procesos fotocatalíticos también presentan una serie de ventajas, (**Mills y col. 1993**) entre los que se pueden mencionar los siguientes:

- Formación de los radicales  $\cdot\text{OH}$ , por radiación UV, altamente reactivos.
- No se tiene formación de compuestos policíclicos.
- Existen catalizadores altamente activos, adaptables a diferentes diseños de sistemas de reactores.
- Mineralización completa de contaminates.

#### **2.4. Procesos Fotocatalíticos**

La fotocatalisis heterogénea puede ser llevada a cabo en varios medios; fase acuosa, fases líquidas puramente orgánicas o soluciones acuosas. Al igual que la catálisis clásica, el proceso en general se describe en cinco pasos independientes (**Martínez Rojas 2000, Litter 1999**):

1. Transferencia de los reactantes de la fase fluida a la superficie del catalizador
2. Adsorción de al menos uno de los reactantes
3. Reacción en la fase adsorbida
4. Desorción de los productos
5. Remoción de los productos de la región interfacial

La reacción fotocatalítica ocurre en la fase adsorbida (3). La única diferencia con la catálisis convencional es el modo de activación del catalizador. La activación térmica es reemplazada por una activación fotónica. En un sistema de fotocatalisis heterogénea, la transformación molecular fotoinducida tiene lugar sobre la superficie del catalizador. La fotocatalisis puede dividirse en dos clases de proceso dependiendo del sitio donde se lleve a cabo la la excitación inicial:

- Cuando la fotoexcitación inicial ocurre en la molécula adsorbida y luego ésta, interacciona con el catalizador en estado basal, este proceso se conoce como **fotorreacción catalizada**.
- Cuando la fotoexcitación tiene lugar en el catalizador y el catalizador fotoexcitado transfiere un electrón o energía a una molécula en estado basal, el cual se conoce como **fotorreacción sensibilizada**.

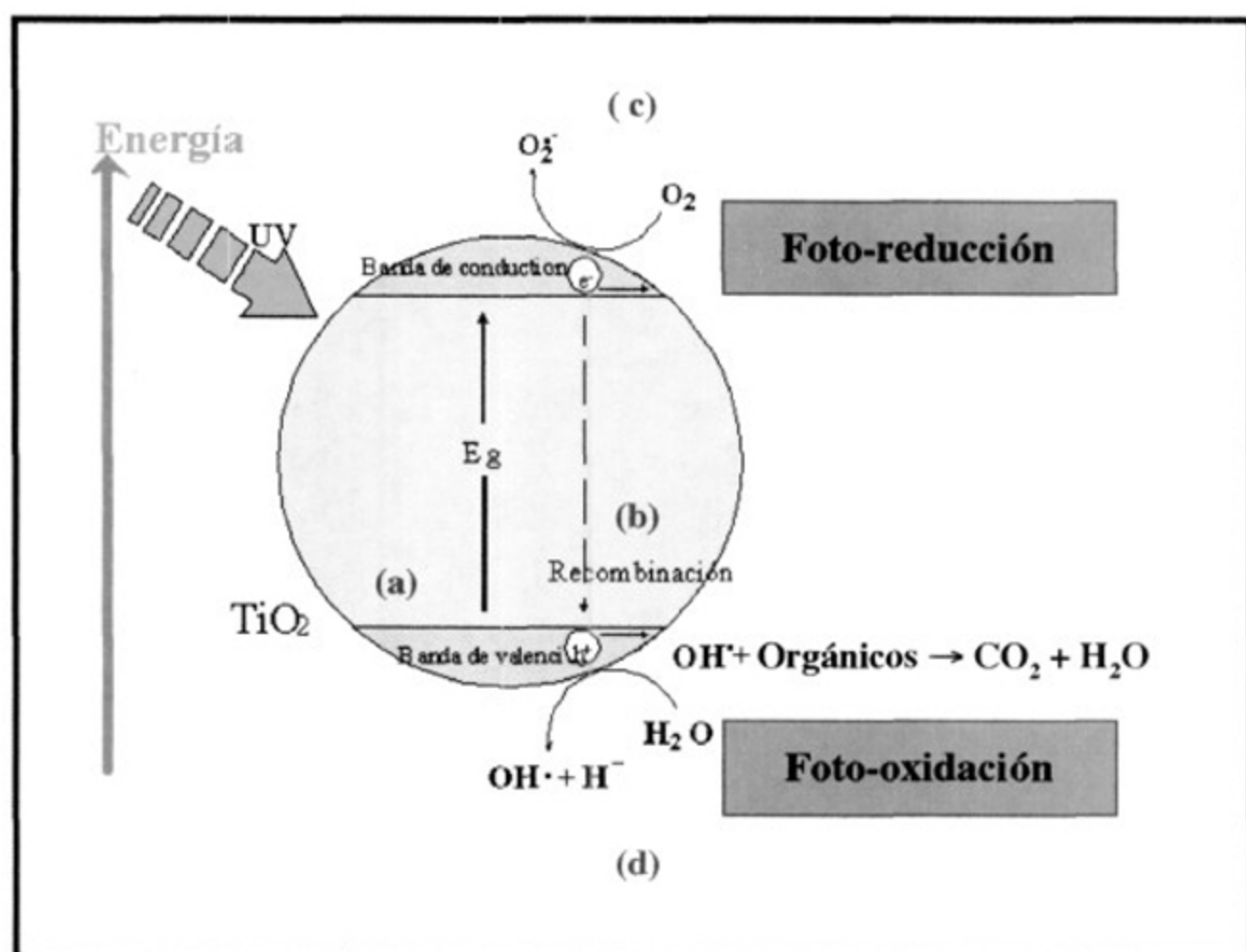
La excitación inicial del sistema es seguida por una transferencia de electrones y/o transferencia de energía. Este proceso subsecuente de excitación que conduce a reacciones químicas en el proceso fotocatalítico heterogéneo ( **Stafford y col., 1996**).

Como éstos procesos se llevan a cabo en presencia de un semiconductor. En este tipo de catalizadores la interacción entre los niveles de energía de los átomos en una estructura cristalina produce una serie de bandas de energía. Entre las cuales hay intervalos de energía en donde no hay estados electrónicos “*permitidos*”; cada uno de éstos intervalos es una banda de “*energía prohibida*” ( $E_G$ ). Los límites de estas bandas de energía son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles mas altos y los niveles desocupados mas bajos.

En solución acuosa los huecos son extraídos energéticamente a la superficie de la partícula donde actúan como agentes oxidantes. Con esta base, la irradiación de una partícula de semiconductor con luz de energía igual o mayor que la de su banda prohibida ( $h\nu \geq E_G$ ) genera la promoción de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción ( $e^-_{BC}$ ) generando una deficiencia de electrones (huecos positivos ( $h^+_{BV}$ ) en la banda de valencia. Al mismo tiempo, en una fase fluida (líquido y/o gas), ocurre una adsorción espontánea y de acuerdo al potencial redox (o nivel de energía de cada adsorbato), ocurre una transferencia de electrones a moléculas aceptoras; también los huecos positivos ( $h^+_{BV}$ ) son transferidos a moléculas donadoras.

La **figura 2.1** esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética. En estas

condiciones, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso las cargas deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (procesos c y d) (Mills, 1993). Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b, respectivamente). El proceso neto de la fotocatalisis es la reacción entre el oxidante B y el reductor A (por ejemplo,  $O_2$  y materia orgánica).



**Figura 2.1.** Procesos que ocurren en la interface semiconductor-electrolito bajo iluminación.

En realidad, en un proceso fotocatalítico se llevan a cabo muchas reacciones simultáneas; tal como se indica en la **tabla 2.4**.

**Tabla 2.4.** Esquema de la reacción fotocatalítica.

Excitación	$TiO_2 + hv \rightarrow e^- + h^+$	T <sub>1</sub>
Adsorción	$O_{red}^{2-} + Ti^{IV} + H_2O \leftrightarrow O_{red}H + Ti^{IV} - OH$	T <sub>2-a</sub>
	$Ti^{IV} + H_2O \leftrightarrow Ti^{IV} - H_2O$	T <sub>2-b</sub>
	$Sitio + R_1 \leftrightarrow R_{1, ads}$	T <sub>3</sub>
	$OH^* + Ti^{IV} \leftrightarrow Ti^{IV} / OH^*$	T <sub>4</sub>
Recombinación	$e^- + h^+ \rightarrow calor$	T <sub>5</sub>
Transferencia de cargas	$Ti^{IV} - OH + h^+ \leftrightarrow Ti^{IV} / OH^*$	T <sub>6-a</sub>
	$Ti^{IV} - H_2O + h^+ \leftrightarrow Ti^{IV} / OH^* + H^+$	T <sub>6-b</sub>
	$R_{i, ads} + h^+ \leftrightarrow R_{i, ads}^+$	T <sub>7</sub>
	$Ti^{IV} + e^- \leftrightarrow Ti^{III}$	T <sub>8-a</sub>
	$Ti^{III} + O_2 \leftrightarrow Ti^{IV} O_2^{\bullet -}$	T <sub>8-b</sub>
Ataque de radicales	$Ti^{IV} / OH^* + R_{1, ads} \rightarrow Ti^{IV} + R_{2, ads}$	T <sub>9</sub>
	$OH^* + R_{1, ads} \rightarrow R_{2, ads}$	T <sub>10</sub>
	$Ti^{IV} / OH^* + R_1 \rightarrow Ti^{IV} + R_2$	T <sub>11</sub>
	$OH^* + R_1 \rightarrow R_2$	T <sub>12</sub>
Reacciones de otros radicales	$e^- + Ti^{IV} - O_2^{\bullet -} + 2(H^+) \leftrightarrow Ti^{IV} (H_2O_2)$	T <sub>13</sub>
	$Ti^{IV} - O_2^{\bullet -} + (H^+) \leftrightarrow Ti^{IV} (HO_2^{\bullet})$	T <sub>14</sub>
	$(H_2O_2) + 2 (HO^{\bullet}) \leftrightarrow (HO_2^{\bullet}) + (H_2O)$	T <sub>15</sub>

Cuando se incide radiación de luz con energía igual o mayor que la energía de banda prohibida del fotocatalizador, se tiene una separación de cargas en el fotocatalizador ( $T_1$ ). El agua que se encuentra en sus formas molecular y disociada están enlazadas a la superficie ( $T_2$ ), también los compuestos orgánicos y los radicales hidroxilos pueden ser adsorbidos en la superficie ( $T_3$  y  $T_4$ ). Al no combinarse las cargas fotogeneradas con ninguna especie aceptora de carga, se podrían combinar entre si ( $T_5$ ).

Las cargas que migran a la superficie del catalizador pueden actuar en varias reacciones superficiales con los aceptores de carga, ya sea para la formación de radicales hidroxilos ( $T_6$ ), la oxidación de compuestos orgánicos ( $T_7$ ), o simplemente reaccionar con un aceptor de carga ( $T_8$ ) para mantener el equilibrio de las cargas, en este último paso es muy importante la existencia de un aceptor de electrones para evitar la acumulación de electrones en la superficie del catalizador, ya que tendría como resultado la atracción de las cargas positivas y así una mayor recombinación, en la mayoría de los casos se utiliza oxígeno para este fin.

La reacción de los compuestos orgánicos con los huecos fotogenerados en la mayoría de los casos resulta ser muy baja en comparación con la generación de los radicales hidroxilos, debido a que la concentración de los compuestos orgánicos es muy baja y el agua esta en un gran exceso adsorbida en el catalizador.

Una vez que se han formado los radicales hidroxilos y determinado que los radicales son los oxidantes primarios de la oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos, se puede determinar que existen diferentes formas de ataque de los radicales hidroxilos a los compuestos orgánicos; reacción entre ambas especies adsorbidas ( $T_9$ ), radicales no adsorbidos y el compuesto orgánico adsorbido ( $T_{10}$ ), un radical adsorbido reacciona con una molécula orgánica libre arribando a la superficie del catalizador ( $T_{11}$ ), reacción que ocurre entre las dos especies libres en la fase fluída ( $T_{12}$ ). El oxígeno como aceptor de electrones ( $T_8$ ) puede generar peróxido de hidrógeno ( $T_{13}$ ) u otro tipo de radicales ( $T_{14}$ ). El radical hidroxilo también puede reaccionar con el peróxido de hidrógeno para formar el radical  $HO_2^{\cdot}$  ( $T_{15}$ ), el cual puede iniciar intercombinaciones de grupos funcionales oxidativos.



## 2.5. Catalizadores del tipo semiconductor

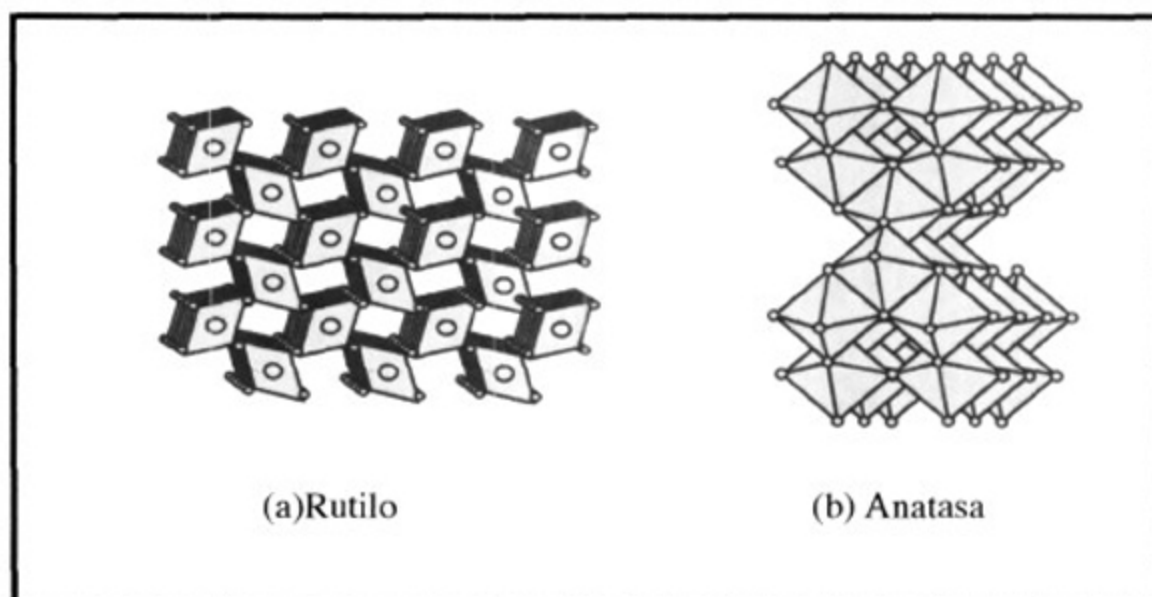
Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas como por ejemplo;  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ , óxidos de hierro,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnS}$ , etc. Estos materiales son económicamente asequibles, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. Además, la mayoría de estos materiales puede excitarse con luz de baja energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ( $\lambda > 310 \text{ nm}$ ), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar. Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el  $\text{TiO}_2$ , el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A).

En general, son características ventajosas para un fotocatalizador; una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna. Normalmente se utilizan polvos cuyas partículas tienen radios micrométricos. El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) ha demostrado ser el material más adecuado para este tipo de reacciones (Okamoto y col., 1985; Trillas y col., 1992).

El dióxido de titanio producido por Degussa, comercialmente conocido como P25, es el catalizador más empleado porque tiene una mayor efectividad. Posee una área superficial baja de  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , las dimensiones de partícula son casi uniformes y su estructura tiene 70% anatasa-30% rutilo. (Serrano 1998).

La **figura 2.2** muestra las estructuras cristalinas de la anatasa y de la rutilo, contienen átomos de titanio hexacoordinados y átomos de oxígeno tricoordinados.





**Figura 2.2.** Estructura cristalina de la rutilo (a) y la anatasa (b).

La espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis ( **López y col., 1992**) ha demostrado que el dióxido de titanio Degussa P25 tiene una banda de energía prohibida con una energía aproximada de 3.9 eV. Por lo que puede ser activado por luz ultravioleta que tenga una  $\lambda=365$  nm. Cuando se utiliza una mezcla de fases cristalinas de dióxido de titanio, la longitud de onda de radiación que provoca la activación del sólido puede oscilar entre  $360 < \lambda < 390$ .

Algunos autores (**Okamoto y col., 1985**) reportan la fase anatasa como la fase mas activa del  $\text{TiO}_2$  para la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos. En cuanto a la titania comercial P25 (**Hoffmann col. 1995**) fabricada por el proceso aerosol a temperaturas elevadas, tiene una actividad fotocatalítica elevada para la oxidación de compuestos fenólicos.

## 2.6. Factores que afectan las reacciones fotocatalíticas

Varios parámetros influyen tanto cualitativamente como cuantitativamente en las reacciones de oxidación-reducción de los procesos fotocatalíticos, entre los que se encuentran; el pH, temperatura, intensidad de la radiación.

### 2.6.1. pH

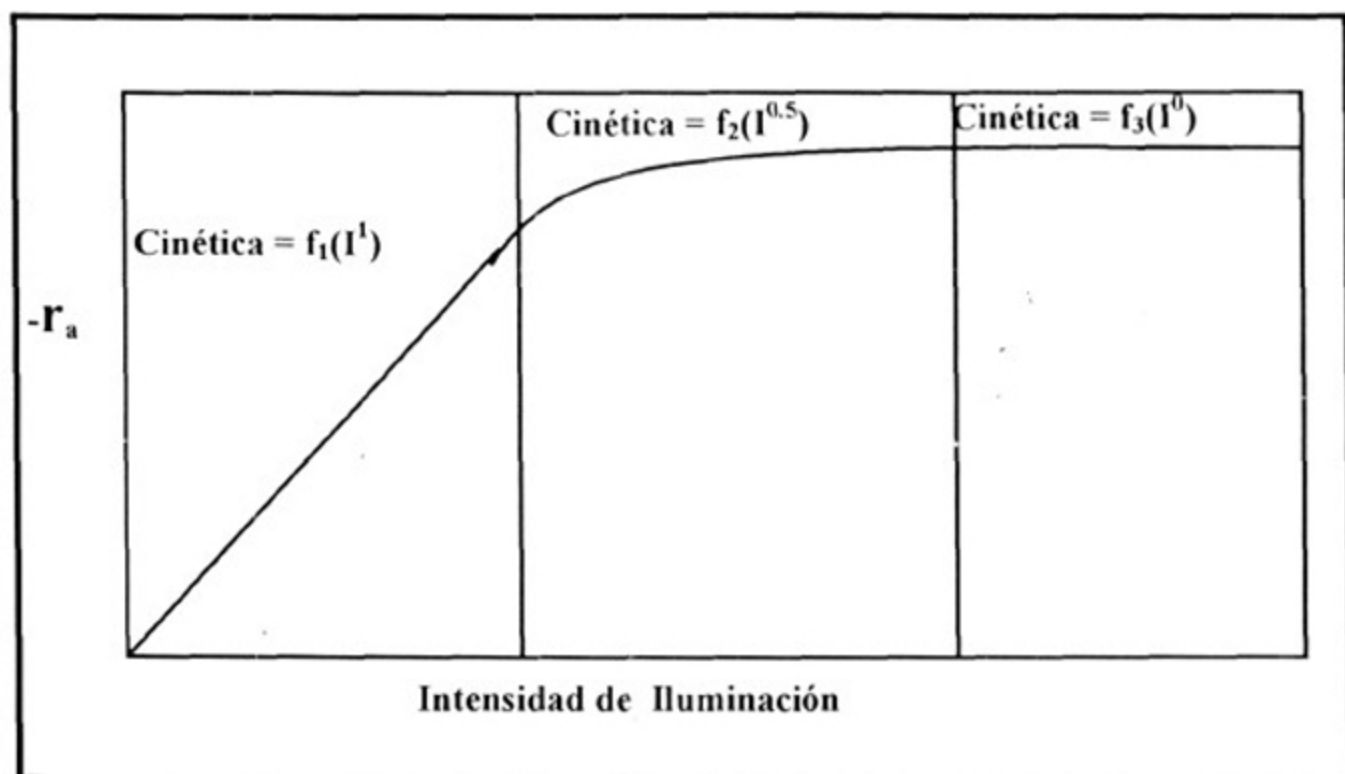
Dado que el pH de las soluciones modifica la carga superficial del catalizador ( $\text{TiO}_2$ ), la velocidad de las reacciones fotocatalíticas también se ve afectada por el pH. Generalmente, los procesos fotocatalíticos son más eficientes en medio ácido ( $3 \leq \text{pH} \leq 5$ ). En el caso particular de los fenoles, se ha demostrado que las reacciones son más rápidas a  $\text{pH}=3$  (Moctezuma, 1998).

### 2.6.2. Temperatura

La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, aún en ensayos realizados con luz solar. Esto debido a que se tiene poca sensibilidad de la fotogeneración de par electrón-hueco con la temperatura (Fox y Dulay, 1993). Es por eso que la mayoría de las reacciones fotocatalíticas se llevan a cabo a la temperatura ambiente. En algunos casos en donde se utilizan varias lámparas de alta intensidad y/o colectores solares, la temperatura de operación es de alrededor de  $40^\circ\text{C}$ .

### 2.6.3. Intensidad de radiación

La intensidad de la radiación juega un papel muy importante en la velocidad de las reacciones catalíticas. De acuerdo a la **figura 2.3**, a intensidades bajas, la reacción sigue una cinética de primer orden. Si se incrementa la intensidad, la cinética se vuelve de orden 0.5. Lo que indica que la recombinación de los pares hueco-electrón ocurre rápidamente y no se aprovechan todos los fotones disponibles. A muy altas intensidades, la reacción se vuelve de orden cero. Lo que muestra que el catalizador ya no puede generar más pares hueco-electrón.



*Figura 2.3. Dependencia de la velocidad de reacción ( $-r_a$ ) con la intensidad de iluminación.*

#### 2.6.4. Aditivos

Como ya se mencionó anteriormente, las soluciones comerciales de los plaguicidas contienen otros compuestos orgánicos e inorgánicos denominados aditivos. Estos compuestos inciden de forma importante en la eficacia del proceso fotocatalítico, ya sea inhibiendo o acelerando la velocidad de degradación del contaminante. Algunos aniones inorgánicos como cloruros, sulfatos y fosfatos inhiben el proceso, otros, como nitratos y percloratos, apenas si tienen influencia sobre la velocidad de reacción.

### 2.6.5. Agentes Oxidantes

En cuanto a los agentes oxidantes, éstos son necesarios para la degradación del contaminante, ya que participan en la reacción de oxidación; a ellos se debe una de las dos semireacciones (la captura de huecos); cuanto más eficaz es el agente oxidante para capturar huecos, mayor será la velocidad del proceso (Blanco y col.,2001).

Para reducir la recombinación electrón-hueco, se adiciona un agente oxidante como aceptor de electrones a la mezcla de reacción (Al-Ekabi y col., 1992). Estos agentes atrapan los electrones de la banda de conducción, dejando libre el hueco para poder llevar a cabo la producción de radicales hidroxilo.

El oxígeno es el oxidante mas empleado, ya que es el mas barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. Se ha comprobado que cuando desaparece el oxígeno disuelto en el agua y no existe ninguna otra especie oxidante, la reacción fotocatalítica se detienen totalmente. Después del oxígeno, el peróxido de hidrógeno y el persulfato de sodio son los agentes oxidantes de más amplio uso.

### 2.6.6. Cinética de reacción.

Un parámetro muy importante en el diseño de los reactores fotocatalíticos es la ecuación cinética. La cual describe la velocidad de reacción como una función de la concentración de los compuestos orgánicos en solución.

Una de las ecuaciones más sencillas y utilizadas para describir la cinética del proceso fotocatalítico es la de Langmuir-Hinshelwod:

$$(dC / dt)_{inicial} = -k K C / (1 + K C)$$

Está ecuación modela un mecanismo de reacción en el que participan un equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta. Es una función implícita de la concentración y representa una transición gradual desde un comportamiento de primer

orden a otro de orden cero al aumentar la concentración del compuesto orgánico (C). Los factores discutidos anteriormente (pH, temperatura, catalizador, intensidad de radiación, etc.) influyen sobre los valores de k y K. Estos parámetros son también muy sensibles a la naturaleza del contaminante. La reacción puede hacerse más compleja por la existencia de uno o más compuestos intermedios cinéticamente importantes. La ecuación cinética debe tomar en cuenta este factor y ajustarse, la ecuación queda:

$$dC / dt = -k K C / (1 + KC + \sum K_i C_i)$$

donde la suma del denominador corresponde a todos los compuestos intermedios que aparezcan en el proceso. Las constantes k y K pueden determinarse experimentalmente en un reactor de lote o en un reactor de flujo continuo (**Zamarripa, 2003**).

### 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL PARA LA DEGRADACION FOTOCATALITICA DE COMPUESTOS ORGANICOS.

En el presente trabajo de investigación se realizaron estudios de degradación fotocatalítica del fenol, 4-clorofenol y paraquat puros, así como dos formulaciones comerciales que son el Herbipol y el Folidol M50. El primero de ellos tiene como ingrediente activo el paraquat y el segundo contiene metil paratión. Para ello se utilizó dióxido de titanio comercial (Degussa P25) iluminado con luz UV.

En este capítulo se listan los reactivos, equipos utilizados y se describen los procedimientos experimentales.

#### 3.1. Reactivos

##### 3.1.1. Reactivos usados en la degradación fotocatalítica.

En la evaluación de la destrucción de los contaminantes orgánicos modelo, se utilizaron soluciones acuosas preparadas con los reactivos citados en la siguiente tabla.

*Tabla 3.1. Lista de los reactivos utilizados en las fotoreacciones.*

Reactivo	Fórmula Química	Pureza	Fabricante
Fenol	$C_6H_5OH$	90%	Productos Químicos Monterrey
4-clorofenol	$ClC_6H_4OH$	99%	Aldrich
Paraquat	$C_{12}H_{14}N_2Cl_2$	99%	Aldrich
Metil paratión	$C_8H_{10}NO_5PS$	98%	Bayer
Acido sulfúrico	$H_2SO_4$	97%	Productos Químicos Monterrey
Agua	$H_2O$	Desionizada	CIEP-FCQ
Dióxido de titanio	$TiO_2$	99%	Degussa Corporation

### 3.1.2. Reactivos utilizados para el análisis de las muestras.

De los experimentos llevados a cabo en la degradación fotocatalítica, se tomaron muestras para monitorear el avance de la reacción con respecto al tiempo. Cada muestra se analiza por medio de un cromatógrafo de líquidos de alta resolución (CLAR), y con un medidor de carbón orgánico total (COT).

La siguiente tabla enlista los reactivos utilizados en el análisis de muestras.

*Tabla 3.2. Reactivos utilizados en análisis de muestras.*

Reactivo	Fórmula Química	Pureza	Fabricante
Acido cítrico	$\text{HOCCOOH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	99.5%	Aldrich
EDTA	$(\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$	99.5%	Aldrich
Acido 1-Hexanosulfónico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SO}_3\text{Na}$	Grado Cromatográfico	Fisher Scientific
Metanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	Grado Cromatográfico	Fisher Scientific
Acetonitrilo	$\text{CH}_3\text{CN}$	Grado Cromatográfico	Fisher Scientific
Bifalato de Potasio	$2-(\text{HO}_2\text{C})\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{K}$	Grado COT	Nacalai Tesque
Carbonato de Sodio	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Grado COT	Nacalai Tesque
Bicarbonato de Sodio	$\text{NaHCO}_3$	Grado COT	Nacalai Tesque
Agua	$\text{H}_2\text{O}$	Desionizada	CIEP-FCQ

### 3.2. Equipos

En la siguiente tabla se enlistan los aparatos y equipos utilizados en los experimentos de la degradación fotocatalítica y en el análisis de las muestras para monitorear el avance de la reacción.

*Tabla 3.3. Equipos utilizados en los experimentos de oxidación fotocatalítica*

Aparato / Equipo	Modelo	Marca
Balanza analítica	AS1205	Ohaus
pH-metro	710A	Orion
Electrodo	91-0600	Orion
Placa de agitación	PC-310	Corning
Espectrofotómetro UV-Vis.	UV-240 PC	Shimadzu
Cromatógrafo de líquidos de alta resolución con detector UV-VIS	600E	Waters
Analizador de carbón orgánico total	5000A	Shimadzu

#### 3.2.1. Equipos de Análisis

En el análisis de las muestras de reacción se utilizó un cromatógrafo de líquidos de alta resolución y un analizador de carbón orgánico total. Así como un espectrofotómetro ultravioleta visible.

##### 3.2.1.1 Espectroscopía Ultravioleta

El espectrofotómetro se utilizó para determinar el espectro de absorbancia de los compuestos orgánicos, para posteriormente hacer la calibración del detector del equipo de cromatografía de líquidos de alta resolución. El equipo es marca Shimadzu UV-240 PC (figura 3.1.), el cual cuenta con celda de cuarzo de 1 mL de volumen.

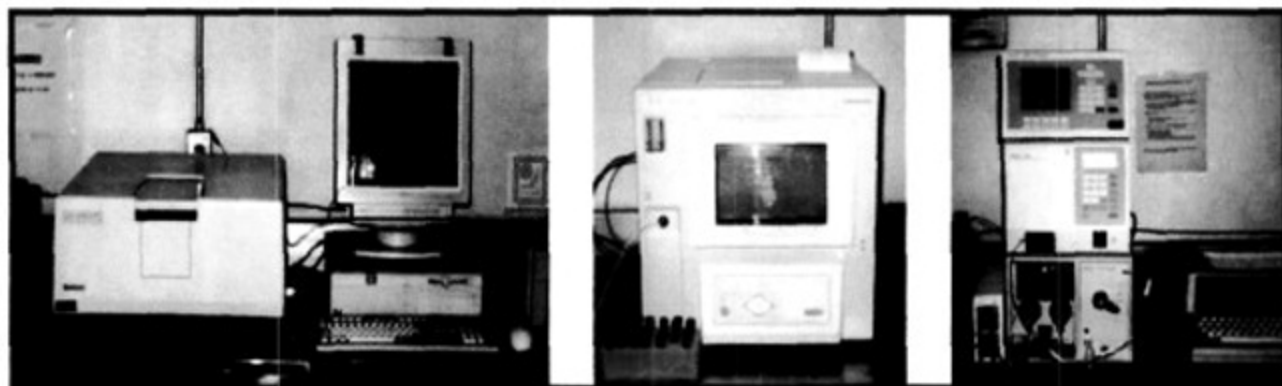


### 3.2.1.2 Cromatógrafo de Líquidos de Alta Resolución-CLAR

El cromatógrafo de líquidos de alta resolución (CLAR) marca Waters, modelo 600E, se utiliza para hacer el análisis cualitativo de las mezclas de reacción, con un detector UV Waters 490. Se cuenta con una columna Novapack-phenil para el análisis de los fenoles, una columna Symetry C-18 para analizar paraquat y una columna Supelco C-18 para analizar metil paratión.

### 3.2.1.3. Analizador de Carbón Orgánico Total-TOC

Se utilizó un analizador de carbón orgánico total marca Shimadzu modelo 5000A, con detector infrarrojo no dispersivo para la medición del CO<sub>2</sub> generado, utilizando aire como gas de acarreo grado COT suministrado por un purificador de aire marca Whatman modelo 78-40. Este equipo utiliza el método de combustión catalítica a 680°C con un catalizador de platino soportado, los gases de la combustión son llevados a un condensador para eliminar el agua de combustión y los gases secos acarreados al detector. En las mediciones de carbón inorgánico se acidifica la solución a un pH < 3 con una solución de ácido fosfórico y se purga la solución con aire de calidad COT para arrastrar el CO<sub>2</sub> hacia el detector para su medición.



**Figura 3.1.** Equipos analíticos: 1) Espectrofotómetro UV-VIS, 2) Analizador de carbón orgánico total, 3) Cromatógrafo de líquidos de alta resolución.

