



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
CAMPUS MORELOS

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE
CARBOFURÁN EN DIFERENTES SISTEMAS
ÓPTICOS DE COLECCIÓN SOLAR

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN INGENIERÍA
P R E S E N T A :
I.Q. DIANA I. CASTILLO LÓPEZ



DIRECTOR: M. C. MA. TERESA LEAL ASCENCIO

MÉXICO

ENERO DEL 2006

INDICE

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 ANTECEDENTES	3
1.2 JUSTIFICACIÓN	4
1.3 OBJETIVOS	6
1.4 HIPÓTESIS	7
CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO	8
2.1 PROBLEMÁTICA DE LOS PLAGUICIDAS	8
2.1.1 Clasificación de los Plaguicidas	9
2.1.2 Factores que determinan la persistencia de los plaguicidas	10
2.1.3 Insecticidas Carbámicos	11
2.1.4 Especificaciones del Carbofurán	12
2.1.5 Problemática de los Plaguicidas en el Agua	15
2.1.6 Situación de los Plaguicidas en México	17
2.1.7 Fuentes de contaminación de plaguicidas en México	19
2.2 FOTOCATÁLISIS	20
2.2.1 Principios Básicos	20
2.2.2 Aplicaciones de tratamiento con fotocatalisis heterogénea	23
2.2.3 Colectores Solares	26
2.2.4 El Semiconductor que actúa como Catalizador: TiO_2	29
2.2.5 El espectro electromagnético	31
2.3 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA SOBRE DEGRADACIÓN DE PLAGUICIDAS MEDIANTE FOTOCATÁLISIS	33
CAPITULO 3. METODOLOGIA	38
3.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	38
3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	39
3.3 GEOMETRIAS DE COLECCIÓN SOLAR	40
3.3.1 Colector Plano	40
3.3.2 Colector de Canal Parabólico	41
3.3.3 Colector de Canal Parabólico Compuesto	42
3.4 METODOLOGÍA ANALÍTICA	42
3.4.1 Método Espectroscópico de Análisis	42
3.4.2 Demanda Química de Oxígeno (DQO)	43
3.4.3 Medición de la Radiación Solar	43
3.5 EQUIPO	45
3.5.1 Espectrofotómetro UV vis	45
3.5.2 Reactor DQO (digestor) HACH	45
3.5.3 Balanza analítica	45
3.6 REACTIVOS	45

3.6.1	El Contaminante a Degradar	45
3.6.2	El Catalizador	46
3.7	FUENTE DE RADIACIÓN ULTRAVIOLETA	46
3.8	PRESENTACIÓN DE RESULTADOS	47
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		48
4.1	ENERGÍA ACUMULADA	48
4.1.1	Colector Plano	48
4.1.2	Colector de Canal Parabólico	49
4.1.3	Colector de Canal Parabólico Compuesto	50
4.2	COLECTOR PLANO	51
4.2.1	Eficiencia con respecto a la disminución de la absorbancia	51
4.2.2	Eficiencia con respecto a la disminución de la DQO	53
4.3	COLECTOR DE CANAL PARABÓLICO	57
4.3.1	Eficiencia con respecto a la disminución de la absorbancia	57
4.3.1	Eficiencia con respecto a la disminución de la DQO	60
4.4	COLECTOR DE CANAL PARABÓLICO COMPUESTO	63
4.4.1	Eficiencia con respecto a la disminución de la absorbancia	63
4.4.2	Eficiencia con respecto a la disminución de la DQO	65
CAPITULO 5. CONCLUSIONES		70
BIBLIOGRAFIA		72
ANEXO I		
ANEXO II		

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Movimiento de los plaguicidas en las diferentes esferas ambientales (INE, 1998)	5
Figura 2.	Fórmula estructural de la molécula 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranil-metil carbamato	12
Figura 3.	Distribución de los plaguicidas en la cadena alimenticia	17
Figura 4.	Espectro de radiación electromagnética (Skoog, 1999)	33
Figura 5.	Colector plano y piranómetro en una de las pruebas experimentales	37
Figura 6.	Colector de canal parabólico	38
Figura 7.	Colector de canal parabólico compuesto	39
Figura 8.	Disminución de la absorbancia, C inicial de Carbofurán 10 mg/L	49
Figura 9.	Disminución de la absorbancia, C inicial de Carbofurán 20 mg/L	50
Figura 10.	Disminución de la absorbancia, C inicial de Carbofurán 40 mg/L	50
Figura 11.	Disminución de la DQO, C inicial de Carbofurán 10 mg/L	51
Figura 12.	Disminución de la DQO, C inicial de Carbofurán 20 mg/L	52
Figura 13.	Disminución de la DQO, C inicial de Carbofurán 40 mg/L	53
Figura 14.	Disminución de la absorbancia, C inicial de Carbofurán 10 mg/L	54
Figura 15.	Disminución de la absorbancia, C inicial de Carbofurán 20 mg/L	55
Figura 16.	Disminución de la absorbancia, C inicial de Carbofurán 40 mg/L	56
Figura 17.	Disminución de la DQO, C inicial de Carbofurán 10 mg/L	57
Figura 18.	Disminución de la DQO, C inicial de Carbofurán 20 mg/L	57
Figura 19.	Disminución de la DQO, C inicial de Carbofurán 40 mg/L	58
Figura 20.	Disminución de la absorbancia, C inicial de Carbofurán 10 mg/L	59
Figura 21.	Disminución de la absorbancia, C inicial de Carbofurán 20 mg/L	60
Figura 22.	Disminución de la absorbancia, C inicial de Carbofurán 40 mg/L	61
Figura 23.	Disminución de la DQO, C inicial de Carbofurán 10 mg/L	62
Figura 24.	Disminución de la DQO, C inicial de Carbofurán 20 mg/L	62
Figura 25.	Disminución de la DQO, C inicial de Carbofurán 40 mg/L	63

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas de Carbofurán	13
Tabla 2. La importación, fabricación, formulación, comercialización y uso de los siguientes plaguicidas, han sido prohibidos en México conforme al DOF del 3 de enero 1991	18
Tabla 3. Diseño de experimentos	35
Tabla 4. Concentraciones del plaguicida y catalizador probados	36
Tabla 5. Área y volumen calculados para cada colector solar	41
Tabla 6. Descripción del modo de operación de las geometrías de colección solar	44
Tabla 7. Colector plano	46
Tabla 8. Colector de canal parabólico	47
Tabla 9. Colector de canal parabólico compuesto	48
Tabla 10. Mejores resultados para cada colector solar probado	64

RESUMEN

En los últimos años, la investigación de nuevas tecnologías para la purificación de agua ha sido encaminada hacia procesos que supongan una destrucción del contaminante en vez de hacia aquéllos que suponen únicamente un cambio de fase de éste (adsorción con en carbón activo, separación mediante corriente de aire, etc). La aplicación de la fotocatalisis en fases tanto acuosa como gaseosa para alcanzar una completa mineralización de los compuestos orgánicos ha sido demostrada para una gran variedad de sustancias. Es por ello que como proceso de tratamiento y purificación de aguas con dióxido de titanio como catalizador es una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha generado entre la comunidad científica internacional. Sin embargo, existen muchas sustancias altamente contaminantes cuyo tratamiento aún no ha sido probado con esta tecnología.

Para el presente trabajo se planteó como objetivo general hacer un estudio de la fotocatalisis heterogénea del plaguicida carbofurán, bajo las siguientes condiciones experimentales:

- ◆ Tres sistemas de colección solar: colector plano, colector de canal parabólico y colector de canal parabólico compuesto.
- ◆ Tres concentraciones del plaguicida carbofurán: 10, 20 y 40 mg/L.
- ◆ Tres concentraciones del catalizador TiO_2 : 0.05, 0.20 y 0.50 g/L.

La concentración del plaguicida carbofurán comúnmente aplicada en el campo es de 10 mg/L, considerando lo anterior se escogieron las concentraciones para realizar los experimentos en este trabajo. Las concentraciones de TiO_2 empleadas se eligieron a partir de la concentración de catalizador que tuvo la mayor eficiencia durante el proceso fotocatalítico, 0.50 g/L, de acuerdo con los resultados reportados por Bandala y Estrada (2005).

El seguimiento del proceso fotocatalítico se llevó a cabo mediante espectrofotometría UV-vis y la determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).

Las mejores eficiencias para el colector plano y canal parabólico se alcanzaron con la concentración de carbofurán inicial de 40 mg/L. Para el colector de canal parabólico compuesto, la concentración óptima de trabajo fue 20 mg/L de plaguicida. Con respecto a la influencia del catalizador, no se definió una concentración con la cual la fotocatalisis fuera absolutamente

mejor, en su lugar se definieron condiciones específicas para cada sistema. Del estudio de la fotocatalisis heterogénea del plaguicida carbofurán se obtuvo una valiosa experiencia con aplicaciones prácticas para el futuro, en el tratamiento de aguas contaminadas, enriqueciéndose así la experiencia producida por la comunidad científica a nivel mundial.

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

Además de los requerimientos fisiológicos, el hombre necesita del agua para prácticamente todas sus actividades y para su manutención. Esto abarca el aseo personal y de su vivienda, la producción de alimentos, los procesos de transformación y la generación de energía, por citar algunos de los más frecuentes. A medida que el nivel de vida mejora, aumenta el uso del agua, tanto a nivel individual, como al social y productivo. Esto ocasiona que exista una gran demanda del recurso hidráulico, que no siempre es fácil satisfacer por no estar disponible (Noyola et al., 2000).

En la antigüedad, la calidad del agua se calificaba sólo por su aspecto, sabor, color y olor. Actualmente los avances científicos y tecnológicos han repercutido en el desarrollo de técnicas analíticas y procesos capaces de identificar y de remover una amplia lista de compuestos, a tal grado que es posible hacer agua “potable” mediante la depuración del agua residual. Sin embargo, debido a su costo, tales conocimientos no se aplican en forma común (Jiménez, 2001).

Por otro lado, la disponibilidad del agua depende no solo de la cantidad, sino también de su calidad. Aunque haya agua, si está contaminada y se encuentra en una condición tal que sea no acorde con el uso que se le quiere dar, su empleo se limita (Jiménez, 2001). Hasta hace relativamente poco tiempo, el vertido de residuos industriales escasamente tratados a los distintos cauces, podía ser asimilado por la propia capacidad autodepuradora de los mismos. Sin embargo, debido a la explosión industrial y demográfica de los últimos cincuenta años, los niveles de concentración y el número de descargas contaminantes es tal que claramente se ha sobrepasado este límite, dando lugar a una degradación ambiental sin precedentes (Blanco y Malato, 1996).

De acuerdo con la LGEEPA (1988), se define como *contaminante a toda materia o energía en cualesquiera de sus estados físicos y formas, que al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua, suelo, flora, fauna o cualquier elemento natural, altere o modifique su composición y condición natural.*

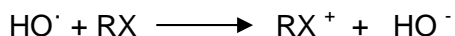
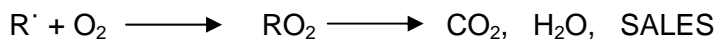
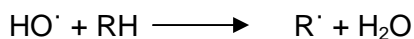
Las aguas procedentes de un uso humano normal, pueden ser tratadas eficientemente mediante plantas convencionales basadas en procedimientos biológicos. El tratamiento químico

de aguas superficiales y subterráneas, o aguas residuales contaminadas, es parte de una estrategia a largo plazo para mejorar la calidad del agua potable, mediante la eliminación de compuestos tóxicos de origen antropogénico, antes de devolver el agua a sus ciclos naturales. Este tratamiento también puede ser aplicado cuando una planta biológica no puede ser adaptada a cierto tipo de contaminantes, que no existían cuando se diseñó (Malato et al., 1996).

Así, se han ido generando tecnologías de descontaminación, disponiéndose en la actualidad de una amplia variedad de tecnologías denominadas convencionales. Por otro lado, la investigación de nuevos procesos de descontaminación y purificación de aguas ha ido evolucionando, desde procesos que implican un cambio de medio del contaminante hasta procesos que destruyen químicamente el contaminante. Estos últimos están basados en procesos catalíticos y fotoquímicos, y han sido denominados Procesos Avanzados de Oxidación, PAO's (Blanco y Malato, 1996).

Los PAO's se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. De ellos, los que se encaminan a la producción de radicales hidroxilo han tenido un creciente éxito debido al fuerte carácter oxidante de esta especie. Los radicales hidroxilo oxidan a las sustancias orgánicas principalmente mediante la sustracción de hidrógeno. Esta reacción genera radicales orgánicos, que mediante la adición de oxígeno, originan radicales intermedios que terminan, por sucesivos pasos oxidativos, en dióxido de carbono, agua y sales orgánicas. La transferencia de electrones al radical hidroxilo es otro camino de degradación oxidativa.

El mecanismo de degradación de este proceso es mediante la producción de radicales hidroxilo:



La fotocatalisis heterogénea, como parte de estos tratamientos consiste en la utilización de la parte más energética del espectro solar (longitud de onda inferior a 400 nanómetros) para provocar una reacción de oxidación muy energética. El semiconductor, que actúa como catalizador, es el dióxido de titanio (TiO_2), producto que se utiliza en la industria alimenticia, farmacéutica y cosmética, proporcionando blancura, opacidad y protección.

Se puede resumir que un sistema fotocatalítico heterogéneo consiste en partículas de semiconductor que suspendidas en un disolvente se encuentran iluminadas por radiación solar, normalmente este disolvente es agua, aunque existen numerosos ejemplos de fotocátalisis en fase gaseosa (Blanco y Malato, 1996). En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar (Degrémont, 1991).

En la actualidad, los PAO's son generalmente utilizados en la detoxificación de aguas en pequeña o mediana escala. Los PAO's pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelo. Por sus características, peculiaridades y posibilidades de utilización, los procesos de detoxificación catalítica ocupan un lugar destacado dentro de las técnicas de tratamiento de residuos industriales.

1.2 ANTECEDENTES

Por desgracia, los beneficios aportados por los plaguicidas han ido de la mano de tal cantidad de perjuicios, y algunos de ellos tan graves que ahora representan una amenaza para la supervivencia a largo plazo de importantes ecosistemas. Por ejemplo como consecuencia de la perturbación de las relaciones depredador-presa y la pérdida de biodiversidad. Además, los plaguicidas pueden tener importantes consecuencias en la salud humana.

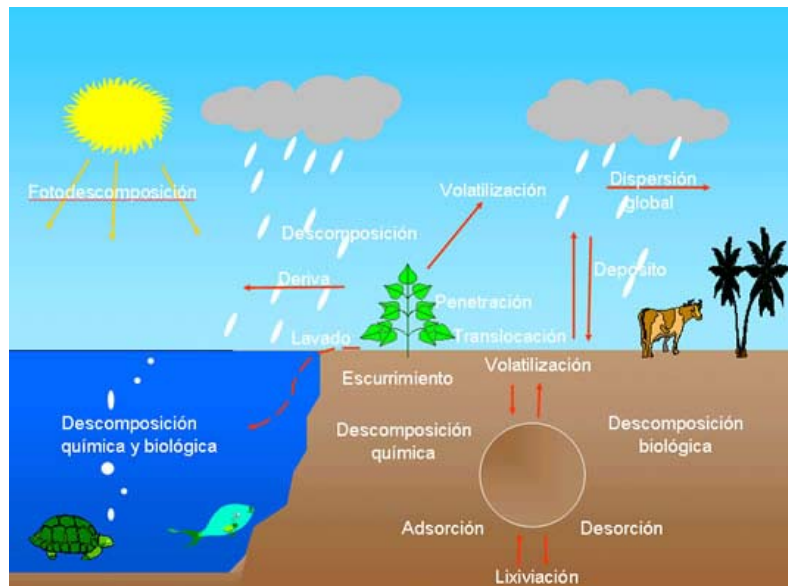


Figura 1. Movimiento de los plaguicidas en las diferentes esferas ambientales (INE, 1998)

Si bien el uso de productos químicos en la agricultura se reduce a un número limitado de compuestos, la agricultura es una de las pocas actividades donde se descargan deliberadamente en el medio ambiente productos químicos para acabar con algunas formas de vida, además de que los plaguicidas no se quedan inmóviles. De acuerdo con el Departamento de Agricultura de E.U., sólo del 1 al 2% (y muchas veces menos del 0.1%) de los insecticidas que se aplican en la agricultura por aspersión o rociado desde un avión, o a nivel del suelo, llegan a las hierbas objetivo. De 95 a 99% de plaguicida que no llega a las plagas problema, finaliza en el suelo, aire, agua superficial y subterránea, sedimentos de fondo, alimentos y organismos que no son objetivo, incluyendo las personas. Las concentraciones de insecticidas de lenta degradación, solubles en grasas, pueden aumentar significativamente, de miles a millones de veces, en las cadenas y redes alimentarias (Tyler, 1998).

Actualmente los residuos de estos plaguicidas han sido identificados en todos los compartimentos ambientales (aire, agua y suelo), y en todas las regiones geográficas incluyendo aquellas muy remotas al sitio original de su liberación ambiental, como océanos, desiertos y zonas polares. Igualmente se ha demostrado su presencia en organismos de todos sus niveles tróficos, desde el plancton hasta las ballenas y los animales del ártico. Estos compuestos se pueden bioacumular y se han biomagnificado a través de todas las redes tróficas del mundo. Los seres humanos no están exentos de esta contaminación y los plaguicidas se han podido identificar en diversos tejidos y secreciones humanas, inclusive de los habitantes de regiones muy aisladas (Albert, 1998). El uso indiscriminado que en el pasado se ha dado a estos compuestos, ha producido que en la actualidad se detecten residuos de estos en el ambiente y se asocien con riesgos potenciales a la salud pública (Bandala et al., 1998).

Por último, se sabe que las aguas de retorno agrícola –fuentes no puntuales de contaminación– pueden controlarse mediante la optimización del riego y de la aplicación de agroquímicos, es decir, minimizar o evitar la generación de esta agua; pero una vez generadas, su tratamiento no es factible económicamente (Noyola et al., 2000).

1.3 JUSTIFICACIÓN

Hay una gran cantidad de informes en los cuales se alerta sobre la amplia distribución de plaguicidas en el mundo (Morrison et al., 1996). En los países en vías de desarrollo hay grandes cantidades de plaguicidas tóxicos y/o obsoletos, que son un peligro mortal para la

salud humana y el medio ambiente. Se ha estimado que en el mundo hay varios cientos de miles de toneladas de plaguicidas obsoletos, y más de cien mil toneladas están en los países en desarrollo (OMS, 1998).

Debido a sus características químicas los plaguicidas son en la mayoría de los casos contaminantes persistentes que resisten en grado variable la degradación fotoquímica, química y bioquímica, por lo que su vida media en el ambiente puede ser elevada (Albert, 1998).

Con la problemática antes expuesta se reconoce la necesidad de adoptar una tecnología de tratamiento más acorde con el tipo de contaminante a tratar y es en este punto que surge la fotocatalisis heterogénea como una opción viable y efectiva. A continuación se mencionan algunos de los aspectos más importantes que hacen a la fotocatalisis apta para aplicaciones prácticas:

- ◆ Es un método que realmente destruye sustancias tóxicas hasta compuestos totalmente inocuos; en el caso de sustancias orgánicas los subproductos que se obtienen son agua, CO₂ y ácidos simples.
- ◆ El proceso es capaz de destruir prácticamente cualquier tipo de sustancia orgánica, incluidas mezclas complejas; en este sentido es capaz de descomponer sustancias difícil o peligrosamente tratables por otros métodos como es el caso de dioxinas, bifenilos policlorados (PCBs), disolventes, plaguicidas, etc.
- ◆ La reacción también funciona en el caso de metales, siendo posible reducir algunos metales como el mercurio y el platino, etc., a un estado en el cual su toxicidad se ve sustancialmente atenuada.
- ◆ Las sustancias contaminantes son eliminadas en un único proceso sin necesidad de ser extraídas previamente del medio en el que se encuentran disueltas.
- ◆ El proceso tiene lugar a temperatura ambiente (la temperatura apenas tiene influencia alguna), usando además una energía procedente de una fuente limpia, abundante, ecológica, barata e inagotable como es el Sol.
- ◆ El tratamiento puede combinarse con cualquiera de los utilizados hasta ahora. Como se sabe, existen algunos compuestos que no son susceptibles de ser degradados mediante

tratamiento biológico y aquí la fotocatalisis podría degradar la sustancia original hacia otra que si podría ser atacada por microorganismos.

- ◆ Usualmente no genera lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición (Domènech et al., 2001).
- ◆ Generalmente mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada (Domènech et al., 2001).
- ◆ En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos, como por ejemplo la incineración (Domènech et al., 2001).
- ◆ Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro (Domènech et al., 2001).

Sumado a todo esto, se sabe que muchos investigadores en el campo de la fotocatalisis ya han demostrado que esta reacción puede destruir completamente compuestos disueltos en agua, en principio en baja concentración, y recientemente se ha comenzado con éxito a ensayar la degradación de aguas residuales industriales con alto contenido en carbono orgánico.

Los distintos procesos de foto-oxidación mencionados en la bibliografía normalmente emplean la luz conjuntamente con algún oxidante. Esto es debido a que, mientras que la luz sola o el oxidante sólo producen una destrucción parcial del contaminante, la acción simultánea de ambos conduce rutinariamente a la completa mineralización del carbono orgánico a dióxido de carbono.

1.4 OBJETIVOS

Objetivo General

Realizar un estudio de la fotocatalisis heterogénea del plaguicida carbofurán en diferentes sistemas ópticos de colección solar.

Objetivos Específicos

1. Probar la degradación del plaguicida carbofurán en tres geometrías de colección solar
2. Probar tres concentraciones del plaguicida carbofurán.

3. Estudiar tres concentraciones de catalizador TiO_2 en la degradación del contaminante estudiado.
4. Realizar un análisis comparativo de la eficiencia de los tres colectores solares probados, para el plaguicida carbofurán.
5. Determinar las condiciones óptimas en la degradación del contaminante problema.

1.5 HIPÓTESIS

La degradación de concentraciones elevadas del plaguicida carbofurán puede llevarse a cabo eficientemente mediante degradación fotocatalítica, en diferentes sistemas ópticos de colección solar.

CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 PROBLEMÁTICA DE LOS PLAGUICIDAS

La agricultura moderna, con sus grandes extensiones dedicadas al monocultivo, ofrece condiciones óptimas para la introducción, desarrollo y diseminación de enormes poblaciones de insectos destructivos sin su rango completo de enemigos naturales. Estos problemas asumen considerable importancia práctica en la época actual cuando la necesidad de incrementar los recursos alimenticios llama a un avance en la producción de cultivos y la obtención de la máxima redituabilidad de toda la superficie cultivada (AMIPFAC, 1985).

A pesar de que sustancias químicas de origen inorgánico o vegetal fueron usadas para el control de plagas en los cultivos desde tiempo inmemorial, el empleo intenso de plaguicidas organosintéticos se generalizó rápidamente después de la Segunda Guerra Mundial. La explosión demográfica ha ejercido sobre la agricultura una gran presión que demanda cada vez más producción de alimentos. Para lograr estos aumentos de producción, se recurre a un mayor empleo de insecticidas, herbicidas, fungicidas, además de otros importantes insumos.

Plaguicida es cualquier sustancia o mezcla de sustancias utilizadas para prevenir, destruir, repeler o mitigar cualquier forma de vida que sea nociva para la salud, los bienes del hombre o el ambiente, excepto la que exista sobre o dentro del ser humano y los protozoarios, virus, bacterias y otros microorganismos similares sobre o dentro de los animales (Ley General de Salud, 1984).

Dentro de los organismos plaga, se consideran los insectos, nemátodos, virus, bacterias, hongos, roedores, moluscos, pájaros y otros a los cuales se les ha dado menor importancia. Las malezas y hierbas son otro grupo importante de plagas. Las enfermedades de las plantas son igualmente consideradas como plagas.

2.1.1 Clasificación de los Plaguicidas

Los plaguicidas están clasificados en base a diversos criterios, como son: con respecto a la plaga a la cual está destinado a atacar, la familia a la cual corresponde el ingrediente activo que contiene, pero también se han clasificado en base a la rapidez de acción, dividiéndose así en productos de acción inmediata o lenta.

A continuación, se presenta una clasificación de los plaguicidas de uso agrícola con respecto al tipo de organismos que está enfocado a controlar o eliminar:

- ◆ Insecticidas – Acaricidas. Contra los insectos y los ácaros.
- ◆ Fungicidas: Contra los hongos fitopatógenos.
- ◆ Herbicidas: Contra las malas hierbas.
- ◆ Nematicidas: Contra los nemátodos.
- ◆ Molusquicidas: Contra caracoles y babosas.
- ◆ Roedoricidas: Contra roedores.
- ◆ Bactericidas y Antibióticos: Contra bacterias (y hongos) (Jiménez, 2001).

Por otro lado, la mayor parte de la amplia variedad de plaguicidas que actualmente se utilizan, caen en una de las siguientes cuatro clases de compuestos: hidrocarburos clorados, organofosfatos, carbamatos o piretroides. Cabe aclarar que en muchas ocasiones estas sustancias exterminan tanto a las plagas problema del área rociada, como a las que no lo son, al afectar su sistema nervioso. Estos compuestos varían notablemente en cuanto a su persistencia o lapso en que conservan su capacidad para acabar con las plagas.

Para que los plaguicidas tengan en el campo los efectos que de ellos se esperan, los materiales activos deben prepararse en forma tal, que al ser aplicados sobre los cultivos, queden convenientemente dispuestos, y así ejerzan toda su potencialidad. De este modo se mezclan o diluyen con otros materiales para rebajar la concentración del compuesto activo y hacerlos más seguros y fáciles de aplicar. Los plaguicidas pueden obtenerse en el mercado en más de una forma de preparación o formulación. La mejor formulación a ser usada deberá determinarse en base a la consideración de ciertos factores, tales como: la naturaleza de las plagas a combatir, el tipo de cultivo, el lugar donde se va a aplicar el plaguicida, el equipo disponible para la

aplicación, los riesgos para el medio ambiente y para el hombre, y los costos relativos. Son varios los tipos de formulaciones existentes en la actualidad, y es frecuente que de un mismo plaguicida exista más de una formulación. (AMIPFAC, 1985).