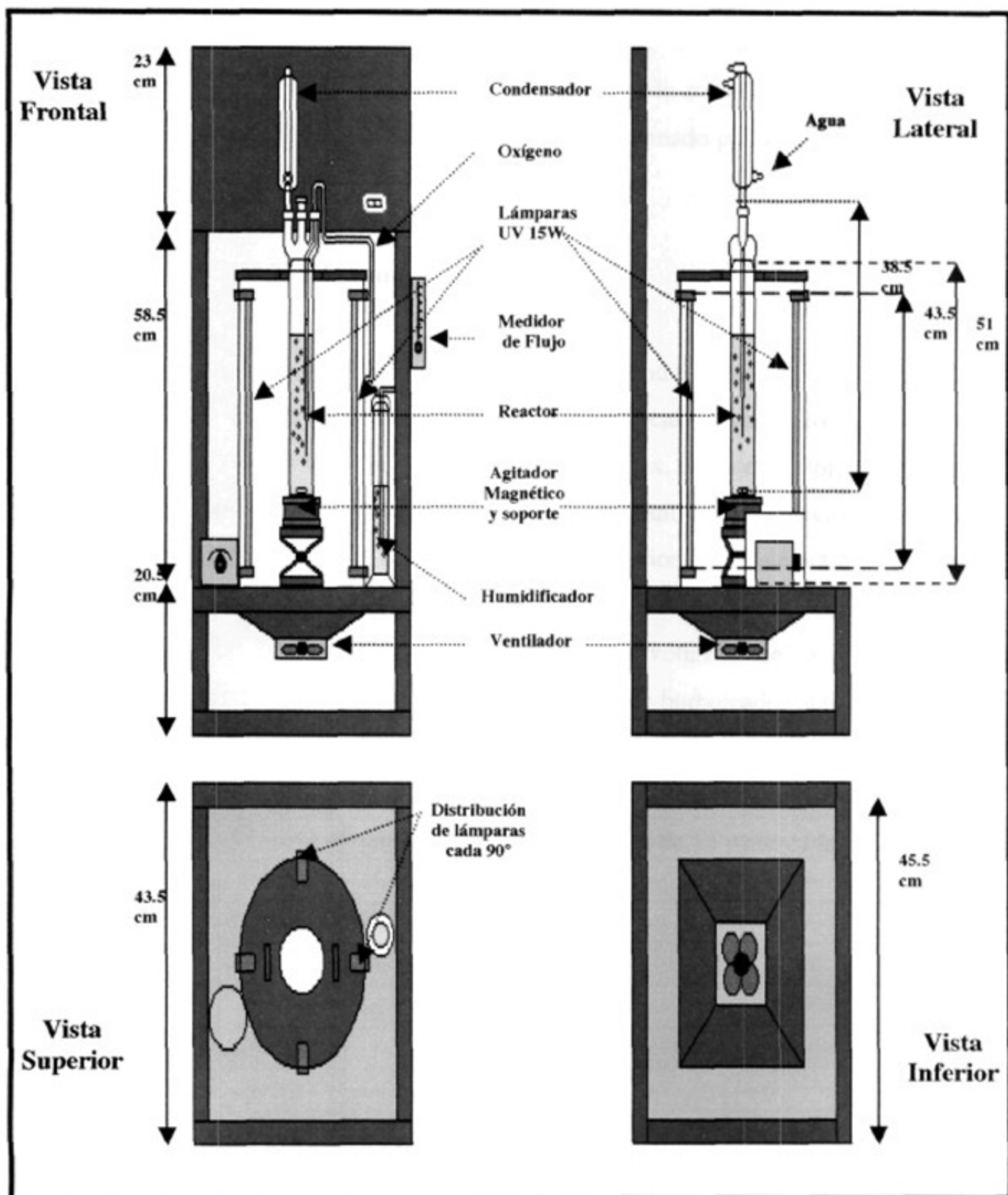


Figura 3.2. Esquema del fotoreactor de 4 lámparas.

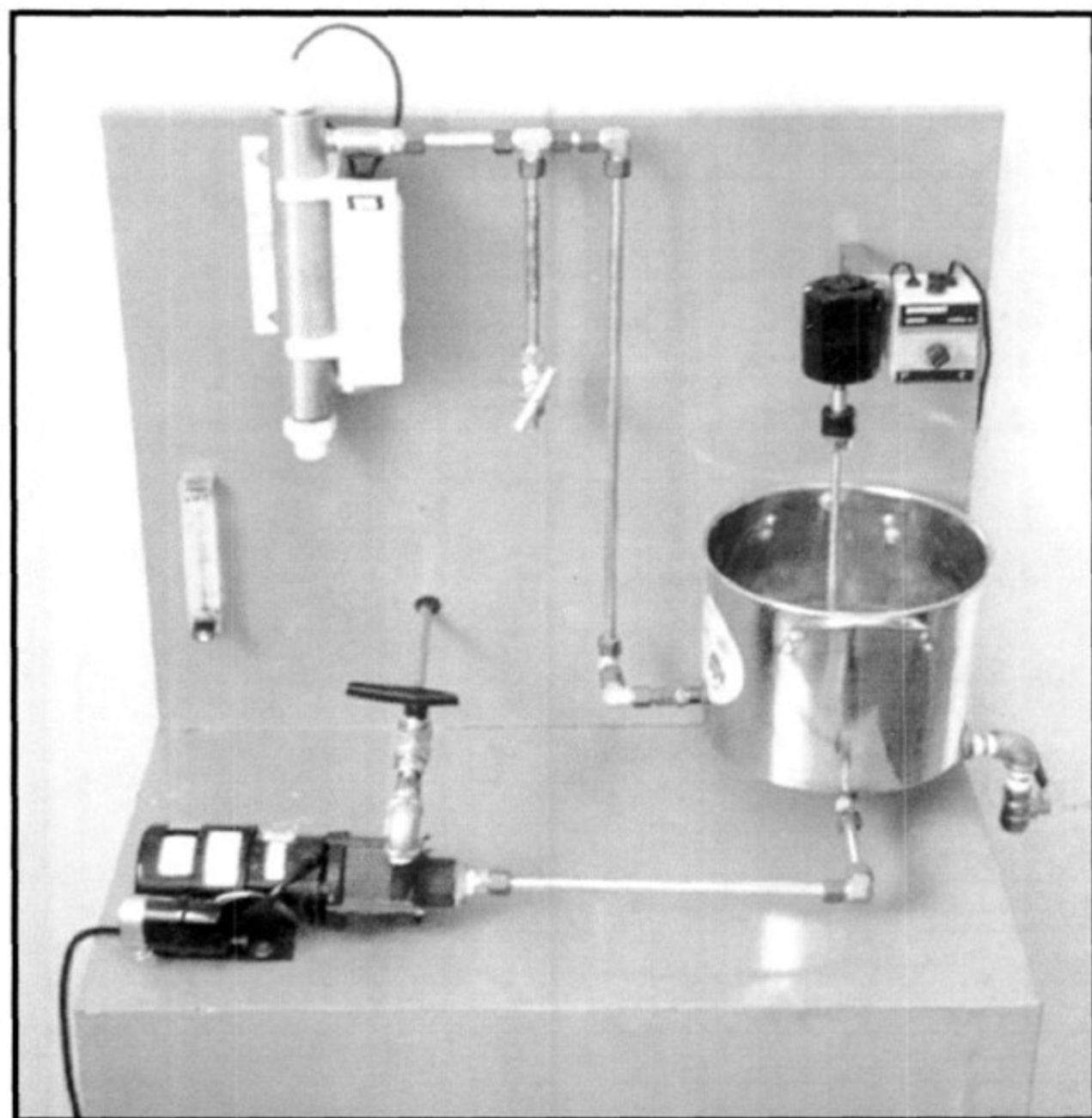
### 3.3.2. Reactor de flujo.

También se diseñó y construyó una pequeña planta piloto capaz de tratar de 3 a 10 litros de solución acuosa. El equipo cuenta con un reactor fotocatalítico, el cual opera de forma continua; una bomba de diafragma, un rotámetro para controlar el flujo, un tanque de acero inoxidable y un agitador de propela.

El fotoreactor es un cilindro hermético de acero inoxidable de 30 cm de largo con una entrada y una salida de flujo, en su interior lleva un tubo de cuarzo el cual alberga una lámpara ultravioleta de 16 watts, de la marca Aqua Mass, modelo 4SS.

La bomba de diafragma es de la marca Cole-Palmer modelo U-07085-40 de 1/4 HP, con carga de hasta 3 gal/min. El flujo es controlado mediante un rotámetro de la marca cole-Palmer modelo U-32461-08 con escala de 1 a 20 gal/min. También cuenta con un tanque de solución que se mantiene en agitación continua mediante un equipo mezclador de aspa marca Economy Mixer, modelo BR700-5400 con escala de 1000 a 10,000 mil RPM.

Los equipos se encuentran conectados como se muestra en la **figura 3.3**, mediante tubería de acero inoxidable de 1/2" de diámetro, 8 codos de 90°, una válvula de aguja, 2 válvulas on/off, 2 niples rectos y 3 coples.



**Figura 3.3.** Reactor fotocatalítico de flujo: 1) Mezclador, 2) Tanque mezclador, 3) Válvula On/Off (descarga), 4) Bomba magnética, 5) Válvula On/Off (paso), 6) Rotámetro, 7) Soporte del reactor, 8) Reactor con lámpara UV y 9) Válvula de aguja.

### **3.4. Análisis de las muestras de reacción.**

Las muestras de reacción se analizan por medio del cromatógrafo de líquidos y de analizador de carbón orgánico total. Para el análisis por CLAR es necesario preparar un solvente de arrastre a la que se le llama fase móvil.

#### **3.4.1. Análisis de CLAR. Preparación de fase móvil.**

Para el análisis de fenol y 4-clorofenol, se disuelven 3.84 g de ácido cítrico y 0.0375 g de EDTA en un litro de agua desionizada filtrada; las sales preparadas deben de ser filtradas utilizando una membrana Millipore GV con un poro de 0.22  $\mu\text{m}$  de diámetro. Posteriormente, se toman 600 mL de la solución para mezclarse con 400 mL de metanol grado cromatográfico; teniendo así una relación 60/40 sales-metanol (fase móvil). El detector se calibra a una longitud de onda de 280 nm, se inyectan 20  $\mu\text{L}$  de la muestra de reacción al cromatógrafo que opera con un flujo de 1 gal/min para un tiempo de retención de la muestra de 1.60 minutos.

En el análisis del paraquat y del plaguicida comercial herbipol se utilizó una columna Symmetry  $\text{C}_{18}$ . La fase móvil se prepara una solución disolviendo 0.9603 g de ácido hexanosulfónico en agua desionizada, se modifica a un pH de 3.0 con una solución de 10% en volumen de ácido fosfórico. La fase móvil se prepara mezclando esta solución de sales con metanol de grado cromatográfico en una relación 70 % sales y 30% metanol. El flujo en la columna de análisis debe ser de 1 mL/min. El detector es calibrado a una longitud de onda de 254 nm. Bajo éstas condiciones de operación el paraquat tiene un tiempo de retención de 3.0 minutos.

En cuanto a la degradación del metil paratión de ingrediente activo de la formulación comercial Folidol M50, se utilizó una columna Supelco  $\text{C}_{18}$ . La fase móvil fue preparada con (60%) acetonitrilo grado cromatográfico y (40%) agua desionizada filtrada. El cromatógrafo se calibra a una longitud de onda seleccionada en el detector de 276 nm, y se le hace pasar un flujo de 1.5 mL/min de fase móvil. Se debe hacer notar que a las soluciones que sirvieron como fases móviles deben ser degasificadas antes de usarse en el cromatógrafo de líquidos de alta resolución.

En todos los casos las columnas deben de ser lavadas con una solución de 50/50 metanol-agua grado CLAR al finalizar los análisis.

### **3.4.2. Estándares para Carbón Orgánico Total-COT**

Se preparó una solución de 1000 ppm de Carbon Orgánico, pesando 2.125 g de biftalato de potasio que se disuelven en un litro de agua desionizada; de ésta solución stock se hacen diluciones para preparar las soluciones de menor concentración que se usan para calibrar el equipo. Regularmente se preparan estandares de 10, 20, 50, 60, 80 , 100 y 200 ppm de carbón orgánico.

Se lleva acabo el mismo procedimiento para la preparación de estandares de carbón inorgánico, pesando 3.50 g de bicarbonato de sodio y 4.41 g de carbonato de sodio; estos reactivos deben de secarse previamente a una temperatura de 285°C y enfriados en un desecador. Las cantidades arriba mencionadas se disuelven en un litro de agua desionizada, obteniendose así una concentración de 1000 ppm de carbón inorgánico. Los estándares son preparados por dilución de esta solución stock, para preparar las concentraciones deseadas.

### **3.5. Reacciones de degradación fotocatalítica**

En el presente estudio se llevaron a cabo una serie de experimentos de degradación fotocatalítica. Primero, se estudió la degradación fotocatalítica de los contaminantes modelo fenol y 4-clorofenol en el reactor de lote. Luego, se estudió la degradación fotocatalítica de paraquat y metil paratión en el mismo reactor de lote. Finalmente, se llevaron a cabo los experimentos de degradación fotocatalítica de fenol, 4-clorofenol, paraquat, herbipol y folidol en el reactor de flujo.

### **3.5.1. Reacciones de degradación fotocatalítica en el reactor de lote.**

#### **3.5.1.1. Degradación fotocatalítica de fenol y 4-clorofenol.**

Para realizar estos experimentos fué necesario preparar soluciones de fenol y 4-clorofenol con concentraciones de 100 ppm (mg/L). Para ello se disolvieron 0.1 g del respectivo reactivo en un litro de agua desionizada, se ajustó el pH a un valor de 3.0 agregando unas gotas de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) al 10%. Esto, porque en estudios anteriores se ha demostrado una mayor degradación a pH ácidos. (Okamoto y col. 1985, Moctezuma y col. 1998).

Las reacciones de degradación se llevaron a cabo en el reactor de lote. Se usaron 100 mL de la solución y 0.2 g de catalizador. En todos los casos se burbujeo oxígeno a la solución y se agitó la mezcla de reacción con un agitador magnético. Se tomaron muestras de aproximadamente 5 mL de solución a diferentes tiempos de reacción para monitorear el avance de reacción por CLAR y COT.

#### **3.5.1.2. Degradación fotocatalítica de Paraquat.**

Para llevar a cabo los experimentos de degradación fotocatalítica de Paraquat, se preparó una solución de éste compuesto con una concentración de 100 ppm disolviendo 0.1 g del sólido en un litro de agua desionizada. Luego se prepararon otras soluciones de 20 y 40 ppm por dilución de la mezcla concentrada.

En todos los casos se colocaron 100 mL de solución de paraquat en el reactor y se agitó la mezcla con agitador magnético.

Primero, se estudió el efecto del tipo de gas introducido al sistema de reacción. Se burbujearon 40 mL/min de helio, aire u oxígeno. En las diferentes pruebas se utilizó la solución de paraquat de 100 ppm y no se añadió catalizador.

Después de estudiar el efecto del gas oxidante, se estudió la carga del catalizador en la reacción de degradación del paraquat. En éstos experimentos se utilizaron 100 mL de la solución de paraquat de 40 ppm, añadiendo diferentes cantidades de catalizador



(0.1, 0.2 y 0.3 g); se burbujeo oxígeno con un flujo de 80 mL/min en la mezcla de reacción.

Posteriormente, se determinó la cantidad de flujo óptimo del gas oxidante (oxígeno). Para esta serie de experimentos se utilizaron 100 mL de la solución de paraquat con una concentración de 40 ppm, 0.2 g de catalizador y se burbujeó oxígeno a diferentes flujos (60, 80 y 100 mL/min).

Finalmente, se estudió el efecto del pH en la degradación fotocatalítica del paraquat. Para éste análisis, se corrieron una serie de experimentos con las soluciones de 20 y 40 ppm, se uso un flujo de oxígeno de 100 mL/min y se añadieron 0.2 g de catalizador. El pH de la solución se ajustó con ácido clorhídrico (HCl) e hidróxido de sodio (NaOH) y se corrieron experimentos a diferentes pH (4, 7 y 9).

### **3.5.1.3. Degradación fotocatalítica del herbicida comercial “Herbipol”.**

Los plaguicidas comerciales contienen diferentes compuestos en su formulación, tales como; ingredientes activos, surfactantes y coadyuvantes. En el caso del herbicida comercial “Herbipol” todos sus componentes son solubles en agua. Lo que hace posible utilizar el proceso de oxidación fotocatalítica para destruir cualquier residuo de ése herbicida.

En nuestro caso, se estudió la degradación fotocatalítica de una solución de paraquat con una concentración de 100 ppm, preparada a partir de la mezcla comercial “Herbipol”. En la preparación de ésta solución, se mezclaron 500 µL de la formulación y se diluyeron en agua desionizada hasta un volumen de 1 litro.

Los primeros experimentos de degradación fotocatalítica se llevaron a cabo con 100 mL de la solución, flujo de oxígeno de 100 mL/min y sin control de pH, con diferentes cantidades de catalizador (0.1, 0.2 y 0.3 g).

Para el estudio del efecto del pH, en esta serie de reacciones también se utilizaron 100 mL de la solución de “Herbipol” de 100 ppm, adicionandole al sistema 100 mL/min de oxígeno y 0.2 g de catalizador. Se utilizaron diferentes valores de pH (3, 5, 7 y 8).



#### **3.5.1.4. Degradación fotocatalítica del insecticida “Folidol M50”.**

Se trató de estudiar también, la degradación fotocatalítica del metil paratión grado reactivo; pero éste compuesto por ser altamente tóxico no se vende al público en forma pura. Por lo tanto, se estudió la degradación fotocatalítica del insecticida comercial “Folidol M50”; cuyo ingrediente activo es el metil paratión.

Los experimentos se realizaron con una solución de 100 ppm de metil paratión. De acuerdo al contenido de ingrediente activo de la mezcla comercial se diluyeron 200  $\mu$ L con agua desionizada hasta un volumen de 1 litro.

Los primeros experimentos se llevaron a cabo con 100 mL de la solución, 100 mL/min de oxígeno y diferentes cantidades de catalizador (0.1, 0.2 y 0.3 g) y sin control de pH. También se estudió el efecto del pH en la solución. Por lo cual se corrieron experimentos con 100 mL/min de oxígeno a diferentes pH's (3, 5, 7 y 8), adicionando un flujo de oxígeno de 100 mL/min y 0.2 g de catalizador. La modificación del pH se realizó con ácido fosfórico y difosfato de potasio.

#### **3.5.2. Reacciones de degradación fotocatalítica en el reactor de flujo**

Una vez que se tenía la certeza de que los procesos de oxidación fotocatalítica pueden ser utilizados para degradar a los compuestos tóxicos recalcitrantes, se construyó una planta piloto con un reactor de flujo para tratar hasta 10 litros de solución, a una velocidad de 1gal/min; durante 5 horas de reacción.

##### **3.5.2.1. Degradación del fenol y 4-clorofenol.**

En primer lugar, se estudió la degradación fotocatalítica de soluciones de fenol de 20 y 40 ppm. Las cuales se prepararon disolviendo 0.020 y 0.040 g de fenol en un litro de agua desionizada.

Una vez que se tenían las soluciones de fenol, se les ajustó el pH de 3.0 con ácido clorhídrico al 10%. Se colocaron 3 litros de la solución en el tanque mezclador de la planta piloto y se le añadieron 0.05 g de catalizador por cada 100 mL de solución. En la planta piloto, no se añade oxígeno, solo se agita vigorosamente la solución que se encuentra en el tanque. El flujo de la solución a través del reactor fué de 1 gal/min.

Se repitieron los experimentos utilizando 0.1 y 0.2 g de catalizador por cada 100 mL de solución. En todos los casos se tomaron muestras de la solución a diferentes tiempos para determinar el avance de la reacción por medio del análisis de CLAR y COT. Los experimentos del 4-clorofenol se realizaron de la misma forma.

### **3.5.2.2. Degradación fotocatalítica del Paraquat**

Se prepararon soluciones de paraquat de 40 y 50 ppm, para estudiar su degradación fotocatalítica en la planta piloto a bajas concentraciones. Se disolvieron 0.4 y 0.5 g de paraquat en un litro de agua desionizada, preparándose en total 3 litros de cada solución, sin modificar su pH natural.

En ésta serie de experimentos se les agregó 0.1 g de catalizador por cada 100 mL de solución, sin flujo de oxígeno, solo con agitación continúa. El flujo en el reactor fotocatalítico es de 1 gal /min. Las muestras de reacción se analizaron por COT y CLAR, para determinar el avance de reacción.

### **3.5.2.3. Degradación fotocatalítica del herbicida comercial “Herbipol”.**

Para las pruebas fotocatalíticas del Herbipol cuyo ingrediente activo es el paraquat; se midieron 200 µL de la formulación y se diluyeron en un litro de agua desionizada, para obtener una concentración de 40 ppm de paraquat. En total se prepararon 3 litros de la solución que se colocaron en el tanque mezclador y se les agregó 3.0 g de catalizador. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación continúa vigorosa. La reacción duró 5 horas y el flujo de la mezcla a través del reactor fué de 1 gal/min. También se tomaron muestras de reacción para su análisis por COT y CLAR.

#### **3.5.2.4. Degradación fotocatalítica del insecticida “Folidol M50”.**

En el caso del metil paratión solo se estudió la degradación con insecticida comercial Folidol M50. Se midieron 80  $\mu$ L de ésta mezcla y se diluyeron en 1 litro de agua desionizada para preparar 3 litros de solución con una concentración de 40 ppm de metil paratión.

Para realizar las pruebas fotocatalíticas en el reactor de flujo, la solución de metil paratión se colocó en el tanque mezclador, con agitación continua y vigorosa; se colocaron 0.1 g de catalizador por cada 100 mL de solución. El flujo de solución que pasó por el reactor fotocatalítico es de 1 gal/min. La reacción se monitoreo cada 60 minutos por un total de 5 horas de reacción. El avance de la reacción se siguió por COT y CLAR.

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA DEGRADACION DE TRES COMPUESTOS ORGANICOS RECALCITRANTES EN UN MISMO REACTOR Y EN UNA PLANTA PILOTO.

A continuación se presentan los resultados de los experimentos que se llevaron a cabo en los dos reactores utilizados.

Primero, se presentan los datos obtenidos en el reactor de lote donde se corrieron una serie de reacciones con fenol, 4-clorofenol y paraquat grado reactivo, así como con las mezclas comerciales herbipol y folidol. Posteriormente, se presentan los resultados de los experimentos realizados en el reactor de flujo para el fenol, 4-clorofenol, paraquat, también para el herbipol y el folidol.

Antes de realizar algún experimento para cada uno de los diferentes reactores, fue necesario conocer el espectro de UV-VIS de cada uno de los compuestos orgánicos. Esta información es necesaria para calibrar el detector del cromatógrafo de líquidos. Como fue mencionado anteriormente, el avance de las reacciones a diferentes tiempos se monitorea por medio del análisis de cromatografía de líquidos y carbón orgánico total.

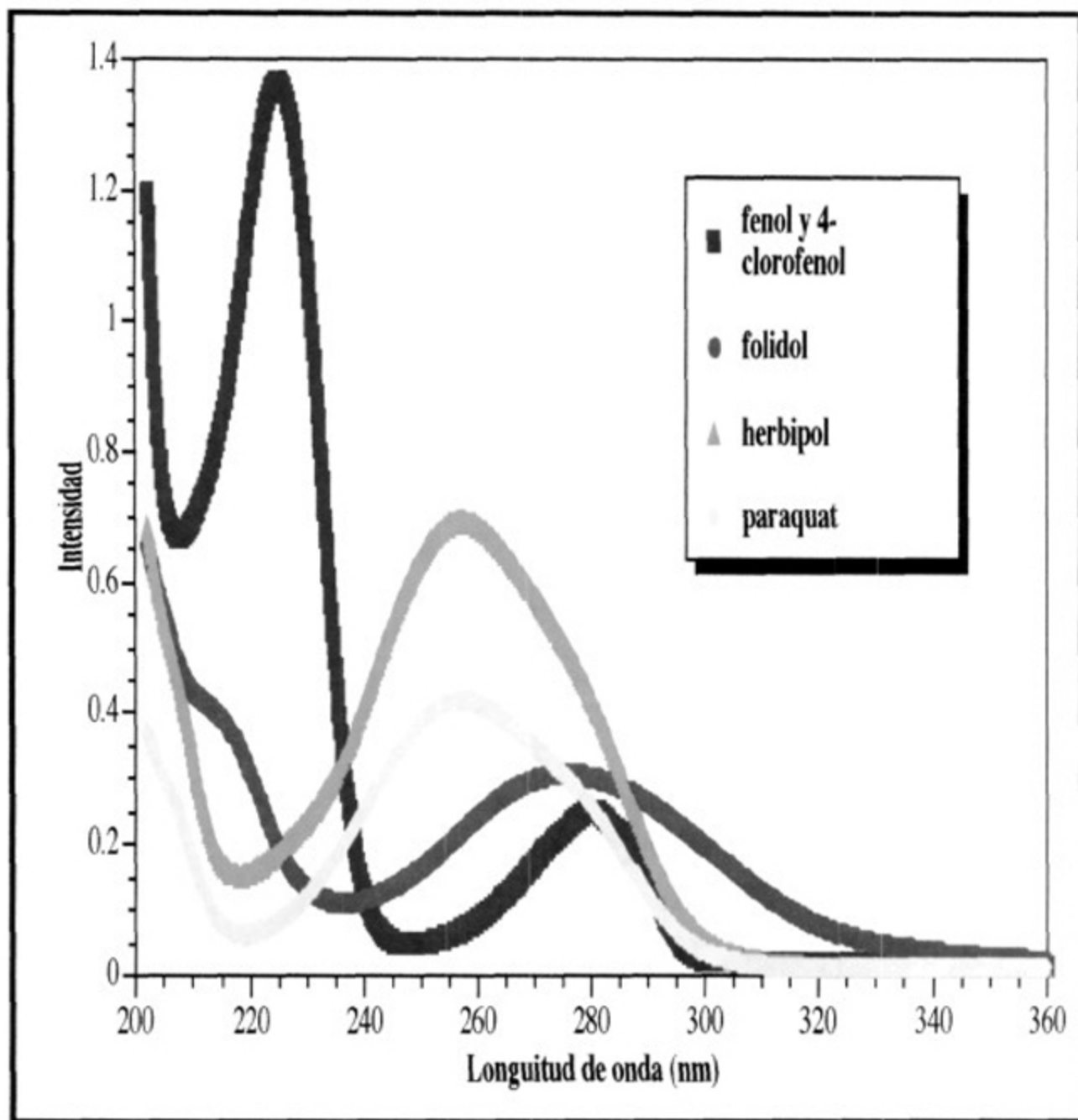
##### 4.1. Espectroscopía UV.

La espectroscopía ultravioleta, se fundamenta en que al momento de incidir luz continua, a través de un material transparente, una porción de la luz puede ser absorbida y como resultado de ésta, los átomos o moléculas pasan de un estado de baja energía (**estado basal**) a uno de alta energía (**estado excitado**). Las transiciones resultantes de la absorción por la radiación electromagnética en ésta región son transiciones entre los niveles de energía electrónicos. Con la luz ultravioleta-visible se provoca la excitación de los electrones enlazantes y como consecuencia, la longitud de onda de los picos de absorción pueden correlacionarse con los picos de enlace que existen en la molécula en estudio (**Palestino 2001**).

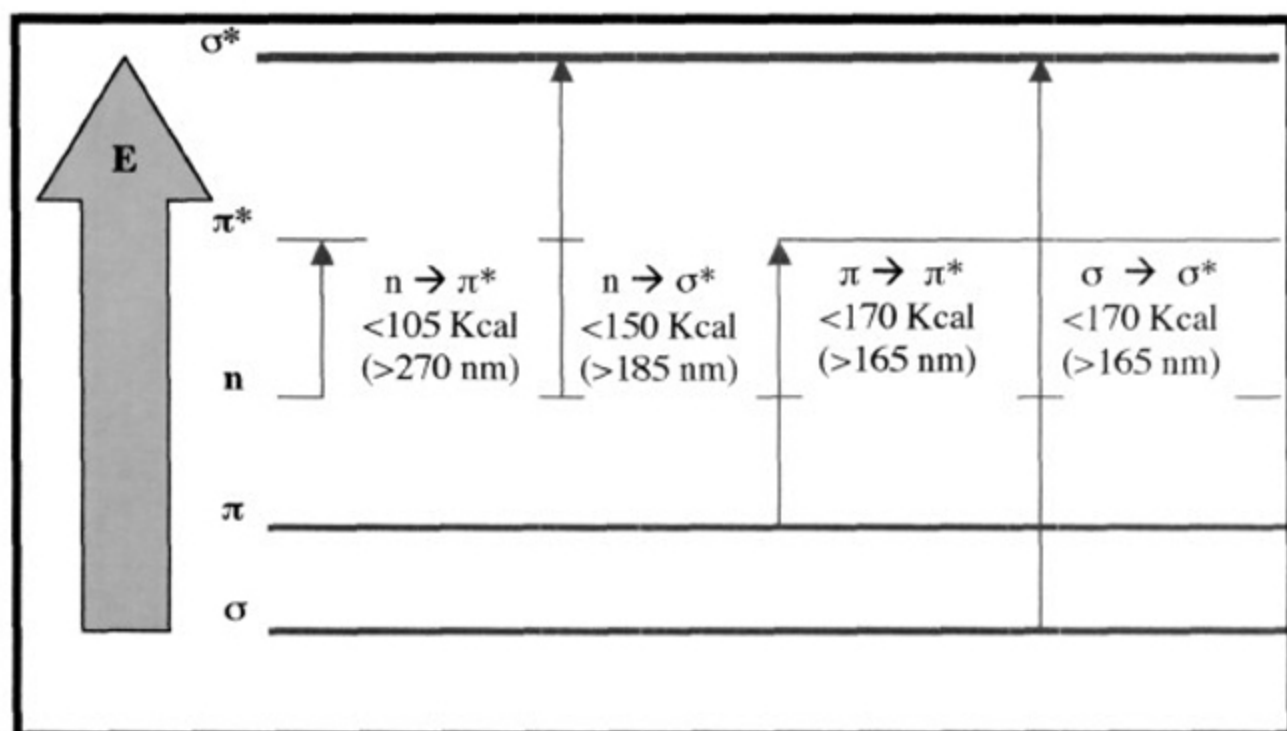
Con los análisis de espectroscopía se puede conocer la longitud de onda a la que ocurre la máxima absorción de cualquier molécula. En el caso del fenol los espectros de UV-VIS se pueden usar para determinar si este compuesto se degrada; por la intensidad de sus picos, más no proporciona información alguna de la oxidación total.

En la **gráfica 4.1** se presentan los espectros de UV-VIS en el rango de 200 a 360 nm de todos los compuestos estudiados en el presente trabajo de investigación como son: fenol, 4-clorofenol y paraquat en estado puro, así como las formulaciones comerciales Folidol M50 (*metil paratión*) y Herbipol (*paraquat*).

El fenol y el 4-clorofenol, presentan una fuerte señal a una longitud de onda de 280 nm, el paraquat a 257 nm y el metil paratión a 276 nm, las cuales corresponden a la transición  $\pi$ - $\pi^*$ . Para una mayor información se presenta la **figura 4.2**, en donde se representan los requerimientos energéticos para las transiciones electrónicas más importantes (**Fessenden, 1983**) de éstos compuestos.