2.1.2 Factores que determinan la persistencia de los plaguicidas

La persistencia se define como la capacidad del plaguicida para retener sus características físicas, químicas y funcionales en el medio en el cual es transportado o distribuido, por un período limitado después de su emisión. Los plaguicidas que persisten más tiempo en el ambiente, tienen mayor probabilidad de interacción con los diversos elementos que conforman los ecosistemas. Si su vida media y su persistencia es mayor a la frecuencia con la que se aplican, los plaguicidas tienden a acumularse tanto en los suelos como en la biota. (Cortinas, 1996).

La persistencia de los plaguicidas en el suelo debe considerarse por sus efectos nocivos a largo plazo para la microflora y microorganismos útiles; por sus efectos fitotóxicos indeseables en cultivos subsiguientes o bien, por los residuos ilegales que pudieran detectarse en cultivos sucesivos no sensibles al compuesto químico.

Los plaguicidas tienen la capacidad inherente de provocar efectos adversos en los seres vivos, de dañar su estructura o funciones, y de provocar su muerte. Su toxicidad depende, entre otros aspectos, de:

- ◆ Factores climáticos, tales como: luz solar, humedad, temperatura, precipitación pluvial y la acción del viento.
- ◆ Las propiedades fisicoquímicas de la sustancia plaguicida.
- ◆ Características fisicoquímicas de los suelos; contenido de macro y micro elementos, la acidez o alcalinidad (pH), contenido de materia orgánica.
- ◆ Actividad microbiológica.

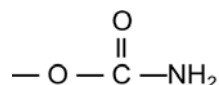
Además, la toxicidad está en función de la magnitud y duración de la exposición al plaguicida, así como de su vía de ingreso al organismo (oral, dérmica o inhalación). En teoría, los organismos son capaces de tolerar pequeñas dosis de los plaguicidas gracias a la existencia de mecanismos de homeostasis o compensación fisiológica, que incluyen la detoxificación metabólica, la adaptación celular y la reparación. Por ello, se identifica un umbral por debajo del cual no se observan efectos adversos aparentes, en las curvas que relacionan la dosis y los

efectos. Por arriba de esta dosis umbral, los mecanismos de compensación se saturan y dan lugar a la producción de alteraciones en diferentes órganos o sistemas, variando la dosis umbral para cada uno de ellos, y siendo afectados en diverso grado de severidad. Otros factores influyen también en la toxicidad de los plaguicidas, como son la edad, el sexo, el estado nutricional y de salud de los individuos expuestos. (Cortinas, 1996).

Las propiedades fisicoquímicas de los compuestos tienen particular importancia para que su acción en el suelo sea más o menos prolongada. Dentro del mismo grupo químico existen muchas sustancias con ciertas variaciones estructurales en su molécula, así como en las formulaciones para su uso agrícola, lo cual a su vez origina algunas diferencias en cuanto a su estabilidad.

2.1.3 Insecticidas Carbámicos

Los insecticidas carbámicos son ésteres derivados del ácido carbámico, se caracterizan por tener en su fórmula estructural el siguiente radical, que es el radical carbámico:



Los insecticidas carbámicos son inhibidores de la colinesterasa; carbofurán es un inhibidor reversible de la colinesterasa.

El primer insecticida carbámico que apareció en el mercado nacional fue el Sevin (Carbaryl), en el año de 1959. Posteriormente han surgido nuevos compuestos carbámicos, y otros se encuentran en la fase final de desarrollo y próximamente aparecerán en forma comercial (AMIPFAC, 1985).

A continuación se mencionan los principales insecticidas carbámicos usados comercialmente en México:

Sevin	Carbaryl	
Temik	Aldicarb	
Lannate/Nudrin/Methomyl	Methomyl	
Furadan	Carbofurán	
Pirimor	Piricarb	(AMIPFAC, 1985)

Debido a su amplio espectro de acción, estos insecticidas se están utilizando en los principales cultivos. Algunos de ellos, debido a su acción sistémica, se aplican en forma granulada directamente al suelo, en donde son absorbidos por las plantas a través del sistema radicular y lo translocan a toda el área foliar, manteniéndolas protegidas por un prolongado período, el cual está relacionado con la dosis utilizada. Estos insecticidas también se utilizan para el tratamiento a la semilla, protegiendo a las plantas contra insectos del suelo y del follaje en la etapa inicial de desarrollo (AMIPFAC, 1985).

La disponibilidad de los productos carbámicos resolvió algunos problemas en el combate de plagas en varios cultivos, en donde algunos insecticidas habían desarrollado resistencia a los compuestos clorados; entre los principales se pueden mencionar a los siguientes: gusano rosado del algodón (*Pectinophora gossypiella*), gusano perforador de la hoja del algodón (*Bucculatrix thurberiella*), gusano soldado (*Spodoptera exigua*), gusano falso medidor (*Trichoplusia ni*) y gusano alfiler del tomate (*Keiferia lycopersicella*). (AMIPFAC, 1985).

2.1.4 Especificaciones del Carbofurán

Nombre técnico (Comercial): Carbofurán.

Nombre químico (IUPAC): 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranil-metil carbamato.

Fórmula estructural:

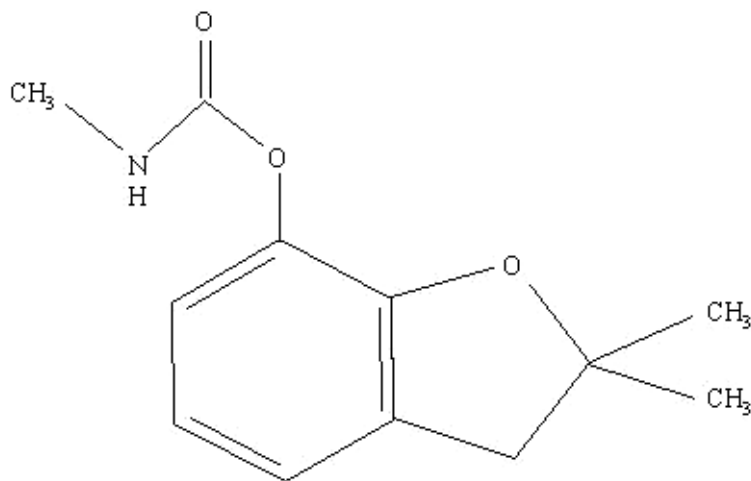


Figura 2. Fórmula estructural de la molécula 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranil-metil carbamato

Fórmula molecular: C₁₂H₁₅NO₃

Propiedades físicas y químicas:

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas de Carbofurán

Apariencia:	Sólido cristalino	
Color:	Blanco	
Olor:	Ligero olor fenólico	
Punto de fusión:	150 – 152 °C	
Densidad:	1.180 a 20 °C	
Acción corrosiva:	Ninguna	
Estabilidad:	Estable bajo condiciones normales de almacenamiento.	
Descomposición:	Se descompone en medios alcalinos, así como a temperaturas arriba de 130 °C.	
Solubilidad en el agua:	700 ppm	
Presión de vapor:	2 x 10 ⁻⁵ mm Hg a 33 °C	
Tipo:	Insecticida-nematicida	
Acción:	Sistémico: contacto e ingestión.	
Toxicidad:	DL ₅₀ oral aguda	8 mg i.a./ kg.
	DL ₅₀ dermal aguda	10,200 mg i.a./ kg.
Persistencia	8 – 16 semanas	
Formulaciones:	Suspensión fluida:	
	Granulados al 5% y 10%	
	Suspensión 300 TS (Tratamiento para semillas)	

i.a. Ingrediente activo

Usos:	Es comúnmente aplicado en los siguientes cultivos:	
	Arroz	Alfalfa
	Cacahuate	Cafeto
	Cítricos	Caña de azúcar
	Chile	Fresa
	Fríjol	Cucurbitáceas
	Maíz y sorgo	Papa
	Plátano	Tabaco
	Trigo	Vid
Principales plagas que combate:		
Nemátodos:	Falsas chicharritas, minadores de la hoja.	
Pulgonos:	Diabrotica, pulguillas.	
Escamas:	Picudo, negro y rayado.	
Trips:	Ceramida.	
Gusanos barrenadores:	Gusano cogollero	
Plagas del suelo:	Gallina ciega, gusano de alambre.	
Dosis:	0.75 – 3.0 kg. De i.a./ ha dependiendo de la plaga a combatir.	
Síntomas de intoxicación:	Vista borrosa, debilidad, dolor de cabeza, tensión en el pecho, contracción de la pupila, náuseas, vómito, sudoración, pulso lento, calambres abdominales.	

i.a. Ingrediente activo

Fuente: AMIPFAC (1985).

El carbofurán es un nematicida de acción sistémica. Los nematicidas son sustancias que se aplican al suelo para abatir poblaciones de nemátodos fitoparásitos que dañan a los cultivos. Pueden clasificarse como volátiles o fumigantes y no volátiles, de acuerdo a si se difunden o no en el suelo en fase de vapor. También se agrupan en nematicidas de contacto y sistémicos, los primeros al ejercer su acción directamente. La acción sistémica se logra al ser absorbido el insecticida por la planta, distribuyéndose por todo su interior, de modo que el nemátodo que ingiera los jugos vegetales ingerirá también el producto activo (AMIPFAC, 1985).

Al penetrar el plaguicida a los insectos o animales de sangre caliente, actúan sobre el sistema nervioso central, alterando el proceso normal de impulsos, que está asociado con la relación colinesterasa-acetilcolina. El impulso nervioso ocasionado por un agente externo se convierte en movimiento muscular por intermedio de la acetilcolina, que es la que estimula al músculo a efectuar movimiento, por lo tanto, la acetilcolina actúa como trasmisor químico de mensajes que se convierten en movimientos o acciones. Normalmente la acetilcolina se produce en terminaciones nerviosas y como es un tóxico muy fuerte, su acumulación produce la muerte, de ahí que en cuanto ha transmitido su mensaje está destinada a ser destruida por la enzima colinesterasa, que la descompone en ácido acético y colina. Al inhibir la acción de la colinesterasa por efecto del plaguicida, la acetilcolina queda libre y en cuanto alcanza límites no tolerados, provoca descoordinación de los impulsos nerviosos conduciendo a movimientos de desorden que finalmente acarrearán la muerte.

2.1.5 Problemática de los Plaguicidas en el Agua

La presencia de estos compuestos en el agua es provocada siempre por la actividad humana, siendo los caminos más comunes para su contacto con ella el arrastre provocado por las lluvias en las grandes extensiones agrícolas, las descargas industriales y la aplicación directa en cuerpos de agua en forma intencional o accidental (AMIPFAC, 1985).

Se han intentado un sinnúmero de estudios que permitan definir las concentraciones límite que debe contener el agua que llega a consumo de los seres humanos, ante la imposibilidad de la experimentación directa con ellos, se han realizado investigaciones utilizando los plaguicidas organoclorados de mayor distribución, en las dietas de perros y ratas, lo que ha permitido definir en forma de extrapolación los límites en mg/kg/día, que podría soportar el hombre sometido a su ingestión diaria.

Para el caso de los plaguicidas organofosforados y carbamatos, la información disponible sobre la experimentación de sus efectos en el ser humano indica que los niveles recomendados para

el agua de consumo humano, no debe exceder 0.1 mg/L de plaguicidas totales (AMIPFAC, 1985). Para definir la afección de los plaguicidas en un cuerpo receptor, es necesario recordar que su presencia en el agua, en las partículas suspendidas y en los sedimentos, puede ser tóxica a todos los organismos acuáticos y peces. (Noyola et al., 2000).

Las concentraciones de plaguicidas que son letales para la vida acuática se encuentran a menudo en áreas en las que se presentan casos de mal uso de ellos, como derrames o aplicaciones no controladas para la eliminación de plantas o insectos no deseables. Cuando llegan a ocurrir estas situaciones, la recuperación de las especies de peces o invertebrados afectados, tardan largos periodos de tiempo llegando en algunas especies hasta años (Jiménez, 2001). Algunos plaguicidas, especialmente los organoclorados, son extremadamente estables, degradándose lentamente o formando productos o residuos muy persistentes. Así, los organismos acuáticos pueden acumular estos compuestos por absorción del agua o consumiendo organismos contaminados. Esto es, un pez puede, en agua con un bajo contenido de residuos de plaguicidas, concentrar grandes cantidades del mismo, alimentándose con organismos contaminados, y a su vez, un predador superior, dentro de una cadena alimenticia, concentrará una mayor porción de estos compuestos al alimentarse de peces.

En virtud de que esta situación puede afectar al hombre como consumidor final de la cadena, se han realizado estudios que demuestran que muchas especies de peces son resistentes a altas concentraciones de plaguicidas por lo que ha sido necesario llevar un control, que evite explotar comercialmente especies con contenidos altos de estos compuestos. La información de los efectos de los plaguicidas sobre la vida acuática es limitada a pocas especies y las concentraciones letales son obtenidas en base a pruebas o bioensayos cortos. Estas pruebas demuestran que los efectos tóxicos ocurren en concentraciones muy bajas.

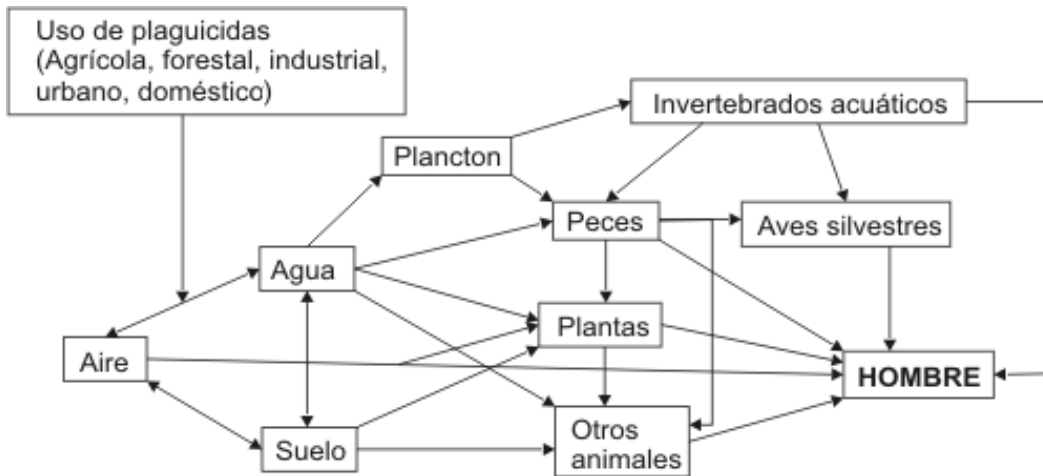


Figura 3. Distribución de los plaguicidas en la cadena alimenticia (Ortiz, 2005)

2.1.6 Situación de los Plaguicidas en México

Ya que en México no existen normas para el control de los agroquímicos en las descargas, la Comisión Intersecretarial para el Control del proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (Cicoplafest) se limita a controlar y normalizar la comercialización de estos productos con la finalidad de evitar que la aplicación indiscriminada ocasione daños al ambiente y a la salud del hombre (Jiménez, 2001).

El Catálogo Oficial de Plaguicidas publicado por la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (Cicoplafest), contiene la lista y las especificaciones de uso de los plaguicidas autorizados y su categoría toxicológica (SEMARNAP, 1999). En México se usa el 60% de los 22 plaguicidas considerados como perjudiciales para la salud y el medio ambiente, de ellos el 42% se fabrican en el país. De 90 plaguicidas que han sido cancelados o restringidos en los Estados Unidos, 30 se usan en México (INEGI, 1992).

Tabla 2. La importación, fabricación, formulación, comercialización y uso de los siguientes plaguicidas han sido prohibidos en México conforme al DOF del 3 de enero 1991

<ul style="list-style-type: none"> • Triamifos • Mercurio • Ácido 2,4,5-T • Aldrin • Cianofos • Cloranil • Nitrofen • Paratión etílico • Fluoroacetato de sodio (1080) 	<ul style="list-style-type: none"> • Erbon • Formotión • Scradan • Fumisel • Kepone/Clordecone • Mirex • HCH • Toxafeno 	<ul style="list-style-type: none"> • DBCP • Dialiafor • Dieldrin • Dinoseb • Endrin • Monuron • EPN
---	---	--

Fuente: Diario Oficial de la federación (1991).

La estructura para la producción de agroquímicos en México, está conformada por empresas que efectúan dos procesos de producción:

- ◆ Las que fabrican ingredientes activos (grado técnico).
- ◆ Las formuladoras que mezclan los ingredientes activos con otros materiales (inertes, disolventes, emulsificantes, etc.).

Las plantas industriales que los fabrican se encuentran en los estados de Coahuila, Chihuahua, Guanajuato, México, Querétaro, Tlaxcala y Veracruz. En México, el antecedente documentado de recolección, tratamiento y disposición final de más de 12 mil envases vacíos de plaguicidas, es a través del Programa "Campo Limpio". En el Estado de México, se busca concientizar a los productores sobre el manejo seguro y disposición adecuada de los residuos generados (Comunicado 02, Gob. del Estado de México, 2001). Programas similares se aplican en los estados de Sonora, Sinaloa, Querétaro, Nayarit y Guanajuato.

Según la Secretaría de Salud, el 80 % de los 300 mil casos de intoxicación por plaguicidas registrados cada año en el mundo ocurren en países en vías de desarrollo. En México se emplean 260 marcas de las cuales, 24 están prohibidas y 13 restringidas, siendo las principales causas de intoxicación las deficientes medidas de control y previsión.

2.1.7 Fuentes de contaminación de plaguicidas en México

Las descargas dispersas contaminan los cuerpos de agua debido a interacciones complejas entre las sustancias aplicadas o depositadas sobre el suelo y el ciclo hidrológico y su origen puede ser urbano, agrícola y atmosférico. En México, los retornos agrícolas constituyen el 46% de las descargas, lo que equivale a un caudal de 282 m³/s y a casi el 77% del agua extraída. Volumen que, combinado con la aplicación aún indiscriminada de agroquímicos en el campo y el grave problema de erosión en nuestro país, hacen necesario reflexionar sobre la importancia y la necesidad de iniciar un programa de control al respecto. En México, la carencia de información sobre este tipo de fuentes es muy grande (Jiménez, 2001).

Los envases vacíos de agroquímicos constituyen un serio problema en la medida que se les abandona después de usarlos por doquier, con los riesgos que esto conlleva. Ante esta circunstancia, las empresas afiliadas a la Asociación Mexicana de la Industria Fitosanitaria, A. C. (AMIFAC) suscribieron en 1996 un convenio con la Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca (SEMARNAP), el Instituto Nacional de Ecología (INE) y la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA), para implementar el Programa Nacional de Recolección de Envases Vacíos de Plaguicidas llamado “Conservemos un Campo Limpio” que además cuenta con el respaldo de otras secretarías como la de Agricultura y Desarrollo Rural (SAGAR), Comercio y Fomento Industrial (SECOFI) y Salud (SSA) (SEMARNAT-INE, 1996).

2.2 FOTOCATÁLISIS

2.2.1 Principios Básicos

Como ya se ha indicado, la fotocatalisis heterogénea pertenece al grupo de los denominados Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's). Los PAO's pueden definirse como procesos que implican la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), cuyo potencial de oxidación ($E^\circ=2.8\text{V}$) es mayor que el de otros oxidantes tradicionales. Estos radicales son capaces de oxidar compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno o por adición electrofílica a dobles enlaces, generándose radicales orgánicos libres (R') que reaccionan a su vez con moléculas de oxígeno formando un peroxi-radical, lo que inicia una serie de reacciones de degradación oxidativa que, en último término, pueden conducir a la completa mineralización del contaminante (Candal et al., 2001).

A continuación se mencionan los componentes necesarios para llevar a cabo una reacción de fotocatalisis heterogénea:

- a.** El contaminante(s) a degradar. Generalmente se trata de un compuesto orgánico, pero como la fotocatalisis se trata de una reacción de oxidación-reducción, pueden tratarse también metales, en cuyo caso, éstos serían reducidos a un estado de toxicidad menor.
- b.** Un elemento oxidante. En toda reacción redox es necesaria la presencia tanto del elemento oxidante como del reductor. Puede utilizarse oxígeno, peróxido de hidrógeno o incluso el aire.
- c.** Un medio en el cual se lleve a cabo todo el proceso. El medio puede ser acuoso o gaseoso.
- d.** El catalizador. Debido a sus características y propiedades, el TiO_2 es el semiconductor más empleado para la fotocatalisis; sin embargo, también son usadas especies iónicas de diferentes metales así como otros óxidos.
- e.** La luz ultravioleta. La luz puede provenir de sol o pueden utilizarse lámparas que produzcan la radiación específica (Blanco y Malato, 1996).

Factores que influyen en el proceso de fotocatalisis:

1. Adsorción competitiva. Cuando se hace un tratamiento de aguas, es difícil que se trate un solo reactivo, teniéndose una alta probabilidad de que otras moléculas sean adsorbidas sobre la superficie del catalizador. Estas moléculas pueden ser del disolvente, productos intermediarios de la reacción, productos finales o cualquier otro

reactivo que se encuentre en el medio. El efecto de la adsorción competitiva ha sido probado, observándose que especies como los cloruros, sulfatos y fosfatos producen una inhibición del proceso. Simultáneamente se ha demostrado la posibilidad de regenerar el catalizador mediante un lavado con una solución de NaHCO_3 para poder reutilizarlo después de haber sufrido un fenómeno de desactivación por adsorción.

2. Cinética del oxidante. El oxígeno es absolutamente necesario en la completa mineralización y no es competitivo con el reactivo durante la adsorción. Otros agentes oxidantes, como es el caso del persulfato sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), ayudan también de forma muy importante al proceso de degradación mediante la formación de más radicales SO_4° , también fuertemente oxidantes. El resultado es que con la adición de estos agentes, se puede incrementar varias veces la velocidad de la reacción fotocatalítica.
3. pH. El pH de la solución puede afectar tanto a las propiedades superficiales del fotocatalizador como a la forma química del compuesto a degradar. El TiO_2 tiene un carácter anfótero con un punto de carga cero alrededor de $\text{pH}=6$, y el contaminante puede ser afectado por una variación del equilibrio ácido-base. Consecuentemente la adsorción del sustrato puede alterarse, afectando entonces fuertemente al proceso. Otras veces, el pH puede afectar posibilitando o inhibiendo reacciones químicas determinadas.
4. Características del catalizador. A continuación se mencionan cuales son las características del catalizador que pueden influir en el proceso de fotocatalisis:
 - ◆ *Estructura.* Amorfa o cristalina, que en el caso del TiO_2 reciben los nombres de rutilo y anatasa, respectivamente.
 - ◆ *Diámetro de la partícula.* Una variación del diámetro de la partícula semiconductor puede dar lugar a cambios importantes en los procesos de adsorción y en la generación de los pares e^-/h^+ por incidir la radiación UV de forma diferente.
 - ◆ *Pretratamiento.* Ha sido estudiado el efecto de pretratamientos térmicos sobre el polvo de TiO_2 , comprobándose que inhibe fuertemente sus características; al precalentar el TiO_2 , va perdiendo progresivamente superficie activa.

- ◆ *Características superficiales.* La alteración de las propiedades superficiales del catalizador altera la densidad de producción superficial de radicales hidroxilo durante el proceso, así como la de otros radicales oxidantes.
 - ◆ *Dopado.* A pesar de que el dopado modifica la energía de banda prohibida y el proceso de recombinación electrón-hueco, los múltiples intentos y ensayos realizados hasta la fecha han sido negativos obteniéndose pérdidas en la actividad del catalizador. Uno de los mayores esfuerzos se está realizando en la obtención de un catalizador capaz de usar una banda espectral mayor que la UV, que restringe la utilización a solo un 5% de la energía total disponible (Blanco y Malato, 1996).
5. Temperatura. En ensayos realizados con luz solar no se ha observado influencia alguna con las variaciones normales de la temperatura ambiente a lo largo del año.
 6. Intensidad de la radiación. Parece ser que, mientras que a flujos pequeños de iluminación (de 1 a 10 soles) las velocidades de reacción que se obtienen dependen directamente de dicha iluminación, a flujos intermedios (20 a 50 soles) la dependencia es con la raíz cuadrada de la intensidad de la luz. A flujos de iluminación elevados (más de 100 soles) no se aprecian variaciones en la velocidad de reacción con incrementos de la intensidad de iluminación. La explicación a este comportamiento reside en que la absorción de fotones es directamente proporcional a la intensidad y por lo tanto en el caso de baja irradiancia, domina el proceso de reacción superficial y la eficiencia fotoquímica (número de moléculas transformadas por fotón incidente) es constante. Cuando la intensidad es más elevada domina la formación y recombinación electrón-hueco, que es de segundo orden. Finalmente en el caso de flujos elevados, el proceso que domina es el de transferencia de materia entre reactivos y productos en la superficie del catalizador y por lo tanto, al seguir incrementando la intensidad de radiación no se consigue aumentar la velocidad de reacción.
 7. Grado de concentración. El grado o razón de concentración de un colector solar se define como la relación entre el área de apertura del mismo y el área total del tubo absorbente o receptor; a una mayor razón de concentración, mayor intensidad lumínica se tendrá en el absorbedor, para una radiación solar dada.

En la luz solar sin concentrar el número efectivo de fotones vendrá afectado siempre por el ángulo de incidencia, y al tratarse de colectores situados en una posición fija, no

siempre estarán captando toda la radiación directa disponible; sin embargo, el hecho de no estar diseñados para concentrar la luz hace que puedan aprovechar la radiación UV difusa. En el caso de radiación concentrada se tienen igualmente distintas pérdidas por rendimientos y reflectividades.

8. Reactor. En reactores de concentración, factores como la geometría, la óptica, el soporte del catalizador, la hidráulica del sistema, el tipo de flujo, etc. van a influir necesariamente sobre el rendimiento final del mismo (Blanco y Malato, 1996).

2.2.2 Aplicaciones de tratamiento con fotocátalisis heterogénea

La fotocátalisis heterogénea tiene su campo de aplicación en el tratamiento de aguas residuales que contienen contaminantes altamente persistentes -elevada estabilidad química- o no biodegradables, donde los tratamientos biológicos obviamente no son viables. El proceso es capaz, en la mayoría de los casos, de conseguir una mineralización completa del carbono orgánico existente en el medio. La capacidad de tratamiento de esta tecnología de aprovechamiento solar, se considera que normalmente va a estar en el rango de varias decenas hasta varios cientos de m³ por día.

A continuación se mencionan contaminantes que estando presentes en el agua pueden ser tratados por fotocátalisis heterogénea:

◆ *Plaguicidas*

Esta familia comprende un amplio rango de productos químicos, extensamente utilizados en la agricultura. La destrucción de plaguicidas es una de las aplicaciones más adecuadas de la tecnología de fotocátalisis porque generalmente, se deben tratar soluciones o suspensiones multi-componentes muy diluidas (concentración típica inferior a los 1000 mg/L), en pequeños volúmenes que pueden recircularse. Se han obtenido muy buenos resultados con plaguicidas organohalogenados y organofosforados, carbamatos, tiocarbamatos, triacinas, etc. Además de la gran cantidad de residuos de plaguicidas generados en la agricultura, hay también una gran cantidad de residuos industriales de fábricas que producen ingredientes activos y, especialmente, de fábricas que almacenan ingredientes activos y otros aditivos para ser fraccionados, mezclados o envasados (Blanco et al., 2001).

◆ *Fenoles*

Los fenoles son compuestos muy tóxicos y una concentración elevada de estos compuestos inhibe e incluso elimina la actividad de los lechos activados de las plantas de tratamiento

municipales. (Borja et al., 1996). La presencia de fenoles en el agua potable, incluso en concentraciones muy bajas (1-10 µg/L), genera clorofenoles durante el proceso de cloración, lo que produce un fuerte olor y sabor desagradable.

Los fenoles son degradados fácilmente mediante fotocátalisis, alcanzándose prácticamente el 100% de su mineralización (Blanco et al., 2001).

◆ *Compuestos Orgánicos Clorados*

El proceso de detoxificación solar ha demostrado su eficacia en la degradación de solventes halogenados, que pertenecen al grupo los llamados Compuestos Orgánicos Volátiles (COV). Estos compuestos son difíciles de tratar y, dada su peligrosidad, las distintas normativas son muy estrictas respecto a ellos. Una aplicación interesante de este caso es el tratamiento del agua procedente de las torres de lavado que controlan e impiden la emisión de COVs a la atmósfera (Blanco et al., 2001).

◆ *Productos Farmacéuticos*

La producción de antibióticos y otros fármacos genera residuos intrínsecamente biocidas que no pueden ser tratados mediante sistemas biológicos. Tanto los procesos de limpieza periódica o los residuos de los propios procesos de fabricación pueden generar aguas contaminadas (Blanco et al., 2001).

◆ *Compuestos Preservadores de la Madera*

El compuesto más tóxico y persistente entre los usados para el tratamiento de la madera es el pentaclorofenol. Aunque el uso de este compuesto se encuentra ya prohibido en muchos países, todavía es ampliamente usado. La madera, en bruto o en piezas cortadas, se trata normalmente en baños que contienen este u otros productos. Estos baños pierden su actividad cada cierto número de procesos por lo que deben ser regenerados. El proceso fotocatalítico, en sus diversas variantes, se ha mostrado altamente eficiente para el tratamiento de este tipo de aguas con residuos de este tipo de procesos (Blanco et al., 2001).

◆ *Residuos de la limpieza de tanques portuarios*

Un gran porcentaje del transporte internacional de productos químicos se realiza por mar y, normalmente existen multitud de tanques portuarios para la recepción, almacenamiento y distribución de productos químicos básicos para la industria química. Estos depósitos portuarios deben ser limpiados periódicamente o cuando van a ser llenados con una sustancia diferente

de la que contenían anteriormente. Estos procesos de limpieza generan grandes cantidades de agua contaminada con bajas concentraciones de este tipo de productos que podrían ser tratados mediante fotocátalisis solar (Blanco et al., 2001).

◆ *Eliminación de iones metálicos*

Mediante fotocátalisis también es posible reducir iones metálicos tóxicos, llevándolos en algunos casos al estado metálico, lo que facilita su remoción de la solución acuosa. Es más, es posible acoplar la reducción de iones metálicos con la oxidación de contaminantes orgánicos, para la remoción simultánea de ambos. En general, cuanto más alta es la concentración de compuestos orgánicos, más rápida es la velocidad de reducción de metales y un aumento en la concentración de metales aumenta la velocidad de oxidación de los orgánicos (Blanco et al., 2001).

◆ *Degradación de cianuros*

Lo práctico de la degradación de cianuros por fotocátalisis es que utilizando esta técnica no se producen lodos ni compuestos altamente tóxicos, como el cloruro de cianógeno, se evita el uso de productos de difícil manejo como el cloro y no es necesario almacenar reactivos químicos. La oxidación fotocatalítica es capaz de transformar el CN^- en productos como el cianato, OCN^- (unas 1000 veces menos tóxico) con una cuidadosa elección de las condiciones de reacción (Blanco et al., 2001).

◆ *Limpieza de suelos contaminados*

Dependiendo de la naturaleza de los contaminantes, el tratamiento puede realizarse en fase tanto acuosa como gaseosa, dependiendo de si la limpieza se realiza con agua o con aire. Un ejemplo, es el tratamiento del agua utilizada para el lavado y regeneración de suelos contaminados con lindano, producto muy tóxico y estable en el medioambiente (Blanco et al., 2001).

◆ *Desinfección de agua*

El cloro es el producto químico más comúnmente utilizado para la desinfección de agua, sin embargo, la presencia de impurezas orgánicas en el agua puede generar subproductos no deseados, tales como halometanos y otros compuestos cancerígenos. El proceso de fotocátalisis mediante TiO_2 es mucho menos activo como germicida, sin embargo, el efecto antibacterial ha sido demostrado en varios microorganismos, incluyendo *E. Coli*, *L.*

Streptococos, incluso se ha informado de desinfección de virus tales como Fago MS2 y poliovirus1. En todos los casos, la oxidación superficial inducida fotocatalíticamente produce una división entre la pared de la célula y la membrana, resultando en su desintegración y, por lo tanto en la aniquilación de las bacterias existentes en el medio (Blanco et al., 2001).

2.2.3 Colectores Solares

El concentrador solar o reactor es el dispositivo en el cual tiene lugar el proceso fotocatalítico y es además el encargado de proporcionar los fotones con energía suficiente para que la reacción tenga lugar. Tradicionalmente se han dividido los diferentes sistemas de aprovechamiento solar o colectores solares, según el grado de concentración de la radiación solar disponible, lo cual ha ido paralelamente ligado a la temperatura alcanzable en los mismos:

a) Baja temperatura o sin concentración (hasta 150°C)

En este primer grupo encontramos los colectores planos normales y de vacío. Su característica principal está en el hecho que son colectores estáticos al tener una orientación fija y no poseer ningún dispositivo de seguimiento solar; esta es la razón por la cual no es posible conseguir concentración solar alguna. Su ventaja principal estriba en su bajo costo pero, debido a ser estáticos, su eficiencia relativa es la más baja.

b) Media temperatura o concentración (desde 150°C hasta 400°C)

Aquí se encuentran sistemas que van desde los 5 hasta los 50 soles de concentración; estos límites son siempre bastante subjetivos, dependiendo un poco de cada autor la elección de los mismos.

La radiación solar está constituida por una componente directa y otra difusa. El porcentaje de cada una de ellas depende de las condiciones atmosféricas (las nubes, por ejemplo, eliminan la radiación directa). La radiación directa es aquella fracción de la radiación solar que llega a la superficie de la tierra sin ser desviada por la atmósfera, y que por lo tanto, su dirección está perfectamente definida; la difusa, en cambio, es aquella que ha sufrido interacción con las diversas partículas de la atmósfera sufriendo una alteración en su trayectoria. De las dos, solamente la primera posee una trayectoria conocida (que coincide obviamente con el vector de posición solar) siendo por lo tanto la única que puede ser concentrada, y para ello es necesario el que estos colectores sean del tipo dinámico, es decir, que posean algún dispositivo que les permita seguir el sol a lo largo de su trayectoria relativa.

Dentro de este grupo están los colectores cilindro-parabólicos, los colectores a base de lentes de Fresnel y los colectores cilindro-parabólicos compuestos. Todos ellos se basan en la concentración de la radiación solar, diferenciándose en la forma de conseguirlo.

Los colectores cilindro-parabólicos consisten en una superficie reflectiva de forma parabólica que concentra la radiación directa sobre un receptor o absorbedor lineal situado en el foco de la parábola y que posee un área menor que la de captación. Dependiendo del sistema de seguimiento que posean, se pueden clasificar en dos grupos: con seguimiento en uno o en dos ejes. El sistema de movimiento en un eje puede ser, a su vez, azimutal (Este-Oeste alrededor de un eje orientado Norte-Sur) o de altura (Norte-Sur alrededor de un eje orientado Este-Oeste). La combinación de ambos da como resultado el seguimiento en dos ejes, en el que el vector normal al plano de captación está en todo momento señalando al Sol.

En este trabajo, fue precisamente un colector cilindroparabólico uno de los colectores a probar, razón por la que se resaltan los aspectos tecnológicos más importantes derivados fundamentalmente de la captación de la radiación solar UV. Así, los componentes básicos del mismo para aplicaciones de fotocátalisis solar son los siguientes:

A. Concentrador parabólico Reflectante: El colector solar cilindro-parabólico consiste en una estructura que soporta un conjunto de espejos paralelos con forma de parábola. Esta estructura tiene uno o dos motores controlados por un sistema de seguimiento solar en uno o dos ejes respectivamente, que se encarga de que el plano de apertura del colector sea perpendicular a los rayos solares. En esta situación, toda la radiación solar disponible sobre dicho plano de apertura va a ser reflejada y concentrada sobre el tubo absorbedor que se encuentra situado en el foco geométrico de la parábola (la parábola es aquella curva que posee la particularidad de que refleja siempre sobre el foco de la misma todo rayo de luz paralelo a su eje geométrico).

El espejo concentrador está constituido por tanto por una superficie parabólica recubierta con un material altamente reflectante. Debido a las particularidades del proceso interesa que esta reflectividad sea lo mayor posible dentro de la franja del espectro que corresponde al ultravioleta.

La reflectancia de los espejos convencionales a base de plata es muy baja en el rango UV (entre 300 y 400 nm.), siendo en cambio las superficies a base de aluminio las más idóneas para este tipo de aplicaciones.

B. Tubo receptor o absorbedor. En los colectores cilindro-parabólicos la radiación solar directa que incide sobre la superficie parabólica es reflejada y concentrada sobre el foco de la parábola, en el cual se sitúa el tubo absorbedor y por cuyo interior es bombeado el fluido de trabajo. Este tubo constituye el reactor químico o fotorreactor, donde tiene lugar todo el proceso al incidir en él la radiación solar ultravioleta por lo que, lógicamente, ha de ser lo más transparente posible a dicha radiación ultravioleta. Por ello, un parámetro fundamental a tener en cuenta es la transmisividad que presenta el absorbedor en el intervalo de longitud de onda de 300 a 400 nanómetros (UV).

Debido a los condicionantes anteriores y a la necesaria inerticidad y resistencia, existen fundamentalmente dos tipos de reactores: de vidrio borosilicato (bajo contenido en hierro, que absorbería la luz ultravioleta) y de polietrafluoretileno (teflón). Ambos poseen un rendimiento global equivalente, ya que si bien el vidrio tiene una transmisividad notablemente menor hasta 330 nm, para efectos prácticos existe muy poca radiación solar por debajo de esta longitud de onda. Existe una tercera posibilidad que es el cuarzo, que sería un elemento ideal por sus características de transmisividad y resistencia, pero desde el punto de vista práctico es inviable debido a su elevado precio.

C. Sistema de seguimiento. El sistema de seguimiento del colector es el encargado de efectuar el movimiento del mismo, conforme el sol va cambiando su posición relativa en el cielo, a lo largo de su trayectoria diaria.

D. Estructura de soporte. El factor predominante a la hora del diseño de la estructura de todo colector solar es la carga de viento, dada la elevada resistencia que ofrece una superficie de espejos de decenas de metros cuadrados. Es por esta misma razón por lo que no es aconsejable en absoluto su montaje en emplazamientos elevados.

Los colectores cilindro-parabólicos compuestos (CPC) son estáticos y no poseen seguimiento solar alguno, sin embargo consiguen un factor de concentración de hasta unos 10 soles gracias a la forma geométrica de su superficie reflectiva. En caso de aplicaciones térmicas, con una orientación adecuada, pueden conseguirse unas 7 horas de aprovechamiento solar efectivo diario, siendo necesario corregir su orientación cada 3 ó 4 días. En cambio, para aplicaciones de fotocátalisis su utilización puede ser prácticamente de este a oeste con correcciones de orientación cada varios meses.

c) Alta temperatura o concentración (hasta temperaturas superiores a 1500°C).

A diferencia de los anteriores en que el foco suele ser lineal, en estos el foco es puntual, única forma por otra parte de conseguir una alta concentración. En este grupo están los hornos solares y los discos parabólicos basándose ambos en el mismo concepto de un paraboloide de revolución de gran área con seguimiento solar y concentrando la radiación solar directa en su foco, de reducidas dimensiones. De esta forma se consiguen concentraciones que llegan hasta los 10,000 e incluso 20,000 soles (Blanco y Malato, 1996).

2.2.4 El Semiconductor que actúa como Catalizador: TiO_2

El proceso de fotocátalisis heterogénea funciona de la siguiente manera: la luz solar incide sobre un tubo transparente de vidrio que es el reactor del sistema, dentro de este fotorreactor la porción ultravioleta del espectro solar activa un catalizador en un proceso que acaba produciendo radicales hidroxilo (OH^\cdot). Con una exposición suficiente a dichos radicales, los contaminantes orgánicos sufren una progresiva ruptura de enlaces hasta concluir en compuestos no tóxicos como dióxido de carbono, sales y agua.

Pero para que lo anterior ocurra debe señalarse que un semiconductor posee una banda de valencia (B_v) llena de electrones, los cuales forman los enlaces químicos o de valencia, y una banda de conducción (B_c) que contiene electrones libres o de conducción, la cual se encuentra no saturada de electrones. Bajo la iluminación, fotones provenientes del concentrador de energía $E=h\nu$, inducen transiciones electrónicas de la banda de valencia a la banda de conducción y un sitio vacante o hueco en la banda de valencia. A dicho proceso de excitación se le conoce como la creación de pares electrón-hueco (e^-_{CB}/h^+_{VB}), los cuales en la superficie del catalizador actúan como pares redox. Análogamente, el proceso de excitación-recombinación (el electrón baja de la banda de conducción a la banda de valencia) determina la aniquilación del par electrón-hueco. Considerando ahora el catalizador como un material en el estado sólido de la materia, tal como el TiO_2 , el mecanismo común durante la fotocátalisis heterogénea se inicia con la excitación del semiconductor TiO_2 con radiación de energía $E=h\nu$ mayor que la banda de energía prohibida del material, promovándose un electrón de la banda de valencia a la de conducción (Blanco y Malato, 1996).

Como ya se dijo, un semiconductor contiene una banda de valencia, completa de electrones, y una banda de conducción con estados energéticos que se encuentran vacíos, entonces el salto energético entre ambas bandas es lo que se denomina Energía de Banda Prohibida y precisamente es la radiación ultravioleta dentro del espectro solar la que posee la suficiente energía, en el caso del TiO_2 , como para provocar pares electrón/hueco y su separación entre la

banda de conducción para los electrones, y la banda de valencia para los huecos. Estas partículas cargadas eléctricamente migran rápidamente a la superficie del catalizador donde son atrapadas y facilitan una reacción de oxidación-reducción (redox). En el caso del dióxido de titanio, su energía de banda prohibida es $E_{BP}=3.2$ eV, y solo la radiación con una longitud de onda inferior a 387 nanómetros posee una energía igual o superior a este valor.

La factibilidad del proceso depende críticamente de la estabilidad del semiconductor, y ello limita severamente las opciones de elección de los materiales. Existen materiales con propiedades idóneas para desarrollar este tipo de procesos, como por ejemplo, TiO_2 , ZnO, CdS, Fe_2O_3 , FeOOH, ZnS, etc. Estos materiales son económicamente asequibles e incluso muchos de ellos, están presentes en la naturaleza, participando en procesos químicos ambientales. Además, muchos de estos materiales se excitan con luz de contenido energético moderado, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide en la superficie terrestre ($\lambda > 310$ nm), lo cual incrementa el interés de dichos materiales para un posible aprovechamiento de la luz solar (Sánchez et al., 2001).

Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el 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, es decir, el dióxido de titanio es muy selectivo en su espectro de absorción de la radiación, pues no absorbe en el visible y sí en una amplia franja del ultravioleta (longitud de onda < 387 nm).

En pruebas comparativas se ha demostrado que el TiO_2 es el material semiconductor más resistente a la corrosión química y a la fotocorrosión. Es, así mismo, un material seguro y de bajo costo. Además, este semiconductor tiene un interés especial, ya que, debido a sus características propias, puede aprovechar los rayos ultravioleta naturales. A pesar de que la parte del espectro solar que se aprovecha en el proceso de fotocatalisis con TiO_2 es pequeño, este recurso natural es tan abundante y económico que, aún así, merece la pena utilizarlo. Al contrario de otras partículas semiconductoras que hacen uso de fracciones más grandes del espectro solar, el TiO_2 no se degrada en los ciclos catalíticos repetidos de los que constan las fotocatalisis heterogéneas. Por estas razones, las suspensiones irradiadas de TiO_2 son el proceso más prometedor que existe para llevar a cabo la degradación de los contaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales.

El TiO_2 en forma de polvo ultrafino, con tamaño de partícula promedio entre 50 y 100 nm y predominio de la fase anatasa es el precursor usual en la preparación de catalizadores soportados para el tratamiento de aire (Candal et al., 2001). En general, son características ventajosas para un fotocatalizador una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica en las partículas y ausencia de porosidad interna. Normalmente se emplean polvos cuyas partículas tienen radios micrométricos. La anatasa parece ser la forma cristalina con mejores propiedades fotocatalíticas y esto ha sido atribuido, entre otras razones, a la mayor capacidad de fotoadsorción de la anatasa por oxígeno molecular y sus formas ionizadas y a su baja rapidez relativa de recombinación de pares electrón-hueco. Las partículas están formadas por cristales que, en general, presentan una amplia variedad de defectos que determinan de manera importante su reactividad química. Con el fin de aumentar su eficiencia fotocatalítica, el TiO_2 ha sido sometido a alteraciones mediante la adición de diversos iones metálicos, y también se ha intentado sensibilizar el catalizador a longitudes de onda mayores (luz visible), empleando tintes o colorantes tanto orgánicos como organometálicos. Hasta ahora no se han obtenido resultados plenamente positivos (Blanco et al., 2001).

Las materias primas para la producción de TiO_2 son ilmenita, rutilo, rutilo sintético, leucóxeno y anatasa natural. La ilmenita posee un 43-61% de TiO_2 y entre 34 y 49% de óxido de hierro. Se encuentra en depósitos naturales primarios sitios en Noruega, Rusia, Finlandia, Canadá y E.U. También se encuentran arenas de fácil procesamiento en Sudáfrica, Australia, India, Brasil, Malasia y Egipto. El rutilo se extrae de arenas de río, que poseen entre 90 y 98% de rutilo, junto con Fe, Zr, V, Cr, Al, Si y Mg. El principal productor es Australia. El rutilo sintético se obtiene de la ilmenita, extrayendo el hierro y conservando la forma de la partícula. Este tipo de partícula es especialmente adecuado para los procesos de cloración en lecho fluidizado. En Brasil se encontraron los depósitos más ricos del mundo de anatasa natural, con un contenido de TiO_2 de un 30 a un 40%. Este mineral constituye una importante fuente potencial de materia prima para la obtención de TiO_2 por el método de cloración (Candal et al., 2001).

2.2.5 El espectro electromagnético

El espectro electromagnético abarca un intervalo muy amplio de longitudes de onda o energías. Las regiones del espectro electromagnético son ilustradas en la figura 4. Quizá deba prestarse atención al hecho de que la región perceptible por el ojo humano (el espectro visible) no es más

que una pequeña parte del espectro electromagnético. Radiaciones tan distintas como los rayos gamma y las ondas de radio únicamente se diferencian de la luz visible en la frecuencia y, por lo tanto, en la magnitud de la energía (Skoog, 1999).

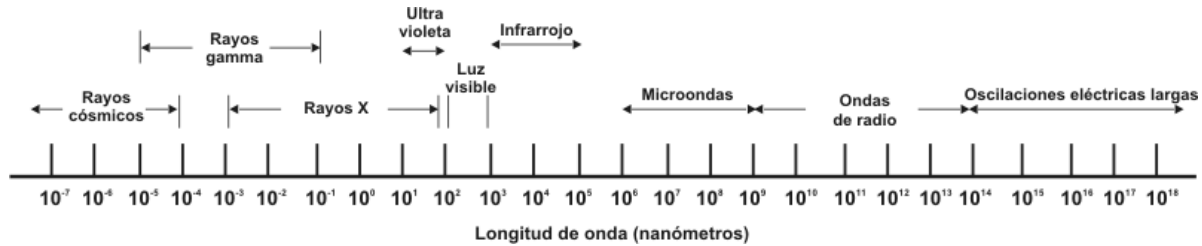


Figura 4. Espectro de radiación electromagnética (Skoog, 1999)

Una vez expuesta la composición del espectro electromagnético, debe aclararse que para aplicaciones de fotocatalisis lo que interesa es conocer cual es la radiación directa por un lado y la radiación global por otro, medida esta última sobre un plano horizontal. En principio, la más importante de ambas es la radiación directa, pues solamente ésta puede ser concentrada en los reactores cilíndricos y por lo tanto es la única que interviene en la reacción de fotocatalisis. En este mismo capítulo ya se comentó la diferencia entre radiación solar directa y difusa.

En un día con neblina aunque se pueden llegar a tener disminuciones importantes en la franja visible e infrarroja, la franja ultravioleta apenas si se ve afectada, ello es debido a que el vapor de agua de las nubes no posee prácticamente absorción sobre esas longitudes de onda y por lo tanto no afectan de forma apreciable, salvo en el caso de nubes muy espesas que provocan un bloqueo casi total de la luz solar. El fenómeno es distinto cuando lo que se analiza es la radiación global (suma de la directa más la difusa), debido a que, aunque la radiación directa cae con la neblina, la componente difusa aumenta al convertirse parte de la radiación directa en difusa, lo cual hace que el resultado final se mantenga prácticamente igual a lo largo de todo el espectro solar. La conclusión inmediata del primer hecho es que la atmósfera terrestre atenúa y filtra proporcionalmente mucho más la radiación ultravioleta que la radiación de otras longitudes de onda, siendo el ozono atmosférico el principal causante de esta absorción en la atmósfera (Blanco y Malato, 1996).

En el caso de días con nubes ocurre que estas filtran en un grado muy elevado la radiación visible e infrarroja pero solo parcialmente la ultravioleta. La explicación de este fenómeno se encuentra en que el vapor de agua no posee la capacidad de absorción sobre la parte

ultravioleta del espectro solar y entonces, cuando los fotones UV son interceptados por las partículas de agua de las nubes y únicamente sufren un cambio en su trayectoria como resultado del choque. Como consecuencia, y si el número de choques para cada fotón es reducido, toda o gran parte de la radiación UV directa se va transformando en radiación UV global sobre la superficie terrestre. El resultado es la existencia de valores de radiación UV global significativamente elevados aún en días totalmente nublados.

En términos generales se puede afirmar que, mientras que la radiación directa visible e infrarroja, a lo largo de un día cualquiera sin nubes, presenta una meseta más o menos constante durante las horas centrales del día, la radiación UV va creciendo constantemente hasta el medio día solar a partir del cual empieza a decrecer también constantemente. Esto es así debido a la mayor influencia que ejerce la masa de aire sobre la atenuación de la radiación UV, comparada con la visible y la infrarroja.

2.3 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA SOBRE DEGRADACIÓN DE PLAGUICIDAS MEDIANTE FOTOCATÁLISIS

Los plaguicidas se han mostrado como uno de los mejores campos de aplicación de la tecnología de descomposición mediante fotocatalisis, que aparece como una técnica ideal ya que se puede emplear con disoluciones de baja concentración de compuestos puros o con suspensiones de formulaciones comerciales multicomponentes.

Algunos de los plaguicidas son solubles en agua, otros se usan en suspensión, disueltos en compuestos orgánicos o en polvo. No obstante, la mayoría de ellos se disuelven, suspenden o emulsifican en agua antes de aplicarse y la cantidad de agua residual que producen varía dependiendo de la naturaleza y manipulación que se hace en los diferentes procesos, como el enjuagado y limpieza de los tanques de los equipos de pulverización, vertido de los sobrantes de las aplicaciones, reciclado de los envases, entre otros.

El número de plaguicidas que se han ensayado mediante fotocatalisis con TiO_2 supera el centenar. Entre ellos los más ampliamente estudiados corresponden a los organoclorados, organofosforados, carbamatos, tiocarbamatos y triazinas, entre otros. Así, durante la última década, el número de referencias y patentes relativas a la descomposición de sustancias tóxicas y peligrosas en agua y aire mediante fotocatalisis heterogénea puede ser contada por miles (Blake, 2000).