*Figura 4.1. Espectros de UV-VIS de los compuestos orgánicos utilizados en éste proyecto de investigación.*



**Figura 4.2.** Requerimientos de energía para lograr las transiciones detectados por el espectrofotómetro de UV-VIS.

## 4.2. Reactor de Lote.

### 4.2.1. Reacciones fotocatalíticas del fenol

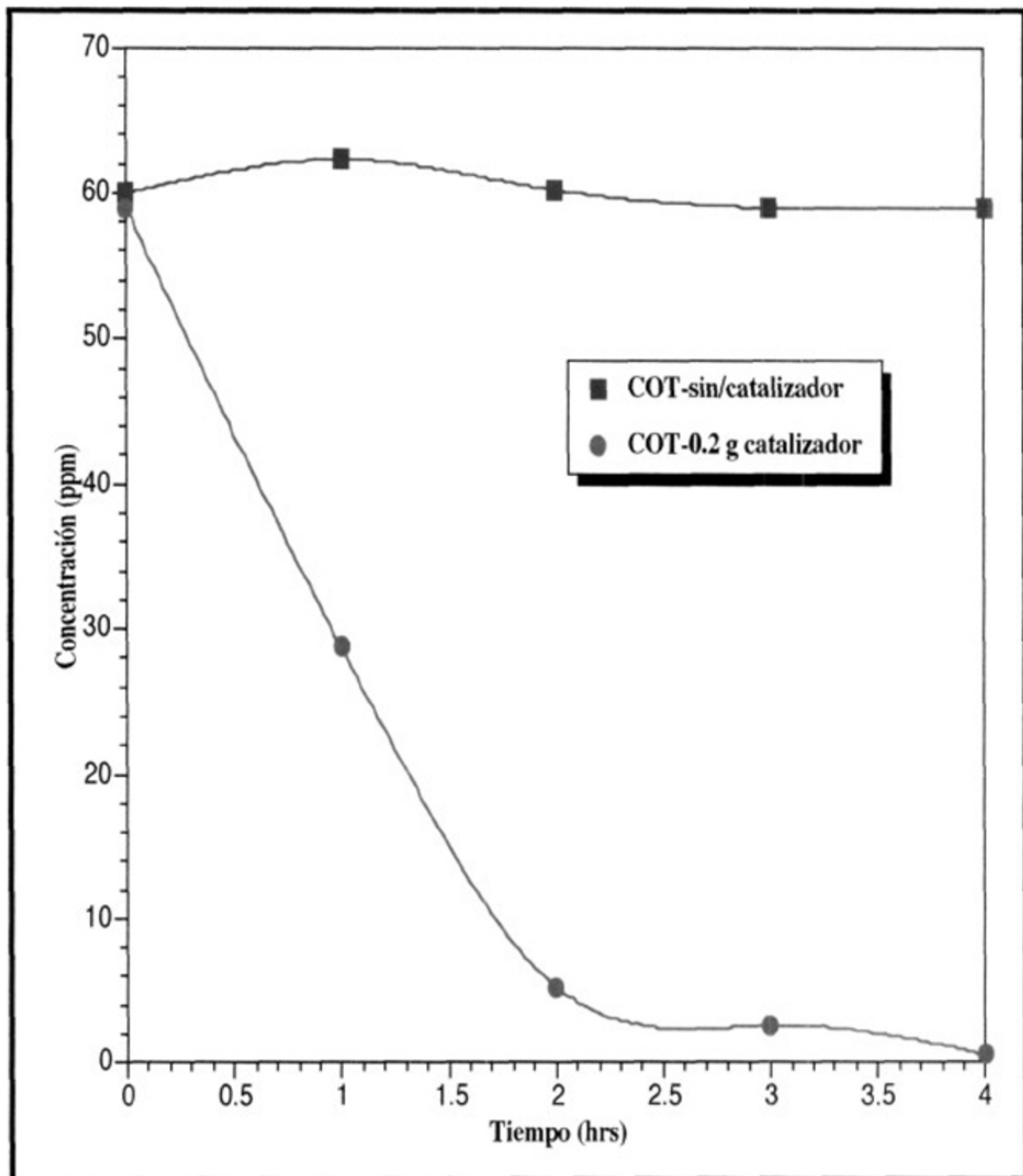
La descripción detallada de como se realizaron los experimentos se encuentra en la **sección 3.5.1.1**. Se utilizaron 100 mL de solución de fenol de concentración de 100 ppm; un flujo de oxígeno de 100 mL/min, luz ultravioleta y se mantuvo en agitación constante. Se corrieron los experimentos durante 4 horas y se tomaron muestras cada hora para analizarse por **COT** y **CLAR**.

La **figura 4.3.**, muestra los resultados del análisis de **COT**, en la cual se observa que cuando se agrega catalizador a la reacción el fenol se mineraliza. El carbon orgánico llega hasta 1 ppm. En cambio cuando no se agrega catalizador no hay disminución alguna en la cantidad de carbón orgánico total.

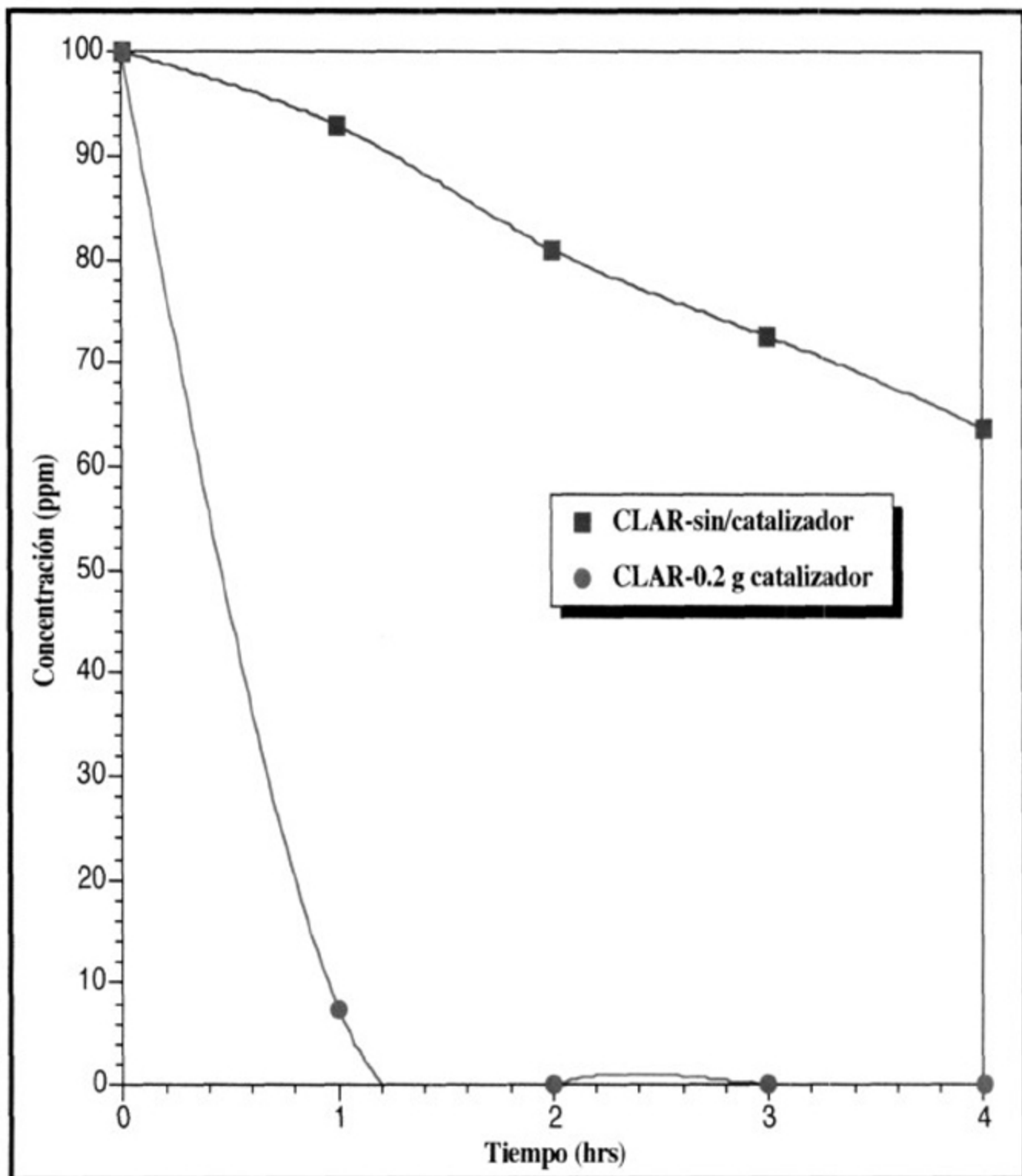
El análisis de **CLAR** representado en la **figura 4.4.**, indica que cuando se añade catalizador a la muestra de reacción, el fenol se convierte en otros compuestos orgánicos que contienen grupos OH en su estructura, tales como; catecol, hidroquinona y bencenotriol. Estos compuestos se oxidan posteriormente a otros compuestos orgánicos más sencillos, tales como, ácido acético, ácido fórmico etc. Los cuales a su vez se pueden transformar completamente a bióxido de carbono.

En cambio, cuando no se añade catalizador al sistema de reacción no hay formación de CO<sub>2</sub> y solo se forman otros compuestos orgánicos.





**Figura 4.3.** Degradación fotocatalítica de una solución de fenol de 100 ppm equivalente a 60 ppm de carbón orgánico total. Análisis de COT.



*Figura 4.4. Degradación fotocatalítica de una solución de fenol de 100 ppm. Análisis de CLAR.*

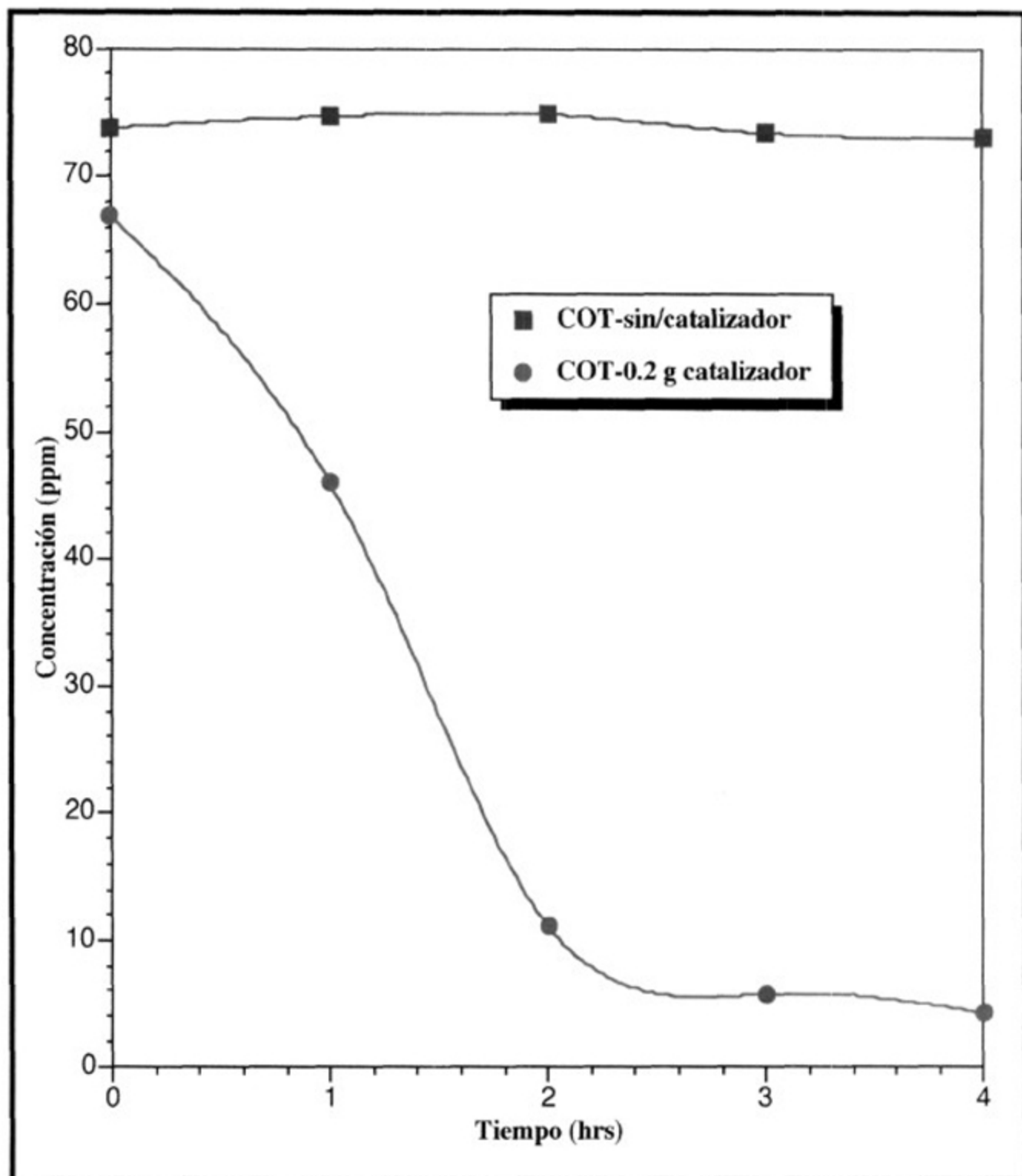
#### 4.2.2. Reacciones fotocatalíticas del 4-clorofenol

Las condiciones generales a las que fueron llevadas a cabo estas reacciones se encuentran especificadas en la **sección 3.5.1.1**. Estos experimentos fueron realizados con 100 mL de solución de 100 ppm de 4-clorofenol, con 0.2 g de catalizador o sin catalizador y un flujo de oxígeno de 100 cc/min

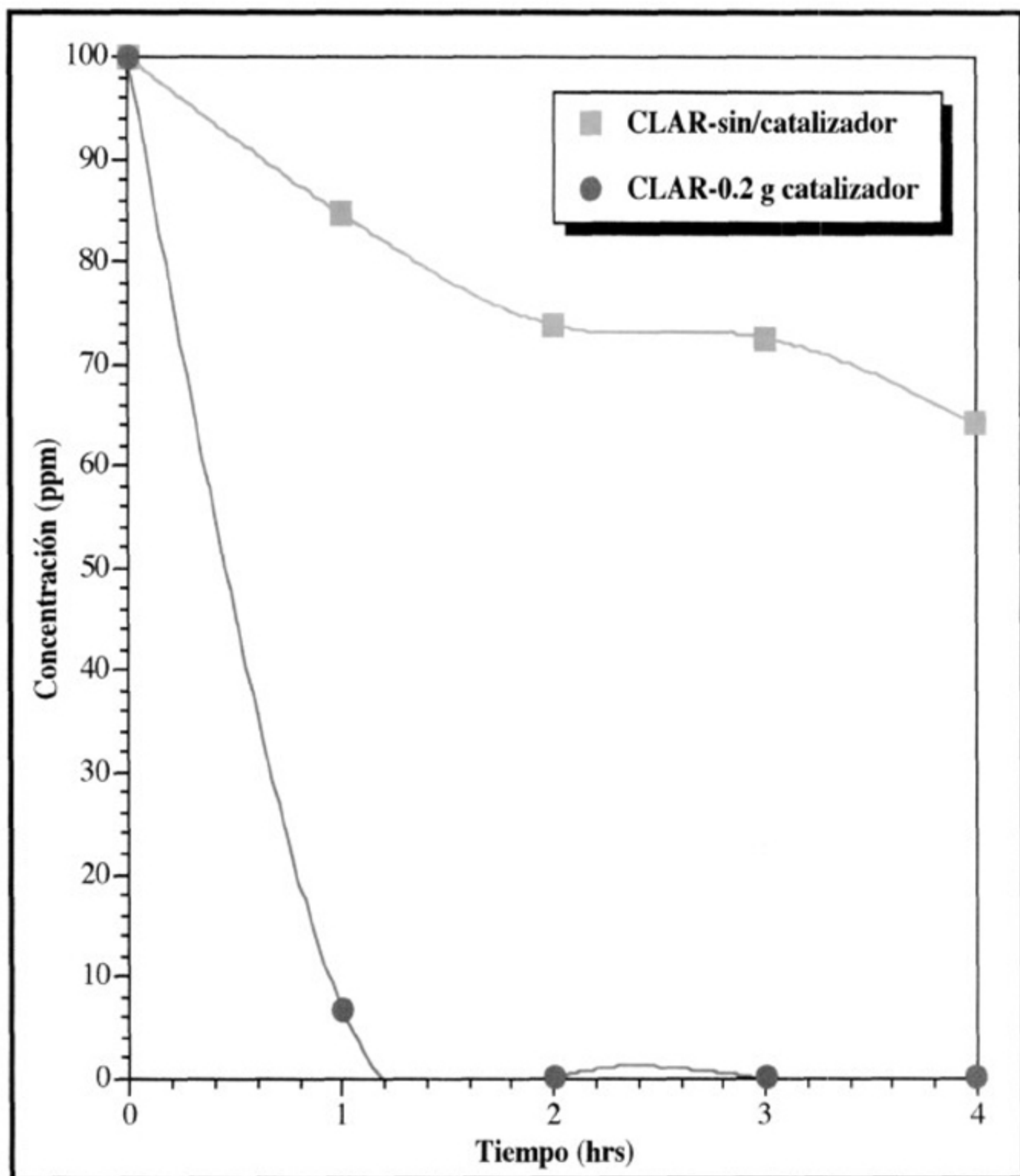
En la **figura 4.5**, se presentan los resultados del análisis de carbón orgánico total para los dos experimentos. La línea superior indica claramente que cuando no se añade catalizador al sistema no hay formación alguna de CO<sub>2</sub>. En cambio, cuando se añaden 0.2 g de catalizador por cada 100 mL de solución los compuestos orgánicos se transforman a CO<sub>2</sub>. Sin embargo, bajo las condiciones de operación solo se alcanzó un 95% de conversión del carbón orgánico a bióxido de carbono. Quizá se requiere inyectar un poco más de oxígeno a la mezcla de reacción para destruir completamente a todos los compuestos orgánicos recalcitrantes.

Los resultados de los análisis de cromatografía se presentan en la **figura 4.6**. La línea inferior indica que todo el 4-clorofenol presente en la mezcla de reacción se transforma a otras especies químicas en menos de 2 horas de reacción si se añade óxido de titanio para catalizar la reacción. Si no se añade el catalizador, solo se transforma un 30% del 4-clorofenol a otras especies orgánicas.

Estos experimentos confirman que las reacciones fotocatalíticas sirven para descomponer al fenol y al 4-clorofenol (Fox 1992). También, se comprobó que nuestro sistema de reacción sirve para llevar a cabo esos experimentos de degradación fotocatalítica y que a la vez puede utilizarse para estudiar la degradación de otros compuestos orgánicos mas complejos.



**Figura 4.5.** Degradación fotocatalítica de una solución de 4-clorofenol con 0.2 g de catalizador y sin catalizador. Análisis de COT.



**Figura 4.6.** Degradación fotocatalítica de una solución de 4-clorofenol de 100 ppm de concentración con 0.2 g de catalizador y sin catalizador. Análisis de CLAR.

### 4.2.3. Reacciones fotocatalíticas de Paraquat

Como ya se mencionó el paraquat sirve para quitar maleza de los campos agrícolas de nuestro país; y es probable que se generen residuos que pueden llegar a contaminar el medio ambiente.

Por tal motivo se realizó un estudio de oxidación fotocatalítica de este compuesto bajo diferentes condiciones de reacción. Se prepararon soluciones de 100 ppm, algunas condiciones de reacción fueron modificadas de acuerdo a la variable en estudio, manteniéndose constantes el resto de las demás.

#### 4.2.3.1. Agentes oxidantes (gases)

Los agentes oxidantes son imprescindibles en la degradación del contaminante, ya que participan activamente en la reacción de oxidación.

Se trabajó con aire, helio y oxígeno de alta pureza (99.9%), alimentándose 40 cc/min de flujo para cada gas. Se utilizaron 100 mL de una solución de paraquat de 100 ppm y no se añadió catalizador. En todos los casos se iluminó el sistema de reacción con las lámparas de luz UV ( $\lambda=365$  nm). Al igual que en los experimentos del fenol y 4-clorofenol, se tomaron muestras de la solución para determinar el avance de reacción por medio del análisis de cromatografía de líquidos y de carbón orgánicos total.

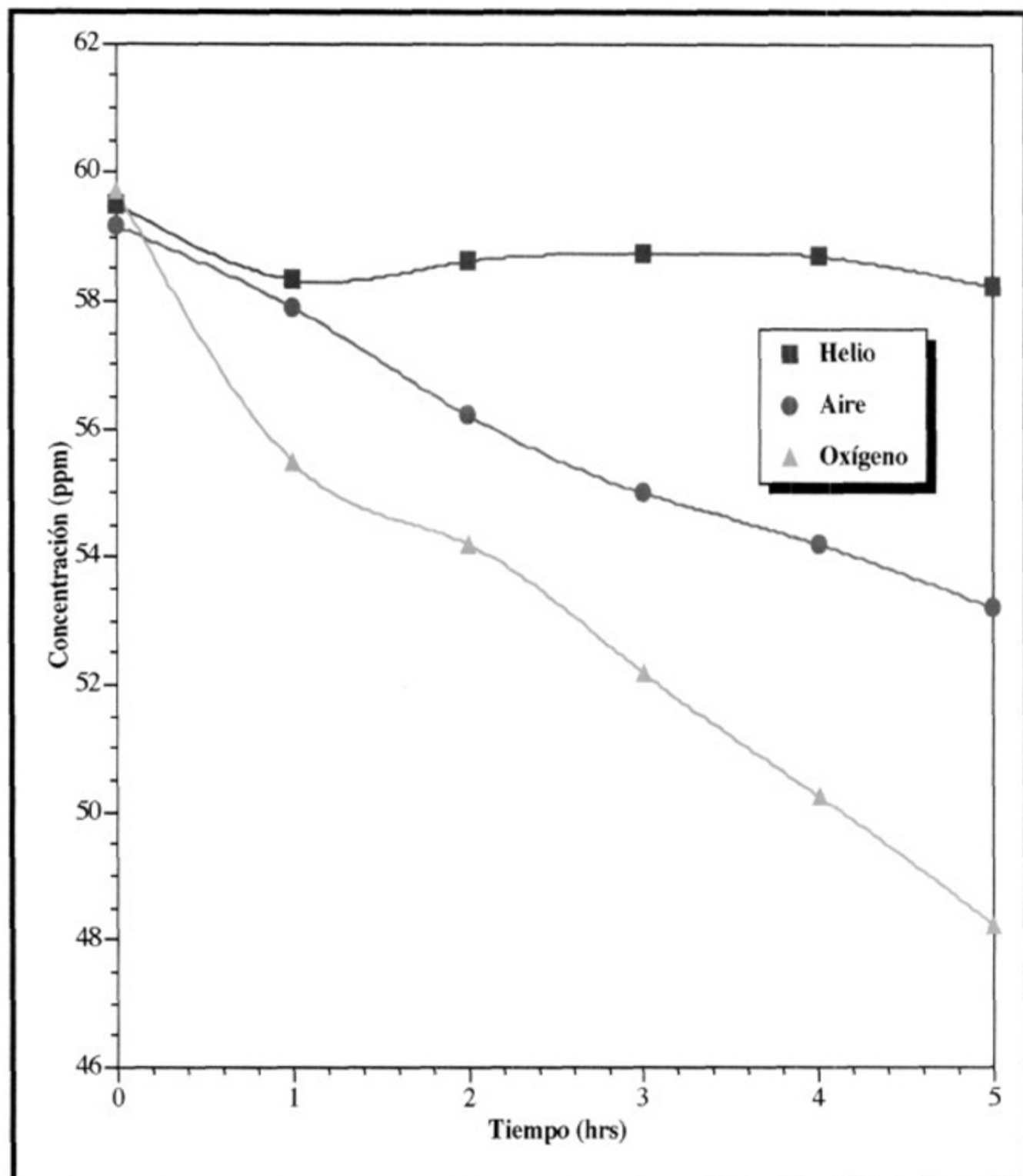
El análisis comparativo de COT para cada uno de los agentes oxidantes utilizados, se muestra en la **figura 4.7**, en donde se observa que el paraquat no se transforma a bióxido de carbono cuando se inyecta helio al sistema de reacción. Cuando se inyecta el aire al sistema de reacción hay una transformación apreciable de paraquat a bióxido de carbono. Lo que indica que éste compuesto se puede destruir por medio de reacciones puramente fotoquímicas. Obviamente, se obtiene una mayor degradación cuando se inyecta oxígeno puro al sistema, ya que la cantidad de oxígeno disuelto es mayor que cuando se inyecta la mezcla nitrógeno-oxígeno (aire).

En ambos experimentos no se llega a la destrucción total; de el carbón orgánico total presente en la solución. Solo se logra una transformación parcial de paraquat a otros

compuestos que se pueden convertir a CO<sub>2</sub>. Anteriormente, **Malato y col.**; (2000) habían reportado que se llega a una mayor transformación utilizando oxígeno.

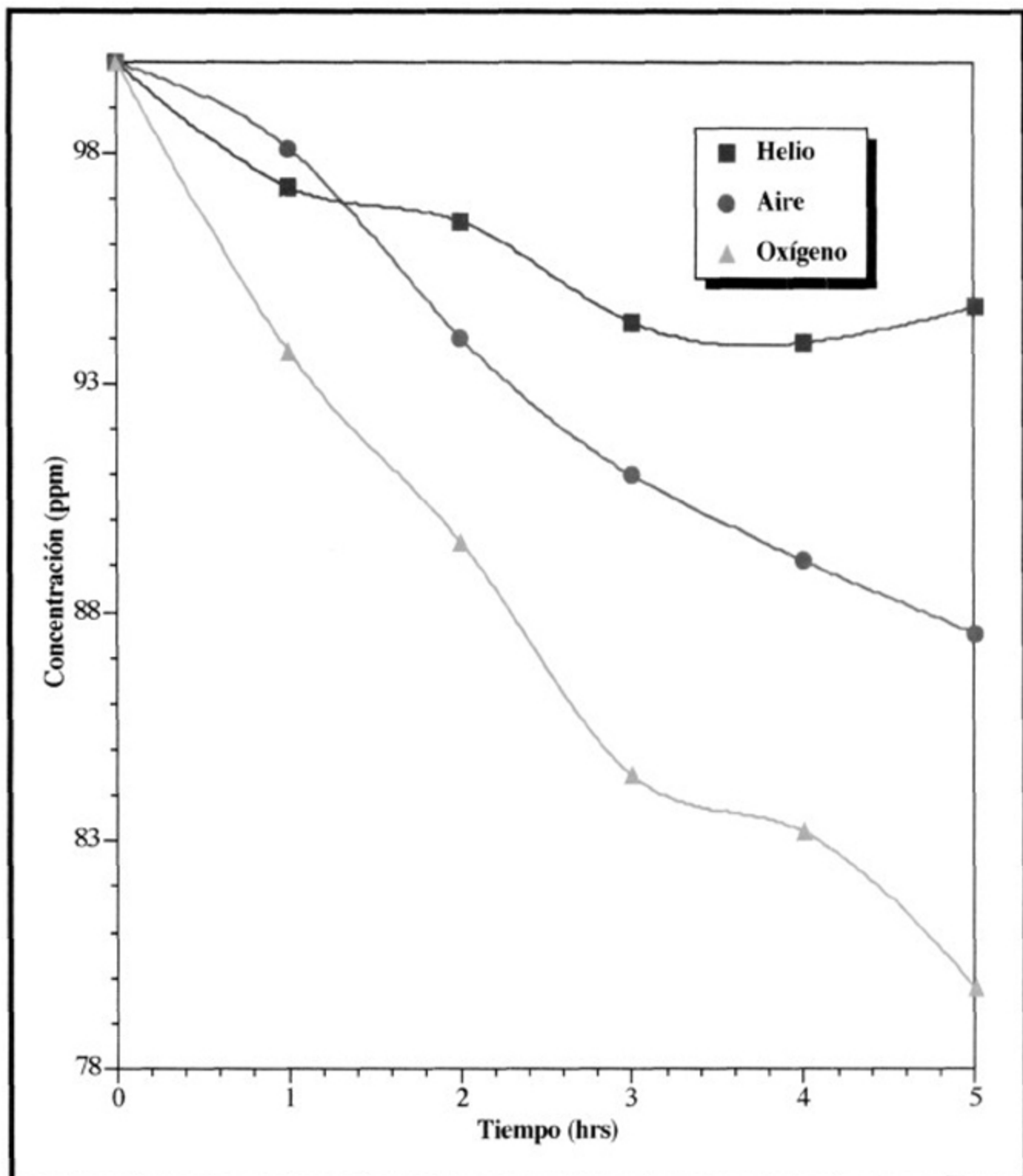
Los análisis de cromatografía de líquidos (**figura 4.8**) indican que una pequeña fracción de paraquat se transforma a otros compuestos orgánicos cuando se inyecta helio al sistema. Es probable que la solución contenga algo de oxígeno disuelto que sirve para iniciar las reacciones de oxidación fotoquímica. La **figura 4.9** también indica que la molécula original de paraquat se transforma a otros compuestos orgánicos cuando se burbujea aire u oxígeno al sistema, tal como se había demostrado anteriormente (**Malato y col, 2000**).

Dado que el porcentaje de degradación es mayor cuando se inyecta oxígeno al sistema y que éste gas es fácil de conseguir a bajo costo, los siguientes experimentos se llevan a cabo con burbujeo de oxígeno puro.



**Figura 4.7.** Degradación de una solución de paraquat con concentración de 100 ppm, con diferentes agentes oxidantes, sin catalizador y luz ultravioleta. Análisis de COT.





**Figura 4.8.** Degradación de una solución de paraquat con concentración de 100 ppm, con diferentes agentes oxidantes, sin catalizador y luz ultravioleta. Análisis de CLAR.

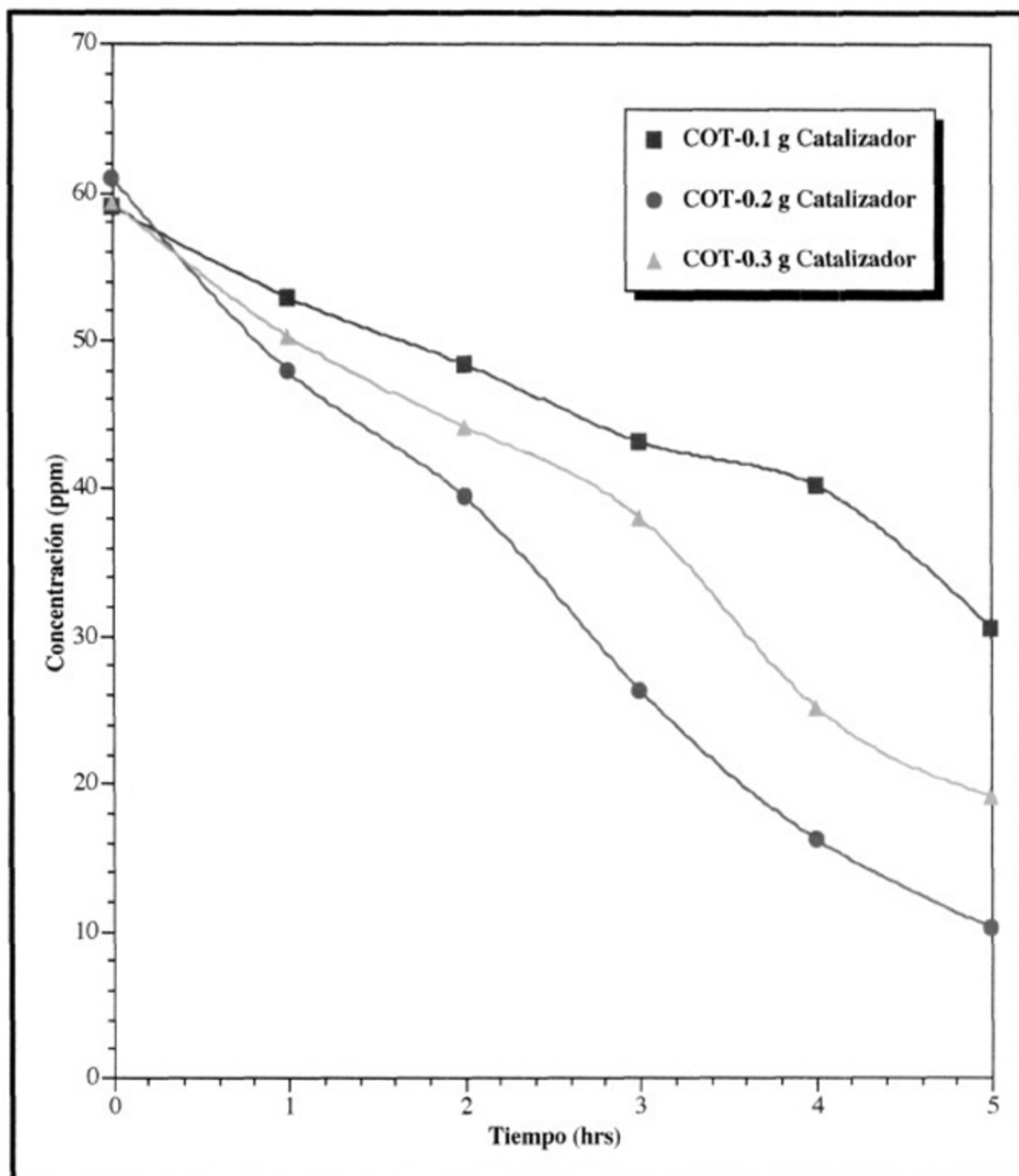
#### 4.2.3.2. Carga del catalizador

De acuerdo a lo observado en la sección 3.5.1.2. en donde no se añadió catalizador al sistema y donde se obtuvieron degradaciones muy bajas, se vió la necesidad de determinar el efecto de la carga del catalizador a partir de 0.1 g de  $\text{TiO}_2$  por cada 100 mL de solución de paraquat. Los experimentos se realizaron con 100 mL de solución de paraquat de 100 ppm, flujo de oxígeno de 80 cc/min con iluminación de luz UV y con diferentes cargas de catalizador (0.1, 0.2 y 0.3 g)

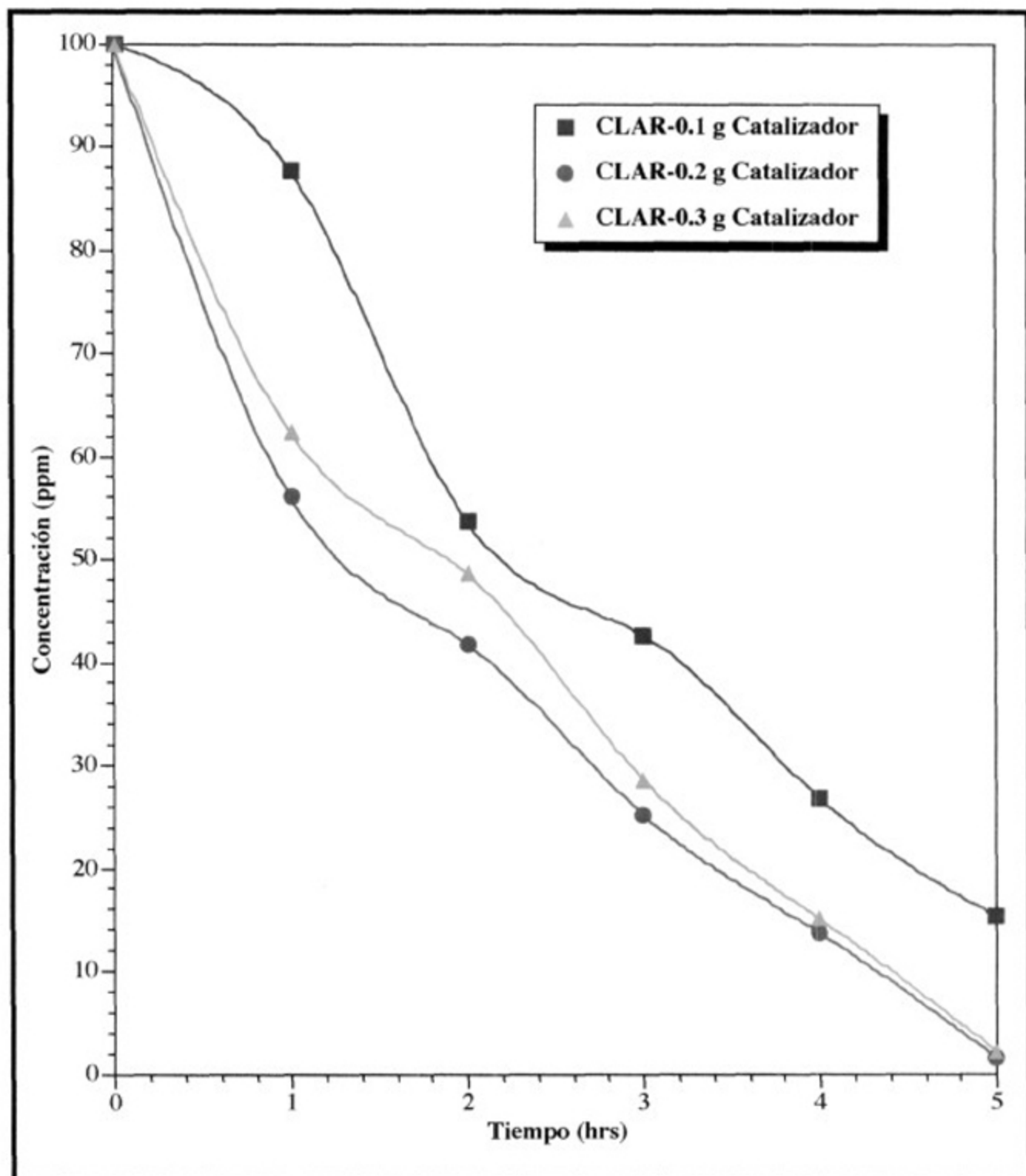
La **figura 4.9** presenta los resultados de los análisis de **COT** en donde se ve claramente que una vez que se añade catalizador al sistema de reacción, la molécula original de paraquat se puede transformar a  $\text{CO}_2$ . Si se compara a las tres líneas de la **figura 4.9**, se puede ver que hay mayor degradación cuando se añaden 0.2 g de catalizador al sistema. La **figura 4.10** en donde se presentan los resultados del análisis de **CLAR**, indican que la molécula de paraquat se transforma a otros compuestos químicos. Al final del experimento, se observa que cuando se añade 0.2 y 0.3 g de catalizador se obtiene una conversión del 100%. Estas observaciones parecen ser contradictorias a los resultados de la **figura 4.9**. Por tal efecto, se graficó la conversión de paraquat y carbón orgánico total después de 5 horas de reacción como función de la cantidad de catalizador.

La línea superior de la **figura 4.11**, indica que a bajas cargas de catalizador la conversión de paraquat determinada por análisis de **CLAR** es función directa de la cantidad de  $\text{TiO}_2$ . Para altas cantidades de catalizador aparentemente, la conversión de paraquat es independiente de la cantidad de catalizador. La línea inferior de la **figura 4.11** indica que la conversión del carbón orgánico total es función de la carga del catalizador y que se logra una mayor conversión cuando se añaden 0.2 g de catalizador por 100 mL de solución. A bajas cargas de catalizador no se generan suficientes radicales  $\cdot\text{OH}$  para lograr la oxidación total y la conversión se mantiene baja. A cargas de catalizador elevadas no hay suficiente luz para iluminar a todas las partículas de catalizador.

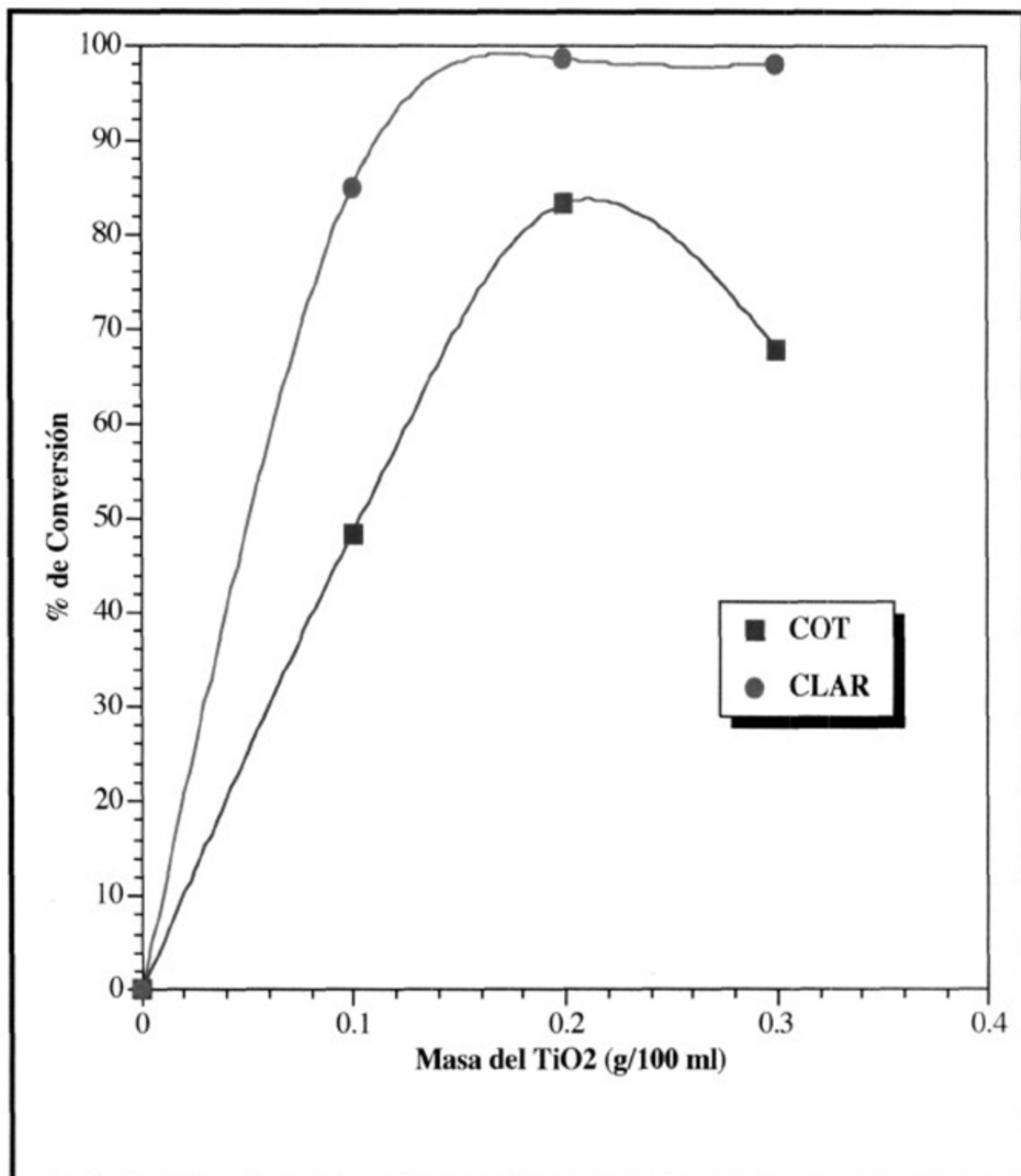
Se puede decir, que hay un efecto pantalla donde solo las partículas cercanas a la lámpara reciben iluminación. A la vez esas mismas partículas impiden el paso de la radiación, por lo que no es posible iluminar a todas las partículas del catalizador.



**Figura 4.9.** Degradación fotocatalítica de una solución de Paraquat con concentración de 100 ppm, diferentes cantidades de catalizador, 80 mL/min de oxígeno y luz ultravioleta. Análisis de COT.



**Figura 4.10.** Degradación fotocatalítica de una solución de Paraquat con concentración de 100 ppm, diferentes cantidades de catalizador, 80 mL/min de oxígeno y luz ultravioleta. Análisis de CLAR.



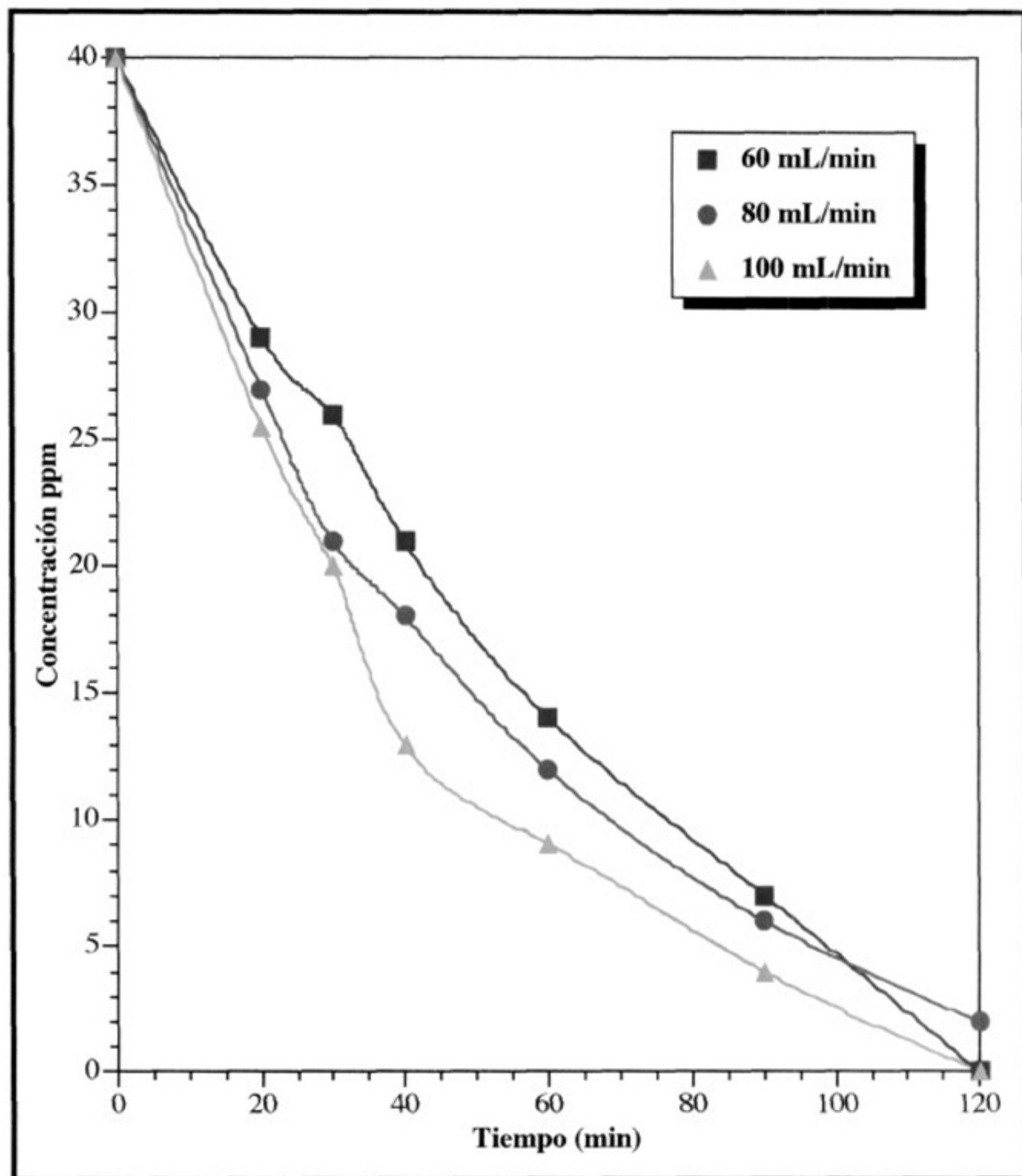
**Figura 4.11.** Conversión del paraquat después de 5 horas de reacción con diferentes cantidades de catalizador, 80 mL/min de oxígeno y luz ultravioleta. Análisis de COT y CLAR.

#### 4.2.3.3. Efecto de la velocidad de flujo de oxígeno (Paraquat)

Para determinar el efecto de la velocidad de flujo de oxígeno en las reacciones de oxidación fotocatalítica de paraquat se corrieron experimentos con 100 mL de una solución de paraquat de 40 ppm, 0.2 g de catalizador y diferentes flujos de oxígeno (60, 80 y 100 mL/min). Los detalles particulares se encuentran en la **sección 3.5.1.2**.

Las muestras de reacción solo se analizaron por cromatografía de líquidos. Los resultados se presentan en la **figura 4.12**, en donde se puede observar que en todos los casos el paraquat se transforma rápidamente a otros compuestos químicos. Aparentemente, no se puede determinar cual es la cantidad óptima de oxígeno que se debe burbujear al sistema de reacción.

Pero, al comparar las pendientes de las tres curvas al inicio de la reacción, se puede observar que la velocidad inicial de la reacción con 100 mL/min de oxígeno es mayor que para los otros dos casos (60 y 80 mL/min).



**Figura 4.12.** Degradación fotocatalítica de una solución de Paraquat con concentración de 40 ppm, con diferentes flujos de oxígeno, 0.2 g de catalizador y luz ultravioleta. Análisis de CLAR.

#### 4.2.3.4. Efecto del pH

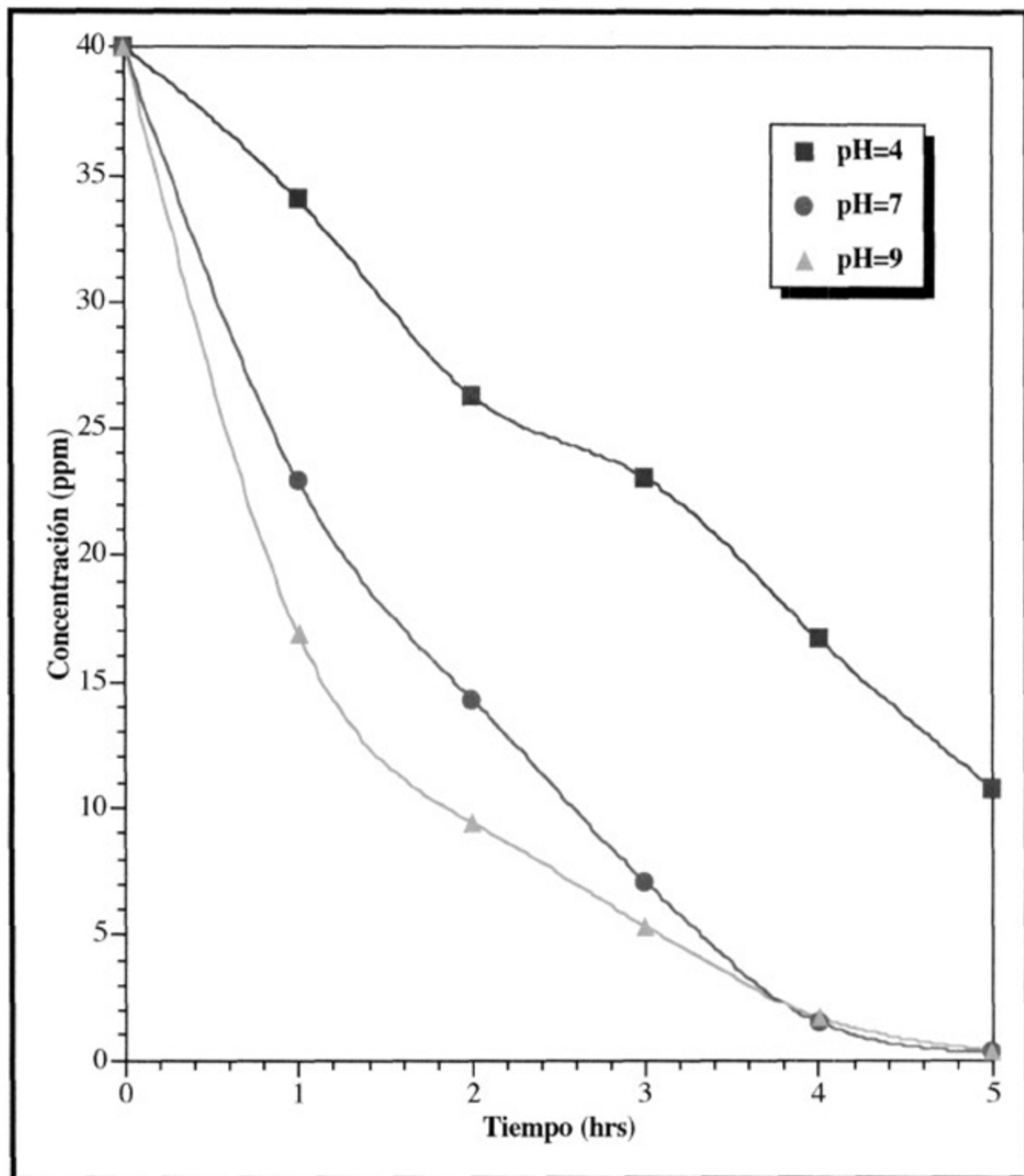
Para la determinación del efecto de pH en las reacciones de oxidación fotocatalítica de paraquat se realizaron experimentos con solución de paraquat de 40 ppm y 20 ppm. Se usaron 100 mL de la solución de paraquat, 0.2 g de catalizador, 100 mL/min de oxígeno a diferentes pH (4, 7 y 9). En este caso, solo se tomaron muestras para análisis por cromatografía de líquidos.

La **figura 4.13** presenta los resultados de la prueba con la solución de paraquat de 40 ppm. La figura indica que a pH ácido las reacciones de oxidación proceden muy lentamente y que las reacciones a pH básicos son más rápidas.

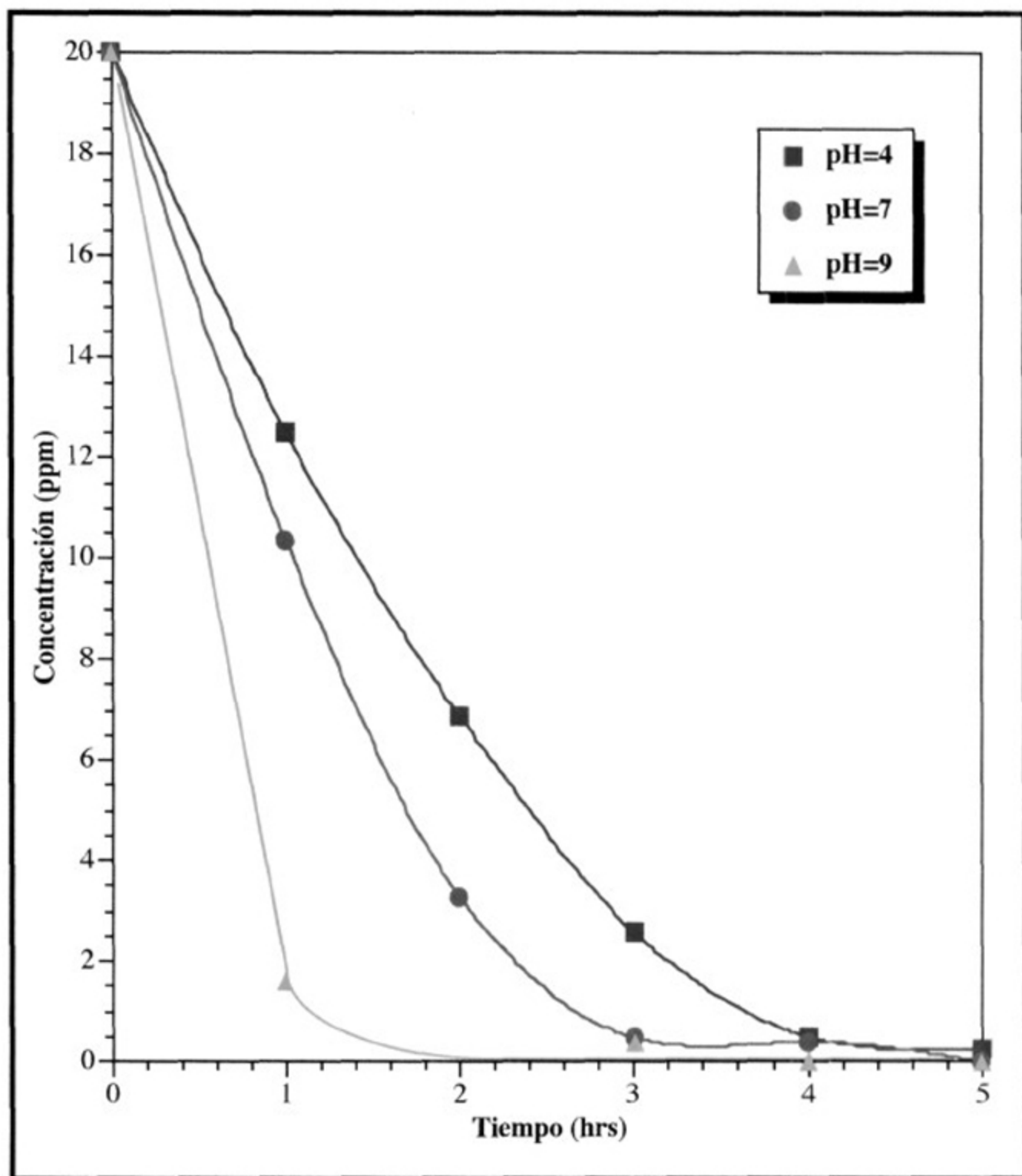
Esto se debe a que la superficie del catalizador adquiere una carga negativa a pH básicos y la parte orgánica de la molécula paraquat tiene una carga positiva. Lo que favorece la adsorción del paraquat sobre la superficie del catalizador y acelera la reacción de oxidación fotocatalítica.

La **figura 4.14** muestra más claramente que las reacciones de oxidación fotocatalítica de una solución de paraquat de 20 ppm son más rápidas a un pH de 9. Lo que comprueba las observaciones anteriores.





**Figura 4.13.** Degradación fotocatalítica de una solución de Paraquat con concentración de 40 ppm, a diferentes pH, 0.2 g de catalizador y luz ultravioleta. Análisis de CLAR.



**Figura 4.14.** Degradación fotocatalítica de una solución de Paraquat con concentración de 20 ppm, a diferentes pH, 0.2 g de catalizador y luz ultravioleta. Análisis CLAR.

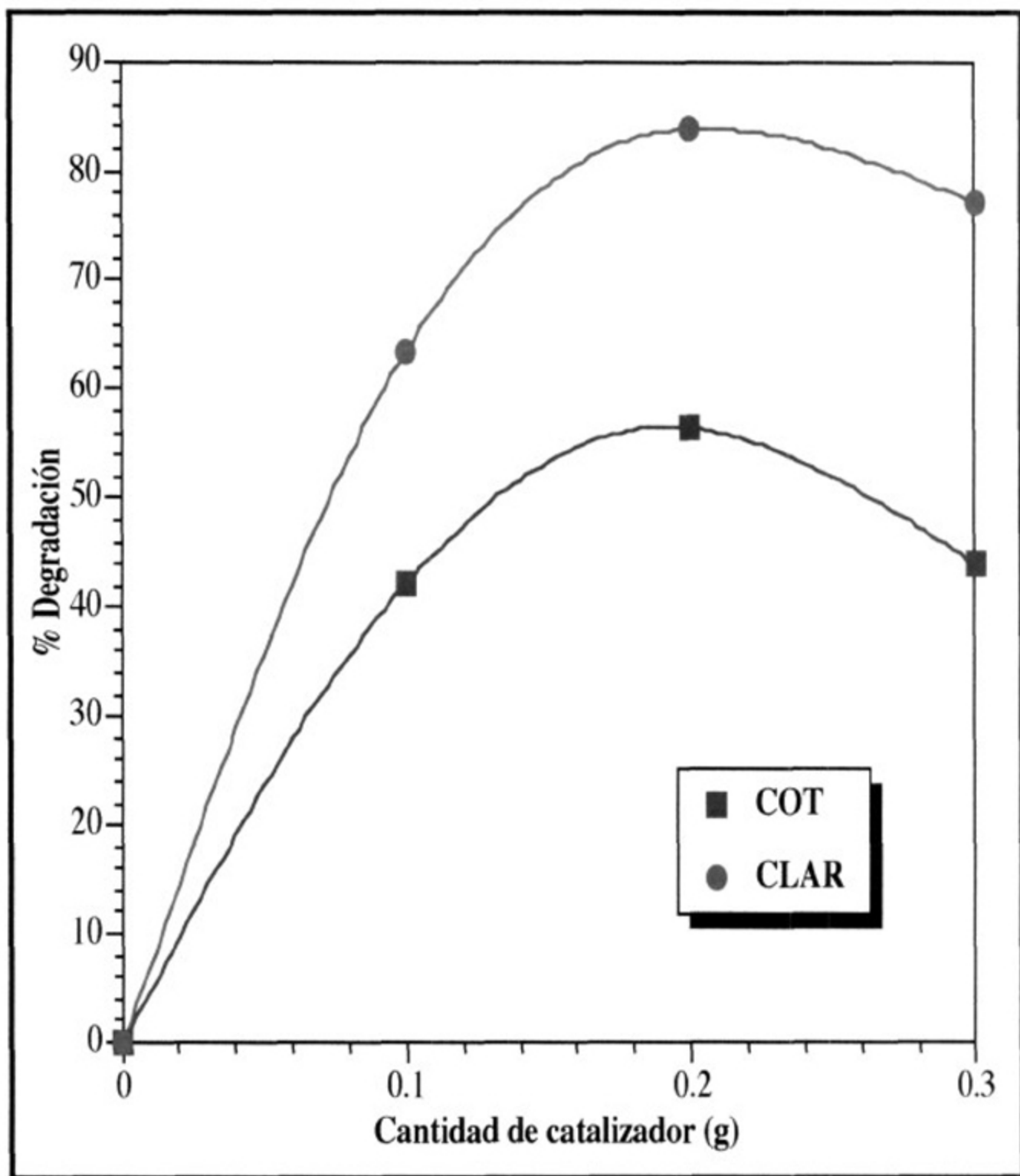
#### 4.2.4. Reacciones fotocatalíticas del herbicida comercial “Herbipol”.

Dado que los plaguicidas comerciales no solo contienen el ingrediente activo; sino que también tienen surfactantes, coadyuvantes, etc.; se vio la necesidad de determinar si los ingredientes inactivos afectaban a la reacción fotocatalítica de paraquat. Para ello se corrieron algunos experimentos con el herbicida comercial “Herbipol” cuyo ingrediente activo es el paraquat.

##### 4.2.4.1. Efecto de la carga de catalizador ( $\text{TiO}_2$ )

Para determinar el efecto del peso del catalizador se preparó una solución de 100 ppm de paraquat a partir de la formulación comercial. Los detalles se dan en la **sección 3.5.1.3**. En los experimentos de oxidación fotocatalítica se usaron 100 mL de la solución de herbicida, 100 cc/min de oxígeno, luz ultravioleta de 365 nm, diferentes cantidades de catalizador (0.1, 0.2 y 0.3 g). La **figura 4.15** muestra los resultados del análisis de **CLAR** y **COT** en términos del porcentaje de degradación después de 5 horas de reacción.

Esta figura indica que se logra descomponer un 84% de paraquat a otras moléculas orgánicas e inorgánicas cuando se añade 0.2 g de catalizador. También indica que se logra una mayor destrucción de carbón orgánico total cuando se añaden 0.2 g de catalizador. Pero solo se logra transformar 50% del **COT** a bióxido de carbono.



**Figura 4.15.** Análisis comparativo del paraquat y del COT después de 5 horas de reacción para la degradación fotocatalítica del herbicida comercial "Herbipol".