Tabla 3. Relación de documentos publicados sobre plaguicidas probados

PLAGUICIDA	REFERENCIAS
Aldrin	Bandala et al., 2002.
Acrinatrín	Malato et al., 2000a. Fallmann et al., 1999.
Alaclor	Chiron et al., 1997. Moza et al., 1992.
Aldicarb	Muszkát et al., 1992, 1995.
Asulam	Parreño et al., 1994.
Atrazina	Tanaka et al., 1992, Texier et al., 1999.
Azinfos-metil	Bellobono, 1995. Chiron et al., 2000
Bendiocarb	Herrmann, 1999. Minero et al., 1996. Muszkát et al., 1992, 1995. Pelizzetti, 1987, 1990a, 1990b, 1991, 1992, 1993. Sullivan et al., 1994. Texier, 1999a, 1999b; Domínguez, 1998. Hasegawa, 1998.
Bentazon	Chiron et al., 1997. Herrmann et al., 1999a. Kinkennon et al., 1995. Pelizzetti et al., 1989. Pelizzetti et al., 1993.
Benzofuran	Herrmann et al., 1998.
Benzopyran	Muszkát et al., 1995.
BHT	Muszkát et al., 1992.
Bromacil	Muszkát et al., 1992, 1995.
Bromoxynil	Muszkát et al., 1992. Texier, 1999a, 1999b. Texier et al., 1999.
Butilato	Mogyoródi et al., 1993. Vidal, 1991.
Carbaril	Bianco et al, 1999a. Arancibia, 2002.
Carbetamida	Brun, 1995. Percherancier et al., 1995.
Carbofuran	Mansour, 1997. Tennakone, 1997.
Cianobenzoato	Muszkát et al., 1995.
Cicloato	Mogyoródi et al., 1993. Vidal, 1991.
4-clorofenol	Guillard et al., 1999. Herrman et al., 1999b. Texier et al., 1999. Krutzler et al., 1999.
Cloroxinil	Muszkát et al., 1992.
Clorpirifos	Chiarenzelli et al., 1995.
Clorsulfuron	Maurino et al., 1999.
2, 4-D	Chiron et al., 1997, 2000. D'Oliveira, 1993a. Herrmann et al., 1998, 1999b. Lu et al., 1995, 1997. Martin et al., 1995. Müller, 1998. Pichat et al., 1993a, 1993b. Trillas et al., 1995. Sun et al., 1995. Domínguez, 1998.
2, 4-Diclorofenol	Texier et al., 1999.

DCB	Muszkat et al., 1992.
DCDD	Pelizzetti et al., 1989.
DDT	Chazed et al., 1997. Chiron et al., 1997. Herrmann et al., 1999a. Pelizzetti et al., 1985, 1993. Sabin, 1992. O'Shea et al., 1997.
DEMP	Chen et al., 1996.
DEP	Tanaka et al., 1992. Muneer et al., 1998.
Diazinon	Hisanaga et al., 1990.
Dicloran	Doong et al., 1997. Hasegawa, 1998. Mak et al., 1992. Mansour, 1997. Chiarenzelli et al., 1995.
Dicloroanilina	Muszkat et al., 1995.
Diclorofenol	D'Oliveira et al., 1993b. Jardim et al., 1997. Manilal, 1992. Ollis et al., 1991. Trillas et al., 1994, 1995.
Dicloropiridina	Serra et al., 1994. Texier, 1999a, 1999b.
Diclorvos	Tseng, 1991. Kyriacou et al., 1997.
Dicofol	Chen et al., 1996, 1997.
Diquat	Hasegawa et al., 1998. Lu et al., 1993, 1995. Mak et al., 1992, 1993. Hisanaga et al., 1990. Chiron et al., 1997. Kinkennon et al., 1995.
Dimetoato	Domínguez et al., 1998.
Diuron	Kinkennon et al., 1995. Muneer et al., 1998.
DMMP	O'Shea, 1997.
3,4-DPA	Pathirana, 1997.
Endosulfan	Fallmann et al., 1999.
EPTC	Mogyoródi et al., 1993. Vidal et al., 1991. Vidal et al., 1999.
Fenitrotion	Chiron et al., 1997, 2000. Hasegawa et al., 1998. Herrmann et al., 1999a. Kerzhentsev et al., 1996. Tanaka et al., 1992.
Fenobucarb	Hasegawa, 1998.
Fenuron	Richard et al., 1996.
Formetanate	Fallmann et al., 1999.
Imidacloprid	Agüera et al., 1998, Chiron et al., 1997. Fernández et al., 1999. Fallmann et al., 1999.
Iprobenfos	Texier et al., 1999a, 1999b.
Soprotiolane	Hasegawa, 1998.
Isoproturon	Mansour, 1997.
Lindano	Vidal, 1991. Chazed, 1997. Chiron et al., 1997.

Lufenurun	Fallmann et al., 1999.
Malation	Guillard et al., 1995, 1996. Herrmann et al., 1999a. Malato et al., 1996. Sabin, 1992. Vidal, 1994.
Manuron	Doong et al., 1997. Mak et al., 1992, 1993. Muszkat et al., 1995.
MCC	Tanaka, 1999.
Metamidofos	Doong et al., 1997. Hisanaga et al., 1990. Malato et al., 1999b. Fallmann et al., 1999.
Metamitron	Mansour, 1997.
Metolaclor	Chiron et al., 1997.
Metobromuron	Muszkat et al., 1992.
MIPC	Tanaka et al., 1999.
MMPU	Muszkat et al., 1992.
Molinato	Mogyoródi et al., 1993.
Monocrotofos	Vidal, 1991.
Monuron	Augliaro, 1993.
MPMC	Pramauro et al., 1993.
MTMC	Tanaka, 1999.
O-cloroanilina	Tanaka, 1999.
Oxamilo	Texier, 1999a. Malato et al., 2000b. Texier et al., 1999. Fallmann et al., 1999.
Paraquat	Moctezuma, 1999.
Paration	Chen et al., 1996. Chiron et al., 1997. Herrmann et al., 1999a.
Paration-metil	Chiron et al., 1997, 2000.
PCDD	Barbeni et al., 1986. Pelizzetti et al., 1985.
PCDF	Barbeni et al., 1986. Pelizzetti et al., 1985.
Pendimetalin	Mansour, 1997. Moza et al., 1992.
Pentaclorofenol	Barbeni, 1984. Jardim et al., 1997. Malato, 1998, 1999. Manilal, 1992. Martin et al., 1995. Minero et al., 1993, 1996a. Ollis et al., 1991a.
Permetrin	Pelizzetti, 1985. Sabin, 1992. Serpone et al., 1995.
Phorate	Tseng, 1991.
Pirimetanil	Chiaranzelli et al., 1995. Fallmann et al., 1999.
Pirimifos-metil	Hidaka et al., 1992a, 1992b. Doong et al., 1997. Chen et al., 1996. Agüera et al., 2000. Herrmann et al., 1999a. Herrmann et al., 1999c.
Procimidona	Hustert et al., 1997.

Prometon	Herrmann et al., 1999a. Pelizzetti et al., 1990b, 1993.
Prometrin	Muszkat et al., 1992, 1995.
Propaclor	Pelizzetti et al., 1990b, 1993. Muszkat et al., 1995.
Propamocarb	Fallmann et al., 1999.
Propazina	Muszkat et al., 1992, 1995.
Propetrina	Pelizzetti et al., 1992.
Propoxur	Herrmann et al., 1999a.
Propizamida	Lu et al., 1995, 1999. Chiarenzelli et al., 1995. Hasegawa, 1998. Torimoto et al., 1996.
Simazina	Hasegawa, 1998. Pelizzetti et al., 1990b, 1992, 1993.
2,4,5-T	Barbeni et al., 1987. Chiron et al., 1997. Ollis et al., 1991. Pelizzetti et al., 1993.
2,3,6-TBA	Bianco Prevot et al., 1999b.
Terbutilazina	Mansour et al., 1997.
Terbutrin	Muszkat et al., 1992.
Tetraclorofenol	Pelizzetti et al., 1985.
Tetraclorvinfos	Herrmann et al, 1999a. Kerzhentsev et al., 1993.
Tetradifon	Chiron et al., 1997. Hasegawa, 1998.
Thiram	Maurino et al., 1999.
Tifensulfuron-metil	Nishida et al., 1994.
Tiobencencarb	Nishida et al., 1994.
Tiocarbaril	Chiarenzelli et al., 1995.
Triadimefon	Herrmann et al., 1999a.
Triclorofenol	Barbeni et al., 1987. D'Oliveira et al., 1993b. Jardim et al., 1997. Ollis et al., 1991. Pelizzetti et al., 1985, 1993.
Triclopyr	Tanaka et al., 1992. Poulius, 1998.
Trietazina	Muszkat et al., 1992. Pelizzetti et al., 1990b.
Vernolato	Mogyoródi et al., 1993. Vidal, 1991.
Vinclozolina	Hustert et al., 1997.
XMC	Tanaka, 1999.

CAPITULO 3. METODOLOGIA

En este capítulo se detalla la metodología experimental que se siguió en la degradación del plaguicida Carbofurán por medio de fotocátalisis heterogénea. Se probaron tres concentraciones de catalizador TiO₂, tres concentraciones del contaminante Carbofurán y tres geometrías de colección solar. El seguimiento del proceso fotocatalítico se llevó a cabo mediante espectrofotometría UV/Vis y la determinación de la Demanda Química Oxígeno (DQO), así mismo durante las pruebas experimentales se hicieron mediciones de la radiación solar incidente.

3.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

El arreglo experimental consistió en un diseño de bloque completo azarizado involucrando un arreglo de tratamiento 3³ factorial y en la tabla 4 se muestra dicho diseño de experimentos:

Tabla 4. Diseño de experimentos

SISTEMA DE COLECCIÓN	CONCENTRACIÓN DEL CONTAMINANTE	CONCENTRACIÓN DEL CATALIZADOR
Plano	Alta	Alta, Media, Baja
	Media	Alta, Media, Baja
	Baja	Alta, Media, Baja
Canal parabólico	Alta	Alta, Media, Baja
	Media	Alta, Media, Baja
	Baja	Alta, Media, Baja
Canal parabólico compuesto	Alta	Alta, Media, Baja
	Media	Alta, Media, Baja
	Baja	Alta, Media, Baja

Las características de los sistemas de colección utilizados se especifican en los puntos 3.3.1, 3.3.2 y 3.3.3.

La siguiente tabla resume las concentraciones del plaguicida y catalizador probados:

Tabla 5. Concentraciones del plaguicida y catalizador probados

CONCENTRACIÓN	PLAGUICIDA mgL ⁻¹	CATALIZADOR g L ⁻¹
Baja	10	0.05
Media	20	0.20
Alta	40	0.50

La concentración del plaguicida carbofurán comúnmente aplicada en el campo es de 10 mgL⁻¹, considerando lo anterior se escogieron las concentraciones para realizar los experimentos en este trabajo.

Las concentraciones de TiO₂ empleadas se eligieron a partir de la concentración de catalizador que tuvo la mayor eficiencia durante el proceso fotocatalítico, 0.50 gL⁻¹, de acuerdo con los resultados reportados por Bandala y Estrada (2005).

3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

El tiempo de duración total para cada prueba experimental fue de 4 horas. Durante la primera hora se tomó una muestra cada 15 minutos, para el resto de la prueba, las muestras fueron tomadas cada 30 minutos. A lo largo de cada prueba experimental se midió la radiación solar incidente, esta medición se realizó cada 5 minutos.

Una vez colectadas las muestras fueron filtradas utilizando membranas de 0.20 µm, a fin de separar el TiO₂ suspendido. Ya filtradas las muestras se determinó la absorbancia en cada una de ellas utilizando un espectrofotómetro UV vis Hewlett Packard modelo 8452-A y siguiendo un método de análisis espectroscópico (Anexo I). De esta forma se llevó a cabo el seguimiento del proceso de degradación, considerando como referencia una curva de calibración elaborada a una longitud de onda de 286 nanómetros.

Adicionalmente se midió la Demanda Química de Oxígeno (DQO) a las muestras tomadas a diferentes tiempos, de las pruebas experimentales. La técnica aplicada para la determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) fue por valoración volumétrica (Anexo II). Los valores de este parámetro están asociados al grado de oxidación de los contaminantes, por lo que la determinación seriada de DQO es una herramienta útil de seguimiento del proceso.

3.3 GEOMETRIAS DE COLECCIÓN SOLAR

Las tres geometrías de colección solar utilizadas para llevar a cabo el proceso de fotocátalisis heterogénea fueron: el colector plano, el colector de canal parabólico y en colector de canal parabólico compuesto. A continuación se detallan las características de cada uno de ellos.

3.3.1 Colector Plano

El colector plano consiste en un tubo de vidrio Pyrex (con 80% de transmisividad a la radiación UV), de 50 cm. de largo y 5 cm. de diámetro. Los tubos son sujetos a una superficie rectangular plana inclinada a 19° (equivalente a la latitud local). Durante las pruebas experimentales las corridas se hicieron por duplicado, es decir, se colocaron dos tubos de vidrio, conteniendo cada uno la misma concentración de plaguicida y catalizador. El volumen de trabajo fue de 0.5 L. El extremo abierto de cada tubo se cubrió con plástico tipo parafilm a fin de evitar la contaminación principalmente por insectos y polvo. También se tuvo la precaución de agitar los tubos mesuradamente, aproximadamente cada 10 minutos, para mantener la solución homogénea, de otro modo, después de cierto tiempo el catalizador empieza a precipitar. La figura 5 muestra los tubos de vidrio Pyrex expuestos a la radiación solar, y que están funcionando como colectores planos. También puede verse el piranómetro que se utilizó para medir la radiación solar incidente.



Figura 5. Colector plano y piranómetro en una de las pruebas experimentales

3.3.2 Colector de Canal Parabólico

El colector de canal parabólico consta de un área de colección de 1.90 m^2 y 1.0 m de apertura. La distancia focal es de 0.26 m . y la superficie reflectiva del canal es de aluminio. El colector se alinea al sol de norte a sur en su eje, cuya inclinación debe ser ajustada para cada experimento a fin de asegurar la incidencia normal de la radiación solar en el plano de apertura. El colector cuenta con un dispositivo electromecánico que por medio de un software da seguimiento al movimiento aparente del sol durante el tiempo que dura cada prueba experimental, sin embargo, es recomendable que la incidencia normal se confirme con regularidad (cada 30 minutos aproximadamente). Se considera que el colector está debidamente enfocado cuando la radiación solar reflejada y concentrada por la superficie parabólica incide sobre el tubo receptor del colector.

En el foco de la parábola se encuentra el tubo concentrador (que sirve de fotorreactor), es de vidrio Pyrex, con 1.75 m . de largo y 0.0254 m . de diámetro. El fluido de trabajo es recirculado mediante una bomba peristáltica (Cole Parmer Modelo 7553-70, 6-600 RPM). La manguera marca Cole Parmer (TYGON 2075, 1/4 ID, 3/8 OD) fue la encargada de cerrar el sistema de circulación. El volumen total con que se trabajó fueron 3 L . La figura 6 corresponde al colector de canal parabólico que se ha descrito en esta sección.



Figura 6. Colector de canal parabólico

3.3.3 Colector de Canal Parabólico Compuesto

El colector de canal parabólico compuesto consiste en una sección convoluta con 8 fotorreactores de vidrio Pyrex de 0.03 m de diámetro y 0.80 m de largo. La sección convoluta se colocó sobre una superficie rectangular inclinada a 19° (equivalente a la latitud local). La sección convoluta y reflectiva es de aluminio. El fluido de trabajo es recirculado utilizando una bomba peristáltica (Cole Parmer Modelo 7553-70, 6-600 RPM). El sistema de circulación se cerró utilizando manguera Cole Palmer (TYGON 2075, 1/4 ID, 3/8 OD). El volumen total del fluido de trabajo fue de 10 L. La figura 7 corresponde al colector CPC en el que se llevaron a cabo las pruebas experimentales.



Figura 7. Colector de canal parabólico compuesto

3.4 METODOLOGÍA ANALÍTICA

3.4.1 Método Espectroscópico de Análisis

El método espectroscópico de análisis puede utilizarse para determinar satisfactoriamente la concentración de muchas sustancias disueltas. La ley que relaciona la cantidad de luz transmitida por una solución con la concentración de un constituyente (analito) que absorbe dicha luz es la ley de Lambert-Beer. Los métodos de absorción se basan en la disminución de la potencia (o atenuación) de un haz de radiación electromagnética como consecuencia de su interacción con el analito (Jenkin et al., 1983).

Para el desarrollo de esta técnica se utilizó un espectrofotómetro UV-vis (Hewlett Packard modelo 8452-A). La técnica consistió primeramente en determinar la longitud de onda de máxima absorbancia, para lo cual se requirió hacer un barrido por todo el espectro

electromagnético de una solución preparada previamente con el plaguicida (concentración de 50 mgL^{-1}). Una vez determinada la longitud de onda de máxima absorbancia en 286 nm , se construyó en esta longitud de onda una curva de calibración. La curva sirvió de referencia para dar seguimiento al proceso fotocatalítico, a través de las mediciones de las muestras tomadas durante las pruebas experimentales. La R^2 calculada para la curva de calibración fue 0.9981 .

El método analítico se encuentra detallado en el Anexo I.

3.4.2 Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Es la medida del oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica susceptible de oxidación contenida en una muestra. Su determinación se basa en la oxidación enérgica de la materia orgánica e inorgánica que se encuentra en el agua, en un medio fuertemente ácido con una solución valorada de dicromato de potasio. Los valores de este parámetro están asociados al grado de oxidación de los contaminantes, por lo que la determinación seriada de DQO es una herramienta útil de seguimiento del proceso de degradación fotocatalítica (Blanco y Malato, 1996).

La DQO se calcula en términos de la cantidad de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) que la muestra reduce por ebullición durante dos horas y en un medio de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 50% en presencia del catalizador Ag_2SO_4 . Una vez digerida y enfriada la muestra se lleva a cabo la titulación con sulfato ferroso amoniacal y un indicador, confirmándose con un cambio de la solución de azul verdoso a café rojizo. La técnica completa para la determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) puede ser consultada en el anexo II.

3.4.3 Medición de la Radiación Solar

La radiación solar directa se midió usando un pirheliómetro Eppley. Estas mediciones sirvieron para comparar los resultados obtenidos entre los diferentes colectores solares probados. Para realizar las mediciones de la radiación solar global (UV) se utilizó un piranómetro UV total Eppley, TUVR, el cual es capaz de medir en un rango de longitud de onda entre 295 y 385 nm . Antes ya se expuso que la radiación solar global es aprovechada por las geometrías de colección planas y CPC.

Las mediciones de radiación solar incidente proporcionadas por el pirheliómetro y el piranómetro están en milivolts y watts respectivamente. Los resultados se presentan en base a la energía acumulada, por lo que es necesario hacer algunas conversiones y cálculos. La energía acumulada es definida como la cantidad total de energía radiativa recibida en el reactor

desde el principio del experimento por unidad de volumen. Cuando la fuente de radiación ultravioleta es el Sol, hacer referencia al tiempo de exposición del contaminante a dicha radiación solar seguramente conducirá a deducciones equivocadas; es por esta razón que fue necesario hacer la conversión de radiación solar incidente a energía acumulada. La fórmula aplicada para la conversión fue la siguiente:

$$Q_n = Q_{n-1} + W \frac{A}{V} \Delta t \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

Q_n : Es la energía acumulada.

Q_{n-1} : Es la energía acumulada en el tiempo anterior.

W : Es la radiación solar medida (Watts).

A : Es el área de colección solar (m^2).

V : Es el volumen de trabajo (L).

Δt : Es el diferencial de tiempo a que se toma cada lectura (seg).

Tabla 6. Área y volumen calculados para cada colector solar

COLECTOR SOLAR	ÁREA (m)	VOLUMEN (L)	Δt (seg)
Plano	0.022968	0.5	300
Canal parabólico	1.9	3	300
Canal parabólico compuesto	0.96	10	300

El pirheliómetro da lecturas en milivolts, por lo que antes de utilizar la ecuación anterior es necesario convertir las unidades a Watts, utilizando la siguiente ecuación (2):

$$G_b = \frac{L}{K} \left[\frac{W}{m^2} \right] \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

L : Es la lectura del pirheliómetro, en milivolts.

$$K = 17.08 \times 10^{-3} \frac{\text{mV}}{\text{W/m}^2}$$

En el capítulo siguiente, pueden consultarse ejemplos de la aplicación de las ecuaciones antes expuestas.

3.5 EQUIPO

3.5.1 Espectrofotómetro UV vis

Marca: Hewlett Packard

Modelo: 8452-A

3.5.2 Reactor DQO (digestor) HACH

Modelo: 45600-00

No. Serie: 9412 0001 1906

3.5.3 Balanza analítica

Marca: Labline AND

Modelo: HR 300

No. Serie: 13201399

Capacidad máxima: 310 g

Precisión: 0.0001 g.

Repetibilidad (Desviación estándar): 0.2 mg

Linealidad: ± 0.3 mg

3.6 REACTIVOS

3.6.1 El Contaminante a Degradar

Como ya se mencionó, el contaminante a probar fue el plaguicida Carbofurán. Las concentraciones del contaminante probadas fueron: 10, 20 y 40 mgL⁻¹.

Las soluciones utilizadas durante las pruebas experimentales se prepararon a partir del producto comercial FURADAN 350L (solución acuosa). El contenido de ingrediente activo (i.a.) es de 33.21% en peso. Se preparó una solución patrón de carbofurán con concentración de 1000 mg L⁻¹ de i.a. Para cada prueba experimental fue añadida la cantidad necesaria de solución patrón para obtener las siguientes concentraciones iniciales: 10, 20 y 40 mg L⁻¹.

Se utilizó agua deionizada en la preparación de las soluciones, así como para el lavado del material utilizado.

3.6.2 El Catalizador

Como ya antes se ha mencionado, el catalizador utilizado en este trabajo fue TiO₂ (Sigma, >99% anatasa, tamaño de partícula 180 Å, 23 m²g⁻¹ de área superficial específica). Las concentraciones que se probaron fueron: 0.05, 0.20 y 0.50 g L⁻¹. Para cada prueba experimental se pesó en una balanza analítica la cantidad de catalizador TiO₂ necesario para obtener la concentración a probar.

3.7 FUENTE DE RADIACIÓN ULTRAVIOLETA

Como ya se ha mencionado anteriormente, la fuente de radiación UV utilizada en estos procesos de fotocatalisis heterogénea fue el Sol, siendo esta una de las principales ventajas del proceso, ya que puede considerarse como una fuente natural, inagotable y sin costo.

Tabla 7. Descripción del modo de operación de las geometrías de colección solar

COLECTOR	TIPO DE OPERACIÓN	VOLUMEN DE TRABAJO (L).	FLUJO DE TRABAJO (L/min)
Plano	Lote	0.5	-
Canal Parabólico	Continuo con recirculación	3	1.5
Canal Parabólico Compuesto	Continuo con recirculación	10	1.8

3.8 PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

En el capítulo 4 se incluyen las figuras que muestran los resultados obtenidos en la fotocatalisis heterogénea del plaguicida carbofurán arrojados por las tres geometrías de colección solar. Los resultados se presentan en porcentaje de eficiencia tanto para absorbancia como para DQO, en función de la energía acumulada. El % de reducción fue calculado utilizando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Reducción} = \left(\frac{V_{inicial} - V_{final}}{V_{inicial}} \right) \times 100 \quad \text{Ec. 3}$$

Donde:

$V_{inicial}$ Es el valor inicial medido, ya sea para determinar el % de reducción en absorbancia o en DQO.

V_{final} Es el valor final alcanzado.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las pruebas experimentales dirigidas a la degradación del plaguicida carbofurán. Los resultados se presentan en gráficas que muestran la eficiencia en la disminución tanto de absorbancia como de la DQO, en función de la energía acumulada. El cálculo de la energía acumulada permite hacer una comparación real de la influencia de la energía radiante en el proceso de fotocátalisis, pero además permite hacer una comparación de la eficiencia entre los colectores probados.

4.1 ENERGÍA ACUMULADA

Las tablas 8 a la 10 que se presentan a continuación corresponden a lecturas de radiación solar hechas durante la primera hora de una prueba experimental específica, desarrollando los cálculos previamente presentados (capítulo 3) para determinar la energía acumulada. Como todos los cálculos de energía acumulada se hicieron en base a estas tablas y con el objeto de no saturar este trabajo con información repetitiva, únicamente se presenta una tabla por sistema de colección solar. Los resultados presentados a manera de ejemplo fueron elegidos al azar. La segunda columna de cada tabla indica el punto en que fue tomada cada muestra.

4.1.1 Colector Plano

Los datos de la tabla 8 corresponden a las mediciones de radiación solar registradas durante la prueba realizada en el colector plano, con una concentración de carbofurán de 40 mg/L y 0.05 g/L de TiO₂. En el ejemplo expuesto, en una hora de exposición a la radiación solar, el colector plano captó 7.56 kJ de energía acumulada por litro de volumen de trabajo. Esta cantidad no sólo depende de la geometría particular de cada equipo, sino de la intensidad de la radiación en el momento de la experimentación.

Tabla 8. Colector plano

HORA	MUEST	Radiación Total (W)	UV	VOL (L)	ΔT (Seg)	Qn (J/L)	Qn (kJ/L)
10:00	t0	770.5±0.05	38.5±0.05	0.5	0	0±0.05	0±0.05
10:05		786.3±0.05	39.3±0.05	0.5	300	1072.7±0.05	1.07±0.05
10:10		815.5±0.05	40.8±0.05	0.5	300	1634.6±0.05	1.64±0.05
10:15	t1	807.5±0.05	40.4±0.05	0.5	300	2191±0.05	2.19±0.05
10:20		828.9±0.05	41.4±0.05	0.5	300	2762.2±0.05	2.76±0.05
10:25		837.8±0.05	41.9±0.05	0.5	300	3339.4±0.05	3.34±0.05
10:30	t2	843.2±0.05	42.2±0.05	0.5	300	3920.4±0.05	3.92±0.05
10:35		861.8±0.05	43.1±0.05	0.5	300	4514.2±0.05	4.55±0.05
10:40		860.1±0.05	43.0±0.05	0.5	300	5106.9±0.05	5.11±0.05
10:45	t3	881.1±0.05	44.1±0.05	0.5	300	5714±0.05	5.71±0.05
10:50		890.9±0.05	44.5±0.05	0.5	300	6327.9±0.05	6.33±0.05
10:55		897.2±0.05	44.9±0.05	0.5	300	6946.1±0.05	6.95±0.05
11:00	t4	899.4±0.05	45.0±0.05	0.5	300	7565.8±0.05	7.56±0.05

4.1.2 Colector de Canal Parabólico

Los datos de la tabla 9 corresponden a las mediciones de radiación solar registradas durante la primera hora de la prueba realizada con el colector de canal parabólico con una concentración de carbofurán de 40 mg/L y 0.05 g/L de TiO₂. La energía acumulada en la primera hora fue 89.6 kJ/L, lo que representa casi 12 veces lo captado por el colector plano.