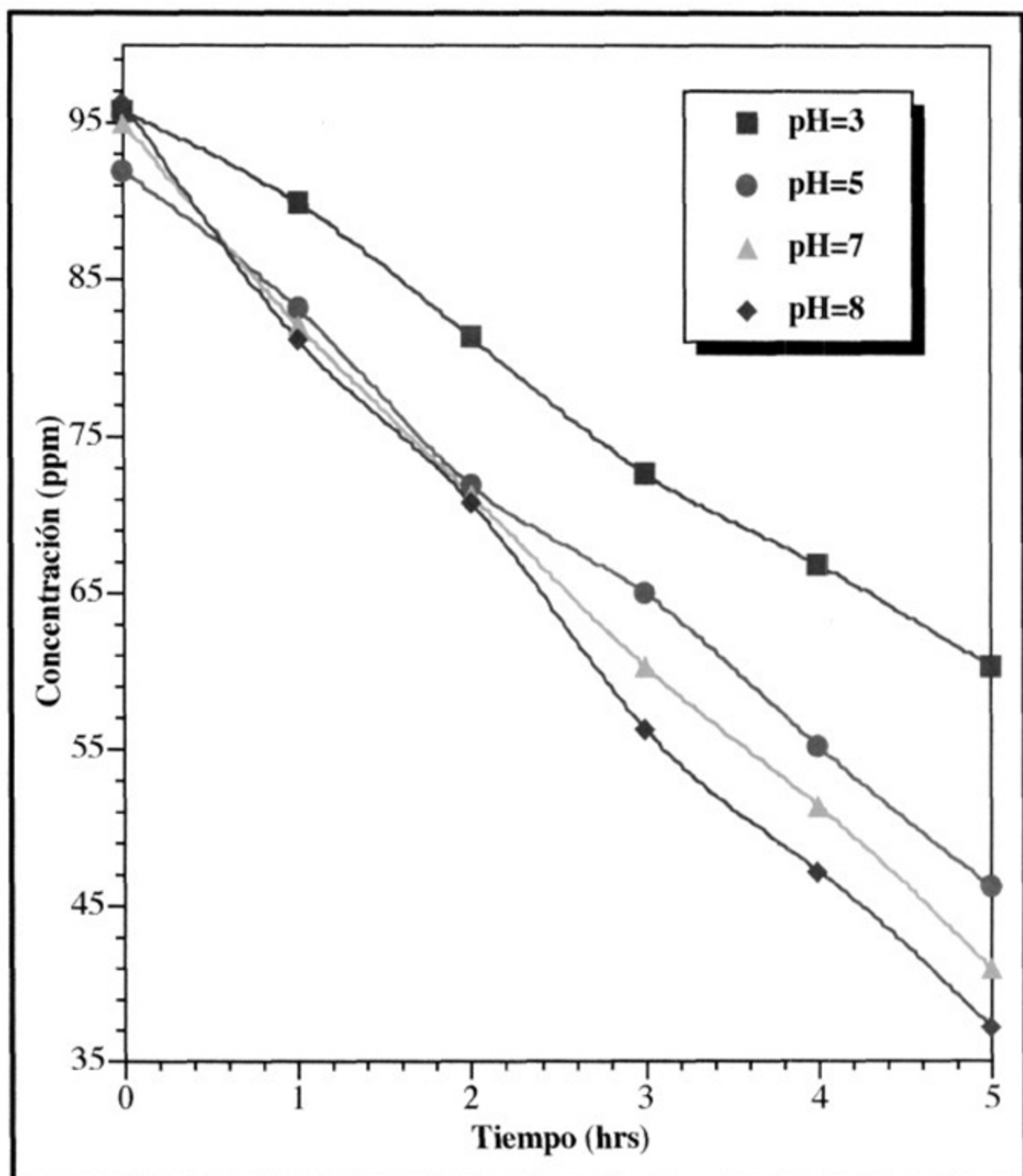
#### 4.2.4.2. Efecto del pH

Para el estudio del efecto del pH en la degradación fotocatalítica de la formulación comercial “herbipol”, se realizaron experimentos con una solución de 100 ppm de paraquat, oxígeno como agente oxidante con un flujo de 100 mL/min, 0.2 g de catalizador, agitación continua y luz UV de 365 nm a diferentes valores de pH (3, 5, 7 y 8). Los detalles completos se dan en la sección 3.5.1.3.

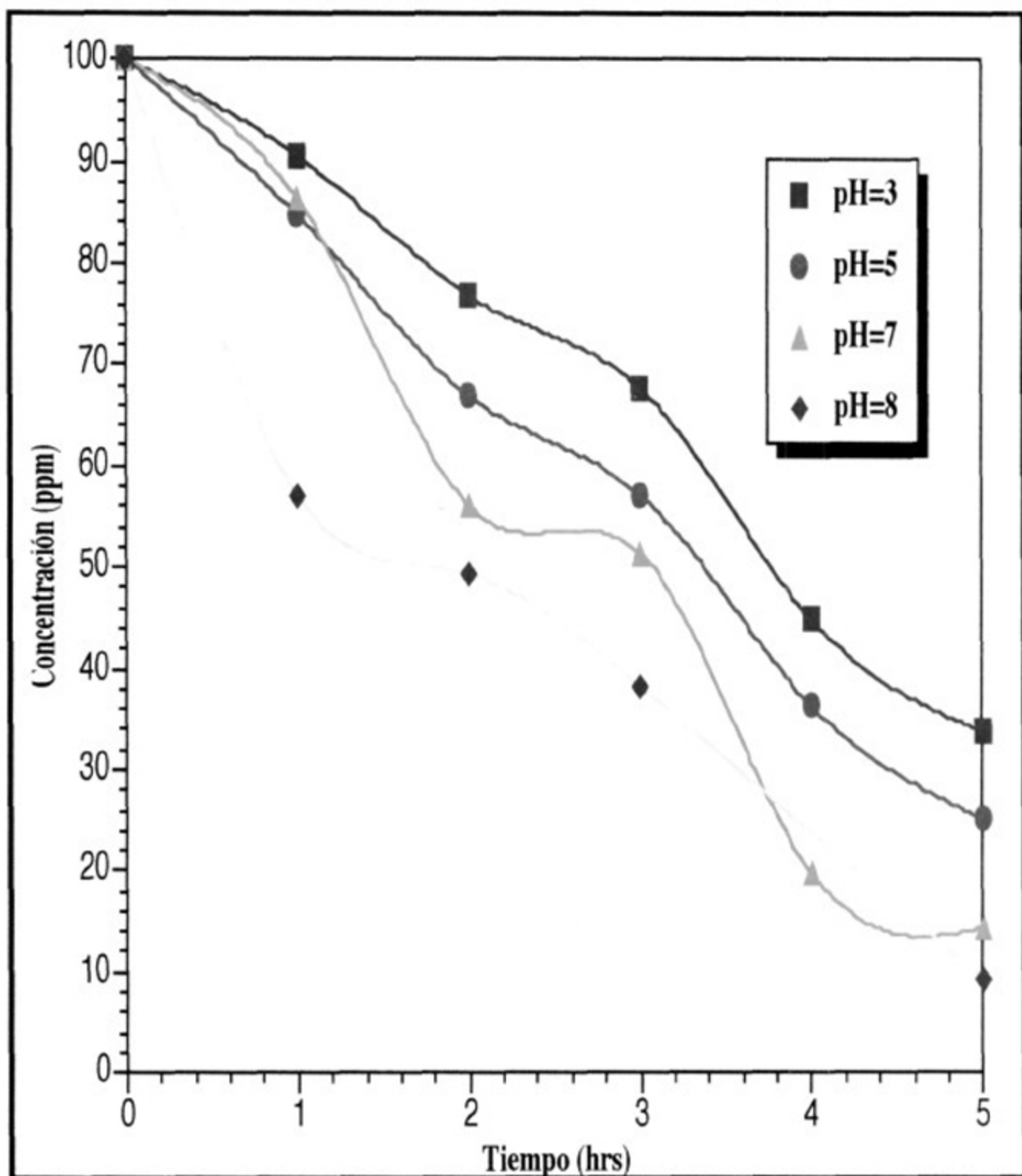
La **figura 4.16** muestra los resultados de los análisis de carbón orgánico total. Como era de esperarse, es más difícil de mineralizar una solución comercial de alta concentración de carbón orgánico total. A pH de 3 solo se lograron degradar 30 ppm de **COT** en 5 horas de reacción.

Aunque el porcentaje de mineralización aumenta al subir el pH de la mezcla, solo se logran mineralizar 60 ppm de **COT** a un pH de 8. Cabe mencionar que no es fácil incrementar el pH inicial de la solución porque los ingredientes activos actúan como un buffer que controla la acidez de la mezcla.

La **figura 4.17** muestra los resultados de los análisis del paraquat por cromatografía de líquidos. La cual indica que es más fácil transformar a la molécula de paraquat a pH elevados. Esta gráfica también indica que las reacciones de transformación fotocatalítica de paraquat son más rápidas al inicio y al final del proceso. Lo que sugiere que algunos de los ingredientes inactivos de la formulación comercial interactúan con los productos orgánicos de la degradación de paraquat.



*Figura 4.16. Degradación fotocatalítica del herbicida comercial "Herbipol" a diferentes pH's. Análisis comparativo del COT.*



*Figura 4.17. Degradación fotocatalítica del herbicida comercial "Herbipol" a diferentes pH's. Análisis de paraquat por CLAR.*

#### 4.2.5. Reacciones fotocatalíticas del Metil Paratión; formulación comercial.

También se estudió la degradación fotocatalítica del insecticida comercial “Folidol” cuyo ingrediente activo es el metil-paratión. El cual es fabricado por la empresa Bayer en forma de líquido concentrado que puede ser diluído en agua. Esta formulación tiene 47.8% de ingrediente activo equivalente a 500 g de metil paratión por litro de solución concentrada. El 52.2% restante esta compuesto por ingredientes inactivos como, surfactantes y antioxidantes.

##### 4.2.5.1. Efecto de la carga del catalizador (TiO<sub>2</sub>)

En ésta serie de experimentos se utilizó una solución de 100 ppm de metil paratión, preparada a partir de la formulación comercial. Las reacciones se llevaron a cabo con 100 mL de la solución de paratión, 100 mL/min de oxígeno, luz ultravioleta y con diferentes cargas de catalizador (0.1, 0.2 y 0.3 g de TiO<sub>2</sub>). Estas condiciones de reacción se especifican en la **sección 3.5.1.4**.

La **figura 4.18** presenta los resultados del análisis de carbón orgánico total. La cual muestra que al inicio de la reacción ( $t \leq 1$  hr) se puede mineralizar casi el 50% del **COT** presente en la mezcla de reacción. Pero también se observa que se genera una serie de productos intermediarios que interactúan con los ingredientes inactivos y que son muy difíciles de mineralizar. Los resultados sugieren que la cantidad óptima de catalizador es de 0.2 g por 100 mL de solución.

En la **figura 4.19** se presentan los resultados del análisis de las muestras por **CLAR**. Aquí se observa claramente que el metil paratión se descompone muy rápidamente, aún con una carga de catalizador muy pequeña.

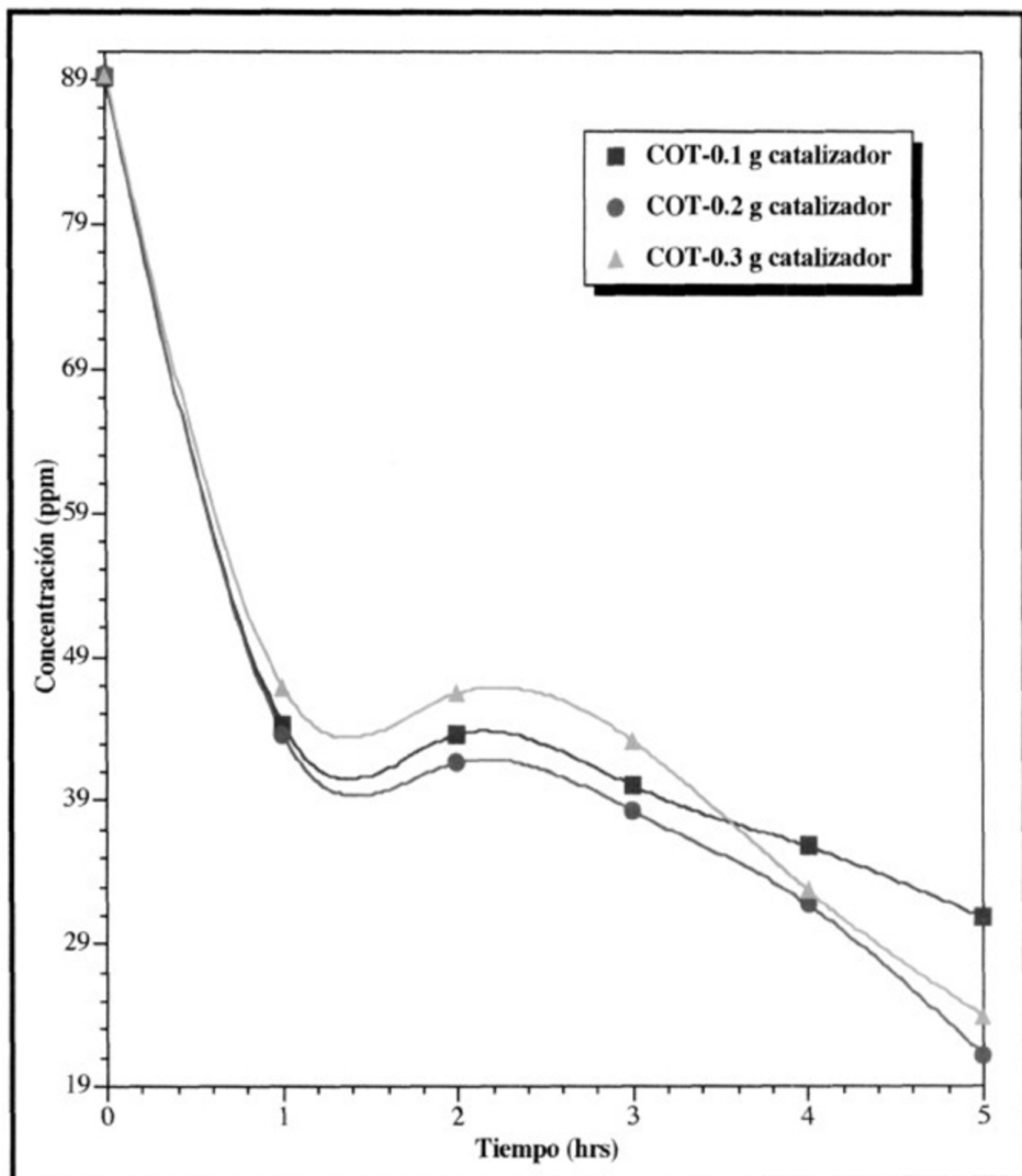
Es muy probable que la molécula de metil paratión se transforme rápidamente a metil-paraoxón que es una molécula altamente tóxica y más difícil de oxidar por medios fotocatalíticos (**Palestino, 2001**).



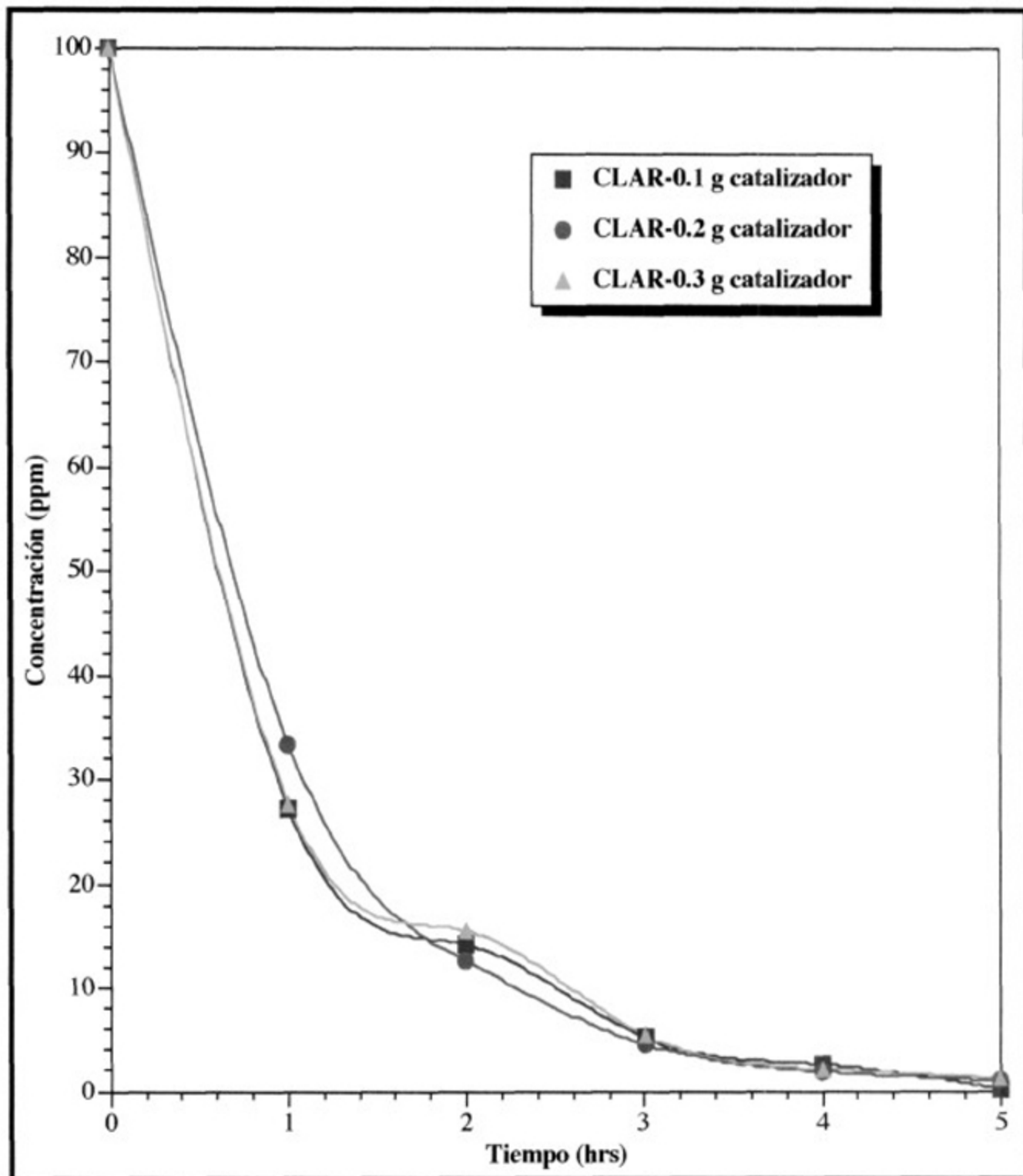
Actualmente, se realizan estudios más detallados para identificar y cuantificar a todos los productos de la reacción. Los resultados de la oxidación fotocatalítica con persulfato de sodio, indican que todo el metil-paraoxón que se genera en esos experimentos se puede descomponer totalmente en 3 horas de reacción. Como lo muestra la **figura 1 del apéndice A (Tristán, 2002)**.

Dado que no fué posible determinar cual es la cantidad óptima de catalizador para degradar al insecticida comercial "Folidol" se graficaron los datos de conversión a 5 horas de reacción en la **figura 4.20**.

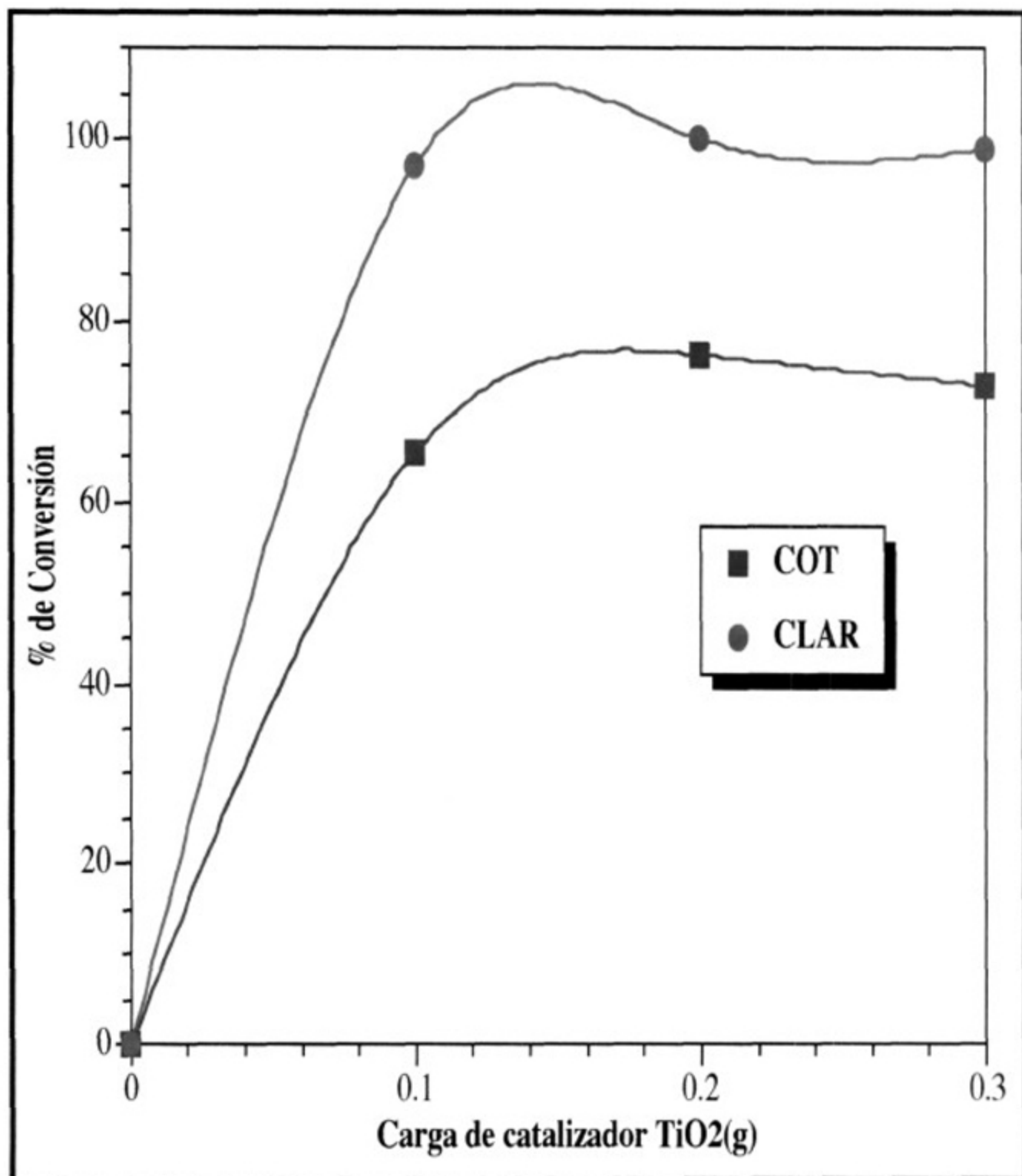
La línea superior nos indica que son necesarios al menos 0.1 g de catalizador para descomponer la molécula de metil paratiión. La línea inferior nos confirma que son necesarios 0.2 g de catalizador para lograr una mayor mineralización del **COT** presente en la mezcla de reacción.



**Gráfica 4.18.** Degradación fotocatalítica del insecticida comercial "Folidol" con diferentes cargas de catalizador. Análisis de COT.



**Gráfica 4.19.** Degradación fotocatalítica de la formulación comercial "Folidol", con diferentes cargas de catalizador. Análisis del metil paratión por CLAR.



**Gráfica 4.20.** Análisis comparativo del metil paratión y del COT después de 5 horas de reacción para la degradación fotocatalítica del insecticida comercial "Folidol".

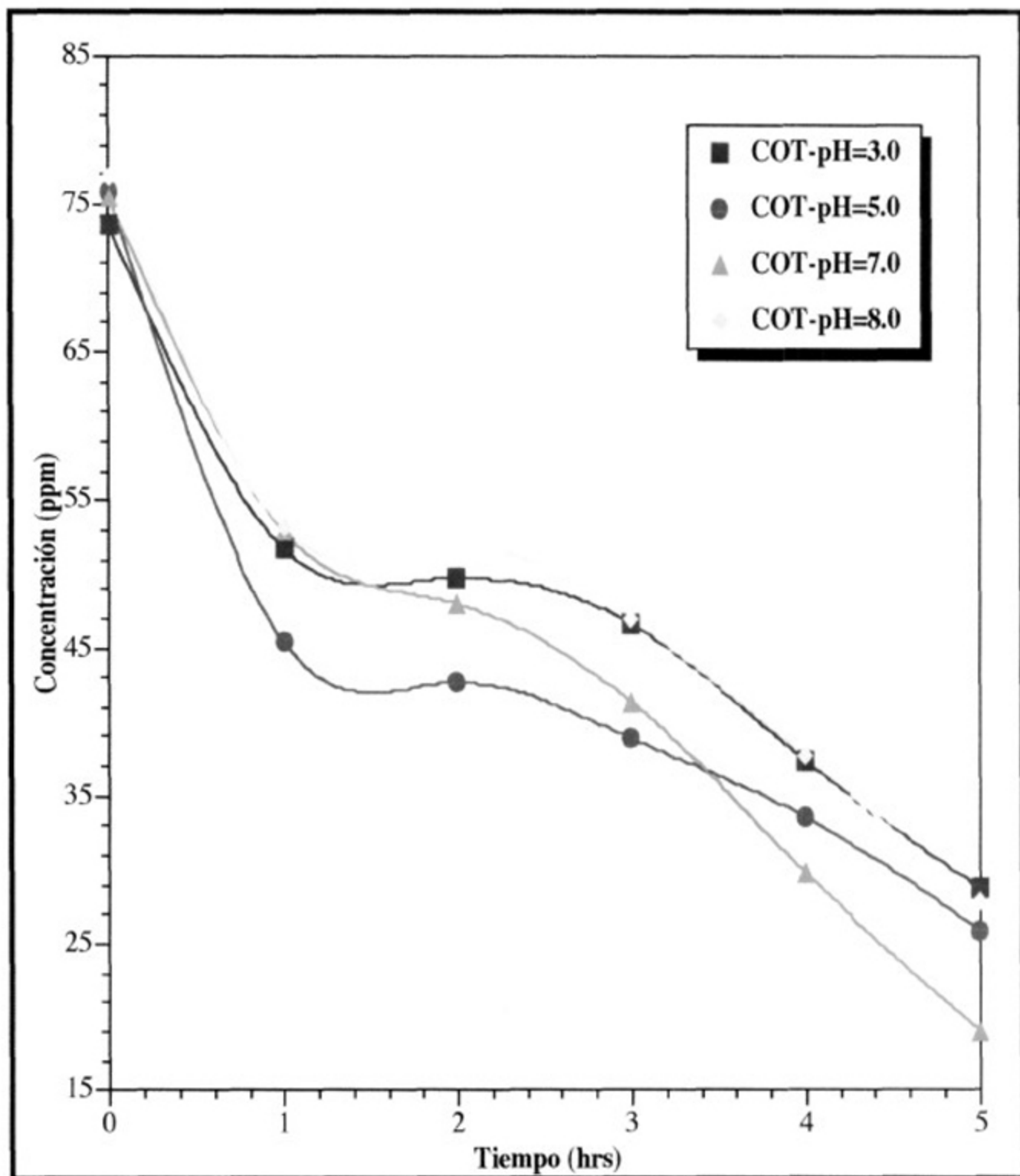
#### 4.2.5.2. Efecto del pH

También se estudió el efecto del pH en las reacciones de oxidación fotocatalítica de las soluciones del insecticida comercial "Folidol M50".

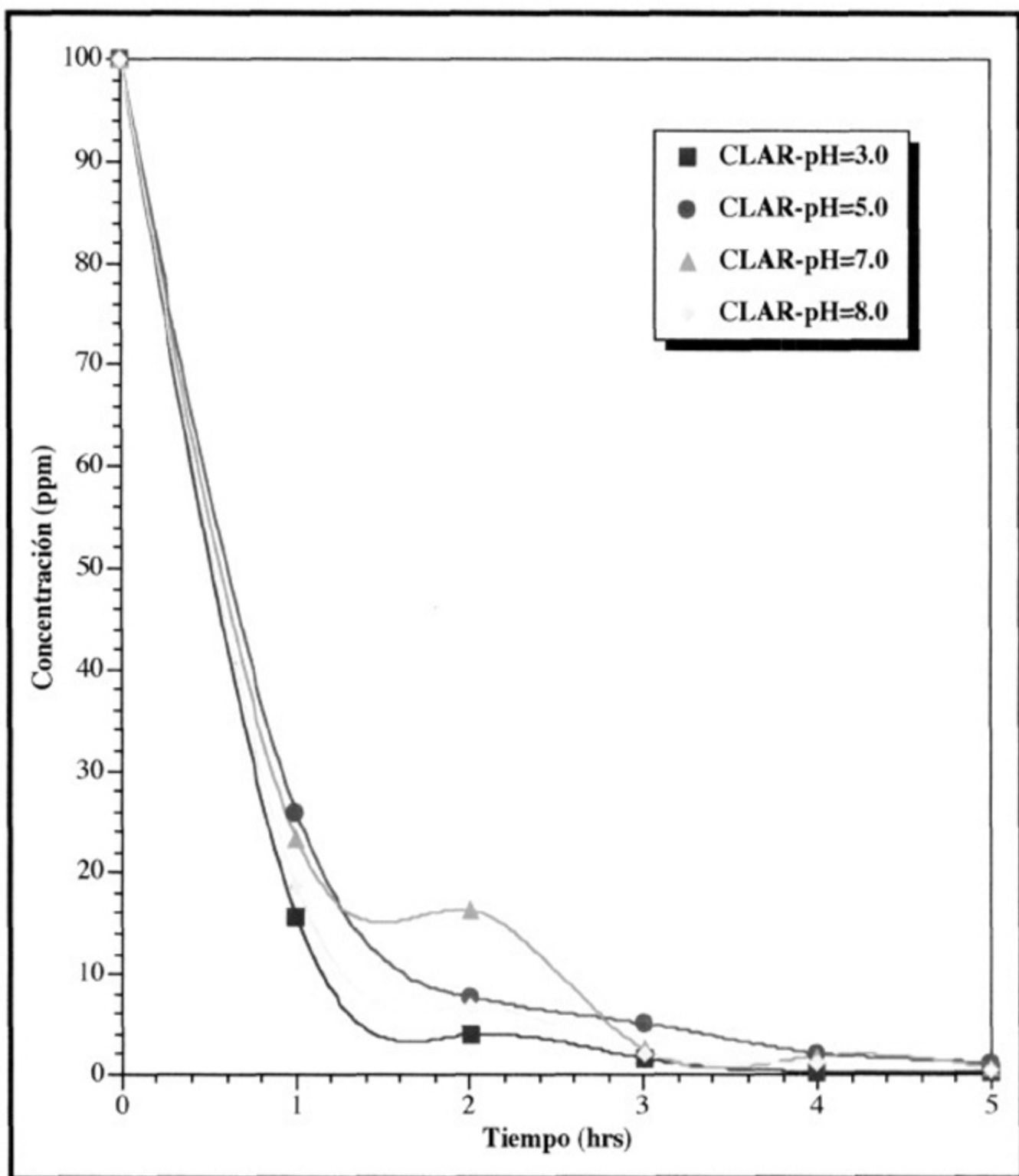
Los experimentos de oxidación fotocatalítica se llevaron a cabo con 100 mL de solución de paraquat (ingrediente activo) de concentración de 100 ppm, 0.2 g de catalizador, 100 mL/min de oxígeno, luz ultravioleta a diferentes valores de pH (3, 5, 7 y 9).

La **figura 4.21** muestra los resultados del análisis de carbón orgánico total. En la cual se puede observar, nuevamente, que algunos de los componentes del insecticida comercial se mineraliza completamente durante la primera hora de reacción. Luego se genera una serie de productos intermediarios que son muy difíciles de transformar a dióxido de carbono. Los resultados experimentales no permiten determinar cual es el valor de pH óptimo para lograr la mineralización total del insecticida comercial "Folidol"; ya que las conversiones finales de los experimentos llevados a cabo a pH 3, 5 y 8 son muy similares. Lo que sugiere que la reacción se debe de llevar a cabo a un pH de 7, ya que se obtiene una conversión elevada al final de la reacción. Además, a pH 7 se logra acelerar la reacción de oxidación total de los compuestos intermediarios, tal como lo indica la curva de resultados en el periodo de 1 a 3 horas de reacción.

La **figura 4.22** muestra los resultados de los análisis del metil paratión por medio de cromatografía de líquidos. En esta gráfica se puede comprobar que las moléculas de metil paratión se transforman rápidamente a otros compuestos orgánicos. Sin embargo, no se puede determinar claramente cual es el valor de pH óptimo para llevar a cabo la reacción.



**Gráfica 4.21.** Degradación fotocatalítica de la formulación comercial "Folidol".  
Análisis de COT.



**Gráfica 4.22.** Degradación fotocatalítica de la formulación comercial "Folidol".  
Análisis de metil paratióon por CLAR.

### 4.3. Reactor de Flujo (planta piloto).

En la última serie de experimentos se utilizó el reactor de flujo que se encuentra descrito en la **sección 3.5.2** para estudiar la degradación fotocatalítica del fenol, 4-clorofenol, paraquat, herbipol y folidol. Es importante mencionar que este reactor no cuenta con sistema de inyección de aire u oxígeno. Pero se tiene un sistema de agitación que permite incorporar algo de aire a la mezcla de reacción.

#### 4.3.1. Degradación fotocatalítica del fenol.

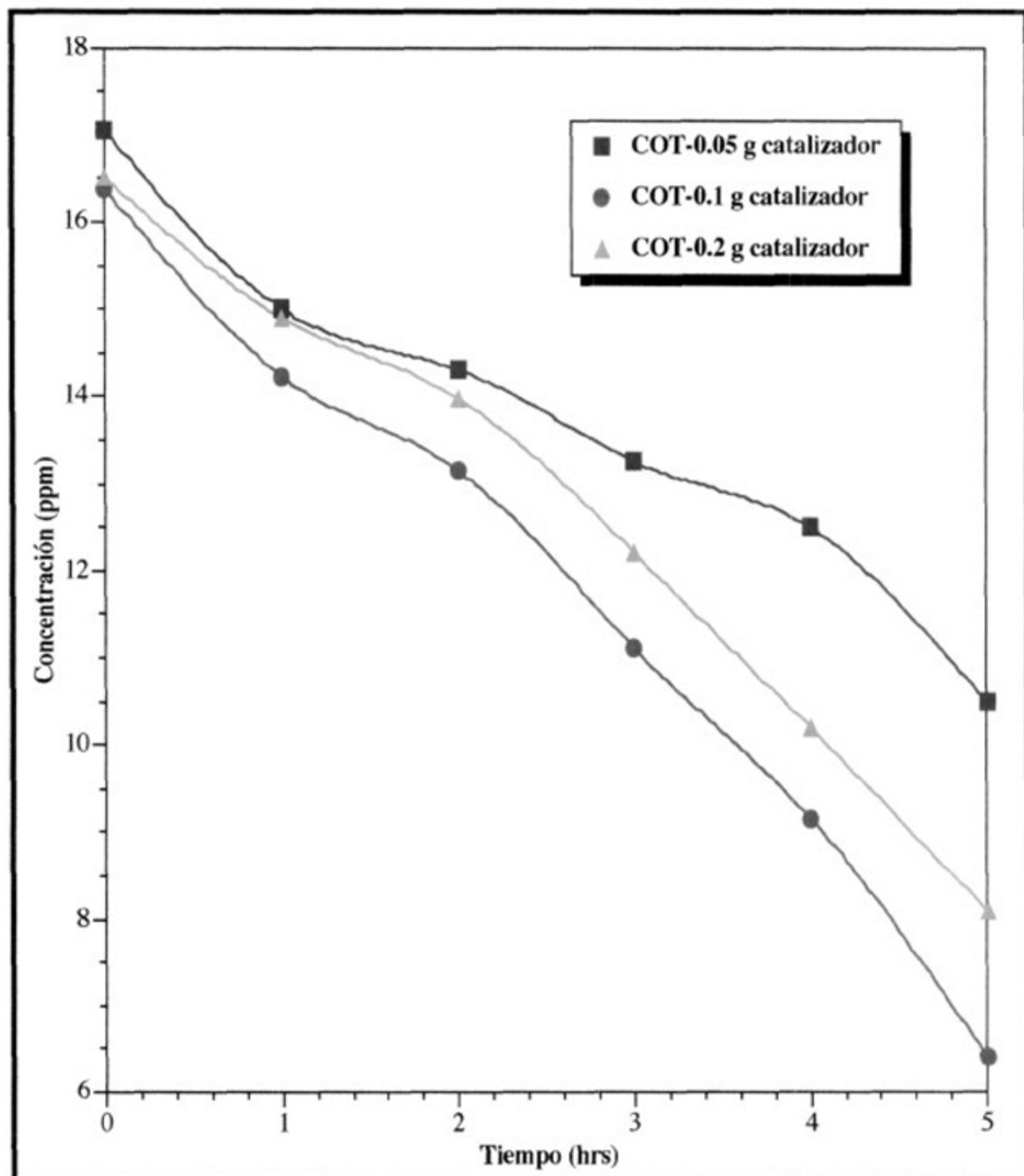
##### 4.3.1.1. Efecto de la masa del catalizador para una solución de 20 ppm de fenol.

Dado que se usa por primera vez el reactor de flujo, las pruebas de oxidación de fenol se llevaron a cabo con soluciones de baja concentración (20 y 40 ppm). En ambos casos, solo se estudió el efecto de la carga del catalizador añadiendo 0.05, 0.1, 0.2 y 0.3 g de  $\text{TiO}_2$  por cada 100 mL de solución de fenol. El flujo de la solución de fenol a través del reactor fue de 1 gal/min. (**Sección 3.5.2.1**)

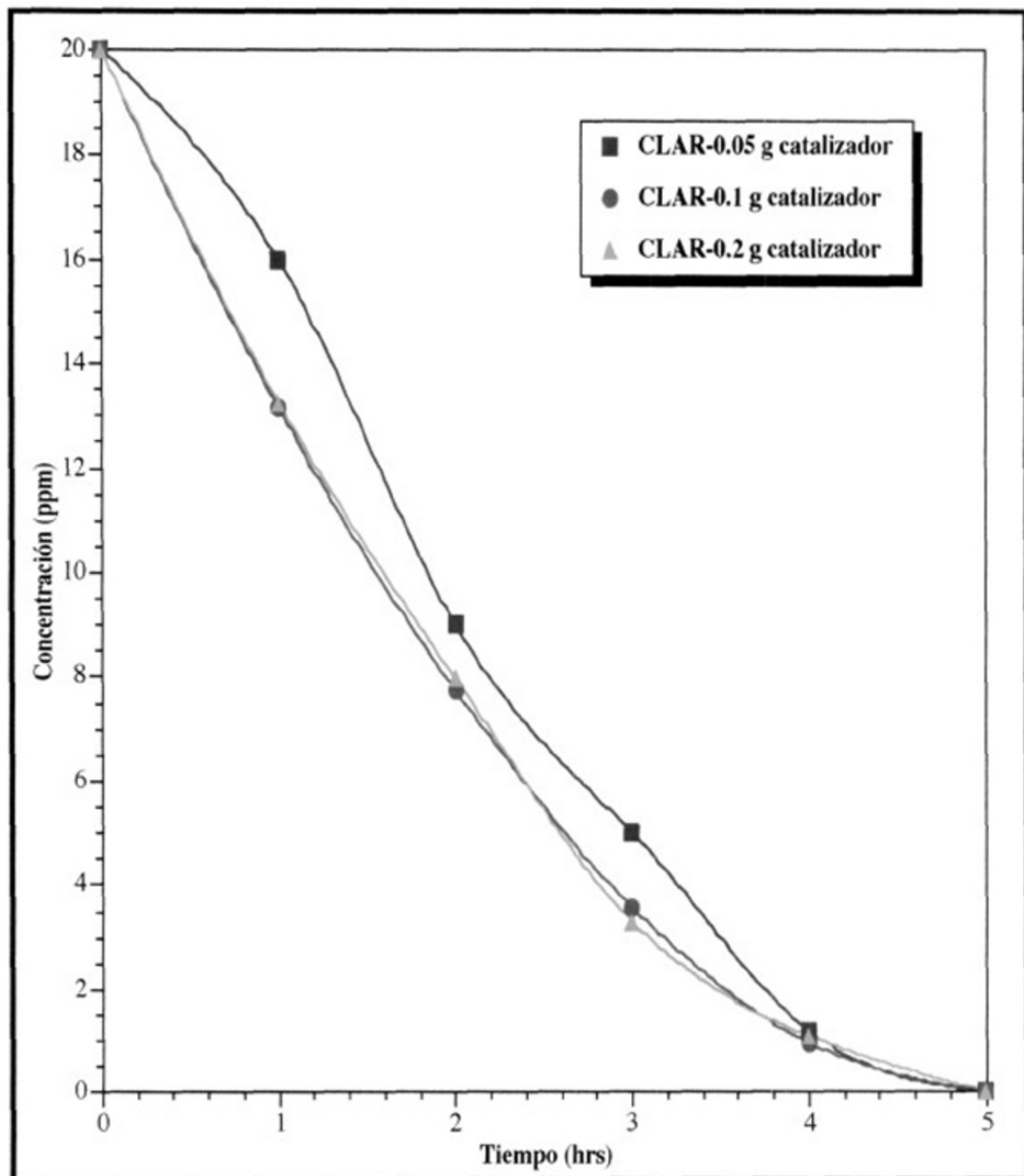
La **figura 4.23** muestra los resultados del análisis comparativo de **COT** del experimento de oxidación fotocatalítica de la solución de fenol de 20 ppm. Esta figura indica que las moléculas de fenol se pueden mineralizar relativamente en el reactor de flujo. Los resultados sugieren que solo se necesita 0.1 g de catalizador por cada 100 mL de solución.

En la **figura 4.24** se presentan los resultados del análisis de **CLAR** en donde se puede observar que las moléculas de fenol reaccionan rápidamente. Los resultados confirman que solo se necesitan 0.1 g de catalizador por cada 100 mL de solución.





**Figura 4.23.** Degradación fotocatalítica de una solución de fenol de 20 ppm con diferentes cantidades de catalizador. Análisis de COT, reactor de flujo.



**Figura 4.24.** Degradación fotocatalítica de una solución de fenol de 20 ppm con diferentes cantidades de catalizador. Análisis por CLAR, reactor de flujo.

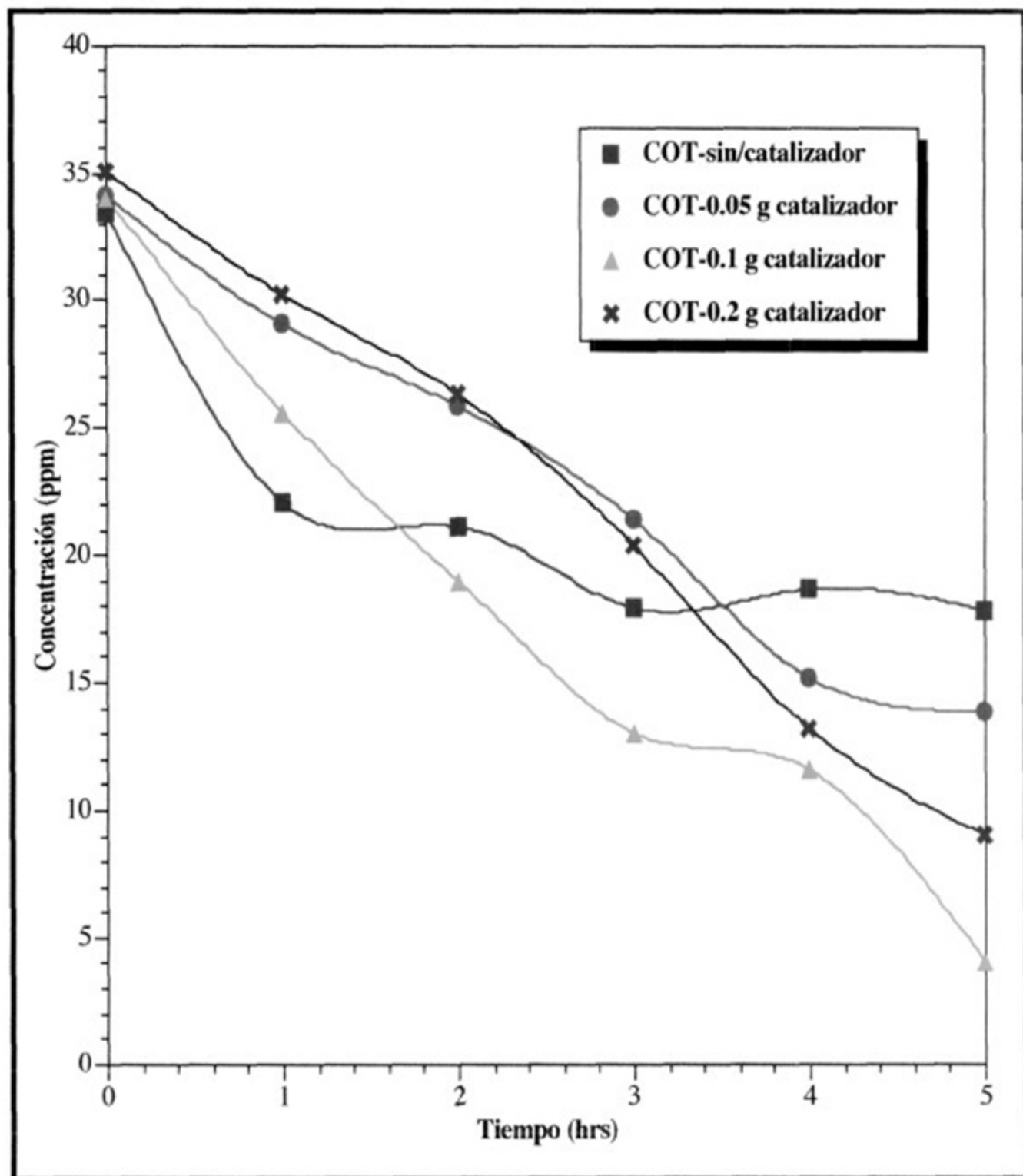
#### 4.3.1.2. Efecto de la masa del catalizador para una solución de 40 ppm de fenol.

La **figura 4.25** muestra los resultados de análisis de **COT** de los experimentos llevados a cabo con una solución de fenol de 40 ppm. En este caso se corrieron experimentos sin catalizador con 0.05, 0.1 y 0.2 g de catalizador. La línea superior indica que una porción del fenol se puede mineralizar completamente por medio de reacciones puramente fotoquímicas. Nuevamente, los resultados muestran que solo se necesitan 0.1 g de catalizador por cada 100 mL de solución para lograr el mejor porcentaje de mineralización total de las moléculas de fenol que estaban presentes.

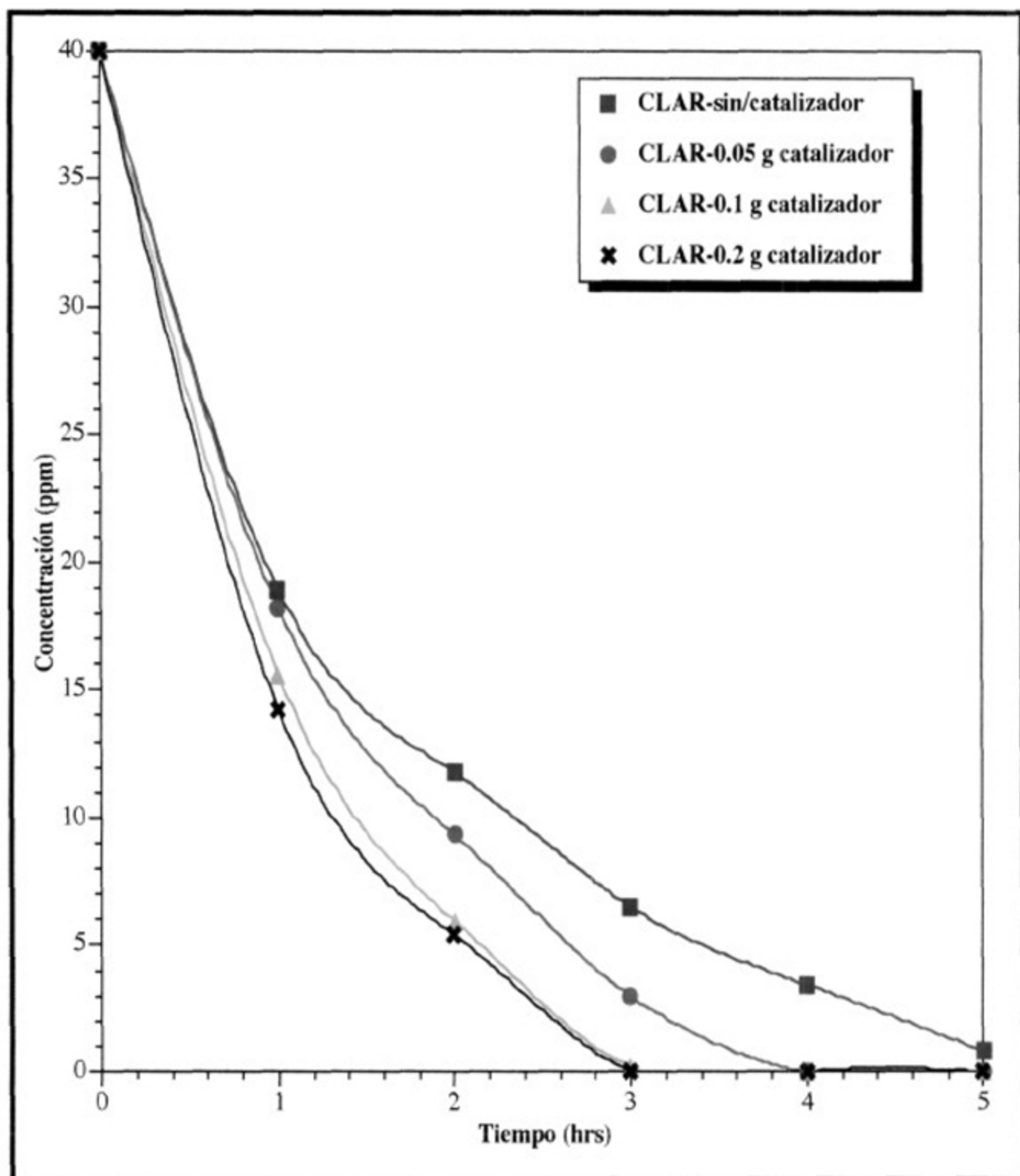
La **figura 4.25**, muestra los resultados del análisis de **CLAR**, de los experimentos de oxidación fotocatalítica de la solución de fenol de 40 ppm. La cual confirma que el fenol se descompone por medio de reacciones puramente fotoquímicas.

Casi todo el fenol presente en la mezcla de reacción se transforma a otros compuestos con 5 horas de reacción. El porcentaje de conversión se incrementa considerablemente cuando se añade catalizador a la mezcla de reacción. Cuando se añade 0.1 ó 0.2 g de catalizador, todo el fenol se transforma a otros compuestos en 3 horas de reacción.

Todos éstos resultados indican que cuando se utiliza el reactor de flujo solo se deben de añadir 0.1 g de catalizador por cada 100 mL de solución, para obtener los mejores porcentajes de degradación.



**Figura 4.25.** Degradación fotocatalítica de una solución de fenol de 40 ppm con diferentes cantidades de catalizador. Análisis de COT, reactor de flujo.



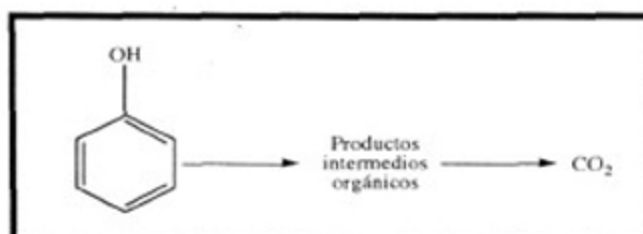
**Figura 4.26.** Degradación fotocatalítica de una solución de fenol de 40 ppm con diferentes cantidades de catalizador. Análisis pr CLAR, reactor de flujo.

### 4.3.2. Degradación fotocatalítica del 4-Clorofenol

También se corrieron experimentos de oxidación fotocatalítica de soluciones de 20 y 40 ppm de 4-clorofenol, con diferentes cargas de catalizador (0.05, 0.1 y 0.3 g ). (Sección 3.5.2.1)

La **figura 4.27** presenta los resultados del análisis de **COT** y **CLAR**, para el experimento de degradación fotocatalítica de la solución de 4-clorofenol de 20 ppm de concentración. Los resultados de análisis de **CLAR** indican que el 4-clorofenol se degrada rápidamente, aún en una carga de catalizador de tan solo 0.05 g. Los resultados del análisis de **COT**, indican que no se puede mineralizar completamente al 4-clorofenol en 5 horas de reacción. Los resultados del análisis de **COT** confirman que la carga óptima de catalizador es de solo 0.1 g por cada 100 mL de solución.

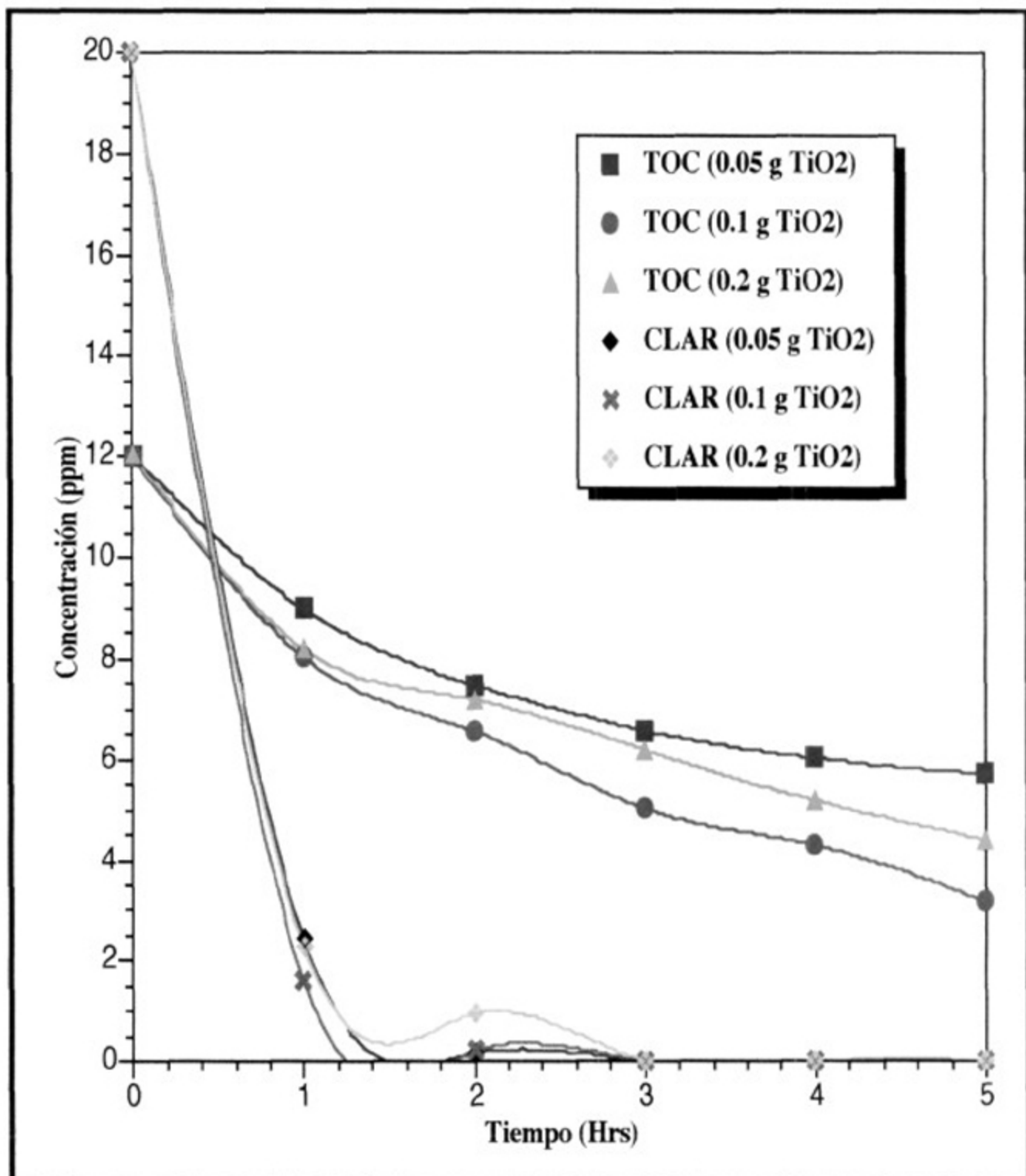
La **figura 4.27**, también nos indica que la mayor parte del 4-clorofenol se transforma a otros compuestos orgánicos que son diferentes a la molécula original. Lo que sugiere que reacciones de oxidación fotocatalítica de fenol y 4-clorofenol sigue un mecanismo de reacción en serie del tipo:



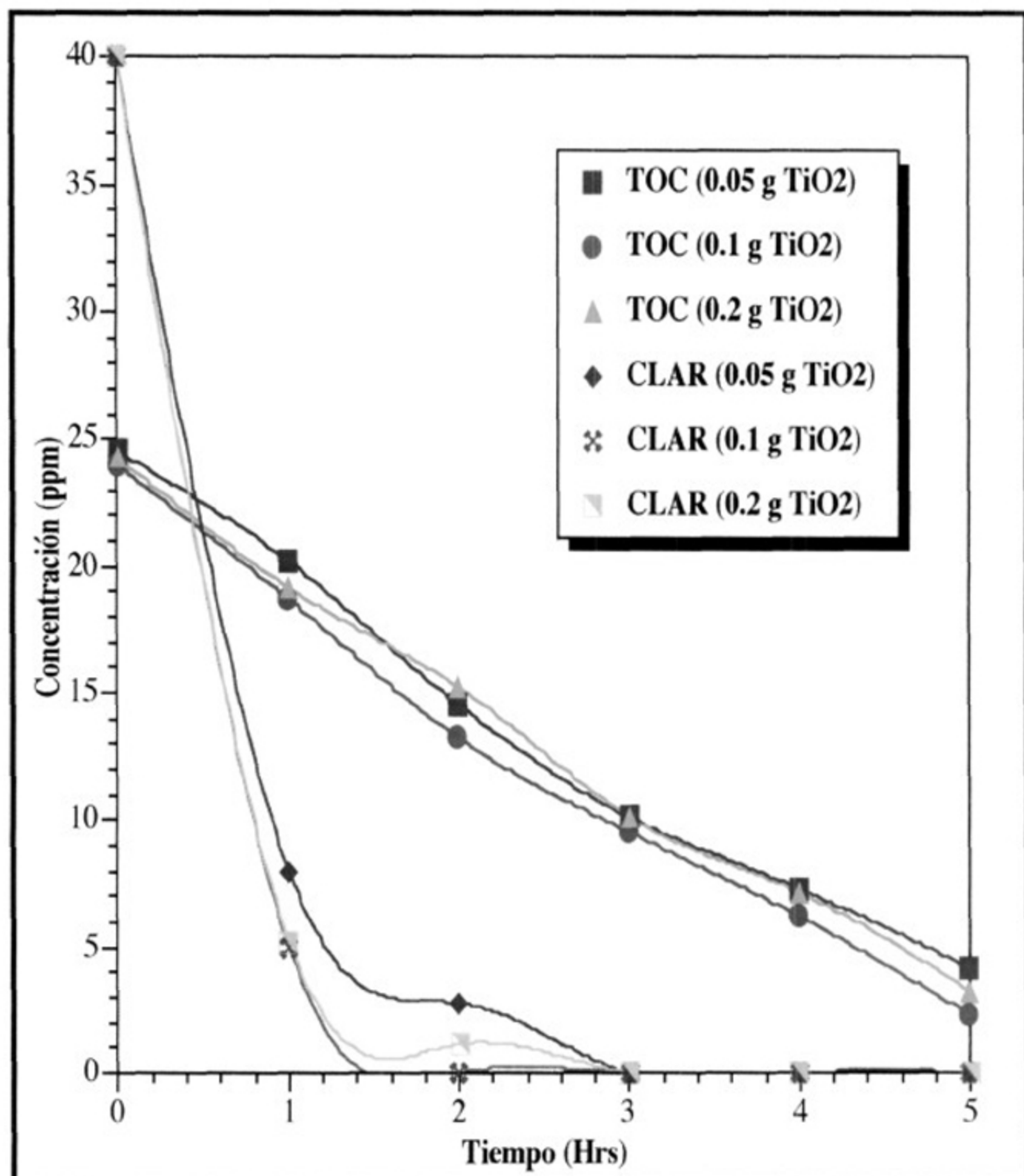
De acuerdo a la literatura los productos intermediarios pueden ser 1-4 hidroxiquinona, benzoquinona y catecol.

La **figura 4.28** muestra los resultados del análisis de **CLAR** y **COT** de los experimentos que se llevaron a cabo con una solución de 40 ppm. Esta figura no llega a las mismas condiciones que se alcanzan con los resultados de la **figura 4.27**.

En términos generales, se puede decir que el reactor de flujo se puede usar para degradar hasta 5 litros de soluciones de compuestos orgánicos recalcitrantes de alta toxicidad en un tiempo mas o menos razonable.



**Figura 4.27.** Degradación fotocatalítica de una solución de 4-clorofenol de 20 ppm con diferentes cargas de catalizador. Análisis por COT y CLAR, reactor de flujo.



**Figura 4.28.** Degradación fotocatalítica de una solución de 4-clorofenol de 40 ppm con diferentes cargas de catalizador. Análisis por COT y CLAR, reactor de flujo.



### 4.3.3. Degradación fotocatalítica de Paraquat

Para llevar a cabo los experimentos de degradación fotocatalítica se prepararon soluciones de paraquat con concentración de 40 y 50 ppm. Los experimentos se llevaron a cabo con un flujo de solución de 1 gal/min, 0.1 g de catalizador por cada 100 mL de solución y al pH normal de la solución 6.8. (Sección 3.5.2.2)

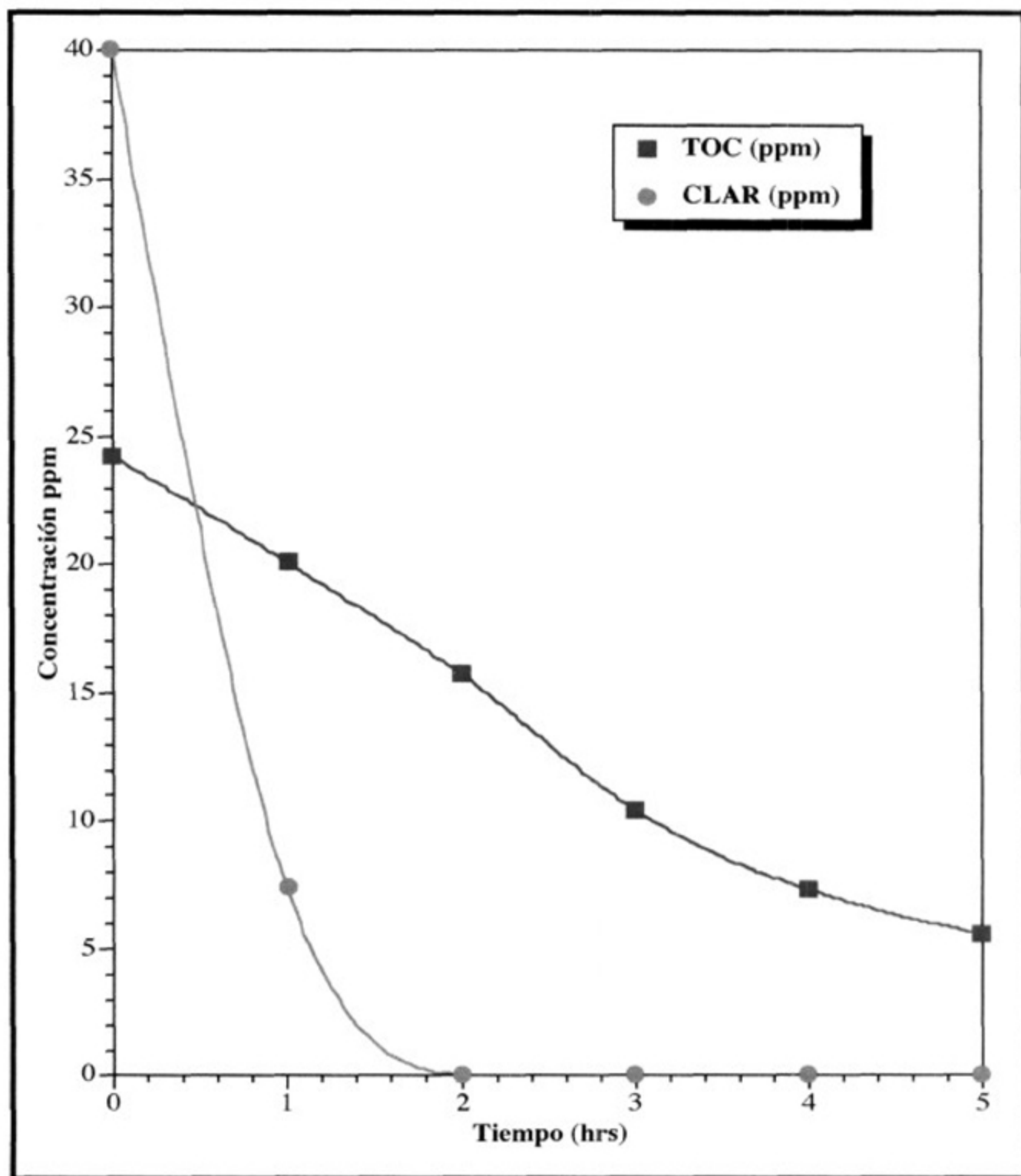
Los resultados del experimento en la solución de 40 ppm se presentan en la **figura 4.29**. Los resultados del análisis por **CLAR**, indican claramente que la molécula de paraquat se descompone rápidamente, ya que se alcanza un 100% de conversión en tan solo 2 horas de reacción. Sin embargo, no se logra destruir todo el carbón orgánico total presente en la mezcla de reacción. Pues solo se alcanza un 80% de conversión en 5 horas de reacción.