Tabla 9. Colector de canal parabólico

HORA	MUEST	Radiación Directa (mIV)	W/m ²	UV	VOL (L)	ΔT (Seg)	Qn (J/L)	Qn (kJ/L)
10:00	t0	12.5±0.05	731.9	36.6±0.05	3	0	0±0.05	0±0.05
10:05		12.1±0.05	708.4	35.4±0.05	3	300	13682.7±0.05	13.68±0.05
10:10		12.7±0.05	743.6	37.2±0.05	3	300	20746.5±0.05	20.75±0.05
10:15	t1	12.2±0.05	714.3	35.7±0.05	3	300	27532.2±0.05	27.53±0.05
10:20		12.2±0.05	714.3	35.7±0.05	3	300	34317.9±0.05	34.32±0.05
10:25		12.6±0.05	737.7	36.9±0.05	3	300	41326.1±0.05	41.33±0.05
10:30	t2	12.5±0.05	731.9	36.6±0.05	3	300	48278.7±0.05	48.28±0.05
10:35		12.5±0.05	731.9	36.6±0.05	3	300	55231.3±0.05	55.23±0.05
10:40		12.1±0.05	708.4	35.4±0.05	3	300	61961.4±0.05	61.96±0.05
10:45	t3	12.4±0.05	726	36.3±0.05	3	300	68858.3±0.05	68.86±0.05
10:50		12.5±0.05	731.9	36.6±0.05	3	300	75810.9±0.05	75.81±0.05
10:55		12.4±0.05	726	36.3±0.05	3	300	82707.8±0.05	82.71±0.05
11:00	t4	12.3±0.05	720.1	36.0±0.05	3	300	89549.2±0.05	89.55±0.05

4.1.3 Colector de Canal Parabólico Compuesto

Los datos de la tabla 10 corresponden a las mediciones de radiación solar registradas en la primera hora de la prueba hecha en el colector de canal parabólico compuesto, con la concentración inicial de carbofurán de 40 mg/L y la concentración baja de TiO₂ (0.05 g/L).

Este colector captó, en la primera hora de ese experimento 19.2 kJ/L, lo que representa 2.5 veces más que el colector plano y es a su vez una quinta parte de lo captado por el colector de canal parabólico.

Tabla 10. Colector de canal parabólico compuesto

HORA	MUEST	Radiación total (W)	UV	VOL (L)	ΔT (seg)	Qn (J/L)	Qn (kJ/L)
10:00	t0	0.0±0.05	0±0.05	10	0	0.0±0.05	0±0.05
10:05		1082.3±0.05	54.1±0.05	10	300	1558.5±0.05	1.56±0.05
10:10		1092.0±0.05	54.6±0.05	10	300	3131.0±0.05	3.13±0.05
10:15	t1	1107.8±0.05	55.4±0.05	10	300	4726.2±0.05	4.73±0.05
10:20		1134.4±0.05	56.7±0.05	10	300	6359.8±0.05	6.36±0.05
10:25		1148.8±0.05	57.4±0.05	10	300	8014.0±0.05	8.01±0.05
10:30	t2	1169.9±0.05	58.5±0.05	10	300	9698.7±0.05	9.70±0.05
10:35		1176.2±0.05	58.8±0.05	10	300	11392.4±0.05	11.39±0.05
10:40		1226.9±0.05	61.3±0.05	10	300	13159.2±0.05	13.16±0.05
10:45	t3	1235.2±0.05	61.8±0.05	10	300	14937.8±0.05	14.94±0.05
10:50		1254.2±0.05	62.7±0.05	10	300	16743.9±0.05	16.74±0.05
10:55		1267.1±0.05	63.4±0.05	10	300	18568.5±0.05	18.57±0.05
11:00	t4	1280.1±0.05	64.0±0.05	10	300	20411.9±0.05	20.41±0.05

4.2 COLECTOR PLANO

4.2.1 Eficiencia con respecto a la disminución en la absorbancia

Los resultados de eficiencia en la reducción de la absorbancia de las pruebas experimentales hechas en el colector plano, con una concentración inicial de carbofurán de 10 mg/L se muestran en la figura 8. Aquí puede verse en primera instancia que la mayor reducción correspondió a una eficiencia de 87% y se alcanzó con la concentración alta de catalizador (0.50 g/L) y 31 kJ/L de energía (acumulada en 4 h de irradiación). Para las concentraciones baja y media de catalizador (0.05 y 0.20 g/L de TiO₂) las eficiencias alcanzadas fueron de 79 y 75 %, lo que representa sólo el 8 y 12% menor que la eficiencia más alta registrada, respectivamente. Además, debe destacarse la intensa actividad fotocatalítica registrada durante los primeros 6 kJ/L recibidos, para estas condiciones experimentales. En estas tres pruebas, la energía acumulada fue prácticamente la misma (31 kJ/L), condición que no siempre se cumple cuando se trabaja con radiación solar.

Por otro lado, y para las tres concentraciones de catalizador puede apreciarse una clara tendencia a alcanzar eficiencias más altas, cercanas al 100%. Pero para que esto suceda se requiere de un mayor tiempo de exposición a la radiación solar, lo que a su vez implicaría un aumento en la energía acumulada.

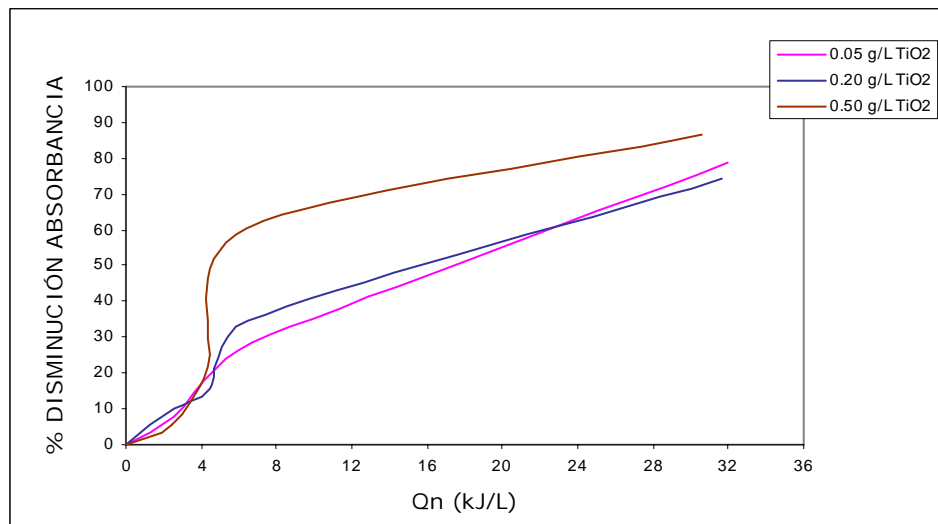


Figura 8. Disminución de la absorbancia, C inicial de Carbofurán 10 mg/L

La figura 9 corresponde a los resultados de eficiencia en la reducción de la absorbancia alcanzados en los experimentos hechos con la concentración media de plaguicida (carbofurán, 20 mg/L). La eficiencia alcanzada en estas condiciones específicas podría considerarse como baja. La mayor eficiencia en reducción de absorbancia se obtuvo con 0.05 g/L de TiO₂ (22 kJ/L) con el que se logró apenas un 30%. Adicionalmente, el comportamiento de las curvas parece indicar que la actividad fotocatalítica se detuvo alrededor de los 6 kJ/L de energía acumulada. A veces cuando se consideran resultados óptimos se piensa en un tiempo de exposición mucho mayor, pero basándose en la tendencia que muestran las curvas esto no sería recomendable, pues el tiempo mayor de exposición que exige resultados más efectivos no compensa el hecho de que resultados iguales son más fácilmente alcanzables con otras condiciones experimentales particulares. Los resultados mostrados en esta figura son un claro ejemplo de las variadas cantidades de energía acumulada que se reciben debido a las diferentes condiciones ambientales en que se realizó cada prueba en particular.

Con respecto a los resultados de las pruebas experimentales reportados en la figura 10, la concentración inicial de carbofurán fue 40 mg/L. El mejor porcentaje de reducción con respecto al parámetro medido fue 64%, el cual se alcanzó con la concentración más alta de titania (0.50 g/L de TiO₂) y 30 kJ/L de energía acumulada. La tendencia de esta curva está dirigida a alcanzar una eficiencia mucho mayor, donde la única condición parece ser un mayor tiempo de exposición a la radiación solar. La mayor actividad fotocatalítica se presentó alrededor de los 6 kJ/L de energía acumulada.

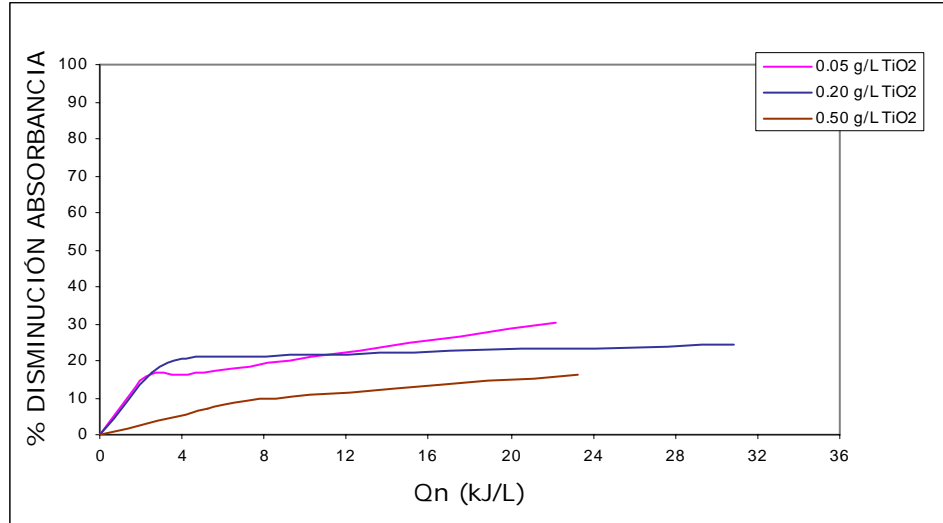


Figura 9. Disminución de la absorbancia, C inicial de Carbofurán 20 mg/L

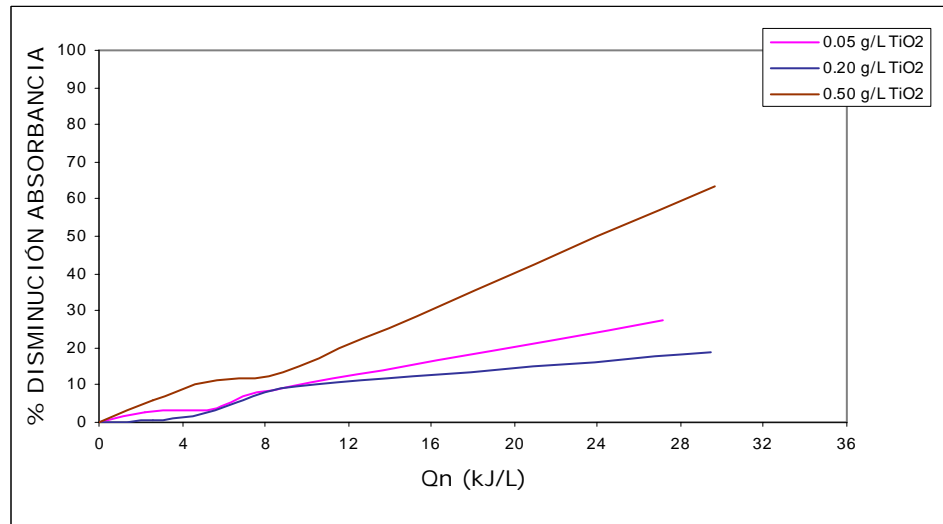


Figura 10. Disminución de la absorbancia, C inicial de Carbofurán 40 mg/L

De acuerdo con los resultados presentados en las primeras tres figuras (8, 9 y 10) no es difícil advertir que los porcentajes de eficiencia más altos en la reducción de la absorbancia se alcanzaron con la concentración baja de carbofurán (10 mg/L), donde además las curvas muestran una clara tendencia a alcanzar valores de eficiencia cercanos al 100%.

4.2.2 Eficiencia con respecto a la disminución en la DQO

Los resultados de eficiencia con respecto a la remoción de la DQO, expuestos en la figura 11 (Carbofurán, 10 mg/L), indican que el mejor resultado se alcanzó con la concentración media de catalizador (0.20 g/L de TiO₂), siendo de 49% y teniendo una energía acumulada de

32 kJ/L. Sin embargo se aprecia que desde los ~6.5 kJ/L ya se había alcanzado una eficiencia en la reducción de DQO de 43%. Lo antes expuesto indica que al principio de la prueba hubo un lapso de intensa oxidación, pero posterior a este lapso la eficiencia en la reducción de la DQO disminuye. Las otras dos concentraciones de catalizador (0.05 y 0.50 g/L de TiO_2) también muestran la mayor actividad fotocatalítica alrededor de los primeros 6.5 kJ/L y aunque esta actividad disminuye no se detiene a diferencia del comportamiento observado con 0.20 g/L de TiO_2 .

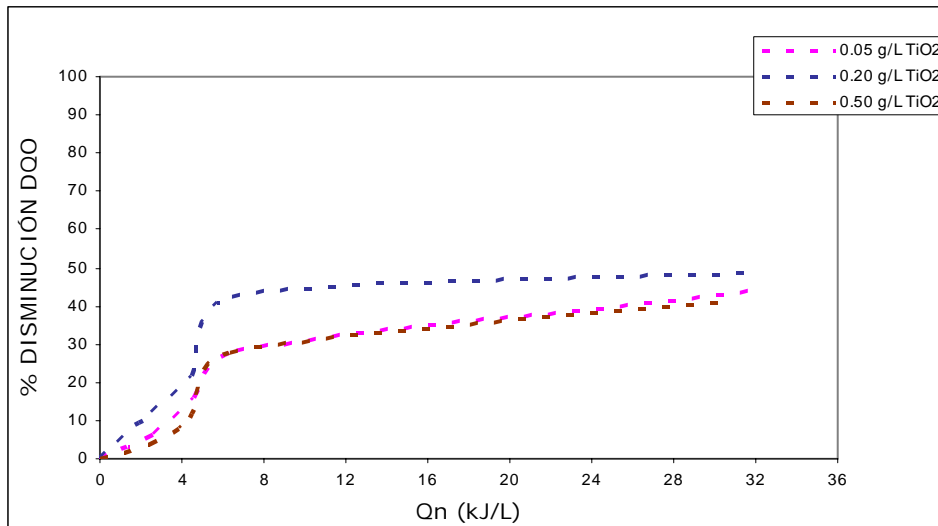


Figura 11. Disminución de la DQO, C inicial de Carbofurán 10 mg/L

En el colector plano y para una concentración inicial de carbofurán de 20 mg/L (figura 12), el porcentaje de eficiencia en la reducción de la DQO más alto se logró con la concentración media de catalizador (0.20 g/L de TiO_2) y 30 kJ/L de energía acumulada, pero siendo apenas del 28 %. Las otras dos concentraciones de catalizador alcanzaron 22 y 27% de eficiencia con 0.05 y 0.50 g/L de titanía, respectivamente, pero con sólo ~23 kJ/L, 7 kJ/L menos que en el mejor porcentaje de eficiencia. Entonces, si se hace una comparación de los porcentajes de eficiencia en el punto en que todas han recibido ~23 kJ/L, la concentración alta de titanía (0.50 g/L) tiene el más alto porcentaje de eficiencia. Con la comparación previamente expuesta y recordando que todas las pruebas tuvieron una duración en tiempo real de 4 horas, se reafirma lo imprescindible que resulta la medición de la radiación solar acumulada durante las pruebas experimentales así como la inclusión de dichos datos en las gráficas de resultados. Esta misma figura muestra que hay una reducción en el cambio de la DQO alrededor de los 6 kJ/L. Por otro lado, debe destacarse que fue durante estas pruebas cuando se registraron los valores más

bajos de energía acumulada y siendo probablemente lo que determinó la baja eficiencia en la mineralización alcanzada en estas pruebas.

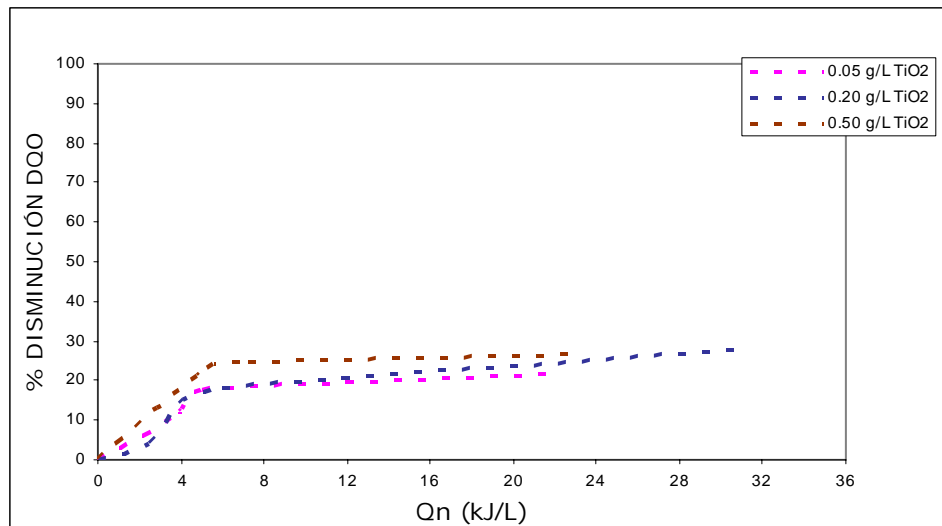


Figura 12. Disminución de la DQO, C inicial de Carbofurán 20 mg/L

En la figura 13 se presentan los resultados de la eficiencia en la reducción de la DQO obtenidos en el colector plano, con una concentración inicial de plaguicida de 40 mg/L, en dichos resultados, la eficiencia más alta detectada fue de 55%, con 0.05 g/L de TiO₂ y 27 kJ/L de energía acumulada. Resulta destacable el comportamiento de esta curva, pues muestra una tendencia a alcanzar valores cercanos al 100%, pero lo cual demandaría un tiempo mayor de exposición a la radiación solar. Esto se afirma de acuerdo a lo que ya antes se ha observado: al principio de la prueba hay un periodo de intensa actividad fotocatalítica pero transcurrido este periodo si la actividad no se detuviera entonces la tendencia sería a alcanzar una eficiencia del 100% en la reducción de la DQO. El tiempo que requiera alcanzar este 100% va a estar definido por la pendiente de la curva en cada caso. Con las otras dos concentraciones de catalizador se observa un comportamiento semejante entre si, durante el tiempo en que transcurre la prueba experimental, y ambas con una eficiencia alrededor del 25%, con 30 kJ/L de energía acumulada.

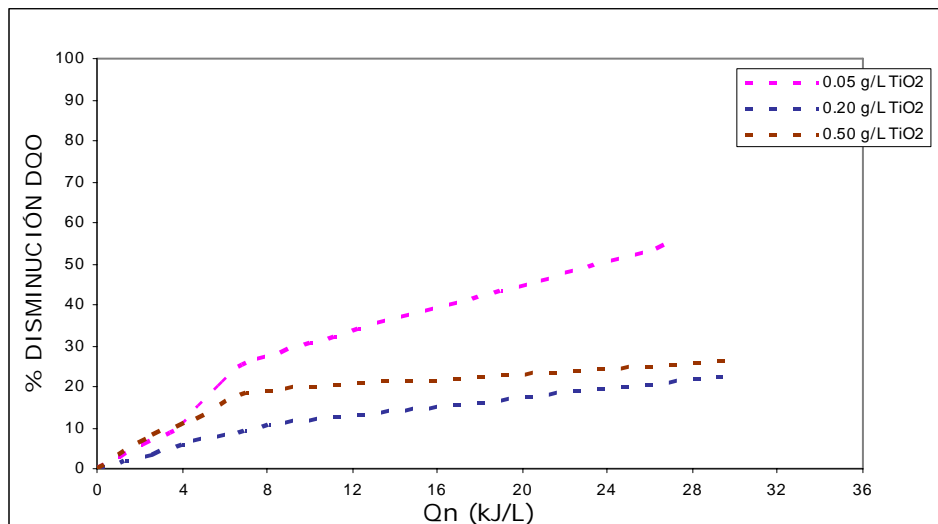


Figura 13. Disminución de la DQO, C inicial de Carbofurán 40 mg/L

En el colector plano, de primera impresión parece que altos porcentajes de eficiencia en la reducción de la absorbancia se alcanzaron con la concentración baja de carbofurán (10 mg/L), sin embargo, el mejor resultado se alcanzó con la concentración alta de plaguicida (40 mg/L). Esta afirmación es el resultado de considerar que con la concentración alta de plaguicida (40 mg/L) y 0.05 g/L de TiO₂, se alcanzó el 55% de eficiencia en la disminución de la DQO, lo cual representa 11 mg de carbofurán. Así, se puede afirmar que la eficiencia en la reducción de la absorbancia fue mejor con la concentración alta de TiO₂, pero en lo que respecta a la DQO, la tendencia es hacia un mayor porcentaje de eficiencia con la concentración baja de TiO₂ (0.05 g/L). Como la absorbancia es solamente un indicador de que el grupo carbamato está desapareciendo, entonces es la DQO el parámetro que define cual es la concentración de catalizador óptima, que en esta geometría probada es de 0.05 g/L. Siguiendo la tendencia de la curva generada por esta concentración de catalizador, se calcula que la energía necesaria para alcanzar una completa mineralización es de ~60 kJ/L, que en condiciones de operación semejantes a las que se presentaron durante la prueba significa un tiempo aproximado de 8 hr con 40 min de irradiación.

Por otro lado es notoria la intensa actividad fotocatalítica que registró durante los primeros ~6kJ/L (45 min.) con las concentraciones baja y media del plaguicida probado (10 y 20 mg/L), comportamiento que no se presenta con la concentración alta de contaminante (40 mg/L). Además puede destacarse que durante las pruebas realizadas con la concentración media de plaguicida (20 mg/L), se registraron las mediciones de energía radiativa más bajas.

Para el colector plano, Bandala (2004) reportó que con una concentración inicial de carbarilo de 50 mg/L, 0.50 g/L de TiO_2 y una energía acumulada de 28 kJ/L durante 90 min de irradiación, la concentración final de plaguicida fue de 17 mg/L, lo que representa un 66% de mineralización del contaminante probado. Estos resultados demuestran que la mineralización del carbarilo en el colector plano y con una concentración de titania de 0.50 g/L, es más eficiente que la mineralización alcanzada en la misma geometría, por el plaguicida carbofurán con la concentración óptima de catalizador, 0.05 g/L de TiO_2 .

4.3 COLECTOR DE CANAL PARABÓLICO

4.3.1 Eficiencia con respecto a la disminución en la absorbancia

Los resultados de la eficiencia en la disminución de la absorbancia de las pruebas experimentales hechas en el colector de canal parabólico, con una concentración inicial de carbofurán de 10 mg/L se muestran en la figura 14. Para los primeros 50 kJ/L de energía acumulada, parecería que la eficiencia más alta sería alcanzada con la concentración baja de catalizador (0.05 g/L de titania) y alrededor de los 90-100 kJ/L, el comportamiento estaría indicando que 0.50 g/L de TiO_2 alcanzaría el mejor resultado. Pero es hasta que se han recibido 270 kJ/L que la concentración de 0.20 g/L de TiO_2 no solo alcanza sino que supera a las otras dos curvas, obteniendo la eficiencia más alta en la disminución de la absorbancia y manteniendo dicha ventaja hacia el final de la prueba. Así, la concentración media de catalizador, con 416 kJ/L alcanza una eficiencia de 63% en la reducción de la absorbancia. Además la tendencia de la curva es a alcanzar resultados más elevados, requiriendo únicamente de mayor tiempo de exposición a la radiación solar, lo que implica una mayor energía acumulada.

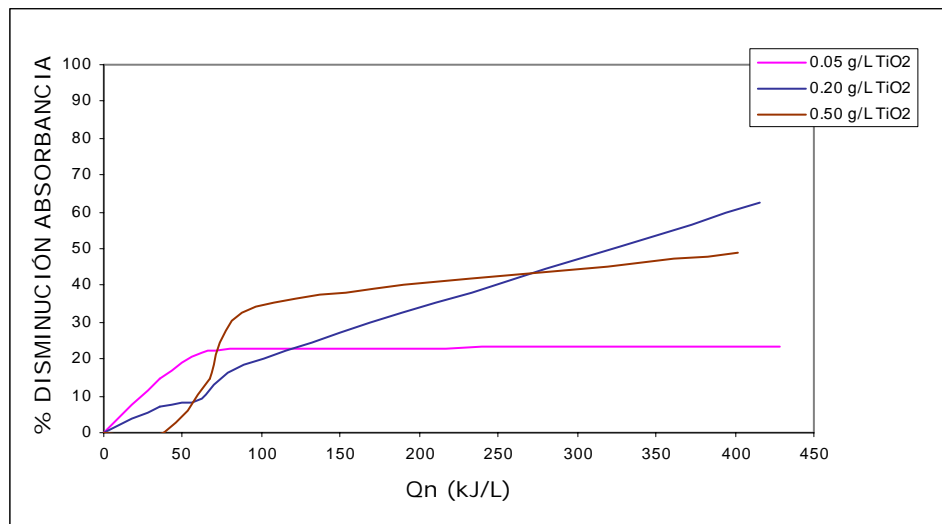


Figura 14. Disminución de la absorbancia, C inicial de Carbofurán 10 mg/L

Para las pruebas realizadas en el colector de canal parabólico con una concentración inicial de plaguicida de 20 mg/L, los resultados expuestos en la figura 15 muestran claramente que el mejor desempeño se tuvo con la concentración baja de catalizador. En estas condiciones y con apenas ~130 kJ/L de energía radiante recibida se alcanzó una eficiencia en la disminución de la absorbancia de 68%, pero debe notarse que la tendencia de la curva es de alcanzar el 100%. Es conveniente destacar que 0.20 g/L de titania requiere de 344 kJ/L de energía para alcanzar el mismo resultado obtenido por la concentración baja de la misma, es decir con más del doble de energía. Esto puede explicarse si se toma en cuenta que al aumentar la cantidad presente de catalizador, aumenta el área superficial disponible para que la reacción tenga lugar hasta un máximo de utilización de la radiación disponible. A partir de ese máximo, la radiación disponible sólo activa una parte del catalizador. Se ha observado que aumentos aún mayores de la concentración del catalizador reducen la eficiencia global del sistema debido a que este exceso de catalizador actúa a modo de pantalla impidiendo el paso de la luz.