La diferencia de las dos líneas de la **figura 4.29**, nos indica que el paraquat se transforma en otros compuestos orgánicos, denominados productos *intermediarios de la reacción*. Los cuales se transforman a bióxido de carbono conforme avanza la reacción.

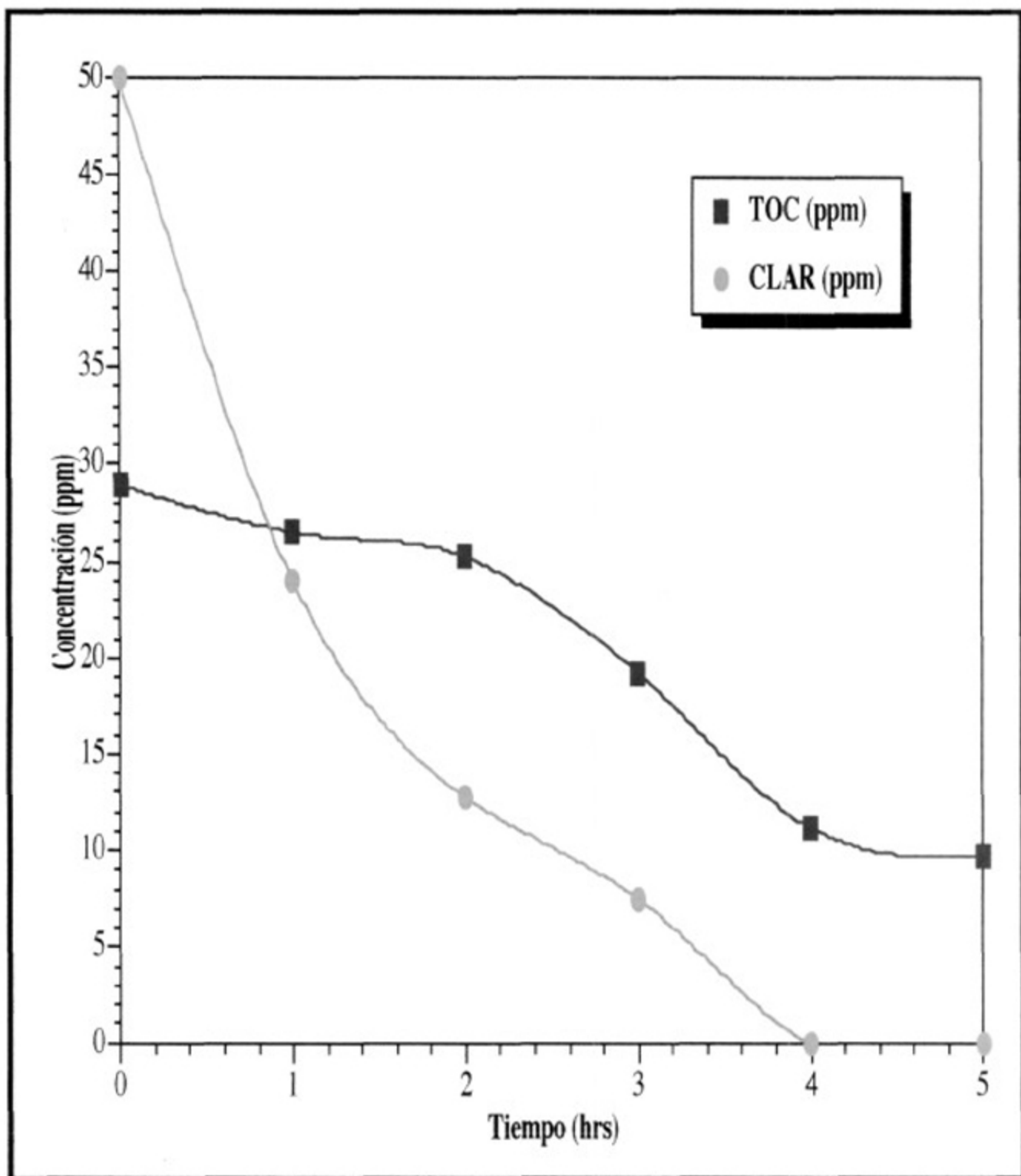
En la **figura 4.30** se presentan los resultados de la prueba de oxidación fotocatalítica de la solución de paraquat con una concentración de 50 ppm. El aumento de la concentración de la solución incrementa considerablemente al tiempo necesario para alcanzar el 100% de conversión de paraquat. En este caso, se necesitan 4 horas para convertir todo el paraquat a otros compuestos orgánicos y a bióxido de carbono. También se puede ver que la mineralización de las moléculas orgánicas es muy lenta al inicio de la reacción.

Ambas observaciones sugieren que no se tiene la cantidad adecuada de luz ultravioleta o que hace falta oxígeno disuelto, que funciona como aceptor de electrones en los procesos de oxidación fotocatalítica.

De cualquier forma, los resultados nos indican que es posible degradar a las soluciones de paraquat de baja concentración en el reactor de flujo.



**Figura 4.29.** Degradación fotocatalítica de una solución de paraquat de 40 ppm de concentración. Análisis de COT y CLAR, reactor de flujo.



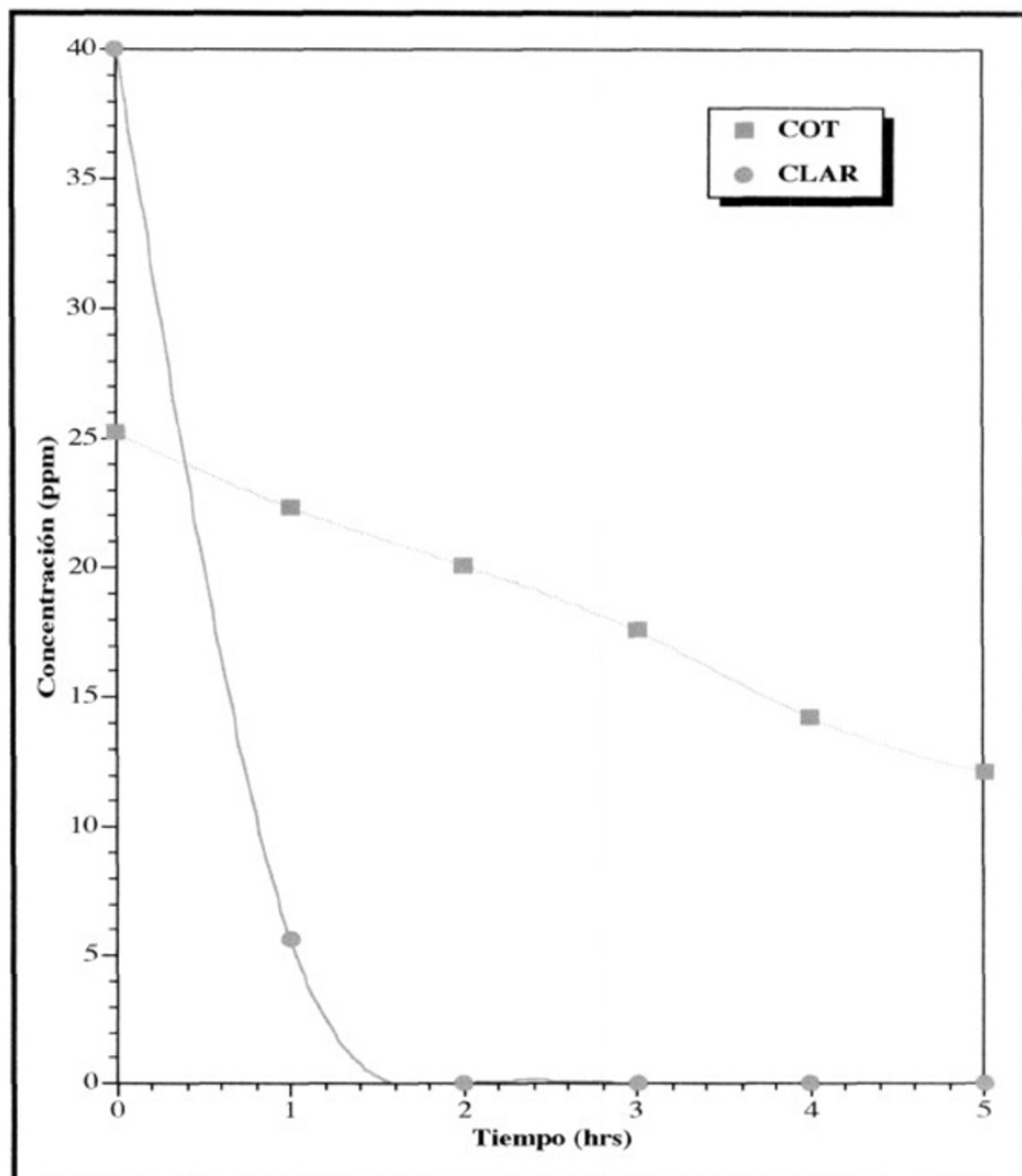
**Figura 4.30.** Degradación fotocatalítica de una solución de paraquat de 50 ppm de concentración. Análisis de COT y CLAR, reactor de flujo.

#### 4.3.4. Degradación fotocatalítica de las formulaciones comerciales

##### 4.3.4.1. Herbipol. Ingrediente activo: Paraquat.

Para llevar a acabo los experimentos de la degradación fotocatalítica del herbicida comercial “herbipol” se prepararon 3 litros de solución con una concentración de 40 ppm de ingrediente activo. El experimento se llevo a cabo a pH natural, con 0.1 g de catalizador por cada 100 mL de solución y con un flujo de 1 gal/min. Los detalles de éstos experimentos se encuentran en la **sección 3.5.2.3**.

En la **figura 4.31**, se tienen los análisis de **COT** y **CLAR**, la cual muestra que todo el paraquat se transforma a otras especies químicas, principalmente en compuestos orgánicos, en menos de 2 horas de reacción. La figura tambien indica que la cantidad de carbón orgánico total decrece en forma constante conforme avanza el tiempo de reacción. Después de 5 horas de reacción se logra mineralizar el 58% del carbón orgánico presente al inicio de la reacción. Lo que indica que si la velocidad de mineralización del **COT** se mantiene constante, se podría mineralizar todo el carbón orgánico en un periodo menor de 10 horas de reacción.



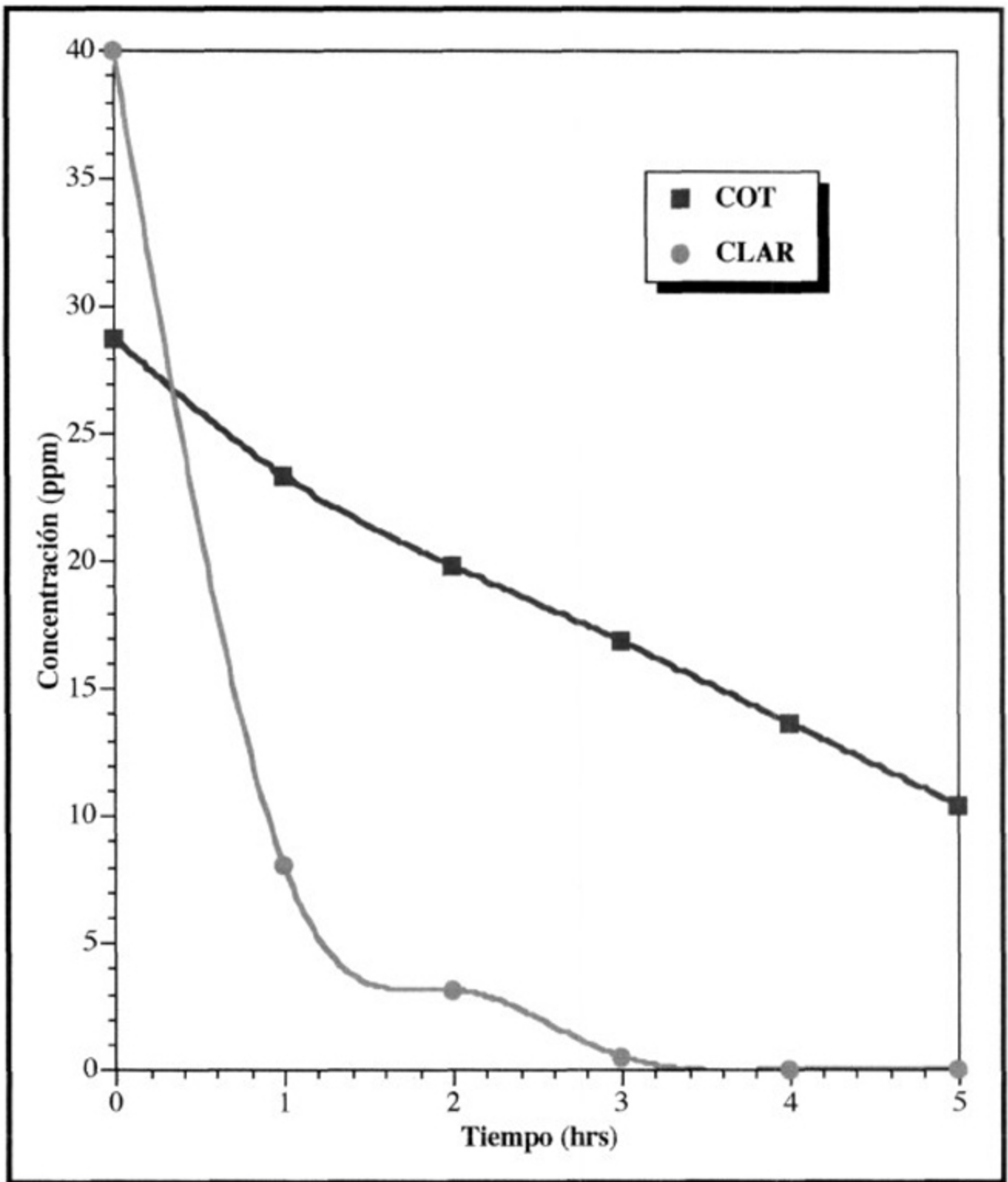
**Figura 4.31.** Degradación fotocatalítica del herbicida comercial "Herbipol", 40 ppm de concentración. Análisis de COT y CLAR, reactor de flujo.

#### 4.3.4.2. Folidol M50. Ingrediente activo: metil paratión.

Para llevar a cabo éstos experimentos se preparó una solución de 40 ppm de metil paratión a partir de la mezcla comercial Folidol M50.

Los experimentos se llevaron a cabo de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 3.5.2.4. Se usaron 0.1 g de catalizador por cada 100 mL de solución, con una velocidad de flujo de 1 gal/min de la mezcla de reacción a través del reactor de flujo.

La **figura 4.31** muestra que las moléculas de metil paratión reaccionan rápidamente y que se alcanza una conversión del 100% en un periodo aproximado de 3 horas. Además, también muestra que la cantidad de carbón orgánico total disminuye lentamente. Al final del experimento, que duró 5 horas se logró mineralizar el 60% del carbón orgánico total. Lo que indica que se necesitan al menos 8 horas de reacción para destruir completamente a todo el carbón orgánico total.



**Figura 4.32.** Degradación fotocatalítica del herbicida comercial "Folidol", 40 ppm de concentración. Análisis de COT y CLAR, reactor de flujo.

## 5. CONCLUSIONES

### 5.1. Reacciones fotocatalíticas en el Reactor de Lote.

- ⇒ Los estudios de la degradación fotocatalítica de fenol y 4-clorofenol sirvieron para comprobar que se puede degradar a éstos compuestos orgánicos en este reactor, en presencia de oxígeno disuelto y 0.2 g de catalizador.
- ⇒ Para el paraquat, compuesto de alta toxicidad, se buscaron las condiciones óptimas para degradarlo. Se requiere de un agente oxidante (oxígeno o aire), 0.2 g de catalizador y de al menos 80 cc/min de oxígeno; a pH básicos la reacción fotocatalítica es acelerada ya que se favorece la adsorción de la molécula orgánica en la superficie del catalizador.
- ⇒ La degradación fotocatalítica del herbicida comercial Herbipol que contiene como ingrediente activo paraquat, además de solventes y coadyuvantes. Bajo las mismas condiciones de operación que se utilizaron para la degradación de paraquat puro, la reacción se vuelve lenta por la presencia de los compuestos inactivos, los cuales interactúan con los productos de reacción. Esto puede deberse a que los componentes de la mezcla actúan como agentes buffer y no se puede modificar el pH de la solución original.
- ⇒ En la degradación fotocatalítica de Folidol, mezcla comercial con ingrediente activo metil paratión incluyendo los ingredientes inactivos; solventes y coadyuvantes, se detectó la formación de metil paraoxón compuesto más tóxico que la molécula original. Pero de cualquier forma el metil paratión y el metil paraoxón pueden ser oxidados completamente en un tiempo de 5 horas de reacción, cuando se usan 0.2 g de catalizador y oxígeno como agente oxidante.



## 5.2. Reacciones fotocatalíticas en el Reactor de Flujo.

El reactor de flujo se utiliza para procesar una mayor cantidad de las soluciones acuosas de los contaminantes. El equipo es una adaptación de un reactor fotoquímico comercial, utilizado en la purificación de aguas de usos médicos con una lámpara ultravioleta de amplio espectro.

- ⇒ Se hicieron pruebas de oxidación con fenol y 4-clorofenol, no se inyectó aire al sistema, solo se tiene una agitación vigorosa que favorece la aereación de la mezcla. Se encontró que solo se requieren 0.1 g de catalizador por 100 mL de solución y un tiempo de 2 horas para transformar los compuestos originales a otros compuestos intermedios y 5 horas de reacción para la mineralización completa.
- ⇒ Para la solución del compuesto puro paraquat, se encontró que éste se convierte totalmente a otras moléculas orgánicas en 2 horas de reacción y es transformado a dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) en 5 horas de reacción.
- ⇒ En el caso de la mezcla comercial Herbipol, también el ingrediente activo (paraquat) es transformado a dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) en menos de 2 horas de reacción, pero como se tienen otros compuestos orgánicos al inicio de la reacción, la mineralización del carbón orgánico total (COT) se vuelve más lenta. En 5 horas solo se transforma el 40% del COT.
- ⇒ En cuanto a la degradación del Folidol, el tiempo de reacción que requiere la molécula del metil paratión para degradarse es de 3 horas. Como se forma metil paraoxón se requieren al menos de 5 horas de reacción para tener la certeza de que este compuesto desaparece completamente. Al final de 5 horas se tiene una mineralización del 50%, respecto al carbón orgánico total (COT) presente al inicio de la reacción.

Podemos decir que el reactor de lote sirve para llevar a cabo experimentos para optimizar las condiciones de reacción. Todos los compuestos que fueron estudiados en este trabajo de investigación se pudieron degradar por medios fotocatalíticos.

El reactor de flujo sirve para degradar un mayor volumen de solución, pero de concentraciones más bajas. De igual forma todos los compuestos orgánicos se pueden degradar mediante los procesos fotocatalíticos.

### 5.3. Trabajo futuro

A lo largo del desarrollo de éste proyecto de investigación siguieron una serie de preguntas con respecto a la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos de alta toxicidad. La respuesta a la mayoría de ellas se encuentra en ésta tesis. Pero aún así, se recomienda llevar a cabo las siguientes actividades para entender más claramente los procesos de oxidación fotocatalítica.

- ⇒ Estudio de los mecanismos de reacción de todos los compuestos orgánicos estudiados en este trabajo de investigación.
- ⇒ Estudiar la cinética de todos los compuestos, en el reactor de flujo.
- ⇒ Estudiar los procesos de oxidación con una lámpara de luz ultravioleta de  $\lambda_{\max}=365$  nm. Para disminuir los tiempos de reacción y la cantidad de catalizador; en el reactor de flujo.
- ⇒ Hace falta oxígeno para llevar a cabo las reacciones fotocatalíticas en el reactor de flujo. Inyectar oxígeno y/o agregar otro agente oxidante como el agua oxigenada ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) o persulfato de sodio.

## BIBLIOGRAFIA

Agencia para sustancias toxicas y el registro de enfermedades (ATSDR). 1999. **Reseña toxicológica de los clorofenoles.** Atlanta, GA.: Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública.

Albert, L. 1990. **Plaguicidas y salud en América Latina.** México.

[www.cepis.ops-oms.org](http://www.cepis.ops-oms.org)

Al-Ekabi, H., Edward, G., Holden, W., Safarazade-Amiri, A., Story, J. 1992. **Water treatment by heterogeneous catalysis.** *Proceeding of the 1<sup>st</sup> International Conference on TiO<sub>2</sub>. Photocatalytic Purification and treatment of water an air,* 254-261. London, Ontario.

Bahnemann D., Dzenkel J., Theurich J., 1999, **Formation of Nitroaromatic Compounds in Advanced Oxidation Processes: Photolysis versus photocatalysis.** *Environ. Sci. Technol.,* 33, 294-300.

Blanco, S., Malato, S., Estrada, C.A., Bandala, E.R., Gelover, S., Leal, T., 2001. **Purificación de aguas por fotocatalisis heterogenea: Estado del arte.** Capítulo 3, 51-76.

[www.cnea.gov.org/cyted](http://www.cnea.gov.org/cyted)

Bruni G. 1964. **Química Inorgánica, 12ma Ed. En español.** Unión tipográfica Editorial HispanoAmericana. España.

Bumpus, J. A., Tricter, J., Andzejewski, K., Bhoads, H, and Tatarko, M., 1999. Remediation of water contaminated with an azo dye: An undergraduate laboratory laboratory experiment utilizing an inexpensive photocatalytic reactor. *J. of Chemical Education,* 76, 12, 1680-1683

Coats, J.R.; 1993. **What Happens to degradable pesticides?**; *Chemtech*, 25-29, March.

Chiarenzalli, J.R., Scudato, R.J., Rafferty, D.E., Wunderlinch, M.L. Roberts, R.N., Pagano, J.J., Yates, M., 1995. **Photocatalytic degradation of simulated pesticide rinsates in water and water-spill matrices.** *Chemosphere*, 30,1, 173-185.

Doménech, X., Jardín, W., Litter, M., 2001. **Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Capítulo 1.**

[www.cnea.gov.ar/cyted](http://www.cnea.gov.ar/cyted)

Fessenden R.J., Fessenden, J. S. 1983. **Química orgánica 1<sup>st</sup> Ed. En español.** Editorial Iberoamericana, México.

Fox M., Dulay M., 1993, **Heterogeneous photocatalysis.** *Chem. Rev.* 96, 341-357.

Fox M., 1992, **Photocatalysis: Decontamination with sunligth.** *Chemtec*, 12, 680-685.

García-Cabrera, J., Saldaña-Fabela, P., Huerto-Delgadillo, R., Lerdo de Tejada, A.; 1992. **Evaluación del impacto de los plaguicidas organofosforados: Paratión metílico y malatión, sobre tres ríos del estado de Morelos.** *Memorias del VIII Congreso Nacional de la SMISA*, Cocoyoc, Mor.

Happeman-Somich, C.J. 1991. **Mineralization of pesticide degradation products;** *ACS Symposium Series* 459, 133-147.

Herrera, A., y E. De la Peña. 1989. **Genotoxicidad/Carcinogenicidad de los Plaguicidas.** *Revista de Toxicología* 6(3):353-367, España.

Hoffman, M.R., Martín, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W. 1995, **Environmental applications of semiconductor photocatalysis.** *Chem. Rev.* 95, 69-96.

International Programme of Chemical Safety. The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 1996-1997. Geneva, IPCS, 1996. WHO/IPCS/96.

www.cepis.ops-oms.org

Klter, P.B., Grundman, J., Hage, D., Carr, J.D., Castro, C.M.: 1997. **A Discussion od water pollution in the United States and México; with high school laboratory activities for analysis of lead, atrazine, and nitrate.** *J. of Chemical Education*, 74, 12, 1413-1421.

Litter, M.I.: 1999. **Heterogeneous Photocatalysis.** *Applied Catalysis B: Environmental*, 23,89-114.

Malato, S., Blanco, J., Richter, Ch, Maldonado, M. 2000. **Optimization of pre-industrial solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides.** *Appl. Catal. B. Environmental*. 25, 31-38.

Manaham, H.: 1994. **Environmental Chemistry,** *Lewis Pub.*

Manhanan, S., 1992, **Toxicological Chemistry.** *Lewis Publisher*, 333-335.

Martínez-Rojas, E. 2000. **Desarrollo de catalizadores para la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos.** *Tesis de Maestría.* UASLP/FCQ-CIEP.

Matthews R., 1992, **Photocatalytic oxidation of organic contaminants in water: An aid to environmental preservation.** *Pure & Appl. Chem.*, 64, 9, 1285-1290.

Meltcaf, E. 1999. **Ingeniería de las aguas residuales, tratamiento, vertido y reutilización.** *Editorial Mc. Graw Hill* Tomo 1. 76,78-79.

Miller, G.T.;1994. **Environmental Science**, 1st edition, *Wadsworth Pu. Co.* 313-314.

Mills A., Morris S., 1993, **Photomineralisation of 4-chlorophenol sensitized by titanium dioxide: A study of the effect to annealing the photocatalyst at different temperatures.** *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 71, 285-259.

Moctezuma E., Leyva, E., Monreal, E., Villegas, N., and Infante, D., 1999. **Photocatalytic degradation of the herbicide paraquat.** *Chemosphere*, 39, 3, 511-517.

Moctezuma, E., Leyva, E., Hernández, J., Monreal, E., 1998. **Degradación fotocatalítica del fenol y 2-clorofenol sobre varios catalizadores.** *Rev. Sociedad Química de México.* 42, 3, 117-121.

Diario Oficial de la Federación. 1993. **Normas Oficiales Mexicanas en Materia de Protección ambiental.** *Secretaria de Desarrollo Social, Tomo CDLXXXI, 2a. Sección*, 18 de octubre. México, D.F.

O'connor, E., Fryer, N., Kee, T. 1998. **Phosphorus-friend or foe?.** *Education in Chemistry.* 123-125

Official Journal of the European Communities. 1998. **Contaminant in drinking water.**

[www.epa.gov/safewater/mcl.html](http://www.epa.gov/safewater/mcl.html)

Okamoto, K., Yamamoto, Y., Tanaka, M., Itaya, A. 1985. **Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over anatase TiO<sub>2</sub> power.** *Bull. Chem. Soc. Japan*, 58, 2015-2022.

Ollis, D.F., Pelizzetti, E., Serpone, N. 1991. **Destruction of water contaminants.** *Environ. Sci. Technol.*, 25, 9, 1523-1529.

- Palestino, A.G. 2001. **Oxidación fotocatalítica del metil paratión: un mecanismo de reacción.** *Tesis de Maestría. UASLP/FCQ-CIEP.*
- Ray, A. K. And Chen D. 1998. **Photodegradation kinetics af 4-nitropenol in TiO<sub>2</sub> suspension.** *Water Resch.* 32, No. 11, 3223-3234.
- Rodman, D., 1996, **Bromate removal from drinking water by semiconductor. Photocatalysis.** *Water Res.* 30, 9, 1973-1978.
- Roques H., 1996. **Chemical water treatment: Principles and practice.** *Ed. VCH.*
- Rueda-Quintana, L., Botello, A.V., Díaz González, G.; 1996. **Presencia de plaguicidas organoclorados en sistemas costeros del Pacífico Mexicano,** *Actas INAGEQ,* 2, 269-274.
- Serrano-Rosales, B. 1998. **Photocatalytic degradation of organic water pollutants. Energy efficiency and kinetic modelling.** *Doctor of philosophy thesis. Faculty of graduate students.* The university of Western Notario.
- Somasundaran, I., Coats, J.R. 1991. **Pesticide transformation products in the environment;** ACS Symposium Series 459, 3-9.
- Stafford, U., Gray, k., Kamat, P. 1996. **Photocatalytic degradation of organic contaminants halophenol and related model compounds.** *Heterogeneous Chem. Rev.,* 3, 77-104.
- Trillas, M., Pujol, M., doménech, X., 1992, **Phenol photodegradation over titanium dioxide.** *J. Chem. Tech. Biotech.* 55, 85-90.
- Tristán, F. 2002. **Preparación de catalizadores para la degradación fotocatalítica de plaguicidas.** *Tesis de Maestría en Ingeniería Química. UASLP/FCQ-CIEP.*

Wang K., Hsieh Y., Chou M., Chan C., 1999. Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution, *Appl. Catal. B: Environ.*, 21, 1-8.

Waxman, Michael F. 1998. Agrochemical and pesticide safety handbook. Lewis Publisher. Chapter 1. Pp. 1-11.

Yates J., Linsebigler A., Lu G., 1995, Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: Principles mechanisms, and selected results, *Chem. Rev.*, 95, 735-758.

Zamarripa, H. 2003. Estudio de la degradación fotocatalítica de paraquat. Tesis de Maestría en Ingeniería Química. UASLP/FCQ-CIEP.



## APENDICE A

Contiene la tabla de contaminantes prioritarios, así como la figura de la degradación fotocatalítica del metil paraoxón, intermediario formado en la descomposición del metil paratión.

Tabla 1. Compuestos residuales típicos producidos en actividades agrícolas, comerciales e industriales que están clasificados como contaminantes prioritarios.

Nombre (fórmula)	Uso	Problemas asociados
<b>No metales</b>		
Arsénico (As)	Aditivo para la aleación de metales, especialmente el plomo y el cobre en soldas, mallas, recubrimientos de cables, calderería	Carcinógeno y mutágeno. A largo plazo en ocasiones puede provocar fatiga y falta de energía
Selenio	Electrónico placas xerográficas, cámara de televisión placas solares, elemento traza en alimento de animales	A largo plazo, aparición de manchas rojas en dedos, dientes y pelo, debilidad general, depresión
<b>Metales</b>		
Cadmio (Cd)	Recubrimiento de metales, sistemas de protección contra incendio, fluorescencia para la televisión, litografía y fotografía de fungicidas	Inflamable en su forma en polvo tóxico por inhalación. Carcinógeno
Plomo (Pb)	Pilas de almacenamiento de energía, aditivo para gasolinas, revestimiento de cables, mizaciones, conducciones y aleaciones para soldadura y fusiones.	Tóxico por ingestión o inhalación en polvo. Daños al cerebro y riñones. Defectos de nacimiento
Mercurio (Hg)	Amalgamas, aparatos eléctricos de catálisis, cátodos para la producción de sosa cáustica y cloro, recubrimientos de espejos, lámparas de arco	Altamente tóxico por adsorción cutánea y por inhalación de polvo o vapor
Plata	Fabricación de nitratos de plata, bromuro de plata, productos fotoquímicos, cubas y otros equipos para la cámara de reacción química, destilación de aguas, etc., joyería, equipos médicos, científicos y de odontología.	Métal tóxico. A largo plazo -descoloración; grietas permanentes de la piel, ojos y membranas mucosas
<b>Compuestos orgánicos</b>		
Benceno (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	Fabricación de etilbenceno (para el monómero de estireno), dodecibenceno (para detergentes), ciclohexano (en la fabricación de nylon); fenol, nitrobenzono (anilina); anhídrido maléico; uso como disolvente.	Carcinógeno. Altamente tóxico, inflamable, riesgo de incendio
Etil-benceno (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	Producto intermedio en la producción de estireno; disolvente.	Tóxico por ingestión, inhalación y adsorción cutánea. Irritable a la piel y los ojos. Inflamable
Tolueno (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> )	Gasolina de aviación y de alto octanaje, benceno, fenol, disolvente para pinturas y recubrimientos; sulfonatos de tolueno (detergentes)	Inflamable, riesgo de incendio. Tóxico por ingestión, inhalación y adsorción cutánea.
<b>Compuestos halógenos</b>		
Clorobenceno (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl)	Fenol, clorobenceno, anilina, disolvente, pesticida, transferencia de calor.	Riesgo de incendio moderado. Evitar la inhalación y el contacto de la piel.
Cloroetano (CH <sub>3</sub> CHCl)	Cloruro de polivinilo y copolímeros, síntesis orgánica, adhesivos para plásticos	Material extremadamente tóxico e inestable en cualquier tipo de exposición. Carcinógeno.
Diclorometano (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Eliminación de pinturas, desengrasante mediante disolventes, procesamiento de plásticos, agente de inchamiento de espuma, extracción mediante disolventes	Tóxico. Carcinógeno, narcótico.
Tetracloroetano (CCl <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> )	Disolvente para el lavado en seco, disolvente para el desengrasado con vapor, agente secador para metales y otros sólidos, fabricación de fluorocarbonos.	Irritante para la piel
<b>Pesticidas, herbicidas, insecticidas*</b>		
Erdina (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> OC <sub>2</sub> )	Insecticida y fumigante	Tóxico por inhalación y adsorción cutánea, accinógeno.
Lindano (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> )	pesticida	Tóxico por inhalación y adsorción cutánea
Metoxicloro (Cl <sub>3</sub> CCH(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	Insecticida	Material Tóxico
Toxafeno (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>4</sub> )	Insecticida y fumigante	
Silvex (Cl <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH(CH <sub>3</sub> )COOH)	Herbicida, regulador del crecimiento de plantas	Tóxico por ingestión, inhalación y adsorción cutánea.