La figura 16 corresponde a los resultados de eficiencia en la reducción de la absorbancia alcanzados en los experimentos hechos con la concentración alta de plaguicida (carbofurán, 40 mg/L) en el colector de canal parabólico. Como puede verse en dicha figura, el porcentaje más alto de eficiencia en la disminución de la absorbancia alcanzado en todas las pruebas realizadas fue de 97%, alcanzada con 0.20 g/L de TiO₂ y 363 kJ/L de energía radiante en un tiempo de irradiación de 240 minutos. Esta curva en un principio tiene la eficiencia en la reducción de absorbancia más baja, y después de los 200 kJ/L de energía acumulada muestra

el despunte que le permite alcanzar el mejor porcentaje de reducción. Así, para alcanzar la óptima eficiencia requirió de 363 kJ/L. Esta misma curva definitivamente tiende a alcanzar un 100% de eficiencia.

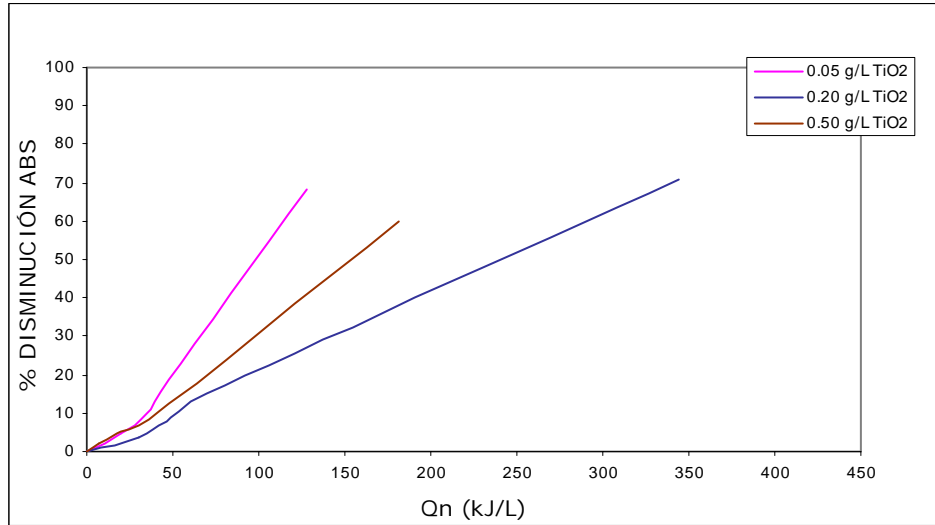


Figura 15. Disminución de la absorbancia, C inicial de Carbofurán 20 mg/L

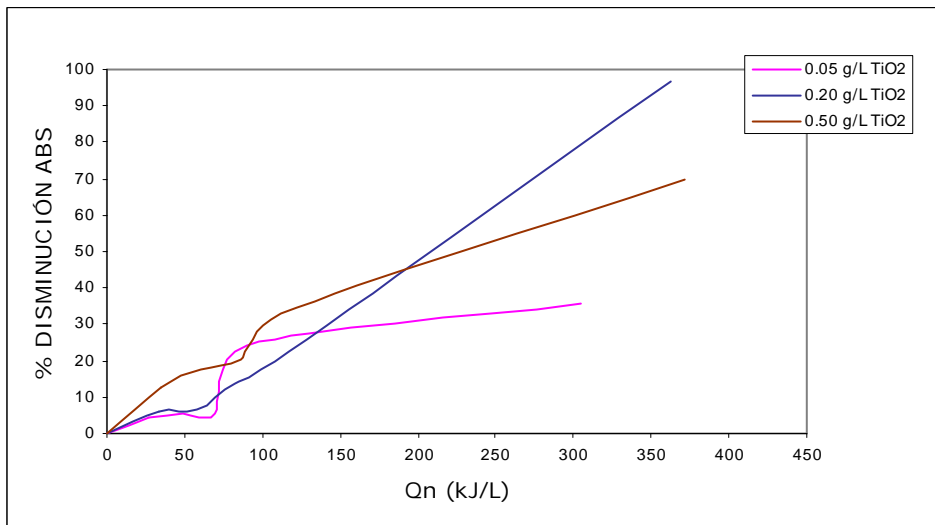


Figura 16. Disminución de la absorbancia, C inicial de Carbofurán 40 mg/L

4.3.2 Eficiencia con respecto a la disminución en la DQO

Los resultados de eficiencia con respecto a la remoción de la DQO, expuestos en la figura 17 (Carbofurán, 10 mg/L), indican que la eficiencia más alta fue de 79% y se alcanzó con 0.05 g/L de TiO_2 , cuando se habían recibido 430 kJ/L de energía (en 4 hr de irradiación). Pero esta ventaja estuvo definida desde ~90 kJ/L, lapso en el que se presentó una intensa actividad fotocatalítica y punto en el que ya se había alcanzado una eficiencia de 55%. Las tres curvas tiene en común la tendencia a alcanzar el 100% de eficiencia, pero dicho comportamiento también indica que el tiempo de irradiación requerido sería mucho mayor, lo que representa una limitante adicional. En esta misma figura, siguiendo la tendencia de la curva correspondiente a la concentración baja de catalizador, puede decirse que para que alcance el 100% de reducción en la DQO requiere de 750 kJ/L, lo que representa aproximadamente 320 kJ/L más de la energía ya recibida (alrededor de 4 h más de irradiación en las mismas condiciones experimentales).

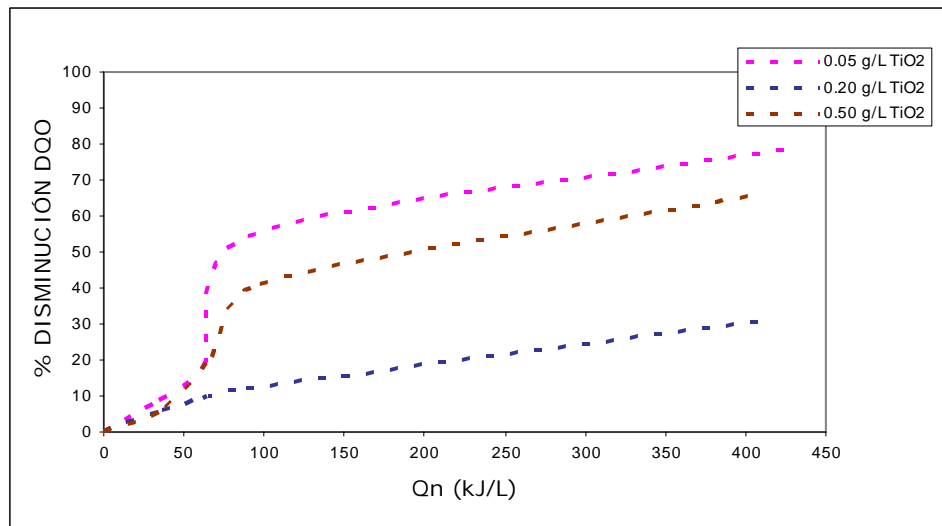


Figura 17. Disminución de la DQO, C inicial de Carbofurán 10 mg/L

En los resultados expuestos en la figura 18 (carbofurán, 20 mg/L), es evidente la baja energía acumulada durante las pruebas experimentales, repercutiendo obviamente en los resultados. La eficiencia más alta se alcanzó a los 350 kJ/L, con 0.20 g/L de titanía y fue de 36.5%. La mayor actividad fotocatalítica tuvo lugar durante los primeros 70 kJ/L (~60 min), pues para este punto ya se había alcanzado un 31% de eficiencia. Después de ese punto la eficiencia en la reducción de la DQO disminuye y considerando la tendencia que siguen las curvas no serían

recomendable tiempos de exposición mucho más altos. Las pruebas realizadas con 0.05 y 0.50 g/L de TiO_2 tuvieron una duración de 3.5 h, sin embargo, la baja energía acumulada en ese tiempo es consecuencia de una baja irradiación.

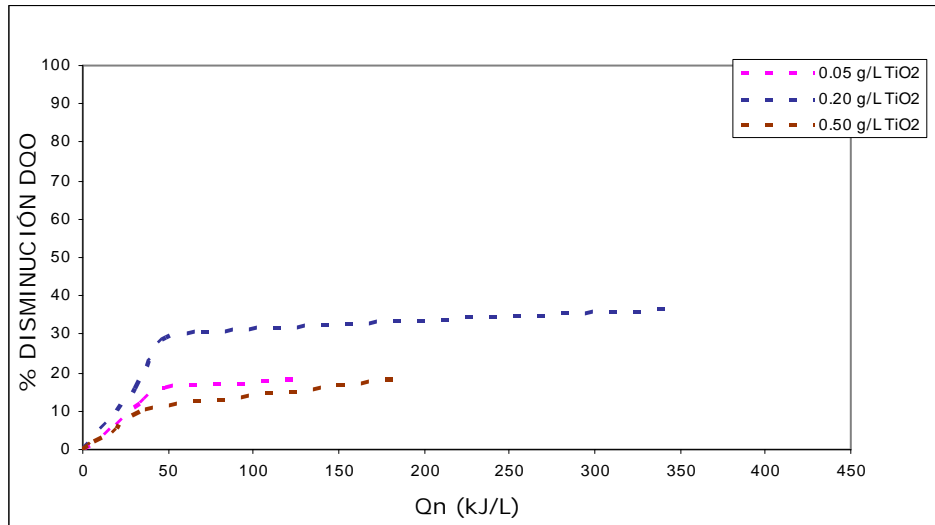


Figura 18. Disminución de la DQO, C inicial de Carbofurán 20 mg/L

Los resultados de la eficiencia con respecto a la reducción en la DQO, expuestos en la figura 19 (carbofurán, 40 mg/L), indican que la eficiencia óptima fue alcanzada con 0.50 g/L de TiO_2 y fue de 48%, requiriendo de una energía acumulada de 371 kJ/L. Como en otros casos, se registró un lapso de mayor actividad fotocatalítica hasta los 112 kJ/L, reflejada en la eficiencia en la reducción de la DQO, pero después de este punto dicha eficiencia disminuye.

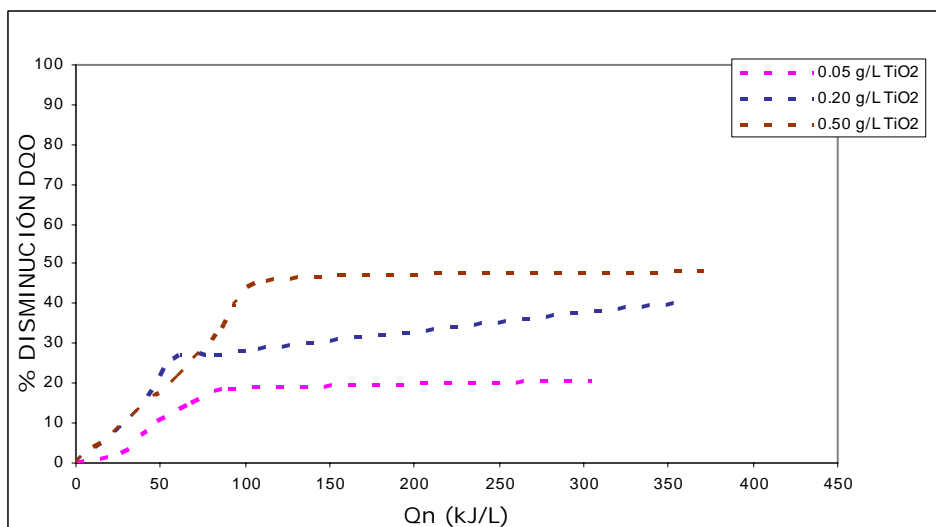


Figura 19. Disminución de la DQO, C inicial de Carbofurán 40 mg/L

Para el colector de canal parabólico, es interesante el comportamiento que registra la concentración media de catalizador (0.20 g/L de TiO_2). En un principio la eficiencia en la reducción de la absorbancia es la más baja, pero al acumular más energía radiativa, llega un punto en el que alcanza y supera las curvas de eficiencia generadas por las otras dos concentraciones de catalizador. Aunque, como se observa en la figura 15, para alcanzar la eficiencia lograda con la concentración baja de titania, requirió 2.6 veces más de energía acumulada. En este colector, las mejores eficiencias en la reducción de absorbancia con las tres concentraciones de plaguicida estuvieron por encima del 63%.

Con respecto a la DQO, los porcentajes de eficiencia más altos se obtuvieron con la concentración baja de carbofurán (10 mg/L), sin embargo el mejor resultado se alcanzó con la concentración alta de plaguicida (40 mg/L). Esto se deduce si se toma en cuenta lo siguiente: para carbofurán de 10 mg/L y 0.05 g/L de TiO_2 , el 79% de eficiencia representa 23.7 mg de masa de carbofurán mineralizado. Para 40 mg/L de carbofurán y 0.50 g/L de TiO_2 , el 48% de eficiencia representa 57.6 mg de masa de carbofurán mineralizada.

Los resultados presentados para el carbofurán, de 20 mg/L, son perceptiblemente más bajos debido a la baja intensidad de energía radiante presente durante las pruebas, lo que no es una condición óptima para el desarrollo de la fotocatalisis.

Para el colector de canal parabólico, Bandala (2004) reportó que para una concentración inicial de carbarilo de 50 mg/L, 0.50 g/L de TiO_2 y 20 kJ/L de energía acumulada durante 90 min de irradiación, la concentración final de plaguicida fue de 24 mg/L. Lo que representa un 52% de mineralización del contaminante probado. Comparando los resultados obtenidos en este trabajo con los reportados por Bandala (2004) se tiene que aunque los porcentajes de eficiencia alcanzados son cercanos (carbaril 52% y carbofurán 48%), el tiempo requerido para alcanzar dichas eficiencias fue de 90 min. y 240 min. Este comportamiento coincide con lo reportado por Bertrand y Barceló (1991) donde concluyen que carbarilo es más degradable que aldicarb o carbofurán en agua destilada, debido a que carbarilo es un compuesto muy inestable y que puede ser rápidamente hidrolizado en medio acuoso.

4.4 COLECTOR DE CANAL PARABÓLICO COMPUESTO

4.4.1 Eficiencia con respecto a la disminución en la absorbancia

La figura 20 corresponde a los resultados obtenidos de las pruebas experimentales realizadas en el colector CPC con la concentración baja de carbofurán (10 mg/L). La mejor eficiencia en la reducción de la absorbancia fue 78%, la cual se alcanzó con 0.20 g/L de titania y 40 kJ/L de energía. Las tres curvas muestran una buena eficiencia hasta antes de los 20 kJ/L, pero después de este punto, la eficiencia en la reducción de la absorbancia decae, por lo que no tiene sentido sugerir un mayor tiempo de exposición a la irradiación solar, ya que esto no incrementaría notablemente la eficiencia final.

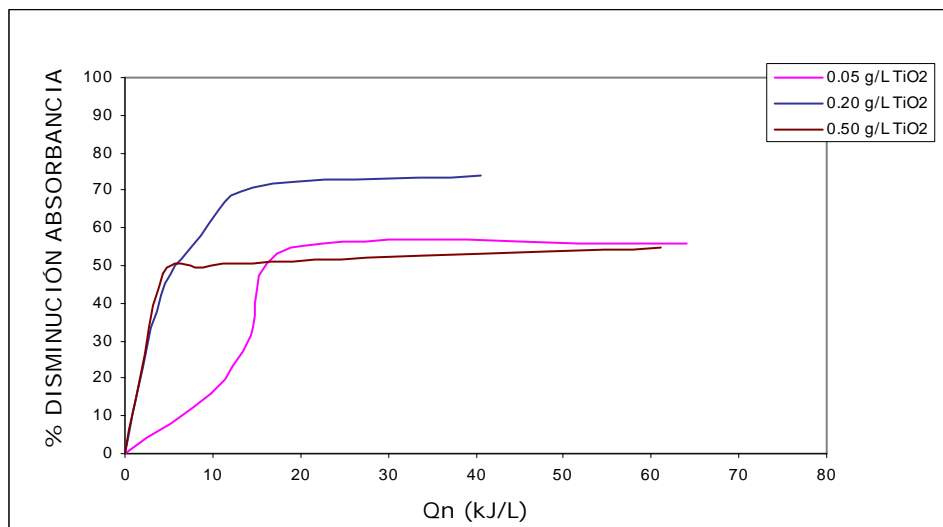


Figura 20. Disminución de la absorbancia, C inicial de Carbofurán 10 mg/L

Para este mismo colector, en la figura 21 se presentan los resultados de las pruebas realizadas con una concentración inicial de carbofurán de 20 mg/L. Como puede apreciarse, 0.20 g/L de TiO₂ parece tener la eficiencia más alta, pues a los 14 kJ/L de energía acumulada ya ha alcanzado una eficiencia en la reducción de absorbancia de 66%. Pero es alrededor de los 65 kJ/L que esta curva es superada por la curva generada con 0.05 g/L de TiO₂, la cual alcanza una eficiencia de 76%. Pero más que el 10% superior en la eficiencia, lo destacable es la tendencia que muestra esta última curva a alcanzar valores de eficiencia mucho más altos, si el tiempo de exposición a la radiación solar se prolongara.

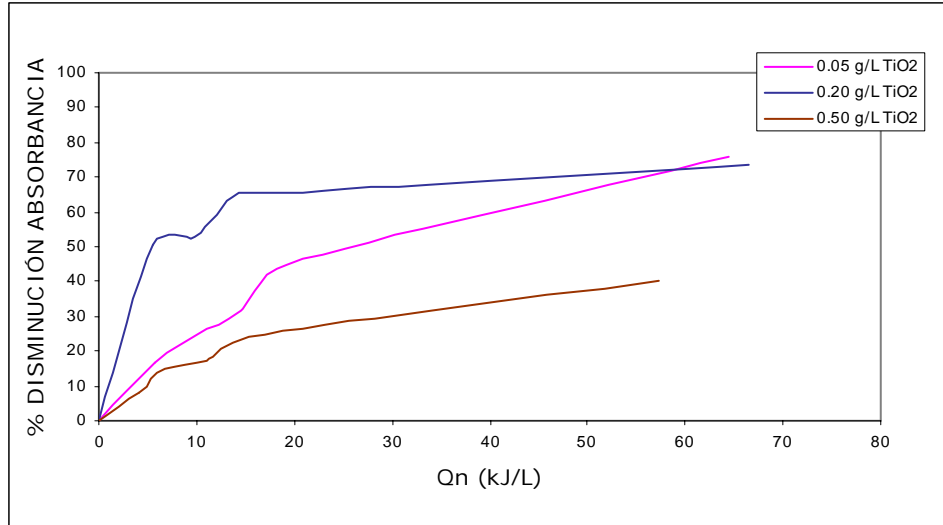


Figura 21. Disminución de la absorbancia, C inicial de Carbofurán 20 mg/L

En la figura 22 se muestran los resultados de las pruebas experimentales realizadas en el colector de canal parabólico compuesto con la concentración alta de plaguicida (40 mg/L), los cuales muestran bajos porcentajes de eficiencia para las tres concentraciones de catalizador. Aún así, hay que señalar que la eficiencia óptima alcanzada fue de 22% y se logró con la concentración alta de TiO₂. Para esta misma concentración de catalizador, la tendencia de la curva muestra que la actividad fotocatalítica continúa, pero también muestra que una eficiencia más alta requeriría un tiempo de exposición a la radiación solar mucho mayor.

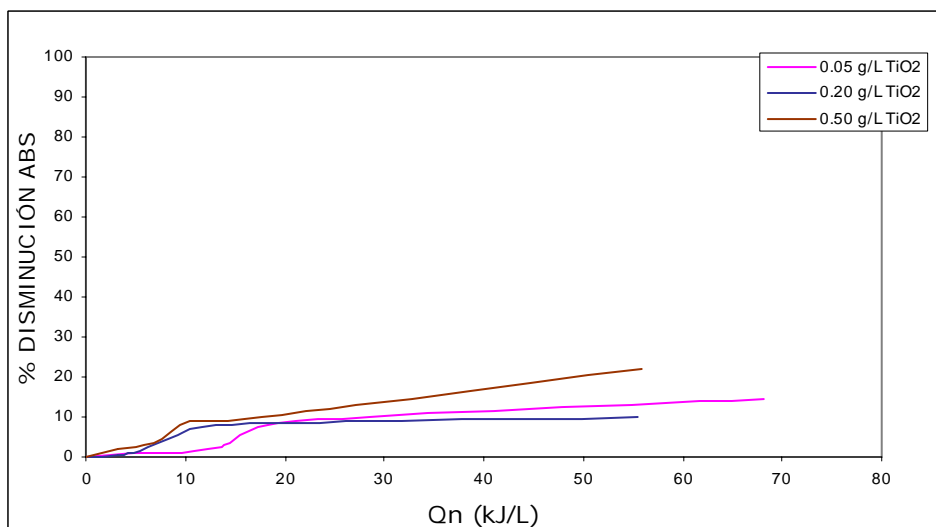


Figura 22. Disminución de la absorbancia, C inicial de Carbofurán 40 mg/L

4.4.2 Eficiencia con respecto a la disminución en la DQO

De las pruebas realizadas con una concentración inicial de carbofurán de 10 mg/L (figura 23), la mejor eficiencia en la reducción de la DQO fue 35%, porcentaje alcanzado con 0.20 g/L de TiO_2 y 41 kJ/L de energía acumulada. Un lapso de mayor actividad fotocatalítica se presentó hasta antes de los 20 kJ/L de energía acumulada, después de dicho lapso la fotocatalisis se reduce considerablemente pero sin detenerse.

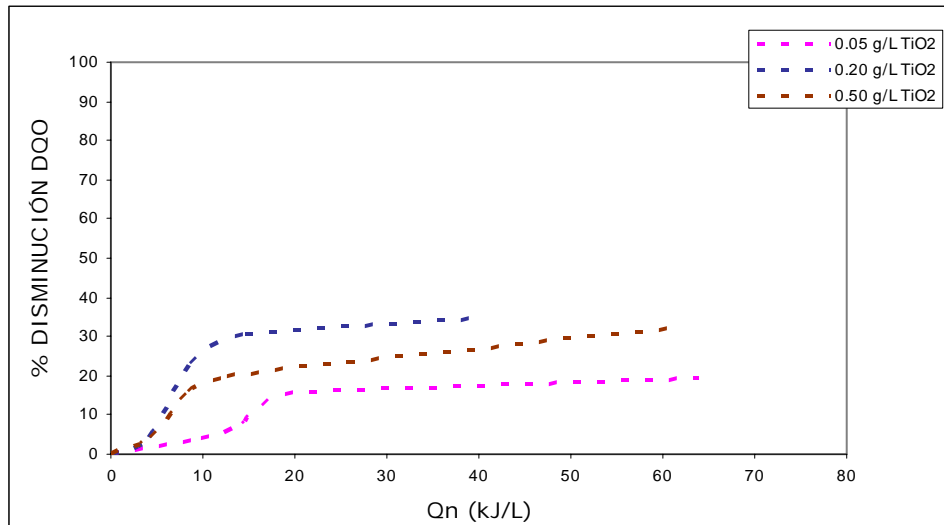


Figura 23. Disminución de la DQO, C inicial de Carbofurán 10 mg/L

De los resultados presentados en la figura 24 (carbofurán, 20 mg/L) es destacable que las tres curvas siguen un patrón de comportamiento similar, mostrando la mayor actividad fotocatalítica antes de los 20 kJ/L. Además el comportamiento de las curvas indica la tendencia a alcanzar valores más elevados de eficiencia. En cuanto a la eficiencia en reducción de la DQO, siguen este orden decreciente: 0.20 > 0.05 > 0.50 g/L de TiO_2 . Como pudo verse el mejor resultado de eficiencia en la reducción de la DQO fue 46% y se alcanzó con 0.20 g/L de TiO_2 y 67 kJ/L de energía.

La figura 25 corresponde a los resultados de eficiencia en la reducción de la DQO alcanzados en los experimentos hechos con la concentración alta de plaguicida (carbofurán, 40 mg/L). Las eficiencias en la reducción de la DQO están por debajo del 14% y todas muy cercanas entre si. Aunque el mejor resultado fue de 13.6% y se alcanzó con la concentración alta de catalizador.