\* Los pesticidas, herbicidas e insecticidas se citan con sus nombres comerciales. Los compuestos citados también son compuestos orgánicos halogenados.

**Tabla 2.** Límites de parámetros de algunos Contaminantes Orgánicos en agua para consumo humano.

(Official Journal of the European Communities. Nov. 3, 1998)

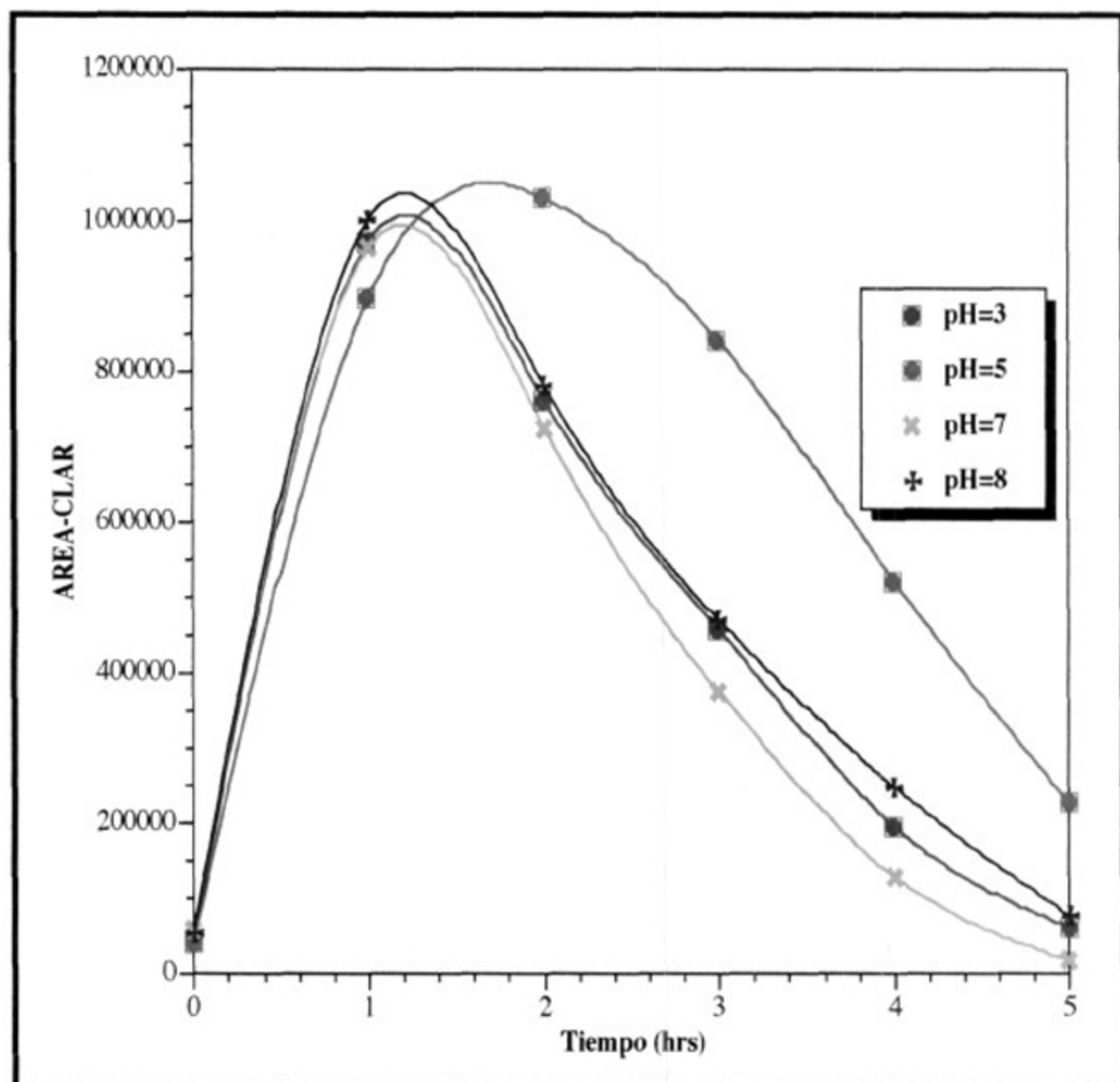
<i>Parameter</i>	<i>Parametric value</i>	<i>Unit</i>
Acilamide	0.10	µg/L
Antimony	5.0	µg/L
Arsenic	10	µg/L
Benzene	1.0	µg/L
Boron	1.0	mg/L
Bromate	10	µg/L
Cadmium	5.0	µg/L
1,2-dichloroethane	3.0	µg/L
Fluoride	1.5	mg/L
Lead	10	µg/L
Nitrate	50	mg/L
Pesticides*	0.10	µg/L
Pesticides - Total*	0.50	µg/L
Polycyclic aromatic hydrocarbons	0.10	µg/L
Selenium	10	µg/L
Tetrachloroethene and Trichloroethene	10	µg/L
Trihalomethanes -Total	100	µg/L
Vinyl chloride	0.50	µg/L

\* Pesticides (Insecticides, herbicides, fungicides, nematocides, acaricides, rodenticides, etc.)

**Tabla 3.** Algunas Normas Oficiales Mexicanas para descargas de aguas residuales conteniendo fenol.

(Diario Oficial de la Federación, 1993)

<i>Norma</i>	<i>Industria</i>	<i>Límites máximos permisibles de fenol (mg/L)</i>	
		<i>Promedio diario</i>	<i>Promedio instantáneo</i>
<i>NOM-005-ECOLI1993</i>	Refinería del petróleo y petroquímica	0.5	0.75
<i>NOM-013-ECOLI1993</i>	Fabricación de productos plásticos y	0.5	0.75
<i>NOM-014-ECOLI1993</i>	polímeros sintéticos, industria textil,	0.1	0.2
<i>NOM-031-ECOLI1993</i>	Impregnación de productos de aserradero, actividades agroindustriales, de servicios y tratamiento de aguas residuales a los sistemas de drenaje y alcantarillado urbano y municipal.	5.0	10.0



**Figura 1.** Metil paratión-Intermediario metil paraoxón. Análisis por CLAR, (Tristán 2003).

## APENDICE B

El apéndice contiene todos los resultados obtenidos tanto para **COT** y **CLAR**, utilizándose el reactor de lote; para los contaminantes modelo: fenol y 4-clorofenol así como para el paraquat grado reactivo. También para las dos formulaciones comerciales: herbipol y folidol.

## 1. Degradación fotocatalítica del fenol en el reactor de lote.

### 1.1. Diferentes cantidades de catalizador, a cuatro horas de reacción. Análisis de COT y CLAR. Para las figuras 4.3 y 4.4.

#### Condiciones:

Contaminante orgánico	<i>Fenol</i>
Concentración del contaminante	100 ppm
Agente oxidante	Oxígeno
Vol. Agente oxidante	100 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.0 g /100 mL
Luz	UV( 365 nm)
pH	3.011

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	100.00	60.01
1	92.94	62.25
2	80.94	60.20
3	72.6	59.01
4	63.77	58.97

#### Condiciones:

Contaminante orgánico	<i>Fenol</i>
Concentración del contaminante	100 ppm
Agente oxidante	Oxígeno
Vol. Agente oxidante	100 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.2 g /100 mL
Luz	UV( 365 nm)
pH	3.045

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	100.00	59.00
1	7.46	28.75
2	0	5.26
3	0	2.62
4	0	0.62

## 2. Degradación del 4-clorofenol en el reactor de lote.

### 2.1 Diferentes cantidades de catalizador a cuatro horas de reacción. Análisis de COT y CLAR. Para las figuras 4.5 y 4.6.

#### Condiciones:

Contaminante orgánico	<u>4-Clorofenol</u>
Concentración del contaminante	100 ppm
Agente oxidante	Oxígeno
Vol. Agente oxidante	100 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.0 g /100 mL
Luz	UV( 365 nm)
pH	3.022

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	100.00	73.78
1	84.81	74.71
2	73.89	74.87
3	72.54	73.39
4	64.12	72.97

#### Condiciones:

Contaminante orgánico	<u>4-Clorofenol</u>
Concentración del contaminante	100 ppm
Agente oxidante	Oxígeno
Vol. Agente oxidante	100 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.2 g /100 mL
Luz	UV( 365 nm)
pH	3.032

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	100.00	66.95
1	6.80	45.92
2	0	11.16
3	0	5.81
4	0	4.25



3. Degradación fotocatalítica de Paraquat, reactor de Lote, 5 horas de reacción análisis de CLAR y COT. Para las figuras 4.7 y 4.8.

3.1. Diferentes Agentes oxidantes: Helio, Aire y Oxígeno. Sin catalizador

Condiciones:

Contaminante orgánico	<i>Paraquat</i>
Concentración del contaminante	100 ppm
Agente oxidante	Helio
Vol. Agente oxidante	40 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.0 g /100 mL
Luz	UV( 365 nm)

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	100.00	59.51
1	97.27	58.32
2	96.5	58.61
3	94.35	58.74
4	93.9	58.68
5	94.65	58.2

Condiciones:

Contaminante orgánico	<i>Paraquat</i>
Concentración del contaminante	100 ppm
Agente oxidante	Aire
Vol. Agente oxidante	40 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.0 g /100 mL
Luz	UV( 365 nm)

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	100.00	59.17
1	98.1	57.9
2	94.0	56.21
3	91.02	55.0
4	89.14	54.18
5	87.52	53.2

Condiciones:

Contaminante orgánico	<i>Paraquat</i>
Concentración del contaminante	100 ppm
Agente oxidante	Oxígeno
Vol. Agente oxidante	40 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.0 g /100 mL
Luz	UV( 2365 nm)

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	100.00	59.72
1	93.69	55.46
2	89.5	54.2
3	84.47	52.18
4	83.2	50.25
5	79.78	48.22

**3.2. Efecto de la carga de catalizador: 0.1, 0.2 y 0.3 g. Datos para las figuras 4.9 y 4.10.**

Condiciones:

Contaminante orgánico	<i>Paraquat</i>
Concentración del contaminante	100 ppm
Agente oxidante	Oxígeno
Vol. Agente oxidante	80 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.1 g /100 mL
Luz	UV( 365 nm)

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	100.00	59.10
1	87.56	52.95
2	53.6	48.45
3	42.63	43.18
4	26.84	40.31
5	15.21	30.52

***Condiciones:***

Contaminante orgánico	<i>Paraquat</i>
Concentración del contaminante	100 ppm
Agente oxidante	Oxígeno
Vol. Agente oxidante	80 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.2 g /100 mL
Luz	UV( 365 nm)

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	100.00	60.94
1	56.00	48.0
2	41.82	39.4
3	25.22	26.19
4	13.71	36.19
5	1.55	10.23

***Condiciones:***

Contaminante orgánico	<i>Paraquat</i>
Concentración del contaminante	100 ppm
Agente oxidante	Oxígeno
Vol. Agente oxidante	80 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.3 g /100 mL
Luz	UV( 365 nm)

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	100.00	59.33
1	62.3	50.32
2	48.53	44.21
3	28.51	38
4	14.98	25.18
5	2.18	19.18

**3.2.1. % de Conversión. (Efecto de la carga de catalizador: 0.1, 0.2 y 0.3 g.). Datos para la figura 4.11.**

Grs. Catalizador	% CLAR (ppm)	% COT (ppm)
0	0	0
0.1	85	48.35
0.2	98.48	83.21
0.3	97.82	67.67

**3.3. Efecto de la velocidad de flujo de oxígeno: 60, 80 y 100 cc/min. Para la figura 4.12.**

Condiciones:

Contaminante orgánico	<i>Paraquat</i>
Concentración del contaminante	40 ppm
Agente oxidante	Oxígeno
Vol. Agente oxidante	60 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.2 g /100 mL
Luz	UV( 365 nm)

Tiempo (min)	CLAR (ppm)
0	40
20	29
30	26
40	21
60	14
90	7
120	0

Condiciones:

Contaminante orgánico	<i>Paraquat</i>
Concentración del contaminante	40 ppm
Agente oxidante	Oxígeno
Vol. Agente oxidante	80 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.2 g /100 mL
Luz	UV( 365 nm)

Tiempo (min)	CLAR (ppm)
0	40
20	27
30	21
40	18
60	12
90	6
120	2

Condiciones:

Contaminante orgánico	<i>Paraquat</i>
Concentración del contaminante	40 ppm
Agente oxidante	Oxígeno
Vol. Agente oxidante	100 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.2 g /100 mL
Luz	UV( 365 nm)

Tiempo (min)	CLAR (ppm)
0	40
20	25.5
30	20
40	13
60	9
90	4
120	0

### 3.4. Efecto del pH: 4, 7 y 9. Para las figuras 4.13 y 4.14.

#### Condiciones:

Contaminante orgánico	<u>Paraquat</u>
Concentración del contaminante	40 ppm
Agente oxidante	Oxígeno
Vol. Agente oxidante	100 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.2 g /100 mL
Luz	UV( 365 nm)
pH=	4.024

Tiempo (min)	CLAR (ppm)
0	40
1	34.1
2	26.26
3	23.11
4	16.7
5	10.81

#### Condiciones:

Contaminante orgánico	<u>Paraquat</u>
Concentración del contaminante	40 ppm
Agente oxidante	Oxígeno
Vol. Agente oxidante	100 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.2 g /100 mL
Luz	UV( 365 nm)
pH=	7.045

Tiempo (min)	CLAR (ppm)
0	40
1	22.9
2	14.27
3	7.07
4	1.52
5	0.34

Condiciones:

Contaminante orgánico	<u>Paraquat</u>
Concentración del contaminante	40 ppm
Agente oxidante	Oxígeno
Vol. Agente oxidante	100 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.2 g /100 ml
Luz	UV( 365 nm)
pH=	9.056

Tiempo (min)	CLAR (ppm)
0	40
1	16.93
2	9.44
3	5.35
4	1.73
5	0.32

Condiciones:

Contaminante orgánico	<u>Paraquat</u>
Concentración del contaminante	20 ppm
Agente oxidante	Oxígeno
Vol. Agente oxidante	100 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.2 g /100 mL
Luz	UV( 365 nm)
pH=	4.10

Tiempo (min)	CLAR (ppm)
0	20
1	12.48
2	6.89
3	2.61
4	0.49
5	0.24

Condiciones:

Contaminante orgánico	<u>Paraquat</u>
Concentración del contaminante	20 ppm
Agente oxidante	Oxígeno
Vol. Agente oxidante	100 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.2 g /100 mL
Luz	UV( 365 nm)
pH=	7.14

Tiempo (min)	CLAR (ppm)
0	20
1	10.34
2	3.29
3	0.47
4	0.41
5	0

Condiciones:

Contaminante orgánico	<u>Paraquat</u>
Concentración del contaminante	20 ppm
Agente oxidante	Oxígeno
Vol. Agente oxidante	100 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.2 g /100 mL
Luz	UV( 365 nm)
pH=	9.18

Tiempo (min)	CLAR (ppm)
0	20
1	1.6
2	0.41
3	0.41
4	0
5	0



**4. Degradación fotocatalítica del Herbipol, ingrediente activo paraquat; 5 horas de reacción. Análisis de CLAR y COT. Datos para la figura 4.15.**

**4.1. Carga del catalizador 0.1, 0.2 y 0.3 g.**

Condiciones:

Contaminante orgánico	<i>Herbipol (paraquat)</i>
Concentración del contaminante	100 ppm
Agente oxidante	Oxígeno
Vol. Agente oxidante	100 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.1 g /100 mL
Luz	UV( 365 nm)

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	100.00	88.76
1	88.92	82.41
2	74.40	70.24
3	49.87	63.18
4	46.79	57.24
5	36.54	51.32

Condiciones:

Contaminante orgánico	<i>Herbipol (paraquat)</i>
Concentración del contaminante	100 ppm
Agente oxidante	Oxígeno
Vol. Agente oxidante	100 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.2 g /100 mL
Luz	UV( 365 nm)

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	100.00	90
1	88.20	81.22
2	64.81	67.90
3	43.90	60.98
4	34.20	52.31
5	16.18	39.28

**Condiciones:**

Contaminante orgánico	<i>Herbipol (paraquat)</i>
Concentración del contaminante	100 ppm
Agente oxidante	Oxígeno
Vol. Agente oxidante	100 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.3 g /100 mL
Luz	UV( 365 nm)

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	100.00	89.70
1	82.20	81.01
2	80.40	72.24
3	53.70	63.95
4	42.20	56.70
5	23.01	50.21

**4.1.1. % de conversión (efecto del catalizador: 0.1, 0.2 y 0.3 g). Datos para la figura 4.15.**

Grs. Catalizador	% CLAR (ppm)	% COT (ppm)
0	0	0
0.1	63.36	42.18
0.2	83.82	56.36
0.3	76.99	44.02

## 4.2. Efecto del pH: 3, 5, 7 y 8. Datos para las figuras 4.16 y 4.17.

### Condiciones:

Contaminante orgánico	<i>Herbipol (paraquat)</i>
Concentración del contaminante	100 ppm
Agente oxidante	Oxígeno
Vol. Agente oxidante	100 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.2 g /100 mL
Luz	UV( 365 nm)
pH=	3.12

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	100.00	95.76
1	90.60	89.93
2	76.74	81.39
3	67.68	72.74
4	44.80	66.80
5	33.68	60.22

### Condiciones:

Contaminante orgánico	<i>Herbipol (paraquat)</i>
Concentración del contaminante	100 ppm
Agente oxidante	Oxígeno
Vol. Agente oxidante	100 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.2 g /100 mL
Luz	UV( 365 nm)
pH=	5.025

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	100.00	91.93
1	84.70	83.20
2	66.97	72.01
3	57.20	64.96
4	36.40	55.16
5	25.10	46.21

Condiciones:

Contaminante orgánico	<i>Herbipol (paraquat)</i>
Concentración del contaminante	100 ppm
Agente oxidante	Oxígeno
Vol. Agente oxidante	100 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.2 g /100 mL
Luz	UV( 365 nm)
pH=	7.13

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	100.00	95
1	86.20	82.20
2	56.01	71.30
3	51.40	60.32
4	19.81	51.36
5	14.36	40.90

Condiciones:

Contaminante orgánico	<i>Herbipol (paraquat)</i>
Concentración del contaminante	100 ppm
Agente oxidante	Oxígeno
Vol. Agente oxidante	100 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.2 g /100 mL
Luz	UV ( 365 nm)
pH=	8.015

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	100.00	96.4
1	57.20	81.26
2	49.36	70.90
3	38.21	56.21
4	-----	47.20
5	9.16	37.21

5. Degradación fotocatalítica del Folidol M50, ingrediente activo: Metil Paratión; 5 horas de reacción. Análisis de CLAR y COT. Para las figuras 4.18, 4.19.

5.1. Efecto de la carga del catalizador: 0.1, 0.2 y 0.3 g

Condiciones:

Contaminante orgánico	<i>Metil paratión</i>
Concentración del contaminante	100 ppm
Agente oxidante	Oxígeno
Vol. Agente oxidante	100 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.1 g /100 mL
Luz	UV( 365 nm)

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	100.00	89.26
1	27.22	44.27
2	14.16	43.66
3	5.15	39.99
4	2.49	35.83
5	1.03	30.88

Condiciones:

Contaminante orgánico	<i>Metil paratión</i>
Concentración del contaminante	100 ppm
Agente oxidante	Oxígeno
Vol. Agente oxidante	100 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.2 g /100 mL
Luz	UV( 365 nm)

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	100.00	89.32
1	33.32	43.67
2	12.60	41.71
3	4.60	38.26
4	1.83	31.76
5	0.16	21.17

**Condiciones:**

Contaminante orgánico	<i>Metil paratión</i>
Concentración del contaminante	100 ppm
Agente oxidante	Oxígeno
Vol. Agente oxidante	100 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.3 g /100 mL
Luz	UV( 365 nm)

Timpo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	100.00	89.34
1	27.69	46.81
2	15.56	46.56
3	5.50	43.17
4	2.13	32.76
5	1.19	23.95

**5.1.1. % de conversion (efecto del catalizador: 0.1, 0.2 y 0.3 g). Datos para la figura 4.20.**

Grs. Catalizador	% CLAR (ppm)	% COT (ppm)
0	0	0
0.1	97	65.40
0.2	100	76.29
0.3	98.81	73

## 5.2. Efecto del pH: 3, 5, 7 y 8. Datos para las figuras 4.21 y 4.22.

### Condiciones:

Contaminante orgánico	<i>Metil paratión</i>
Concentración del contaminante	100 ppm
Agente oxidante	Oxígeno
Vol. Agente oxidante	100 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.2 g /100 mL
Luz	UV( 365 nm)
pH	3.0

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	100.00	73.55
1	15.74	51.75
2	3.98	49.77
3	1.51	46.62
4	0.30	37.44
5	0.25	28.73

### Condiciones:

Contaminante orgánico	<i>Metil paratión</i>
Concentración del contaminante	100 ppm
Agente oxidante	Oxígeno
Vol. Agente oxidante	100 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.2 g /100 mL
Luz	UV( 365 nm)
pH	5.0

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	100.00	75.90
1	25.88	45.45
2	7.64	42.64
3	5.02	38.86
4	2.15	33.62
5	1.26	25.92

Condiciones:

Contaminante orgánico	<i>Metil paratión</i>
Concentración del contaminante	100 ppm
Agente oxidante	Oxígeno
Vol. Agente oxidante	100 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.2 g /100 mL
Luz	UV( 365 nm)
pH	7.0

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	100.00	75.49
1	23.35	52.93
2	16.38	47.94
3	2.46	41.30
4	1.76	29.84
5	0.69	19.01

Condiciones:

Contaminante orgánico	<i>Metil paratión</i>
Concentración del contaminante	100 ppm
Agente oxidante	Oxígeno
Vol. Agente oxidante	100 mL/ min
Volumen en el reactor	100 mL
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.2 g /100 mL
Luz	UV( 365 nm)
pH	8.0

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	100.00	76.90
1	18.7	53.13
2	6.87	52.00
3	2.14	46.95
4	1.22	37.65
5	0.48	27.99



## APENDICE C

El apéndice contiene todos los resultados obtenidos tanto para **COT** y **CLAR**, utilizando el reactor de flujo; para los contaminantes modelo: fenol y 4-clorofenol así como para el paraquat grado reactivo. También para las dos formulaciones comerciales: herbipol y folidol.

## 1. Degradación fotocatalítica del Fenol. Reactor de Flujo.

### 1.1. Efecto de la carga del catalizador, a bajas concentraciones del contaminante. Datos para las figuras 4.23 y 4.24.

#### Condiciones:

Contaminante orgánico	<i>Fenol</i>
Concentración del contaminante	20 ppm
Agente oxidante	Aire (por agitación)
Volumen en el reactor	3 L
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.05 g /100 mL
Luz	UV( 257 nm)
pH	3.014

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	20.0	17.05
1	16.0	15.00
2	9.0	14.31
3	5.0	13.26
4	1.2	12.50
5	0.0	10.50

#### Condiciones:

Contaminante orgánico	<i>Fenol</i>
Concentración del contaminante	20 ppm
Agente oxidante	Aire (por agitación)
Volumen en el reactor	3 L
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.1 g /100 mL
Luz	UV( 257 nm)
pH	3.021

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	20.00	16.38
1	13.14	14.23
2	7.77	13.16
3	3.58	11.10
4	0.95	9.15
5	0.00	6.4

Condiciones:

Contaminante orgánico	<i>Fenol</i>
Concentración del contaminante	20 ppm
Agente oxidante	Aire (por agitación)
Volumen en el reactor	3 L
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.2 g /100 mL
Luz	UV( 257 nm)
pH	3.011

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	20.00	16.5
1	13.26	14.9
2	7.98	13.98
3	3.3	12.2
4	1.0	10.18
5	0.00	8.1

1.2. Diferentes cantidades de catalizador solución de fenol 40 ppm (0.0, 0.05, 0.1 y 0.2 g). Datos para las figuras 4.25 y 4.26.

Condiciones:

Contaminante orgánico	<i>Fenol</i>
Concentración del contaminante	40 ppm
Agente oxidante	Aire (por agitación)
Volumen en el reactor	3 L
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.0 g /100 mL
Luz	UV( 257 nm)
pH	3.04

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	40	33.43
1	18.90	22.13
2	11.82	21.20
3	6.52	17.90
4	3.44	18.70
5	0.84	17.80

Condiciones:

Contaminante orgánico	<i>Fenol</i>
Concentración del contaminante	40 ppm
Agente oxidante	Aire (por agitación)
Volumen en el reactor	3 L
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.05 g /100 mL
Luz	UV( 257 nm)
pH	3.02

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	40	34.11
1	18.21	29.07
2	9.32	25.91
3	3.01	21.39
4	0.0	15.22
5	0.0	13.86

Condiciones:

Contaminante orgánico	<i>Fenol</i>
Concentración del contaminante	40 ppm
Agente oxidante	Aire (por agitación)
Volumen en el reactor	3 L
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.1 g /100 mL
Luz	UV( 257 nm)
pH	3.02

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	40	34.06
1	15.62	25.63
2	5.98	18.96
3	0.46	13.04
4	0.0	11.57
5	0.0	4.0

Condiciones:

Contaminante orgánico	<i>Fenol</i>
Concentración del contaminante	40 ppm
Agente oxidante	Aire (por agitación)
Volumen en el reactor	3 L
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.2 g /100 mL
Luz	UV( 257 nm)
pH	3.02

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	40	35.1
1	14.2	30.2
2	5.39	26.30
3	0.0	20.40
4	0.0	13.21
5	0.0	9.01

## 2. Degradación fotocatalítica del 4-clorofenol

### 2.1. Efecto de la carga del catalizador para 20 ppm. Datos para las figuras 4.27.

Condiciones:

Contaminante orgánico	<i>4-Clorofenol</i>
Concentración del contaminante	20 ppm
Agente oxidante	Aire (por agitación)
Volumen en el reactor	3 L
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.05 g /100 mL
Luz	UV( 257 nm)
pH	3.02

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	20.00	12.0
1	2.449	9.0
2	0.19	7.49
3	0.0	6.58
4	0.0	6.02
5	0.0	5.71

Condiciones:

Contaminante orgánico	<u>4-Clorofenol</u>
Concentración del contaminante	20 ppm
Agente oxidante	Aire (por agitación)
Volumen en el reactor	3 L
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.1 g /100 mL
Luz	UV( 257 nm)
pH	3.034

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	20.00	12.0
1	1.59	7.86
2	0.20	6.01
3	0.0	5.12
4	0.0	2.21
5	0.0	1.30

Condiciones:

Contaminante orgánico	<u>4-Clorofenol</u>
Concentración del contaminante	20 ppm
Agente oxidante	Aire (por agitación)
Volumen en el reactor	3 L
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.2 g /100 mL
Luz	UV( 257 nm)
pH	3.052

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	20.00	12.05
1	2.3	8.2
2	0.96	7.18
3	0.0	6.2
4	0.0	5.18
5	0.0	4.4

2.2. 4-Clorofenol 40 ppm efecto de la carga de catalizador. Datos para la figura 4.28.

Condiciones:

Contaminante orgánico	<u>4-Clorofenol</u>
Concentración del contaminante	40 ppm
Agente oxidante	Aire (por agitación)
Volumen en el reactor	3 L
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.05 g /100 mL
Luz	UV( 257 nm)
pH	3.056

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	40.0	24.60
1	7.95	20.18
2	2.81	14.51
3	0.0	10.12
4	0.0	7.32
5	0.0	4.21

Condiciones:

Contaminante orgánico	<u>4-Clorofenol</u>
Concentración del contaminante	40 ppm
Agente oxidante	Aire (por agitación)
Volumen en el reactor	3 L
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.1 gr /100 mL
Luz	UV( 257 nm)
pH	3.030

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	40.0	24.03
1	4.92	18.71
2	0.0	13.23
3	0.0	9.54
4	0.0	6.21
5	0.0	2.32

Condiciones:

Contaminante orgánico	<u>4-Clorofenol</u>
Concentración del contaminante	40 ppm
Agente oxidante	Aire (por agitación)
Volumen en el reactor	3 L
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.2 g /100 mL
Luz	UV( 257 nm)
pH	3.021

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	40	24.30
1	5.18	19.18
2	1.20	15.21
3	0	10.14
4	0	7.18
5	0	3.21

### 3. Degradación del Paraquat.

#### 3.1. Diferentes concentraciones.. Datos para las figuras 4.29 y 4.30.

Condiciones:

Contaminante orgánico	<u>Paraquat</u>
Concentración del contaminante	40 ppm
Agente oxidante	Aire (por agitación)
Volumen en el reactor	3 L
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.1 g /100 mL
Luz	UV( 257 nm)

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	40	24.2
1	7.76	20.1
2	0	15.71
3	0	10.48
4	0	7.32
5	0	5.62



Condiciones:

Contaminante orgánico	<i>Paraquat</i>
Concentración del contaminante	50 ppm
Agente oxidante	Aire (por agitación)
Volumen en el reactor	3 L
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.1 g /100 mL
Luz	UV( 257 nm)

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	50	28.9
1	23.96	26.46
2	12.77	25.18
3	7.51	19.2
4	0	11.21
5	0	9.63

#### 4. Degradaciónn de los plaguicidas comeciales

##### 4.1. Herbipol. Datos para la figura 4.31.

Condiciones:

Contaminante orgánico	<i>Herbipol</i>
Concentración del contaminante	40 ppm
Agente oxidante	Aire (por agitación)
Volumen en el reactor	3 L
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.1 g /100 mL
Luz	UV( 257 nm)

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	40	25.20
1	5.67	22.35
2	0	20.10
3	0	17.61
4	0	14.21
5	0	12.01

#### 4.2. Folíol M50. Datos para la figura 4.32.

##### Condiciones:

Contaminante orgánico	<u>Metil paratión</u>
Concentración del contaminante	40 ppm
Agente oxidante	Aire (por agitación)
Volumen en el reactor	3 L
Catalizador TiO <sub>2</sub>	0.1 g /100 mL
Luz	UV( 257 nm)

Tiempo (horas)	CLAR (ppm)	COT (ppm)
0	40	28.71
1	8.015	23.39
2	3.20	19.84
3	0.52	16.87
4	0	13.67
5	0	10.36