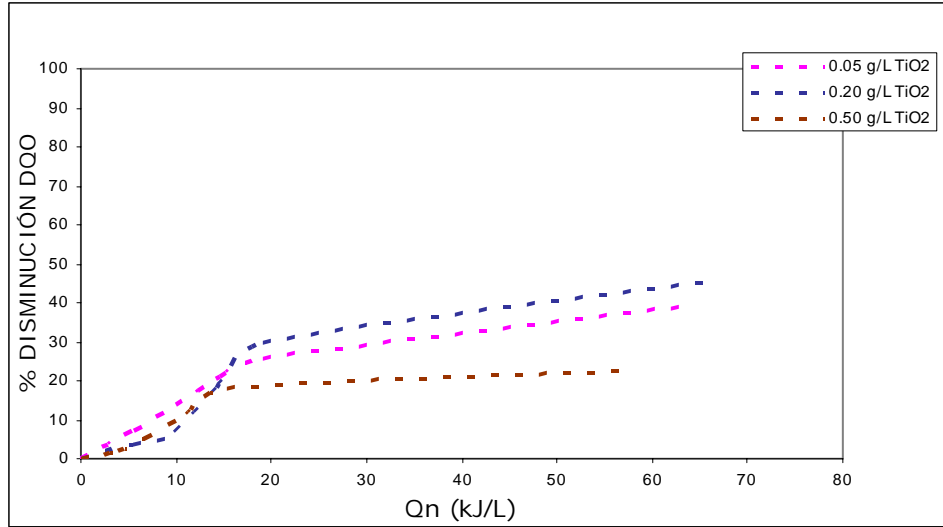


Figura 24. Disminución de la DQO, C inicial de Carbofurán 20 mg/L

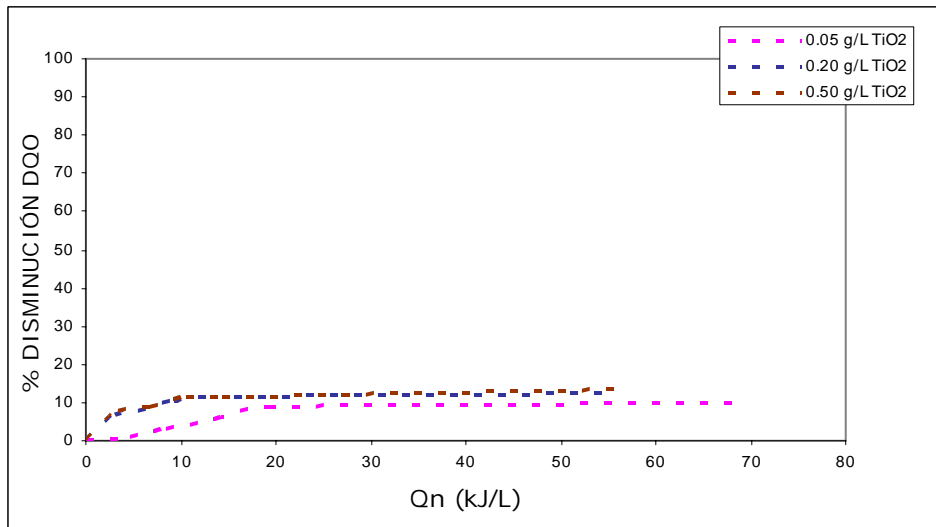


Figura 25. Disminución de la DQO, C inicial de Carbofurán 40 mg/L

Para el colector de canal parabólico compuesto, el porcentaje de eficiencia en lo que respecta a la reducción de la absorbancia, es más alto en 10 mg/L de carbofurán y 0.20 g/L de TiO₂ alcanzándose un 74%. Para DQO, la mejor eficiencia se presenta con 20 mg/L de plaguicida y 0.20 g/L de titanía, donde el porcentaje alcanzado fue de 46% (66.4 kJ/L).

Un comportamiento frecuentemente observado en este colector, es que después de un lapso de mayor actividad fotocatalítica, ésta parece detenerse, lo que conduce a pensar que mayor

tiempo de exposición a la radiación solar no es una de las opciones para mejorar la eficiencia de este equipo.

Para el colector de canal parabólico compuesto, Bandala (2004) reportó que de una concentración inicial de carbarilo de 50 mg/L, 0.50 g/L de TiO_2 y una energía acumulada de 28 kJ/L durante 90 min de irradiación, la concentración final de plaguicida fue de 10 mg/L, lo que representa un 80% de mineralización del contaminante probado. En este trabajo, se obtuvo que para una concentración inicial de carbofurán de 40 mg/L y 0.50 g/L de TiO_2 , se alcanzó una eficiencia de apenas el 14%, con una energía acumulada de 56 kJ/L y requiriéndose un tiempo de irradiación de 240 min. Como ocurrió en el colector parabólico, la mayor mineralización de carbarilo sobre carbofurán ya fue explicada por Bertrand y Barceló (1991), en cuyo trabajo se afirmó que carbarilo es más degradable que aldicarb o carbofurán.

Una vez que se han analizado todos los resultados se puede ver que el colector plano alcanzó la mejor eficiencia con 40 mg/L de carbofurán y la concentración baja de catalizador (0.05 g/L), ya que al alcanzar una reducción de 55% de la DQO, la masa de carbofurán mineralizado fue de 11 mg. La energía acumulada en esta prueba fue 27 kJ/L. Para esta misma prueba, la eficiencia en la reducción de la absorbancia fue de 27.5%. En este colector, al principio de las pruebas se observa un lapso de mayor actividad fotocatalítica y alcanzado un punto esta actividad se ve reducida, pero sin detenerse. Este comportamiento permite pensar que se pueden alcanzar eficiencias del 100% con mayores tiempos de exposición a la radiación solar. Tomando como referencia el mejor resultado (40 mg/L de carbofurán y 0.05 g/L de TiO_2) y haciendo una extrapolación se calcula que el 100% sería alcanzado después de aproximadamente 6.2 h de irradiación, para las mismas condiciones experimentales. Considerar este tiempo de experimentación es razonable si se toma en cuenta que este sistema de colección solar no requiere de bombeo ni otro tipo de energía. Además, en estas condiciones la gran ventaja de este colector es la facilidad de manejo, siendo la mayor desventaja los volúmenes tan bajos tratados por colector (0.5 L).

El colector de canal parabólico reportó interesantes eficiencias con la concentración baja de carbofurán en la reducción de absorbancia y DQO, 63 % y 79% respectivamente, con 0.20 y 0.05 g/L de TiO_2 . Sin embargo estas eficiencias no fueron las mejores para este colector solar. El mejor resultado se alcanzó con 40 mg/L de carbofurán y 0.50 g/L de TiO_2 , donde la eficiencia en la reducción de la DQO fue de 48%, lo que representa la mineralización de 58 mg de carbofurán. La energía acumulada para esta prueba fue 371 kJ/L. La energía acumulada en este colector solar fue alta para la mayoría de las pruebas, pero la gran cantidad de energía no

se tradujo en porcentajes de eficiencias proporcionalmente más elevados, pero si en una actividad fotocatalítica más efectiva, considerando la cantidad de masa mineralizada.

El mejor resultado alcanzado en el colector de canal parabólico compuesto se alcanzó con 20 mg/L de carbofurán y 0.20 g/L de TiO₂, donde la eficiencia en la reducción de la DQO fue de 45.5%, lo que representa 91 mg de carbofurán mineralizado. Durante esta prueba la energía acumulada fue de 67 kJ/L. En general, la energía acumulada de este colector solar fue baja, debido a la baja incidencia de radiación solar recibida en la época en que fueron realizadas algunas de las pruebas. En varias de las curvas se observa que después de un lapso de intensa actividad fotocatalítica, ésta parece detenerse, este hecho puede estar asociado a la baja energía radiativa recibida.

Resumiendo, en la siguiente tabla se presentan el mejor resultado obtenido en cada uno de los tres colectores solares probados:

Tabla 11. Mejores resultados obtenidos en cada colector solar probado

Colector	C _{INI} Carb (mg/L)	TiO ₂ (g/L)	Vol (L)	Tiempo (h)	E acum (kJ/L)	% Efic. Red. DQO	Masa Mineral (mg)
PLANO	40	0.05	0.5	4	27	55	11
CP	40	0.50	3.0	4	371	48	58
CPC	20	0.20	10.0	4	67	45	91

En la tabla 11 puede verse fácilmente que el mejor resultado de degradación del plaguicida carbofurán se alcanzó en el colector de canal parabólico compuesto, con una eficiencia de 45% en la disminución de la DQO. La concentración inicial de carbofurán fue 20 mg/L y 0.20 g/L de TiO₂, lo que representa 91 mg de masa mineralizada. Durante esta prueba la energía acumulada fue 67 kJ/L.

La degradación fotocatalítica de carbofurán fue probada por Bertrand & Barceló (1991). Las condiciones experimentales fueron: concentración inicial de carbofurán de 10 mg/L, acetona al 5% fue usada como fotosensibilizador. Como fotorreactor se usó un vaso de vidrio pyrex con chaqueta refrigerante a fin de mantener la temperatura entre 25 y 30°C. Como fuente de radiación ultravioleta se usaron: una lámpara de mercurio de alta presión HPK de 125 W con y

sin filtro, además de una lámpara de arco de xenón con una intensidad que corresponde a la luz solar de California. Los resultados reportados fueron los siguientes: el carbofurán no fue degradado con la lámpara de mercurio sin filtro después de 6 horas de irradiación pero desaparece completamente después de estas 6 horas con la lámpara de mercurio filtrada. En cuanto a la lámpara de xenón, reportaron el 11% de remanente después de 6 hr de irradiación. Además carbofuranfenol fue el fotoproducto de carbofurán en agua mejor detectado.

CAPITULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. En el colector plano, el más alto porcentaje de eficiencia en la reducción de la DQO fue de 55% y se alcanzó con 40 mg/L de Carbofurán y 0.05 g/L de TiO_2 , requiriéndose 27 kJ de energía acumulada.
2. Del colector plano puede destacarse que tuvo altos porcentajes de eficiencia en lo que respecta a la absorbancia y ligeramente más bajas para DQO. La mayoría de las curvas muestran una tendencia a alcanzar valores más altos de eficiencia, si se prolonga el tiempo de la exposición a la radiación solar. Como este colector no requiere de un sistema de seguimiento solar, su aplicación es bastante sencilla, pero al no concentrar la luz, la energía acumulada es baja. Es por ello que valores altos de eficiencia requerirían también tiempos de exposición más elevados. Por otro lado, el volumen de trabajo fue de 0.5 L y escalar al tratamiento de volúmenes más altos podría significar una caída en la eficiencia del colector.
3. En el colector de canal parabólico, el porcentaje más alto de eficiencia en la reducción de la DQO fue de 48% y se alcanzó con 40 mg/L de Carbofurán y 0.50 g/L de TiO_2 , requiriéndose 371 kJ de energía acumulada.
4. Un comportamiento muy particular se observó en el colector de canal parabólico, con respecto a la energía acumulada. Puede considerarse que en condiciones ambientales similares, el colector de canal parabólico dispone de una energía acumulada 11 veces mayor que el colector plano y 5 veces mayor que el colector de canal parabólico. Sin embargo, se encontró que grandes cantidades de energía radiativa no conducen a eficiencias proporcionalmente mayores, pero si conduce a eficiencias en absorbancia y DQO similares. Este comportamiento indica que simultáneamente a la desaparición del grupo carbamato (reducción de la absorbancia) está ocurriendo la mineralización del mismo (reducción de la DQO).
5. De todas las pruebas realizadas, la eficiencia más alta en la degradación del plaguicida carbofurán se logró en el colector de canal parabólico compuesto, con un porcentaje de eficiencia en la reducción de la DQO de 45%, lo que representa 91 mg de masa mineralizada. Esta eficiencia se alcanzó con la concentración inicial de carbofurán de 20 mg/L y 0.20 g/L de TiO_2 , requiriéndose 67 kJ de energía acumulada.

6. Al principio de las pruebas el colector de canal parabólico compuesto presentó una intensa actividad fotocatalítica, pero alcanza un punto en que la eficiencia en la mineralización prácticamente se detiene.
7. Con respecto a la influencia del catalizador, no se definió una misma concentración con la cual las fotocatálisis fuera la mejor para los tres colectores probados, sin embargo se encontró que:
 - El colector plano tuvo la mejor eficiencia con la concentración baja de catalizador (0.05 g/L).
 - El colector de canal parabólico tuvo la mejor eficiencia con la concentración alta de catalizador (0.50 g/L).
 - El colector de canal parabólico compuesto tuvo la mejor eficiencia con la concentración media de catalizador (0.20 g/L).

Tal vez en la medida en que la colección de energía es mayor, una mayor cantidad de catalizador resulta más eficiente.

8. La limitación técnica de esta tecnología es la necesidad de separación del catalizador al final de las pruebas, por lo que actualmente está siendo probado el desempeño de TiO_2 y otros fotocatalizadores soportados, lo que permite eliminar las etapas de separación y recuperación del catalizador en el proceso de descontaminación. Debido a su bajo costo, otra opción a considerar es la renuncia a la recuperación del TiO_2 , pues además se sabe que es ambientalmente compatible.
9. Del estudio de la fotocatálisis heterogénea del plaguicida carbofurán se obtuvo una valiosa experiencia con aplicaciones prácticas para el futuro, en el tratamiento de aguas contaminadas, enriqueciéndose así la experiencia producida por la comunidad científica a nivel mundial.
10. Se demostró que el tratamiento de aguas contaminadas con Carbofurán es factible y efectiva por medio de la aplicación de la tecnología de fotocatálisis heterogénea.

BIBLIOGRAFÍA

- Agüera A., Almansa E., Malato S., Maldonado I., Fernández-Alba A. 1998. Evaluation of photocatalytic degradation through advanced oxidation processes: An overview. *Analuses* 26, 245-251.
- Agüera A., Almansa E., Tejedor A., Fernández-Alba A.R., Malato S., Maldonado M.I., 2000. Photocatalytic pilot scale solid-phase extraction followed by gas and liquid chromatography with mass spectrometry detection. *Environ. Sci. Technol.* 34(8), 15, 1563-1571.
- AMIPFAC (Asociación Mexicana de la Industria de Plaguicidas y Fertilizantes, A. C.). 1985. Curso de orientación para el buen uso y manejo de plaguicidas. Editorial Jean Sidaner. México. Pp. 374.
- APHA, AWWA, WEF. 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20th edition.
- APHA, AWWA, WEF. 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 14th edition.
- Albert L.A. 1998. Los plaguicidas persistentes y sus efectos a largo plazo. II Simposio Internacional sobre Agricultura Sostenible. México D.F.
- Arancibia-Bulnes, C., Bandala, E., Estrada, C. 2002. Radiation absorption and rate constants for carbaryl photocatalytic degradation in a solar collector. *Catal. Today*, 76, 149-159.
- Arancibia C.A., Bandala E.R., Estrada C.A., 2002a. Radiation absorption and rate constants for carbaryl photocatalytic degradation in a solar collector. *Catal. Today* 76, 149-159.
- Augliaro V. 1993. Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of monuron over anatase titanium dioxide powder. *Res.Chem. Intermediat.* 19(9), 839-853.
- Baligar, P. N., Kaliwal, B. B. 2003. Temporal effect of carbofuran, a carbamate insecticide in the interruption of estrous cycle and follicular toxicity in female swiss albino mice. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 71, 422-428.
- Bandala E. R., Octaviano J.A., Albitier V., Torres L.G. 1998. Designing and Applying Treatment Technologies. Wickramanayake G.B. y Hinchee R.E. (Eds). Battelle Press. Columbus, Ohio, USA. P.p. 177-182.
- Bandala, E. R., Gelover, S., Leal, M. T., Arancibia, B. C., Jiménez, A., Estrada, C. A. 2002. Solar photocatalytic degradation of Aldrin. *Catal. Today*, 76, 189-199.
- Bandala, E. R. 2004. Estudio comparativo de sistemas de concentración solar en la fotocatalisis de plaguicidas. Tesis doctoral. UNAM. México.
- Bandala, E. R., Estrada, C. A. 2005. Comparison of solar collection geometries for application to photocatalytic degradation of organic contaminants. *Sol. Energy Eng.* (En prensa).
- Barbeni, M. 1984. Photodegradation of pentachlorophenol catalyzed by titanium dioxide particles. *Nouv. J. Chim.* 8, 547-550.

- Barbeni M., Pramauro E., Pelizzetti E. 1986. Photochemical degradation of chlorinated dioxins, biphenils phenols and benzene on semiconductor dispersions. *Chemosphere* 15(9), 1913-1916.
- Barbeni, M., Morello M., Pramauro E., Pelizzetti E., Vincenti M., Borgarello E., Serpone N. 1987. Sunlight photodegradation of 2,4,5-trichlorophenoxy acetic acid and 2,4,5-trichlorophenol on TiO₂. Identification of degradation pathway. *Chemosphere* 16(6), 1165-1179.
- Bellobono I.R. 1995. Pre-industrial experience in advanced oxidation and integral photodegradation of organics in potable waters and wastewaters by Photoperm membranes inmovilizing TiO₂ and promoting photocatalysis. *J. Membrane Sci.* 102, 139-147.
- Bertrand, N., Barceló, D. 1991 Photodegradation of the carbamates pesticides aldicarb, carbaryl and carbofuran in water. *Anal. Chim. Acta*, 254, 235-244.
- Bianco-Prevot A., Pramauro E., de la Guardia M. 1999a. *Chemosphere* 39 (3), 493-502.
- Bianco-Prevot A., Vinceti M., Bianciotto A., Pramauro E. 1999b. Photocatalytic and photolytic transformation of chlorabem in aqueous solutions. *Appl. Catal. B-Environ.* 22(2), 149-158.
- Blake D.M. 1994, 1995, 1997, 1999, 2000. a) Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air. b) Update Number 1 To June 1995. c) Update Number 2 To October 1996. d) Update Number 3 To January 1999. National Technical Information Service, US Dept. Of Commerce, Springfield, USA.
- Blanco, G., J., Malato R., S. 1996. *Tecnología de Fotocatálisis Solar. Cuadernos Monográficos. CIEMAT. España.*
- Blanco, G., J., Malato R., S. Estrada, C. A., Bandala, E. R., Gelover, S., Leal, T. 2001. Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte. En: *Texto Colectivo Elaborado por Red CYTED VIII-G. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea.* Edit. Blesa M. ISBN: 987-43-3809-1. Argentina. P. 51-76.
- Blesa, M. A. 2001. *Texto Colectivo Elaborado por Red CYTED VIII-G. Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea.* ISBN: 987-43-3809-1. Argentina.
- Borja R., Banks C. J., Maestro-Duran R., Alba J. 1996. The effects of the most important constituents of olive mill wastewater on batch anaerobic methanogenesis. *Environ. Technol.* 17, 167-174.
- Breudaud, S., Saglio, P., Saligaut, C., Auperin, B. 2002. Biochemical and behavioral effects of carbofuran in goldenfish (*Carassius auratus*). *Environ. Toxicol. Chem.*, 21 (1), 175-181.
- Burrows, H., D., Canle, L., M., Santaballa, J., A., Steenken, S. 2002. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *J. Photochem. Photobiol. A.* 67, 71-108.
- Candal, R., J., Rodríguez, J., Colón, G., Gelover, S., Vigil, E., Jiménez, A., Blesa, M., A. 2001. *Materiales para Fotocatálisis y Electrofotocatálisis.* En: *Texto Colectivo Elaborado por Red CYTED VIII-G. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea.* Edit. Blesa M. ISBN:987-43-3809-1. Argentina. P. 143-163.
- Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas. (CICOPLAFEST). 1998. (Semarnap, Secretaria de Comercio y

Fomento Industrial, Secretaría de Ganadería y Desarrollo Rural, Secretaría de Salud).
Catálogo Oficial de Plaguicidas. México.

- Cortinas, C., Cristán, A., Loredó, O. 1996. Los Plaguicidas. Gaceta Ecológica. No. 40. Pp120.
- Crittenden, J. C., Suri, R. P. S., Perram, D. L., Hand, D. W. 1997. Descontamination of water using adsorption and photocatalysis. *Water Res.*, 31 (3), 411-418.
- Chang, H. T., Wu, N., Zhu, F. 1999. A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin film TiO₂ catalyst. *Water Res.*, 34 (2) 407 - 416.
- Chazed M. 1997. Lindane degradation using powdered titanium dioxide and UV radiation. *Indian J. Environ. Health* 39 (3), 222-229.
- Chen, S.F., Mengyue Z., Yaowu T.J. 1996. Photocatalytic degradation of pesticide dicofol. *Microchemistry* 54, 54-58.
- Chen S.F. 1997. Intermediates isolation and structural characterization from dicofol photocatalytic degradation. *J. Environ. Sci.* 9 (3), 278-282.
- Chiarenzelly J.R., Scudato R.J., Rafferty D.E., Wunderlich M.L., Roberts R.N., Pagano J.J., Yates M. 1995. Photocatalytic degradation of simulated pesticides rinsates in water and water soil matrices. *Chemosphere* 30(1), 173-185.
- Chiron S., Fernández-Alba A.R., Rodríguez A. 1997. Pesticide chemical oxidation processes: an analytical approach. *Trends Anal. Chem.* 16(9), 518-525.
- Chiron S., Fernández-Alba A.R., Rodríguez A., García Calvo E. 2000. Pesticide chemical oxidation: State-of-the-art. *Water Res.*34(2), 366-377.
- Dixit, B. S., Banerji, R. 2003. Carbofuran residue in water chestnut. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 70, 789-791.
- D'Oliveira J.C., Minero C., Pelizzetti E., Pichat P. 1993a. Photodegradation of dichlorophenols and trichlorophenols in TiO₂ aqueous suspensions: kinetic effects of positions of the Cl atoms and identification of the intermediates. *J. Environ. Sci. Health A: 28(4)*, 941-962.
- D'Oliveira J.C., Minero C., Pelizzetti E., Pichat P. 1993b. Photocatalytic destruction of hazardous chloride on nitrogen-containing aromatics in water. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 72, 261-267.
- Domènech, X., Jardim, W. F., Litter, M. I. 2001. Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes. En: Texto Colectivo Elaborado por Red CYTED VIII-G. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Edit. Blesa M. ISBN:987-43-3809-1. Argentina. P. 3-26.
- Domínguez C., García J., Pedraz M.A., Torres A., Galán M.A. 1998. Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water. *Catal. Today* 40(1), 85-101.
- Doong R., Chang W. 1997. Photoassisted titanium dioxide mediated degradation of organophosphorus pesticides by hydrogen peroxide. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 107, 239-244.
- Dzengel, J., Theurich, J., Bahnemann, D. W. 1999. Formation of nitroaromatic compounds in advanced oxidation processes: Photolysis versus photocatalysis. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 294-300.

- Fallmann H., Krutzler T., Bauer R., Malato S., Blanco J. 1999. Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides. *Catal. Today* 54, 309-320.
- Fernández-Ibañez P., Malato S., De las Nieves F. 1999. Relationship between TiO₂ particle size and reactor diameter in solar photodegradation efficiency. *Catal. Today* 54, 195-204.
- Galindo, R., Bandala, E., Gelover, S. y Leal, T. 2000. Adsorción de plaguicidas en dióxido de titanio. ANES/ISES 2000. SFCPP19-01.579 – 582.
- Goutailler, G., et al. 2001. Photocatalysed degradation of cyromazine in aqueous titanium dioxide suspensions: comparison with photolysis. *J. Photochem. Photobiol. A.*, 141, 79-84.
- Guillard C. 1995. Use of the TiO₂-UV system to detoxify water contaminated by lindane. *Contaminated Soil 95*, Kluwer Acad. Press, pp. 1233-1234. Nueva York, USA.
- Guillard C., Pichat P., Huber G., Hoang-Van C. 1996. The GC-MS analysis of organic intermediates from the TiO₂ photocatalytic treatment of water contaminated by lindane. *J. Adv. Oxidation Tech.* 1(1), 53-60.
- Guillard C., Disdir J.M., Herrmann C., Lehaut T., Chopin S., Malato S., Blanco J. 1999. Comparison of various titania samples of industrial origin in the solar photocatytic detoxification of water. *Catal. Today* 54, 217-228.
- Herrmann, J.M., Disdier J., Pichat P., Malato S., Blanco J. 1998. TiO₂ based solar photocatalytic detoxification of water containing pollutants. Case studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and benzofuran. *Journal of Appl. Catal. B-Environ.* 17, 15-23.
- Herrmann, J.M. 1999. Water treatment by heterogeneous catalysis. *Catal. Sci. Serv.* 1 (Environ. Catal.), 171-194.
- Herrmann J.M., Guillard C., Arguello M., Agüera A., Tejedor A., López S., Fernández-Alba A.R. 1999a. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today* 54, 353-367.
- Herrmann, J.M., Guillard C., Arguello M., Agüera A., Tejedor A., Piedra L., Fernández A. 1999b. Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl. Determination of the reaction pathway and identification of intermediates products by various analytical methods. *Catal. Today* 54, 253-268.
- Herrmann J.M., Matos J., Disdier J., Guillard C., Laine J., Malato S., Blanco J. 1999c. Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension. *Catal. Today* 54, 255-266.
- Hidaka H., Jou H., Nohara K., Zhao J. 1992a. Photocatalytic degradation of phosphorous pesticides using titanium dioxide suspensions. *Chemosphere*, 25(11), 1589-1597.
- Hidaka H., Nohara K., Zhao J., Serpone N., Pelizzetti E., 1992b. Photooxidative degradation of the pesticide permethrin catalysed by irradiated TiO₂ semiconductor slurries in aqueous media. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 64, 247-254.
- Hisanaga T., Harada K., Tanaka K. 1990. Photocatalytic degradation of organochloride compounds in suspended TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 54, 113-118.

- Horikoshi, S., Hidaka, H., Serpone, N. 2000. Photocatalyzed degradation of polymers in aqueous semiconductor suspensions V. Photomineralization of lactam ring-pendant polyvinylpyrrolidone at titania/water interfaces. *J. Photochem. Photobiol. A.*, 138, 69-77.
- Hustert K., Moza P.N. 1997. Photochemical degradation of dicarboximide fungicides in the presence of soil constituent. *Chemosphere* 35(1-2), 33-37.
- Jardim W.F., Morales, S.G., Morales, M., Takiyama, K. 1997. Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO₂: toxicity of intermediates. *Water Res.* 31(7), 1728-1732.
- Jaussaud, C., Païssé, O., Faure, R. 2000. Photocatalysed degradation of uracil in aqueous titanium dioxide suspensions: mechanisms, pH and cadmium chloride effects. *J. Photochem. Photobiol. A.*, 130, 157-162.
- Jenkins, D., Snoeyink, V., Fergusson, J., Leckie, J. 1983 *Química del Agua. Manual de Laboratorio.* Editorial Limusa. México. Pp.115.
- Jiménez, C., B. 2001. *La Contaminación Ambiental en México.* Editorial Limusa. México. Pp. 915.
- Kerzhentsev M., Guillard C., Herrmann J.M., Pichat P. 1993. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Pp. 601-606. Elsevier Sci. Publish. B.V., Londres, U.K.
- Kerzhentsev M., Guillard C., Herrmann J.M., Pichat P. 1996. Photocatalytic pollutant removal in water at room temperature: case study of the total degradation of the insecticide fenitrothion. *Catal. Today* 27, 215-220.
- Kinkennon A.E., Green D.B., Hutchinson B. 1995. UV degradation of pyrimidinic herbicides using powder titanium dioxide suspensions. *Chemosphere* 31(7), 3663-3671.
- Krutzler, T., Fallmann H., Maletzky P., Bauer R., Malato S., Blanco J. 1999. Solar driven degradation of 4-chlorophenol. *Catal. Today* 54, 321-328.
- Kyriacou G., Tzoanas K., Poulios I. 1997. Photocatalytic degradation of pesticides. *J. Environ. Sci. Health A* 32(4), 963-977.
- Levitan, L., Merwin, I., Kovach, J. 1995. Assessing the relative environmental impacts of agricultural pesticides: the quest for a holistic method. *Agr. Ecosyst. Environ.* 55, 153-168.
- Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente. (28 de Enero de 1988). Diario Oficial de la Federación.
- Ley General de Salud Pública. Capítulo XII, Artículo 278. (7 de Febrero de 1984). Diario Oficial de la Federación.
- Lu M.C. 1993. Herbicides degradation using advanced oxidation technologies. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 76, 103-110.
- Lu M.C., Roam G.D., Chen J.N., Huang C.P. 1995. Photocatalytic degradation of herbicides: intermediates identification. *Chem. Eng. Comm.* 139, 1-13.
- Lu M.C., Chen J.N. 1997. Pretreatment of pesticide wastewater by photocatalytic oxidation. *Water Sci. Tech.* 36(2-3), 117-122.

- Mak M.K.S., Hung T. 1992. Pesticide wastewater treatment using photocatalytic processes. *Toxicol. Environ. Chem.* 36, 155-168.
- Mak M.K.S., Hung S.T. 1993. Toxicity reduction of water polluted with pesticides by advanced oxidation technologies. *Environ. Sci. Technol.* 14, 265-269.
- Malato S., Blanco J., Richter C., Vincent M. 1996. Photocatalytic degradation of industrial residual waters. *Sol. Energy* 56(5), 401-410.
- Malato S., Blanco J., Richter C., Braun B., Maldonado M.I. 1998. Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic species. *Appl. Catal. B-Environ.* 17, 347-356.
- Malato S., Blanco J., Richter C., Milow B., Maldonado M.I. 1999. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: methamidophos. *Chemosphere* 38(5), 1145-1156.
- Malato S., Blanco J., Fernández-Alba A.R., Agüera A. 2000a. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Acrinathrin. *Chemosphere* 40, 403-409.
- Malato S., Blanco J., Richter C., Fernández P., Maldonado M.I. 2000b. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Oxamyl. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 64, 1-14.
- Malato, R. S., Blanco G. J., Richter, I. C., Maldonado R. I. 1996. Procesos fotoquímicos para la descontaminación de aguas: la fotocatalisis solar y su aplicación. Tratamiento del agua de lavado en envases de fitosanitarios en la provincia de Almería. IV SIAGA, Almería, España. II:341-350.
- Malato, S., Cáceres, J., Fernández-Alba, A. R., Piedra, L., Hernando, M. D., Agüera, A., Vial, J. 2003. Photocatalytic treatment of diuron by solar photocatalysis: Evaluation of main intermediates and toxicity. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 2516-2524.
- Manilal V.B. 1992. Photocatalytic treatment of toxic organics in wastewater: toxicity of photodegradation products. *Water Res.* 26(8), 1035 - 1038.
- Mansour M., Feich E.A., Behecti A., Scheunert I. 1997. Experimental approaches to studying the photostability of selected pesticides in water and soil. *Chemosphere*, 35(1-2), 39-50.
- Manzanilla, C. J., Barceló, Q. M. 2001. Degradación de metilparatión: hidrólisis básica y transformación con Cu (II) en medio ácido. *Revista Int. Contam. Amb.* 17 (2) 71-78.
- Martin S.T., Lee A.T., Hoffmann M.R. 1995. Photocatalytic degradation of pesticide-acaricides in aqueous suspensions of TiO₂. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2567-2573.
- Maurino V., Minero C., Pelizzetti E., Vincenti M. 1999. Photocatalytic transformation of sulfonylurea herbicides over irradiated titanium dioxide particles. *Colloid. Surfaces A.*, 151, 329-338.
- Metcalf & Eddy, INC. 2000. Ingeniería de Aguas Residuales. Tratamiento, vertido y reutilización. Editorial Mc Graw Hill. Tercera edición. México. Tomo 2. Pp. 1465.
- Minero C., Pelizzetti E., Malato S., Blanco J. 1993. Large solar plant photocatalytic water decontamination: degradation of pentachlorophenol. *Chemosphere* 26(12), 2103-2119.
- Minero C., Pelizzetti E., Malato S., Blanco J. 1996. Large solar plant photocatalytic water decontamination: Effect of operational parameters. *Sol. Energy* 56(5), 421-428.

- Moctezuma E. 1999. Mineralization of pesticides in polluted water. *Chemosphere* 39 (3), 511-517.
- Mogyoródi F., Vidal A., Romero M., Sánchez B. 1993. Photolytic and photocatalytic degradation of thiocarbamate pesticides in water. ISES Solar World Congress Budapest, Hungría.
- Morrison R.J., Harrison N., Canggihya P.C. 1996. Organochlorine Contaminants in the Estuarine and Coastal Marine Environments of the Fiji Islands. *Environ. Poll.* 93(2), 159-167.
- Moza P.N., Hustert K., Pal S., Sukul P. 1992. Photocatalytic degradation of pendimethanil and alachlor. *Chemosphere*, 25(11), 1675-1682.
- Müller T.S. 1998. Formation of toxic intermediates upon the photocatalytic degradation of pesticides. *Chemosphere* 26(9), 2043-2055.
- Muneer M., Theurich J., Bahnemann D. 1998. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of two major organic pollutants: 1,2-diethyl phtalate and Diuron. *Electrochem. Soc. Proceed.* 98(5), 174-187.
- Muszkat L., Bir L., Feigelson L. 1992. Solar photodegradation of xenobiotic contaminants in polluted well water. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 65, 409-417.
- Muszkat L., Bir L., Feigelson L. 1995. Solar photocatalytic mineralization of pesticides in polluted waters. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 87, 85-88.
- Nishida K., Ohgaki S. 1994. Sulfurated pesticide oxidation using titanium dioxide suspensions. *Water Sci. Tech.* 30(9), 39-46.
- NMX-AA030-SCFI-2001. Análisis de agua - Determinación de la Demanda Química de Oxígeno en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas- Método de Prueba.
- NMX-AA115-SCFI-2001. Análisis de agua - Criterios Generales para el Control de la Calidad de Resultados Analíticos.
- Noyola, R., A., Vega G., E., Ramos H., J., Calderón M., C. 2000. Alternativas de Tratamiento de Aguas Residuales. Coordinación de Desarrollo Profesional e Institucional. México. Pp. 387.
- O'Gallagher, J. J., Rabl, A., Winston, R. 1980. Absorption enhancement in solar collectors by multiple reflections. *Sol. Energy*, 24, 323-326.
- Ollis D.F., Pelizzetti E., Serpone N. 1991a. Destruction of water contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 25(9), 1523-1528.
- OMS, Organización Mundial de la Salud. 1998. Investigación en Salud y Ambiente XXXIII. Reunión del Comité Asesor de Investigaciones en Salud de la Organización Panamericana de la Salud OPS/CAIS/98.05. Caracas, Venezuela.
- Ortiz, S., R. Consultado el 28 de septiembre de 2005. Monografía de los plaguicidas.
<http://www.monografias.com/trabajos14/losplaguicidas/losplaguicidas.shtml>
- O'Shea K.E. 1997. TiO₂ photocatalytic degradation of dimethyl- and diethyl-methylphosphonate, effect of catalyst and environmental factors. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 107, 221-226.

- Pandiyan, T., et al. 2002. Comparison of methods for the photochemical degradation of chlorophenols. *J. Photochem. Photobiol. A.*, 146, 149-155.
- Parreño R., Morales-Rubio A., De la Guardia M. 1994. On-line catalytic photodegradation of aldicarb. *J. Flow Inject. Anal.* 11(1), 79-93.
- Pathirana H.M.K.K. 1997. TiO₂ oxidation of 3,4-DPA in water using UV irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 102, 273-277.
- Pelizzetti E. 1985. Sunlight photodegradation of haloaromatic pollutants catalyzed by semiconductor particulate materials. *Chim. Industria*, 67 (11), 623-625.
- Pelizzetti E. 1987. Using sunlight to fight pollution. *Chim. Industria*, 69 (10), 88-89.
- Pelizzetti E., Maurino V., Minero C., Zerbini O., Borgarello E. 1989. Photocatalytic purification and treatment of water and air. *Chemosphere* 18(7-8), 1437-1445.
- Pelizzetti E. 1990a. Photodegradation of xenobiotic contaminant in polluted well water. *Soil Sci.* 150(2), 523-526.
- Pelizzetti E. 1990b. Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides. *Environ. Sci. Technol.* 22, 1559-1565.
- Pelizzetti E., Carlin V., Minero C., Grätzel C.K. 1991. Enhancement of the rate of photocatalytic degradation on TiO₂ of 2-chlorophenol, 2,7-dichlorodibenzodioxin and atrazine by inorganic oxidizing species. *New J. Chem.* 15(5), 351-359.
- Pelizzetti E. 1992. Identification of photocatalytic degradation pathways of 2-Cl-s-triazine herbicides and detection of their decomposition intermediates. *Chemosphere* 24(7), 891-910.
- Pelizzetti E. 1993. Photocatalytic process for destruction of organic water contaminants. *Chem. Reactor Tech. for Environ Safe Ractors and Products*. Pp. 577-608. Kluwer Academic Pub., Amsterdam, Holanda.
- Percherancier J.P., Chapelon R., Pouyet B. 1995. Semiconductor sensitized photodegradation of pesticides in water. The case of carbetamide. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 87, 261-266.
- Pichat P., D'Oliveira J.C., Maffre J.F., Mas D. 1993a. Destruction of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in water by TiO₂-UV, H₂O₂UV or direct photolysis. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Elsevier Sci. Publish. Pp. 683-688. Londres, U.K.
- Pichat P., Guillard C., Maillard C., Amalric L., D'Oliveira J.C. 1993b. TiO₂ photocatalytic destruction of water aromatic pollutants: intermediates; properties-degradability correlation; effects of inorganic ions and TiO₂ surface area; comparison with H₂O₂ processes. *Photocatalytic purification and Treatment of Water and Air*. Elsevier Sci. Publish. B.V., pp. 207-223. Londres U.K.
- Poulios I. 1998. Photocatalytic decomposition of triclopyr over aqueous semiconductor suspensions. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 115, 175-183.
- Pra Mauro E., Vincent M., Augliaro V., Palmisano L. 1993. Photocatalytic degradation of monuron in aqueous TiO₂ dispersions. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1790-1795.

- Richard C., Bengana S. 1996. pH effect in the photocatalytic transformation of a phenyl-urea herbicide. *Chemosphere* 33(4), 635-641.
- Sabin F. 1992. Photo-oxidation of organic compounds in the presence of titanium dioxide:determination of the efficiency. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 63, 99-106.
- Sánchez, B., Cardona, A. I., Peral, J., Litter, M. I. 2001. Purificación de Gases por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte. En: Texto Colectivo Elaborado por Red CYTED VIII-G. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Edit. Blesa M. ISBN:987-43-3809-1. Argentina. P. 27-50.
- SEMARNAT-INE. 1996. Programa Nacional de Recolección de Envases Vacíos de Plaguicidas: "Conservemos un Campo Limpio". México.
- SEMARNAT-INE. 1999. Lo que usted debe saber sobre los plaguicidas. Serie Plaguicidas. No. 1. México.
- SEMARNAT-INE. 1999. ¿Por qué, para qué y cómo se evalúan los riesgos para la salud y el ambiente de los plaguicidas?. Serie Plaguicidas. No. 2. México.
- SEMARNAT-INE. 1999. Lo que usted debe saber sobre la gestión de los plaguicidas en México. Serie Plaguicidas. No. 2. México.
- Serpone N., Maruthamuthu P., Pichat P., Pelizzetti E., Hidaka H. 1995. Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalyzed oxidation of phenol, 2-chlorophenols and pentachlorophenols: chemical evidence for electron and hole transfer betwee coupled semi conductor. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 88, 247-255.
- Serra F., Trillas M., García J., Domènech X. 1994. Titanium dioxide photocatalyzed oxidation of 2,3-dichlorophenol. *J. Environ. Sci. Health A.* 29 (7), 1409-1421.
- Skoog, D., West, D., Holler, J. 1999. *Química Analítica*. Editorial Mc Graw Hill. Sexta edición. Colombia. Pp. 612.
- Sullivan J.M. 1994. TiO₂ catalyzed photo oxidation of atrazine in dilute aqueous solutions under solar irradiations: process development. Proceeding of the ASME International Solar Energy Conference, San Francisco, USA.
- Sun Y., Pignatello J. 1995. Evidence for surface dual hole-radical mechanism in the TiO₂ photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Journal of Environ. Sci. Technol.* 29, 2065-2072.
- Tanaka K., Abe K., Sheng C.Y., Hisanaga T. 1992. Efficient photocatalytic degradation of chloral hydrate in aqueous semiconductor suspension. *Environ. Sci. Technol.* 26(12), 2534-2536.
- Tanaka K.J. 1999. Photocatalytic degradation of organohalide compounds in semiconductor suspension. *Mol. Catal. A: Chem.* 144, 425-430.
- Tanaka, K., Robledo, S. M., Hisanaga, T., Ali, R., Ramli, Z., Bakar, W. A. 1999. Photocatalytic degradation of 3,4-xyllyl N-methylcarbamate (MPMC) and other carbamate pesticides in aqueous TiO₂ suspension. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 144, 425 – 430.
- Tennakone K. 1997. Carbamic pesticide photocatalytic oxidation. *Water Res.* 31(8), 1909-1912.

- Tennakone, K., Tilakaratne, C. T. K., Kottegoda, I. R. M. 1997. Photomineralization of carbofuran by TiO₂ – supported catalyst. *Water Res.*, 31 (8) 1909-1912.
- Texier I. 1999a. Organophosphorous pesticides mineralization using powdered titanium dioxide and UV radiation. *J. Phys. IV Fr.* 9(3), 289-294.
- Texier I. 1999b. Oxidation by-products identification of pesticide TiO₂ photocatalysis. *J. Phys.* 96, 430-436.
- Texier I., Giannotti C., Malato S., Richter C., Delaire J. 1999. Solar photodegradation of pesticides in water by sodium decatungstate. *Catal. Today* 54, 297-308.
- Topalov, A., et al. 2001. Photocatalytic oxidation of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid (MCPA) over TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A.*, 140, 249-253.
- Torimoto T., Ito S., Kuwabata S., Yoneyama H. 1996. Effects of absorbents used as supports for titanium dioxide loading on photocatalytic degradation of polypyrimidine. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1275-1281.
- Trillas M. 1994. Photocatalytic oxidation of phenol and 2,4-dichlorophenol over TiO₂. ASME International Solar Energy Conference. San Francisco, USA.
- Trillas M., Peral J., Domènech X. 1995. Kinetics constant in photocatalytic process. *Appl. Catal. B-Environ.* 5, 377-387.
- Tseng J.M. 1991. Removal of chlorophenols from water by photocatalytic oxidation. *Water Sci. Tech.* 23, 377-387.
- Tyler, G., Jr. 1998. *Ecología y Medio Ambiente*. Grupo Editorial Iberoamérica. México, P. 700-719.
- Vidal A. 1991. Degradación fotocatalítica de contaminantes en agua: Catalizadores soportados sobre matrices. IER-CIEMAT. Proy. M8H01. Diciembre 1991.
- Vidal A. 1994. Degradación fotocatalítica de lindano en agua con radiación solar. 3er. Congreso Internacional de Química de la ANQUE. Tenerife, España.
- Vidal A., Díaz A. I., Hraiki El., Romero M., Muguruza I., Senhaji F., González J. 1999. Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of contaminated water: pilot plants studies. *Catal. Today* 54, 283-290.

ANEXO I

I. EL ESPECTROFOTÓMETRO

I.1 OBJETIVO

Esta técnica especifica el procedimiento para la determinación de la concentración de un analito presente en una solución, usando el espectrofotómetro y una curva de calibración.

I.2 FUNDAMENTO

I.2.1. El espectrofotómetro y la ley de Beer

Los métodos ópticos de análisis pueden utilizarse para determinar satisfactoriamente la concentración de muchas sustancias disueltas. La ley de que relaciona la cantidad de luz transmitida por una solución con la concentración de un constituyente que absorbe luz es la ley de Lambert-Beer, conocida como la ley de Beer.

$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = A = abC$$

Donde:

I: Intensidad de la luz monocromática transmitida a través de la solución de prueba.

I_0 : Intensidad de luz transmitida a través de la solución de referencia, "el blanco".

A: Absorbancia (adimensional).

a: Longitud de la trayectoria luminosa (casi siempre en cm).

b: Absortividad, una constante para un soluto determinado y una longitud de onda específica.

C: Concentración de soluto, g/L.

La ley de Beer establece que para una determinada solución la absorbancia es directamente proporcional a la longitud de trayectoria luminosa y la concentración de la sustancia absorbente. En la determinación instrumental de intensidad de color se mide la luz transmitida a través de la solución. La transmitancia de una solución (T) está definida como I/I_0 , y %T, como $I/I_0 \times 100$.

El colorímetro o espectrofotómetro de luz visible, es un instrumento que hace posible determinar cuantitativamente la luz que pasa a través de una solución transparente. Este instrumento es capaz de suministrar luz dentro de una amplitud de banda angosta de longitudes de onda y está equipado con fotoceldas sensibles a la luz que miden la intensidad de ésta. La luz de esta fuente se dispersa en una rejilla de difracción (o prisma) y la longitud de onda deseada se selecciona pasando a través de una rendija. Este sistema produce una amplitud de banda de longitud de onda de aproximadamente 20 nm. La banda seleccionada de longitudes de onda se pasa ahora a través de la solución de la muestra. La luz que no es absorbida se recibe en una fotocelda, cuya señal aparece en la escala del instrumento. La fuente luminosa no emite las mismas intensidades de luz a todas las longitudes de onda y la fotocelda no responde en igual forma a todas ellas.

Además, el medio de solución y la celda en que se encuentra la muestra pueden absorber luz en ciertas longitudes de onda. El botón de control de intensidad en el espectrofotómetro se utiliza para compensar estos efectos.

La sensibilidad del análisis para determinada solución y el grado en que se obedece a la ley de Beer depende de la selección de longitudes de onda. Esta selección se basa principalmente en la evaluación del espectro de absorción de la solución, el cual describe las características de absorción en función de la longitud de onda. La máxima sensibilidad o la mayor absorptividad (a), se encuentra a longitudes de onda en que se produce una máxima absorción de luz. De la misma manera, cuando la absorción de luz es mínima se encuentran absorptividades mínimas.

Hay desviaciones de la ley de Beer ocasionadas por varias razones. Por ejemplo, porque pase a través de la muestra una banda de longitudes de onda, en particular si la absorptividad molar de esta banda de longitudes de onda difiere significativamente. Esta desviación de la ley de Beer casi siempre es mayor a concentraciones más altas. En algunos casos, las reacciones químicas del soluto, los efectos de la temperatura a la luz dispersa, la fluorescencia de los solutos y otros factores también pueden causar desviaciones (Jenkins, 1983).

1.2.2 La transmitancia de los materiales ópticos.

Las celdas (o cubetas), ventanas, lentes y elementos dispersantes de la longitud de onda de los instrumentos deben ser transparentes en la región de longitud de onda seleccionada.

Los recipientes para las muestras, conocidos como celdas, deben tener ventanas fabricadas con un material que permita el paso de la radiación de la región espectral de interés. El vidrio de silicato empieza a absorber a longitudes por debajo de 380 nm, es por ello que solo es adecuado para la región visible del espectro; además tiene la ventaja de ser barato. Para la región ultravioleta (por debajo de 350 nm) se necesitan celdas de cuarzo o sílice fundida. Estas celdas se pueden emplear en la región visible y a 3000 nm, aproximadamente, en el infrarrojo (Skoog, 1999).

I.3 EQUIPO

Espectrofotómetro de UV vis, Marca: Hewlett Packard modelo: 8452-A

Celda de vidrio de silicato de 1 x 1 cm.

I.4 MATERIAL

Micropipeta volumétrica.

Matraces volumétricos de 500 mL.

8 Matraces volumétricos de 50 mL.

Pizeta.

Marcador para vidrio.

Guantes.

I.5 REACTIVOS

Furadán 350 L (solución acuosa).

Agua desionizada.

I.6 PROCEDIMIENTO

I.6.1 Construcción de la Curva de calibración.

1. Preparación de la solución patrón de carbofurán (500 mg/L). Se miden 755 μ L de Furadán 350 L, se disuelve en agua destilada y se lleva a un volumen de 0.5 L., medido en un matraz aforado.

2. En una serie de matraces aforados de 50 mL, poner los volúmenes de solución patrón indicados en la siguiente tabla, en la cual además se especifica la concentración de cada solución a preparar. Afore con agua desionizada, a 50 mL.

CONCENTRACIÓN A PREPARAR (mg/L)	VOLUMEN DE SOLUCIÓN PATRÓN (mL)
1	0.10
2.5	0.25
5	0.50
10	1.0
20	2.0
30	3.0
40	4.0
50	5.0

3. Una vez listas las soluciones, encienda el espectrofotómetro y deje que se caliente durante 20 minutos aproximadamente.

4. Las mediciones de absorbancia espectrofotométrica por lo general se hacen a una longitud de onda correspondiente a un pico de absorción (preferentemente en el de máxima absorbancia), porque la sensibilidad (cambio en la absorbancia por unidad de concentración) es la mayor en este punto. La longitud de onda de máxima absorbancia se determinó mediante un barrido por todo el espectro electromagnético, estableciéndose en 286 nm. A esta longitud de onda se construyó la curva de calibración y se realizaron los análisis correspondientes.

5. La primera lectura corresponde a la del blanco, así que tome la celda por los lados, llene (hasta el límite adecuado) con agua destilada, limpie perfectamente las caras de la celdas que serán expuestas a la fuente de radiación y léalo como blanco.
6. Continúe midiendo la absorbancia de cada una de las soluciones preparadas, siguiendo un orden ascendente con respecto a la concentración. Grafique los resultados obtenidos.
7. La gráfica resultante es la que servirá de referencia para evaluar posteriores lecturas, las correspondientes a las corridas experimentales.

I.6.2 Tabla y gráfico de la curva de calibración.

Tabla 1 Resultados de absorbancia para la elaboración de la Curva de Calibración del plaguicida Carbofurán.

CONCENTRACION (mg/L)	ABSORBANCIA
0	0.0002
1	0.0018
2.5	0.0051
5	0.0174
10	0.0446
20	0.0890
30	0.1425
40	0.1763
50	0.2305

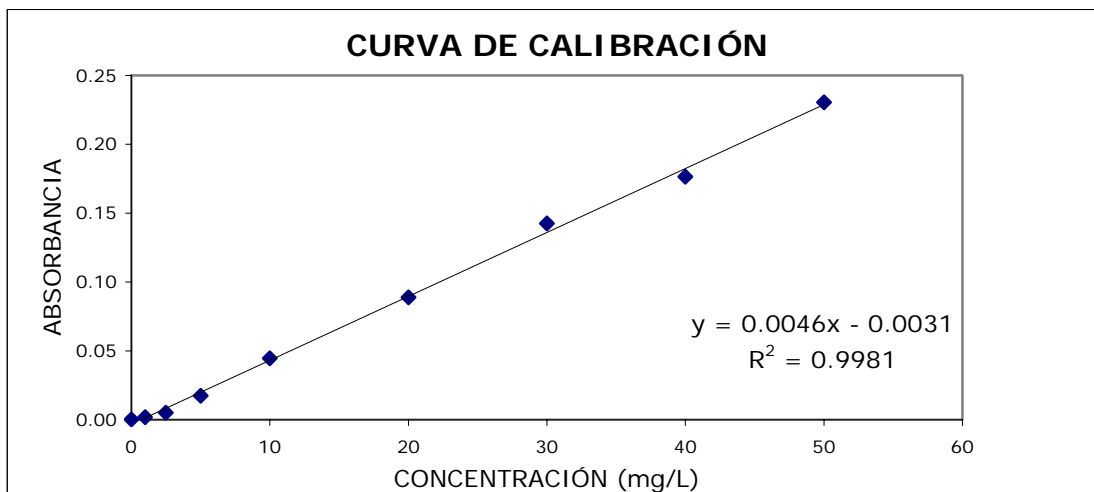


Gráfico1. Curva de calibración para carbofurán.

I.6.3 Medición.

1. Encienda el espectrofotómetro y deje que se caliente durante 20 minutos aproximadamente.
2. Seleccione la longitud de onda en que se realizarán las mediciones (286 nm).
3. Al inicio de las lecturas espectrofotométricas de cada lote de muestras debe usarse un blanco, que para el caso es de agua destilada. Llene la celda hasta el límite adecuado tomándola por los lados, limpie perfectamente las caras de la celda con un papel absorbente y suave (que no deje residuos en la superficie). Leer indicando que es el blanco.
4. Determinar la absorbancia de las muestras tomadas durante las pruebas experimentales. Con los datos de absorbancia y utilizando la curva de calibración se calcula la concentración de carbofurán en cada muestra.
5. Entre una medición y otra, lavar la celda haciendo dos enjuagues con agua destilada.

ANEXO II

II. DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO

II.1 OBJETIVO

Esta técnica especifica el procedimiento para la determinación de la demanda química de oxígeno total por el método a reflujo cerrado con posterior titulación con sulfato ferroso amoniacal.

II.2 CAMPO DE APLICACIÓN

Esta técnica es aplicable a aguas residuales, marinas y naturales (superficial y profunda).

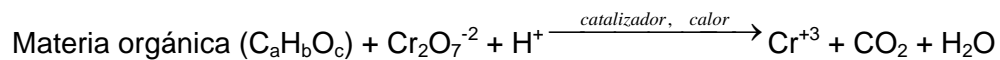
II.3 DEFINICIONES

Agua residual: Agua de composición variada proveniente de usos: municipal, industrial, comercial, agrícola, pecuario o de cualquier otra índole, ya sea público o privado, y que por tal motivo haya sufrido degradación o alteración en su calidad original.

II.4 FUNDAMENTO

Se basa en la oxidación química de la materia orgánica e inorgánica, presente en las muestras de agua, con dicromato de potasio y ácido sulfúrico a ebullición; el exceso de dicromato se valora con sulfato ferroso amoniacal. La cantidad de materia oxidable se mide como oxígeno equivalente y es proporcional al oxígeno consumido.

En el caso de emplear dicromato como agente oxidante, la principal reacción química que tiene lugar puede expresarse, de manera esquemática, del siguiente modo:



La determinación de la DQO también se emplea para la medición de la materia orgánica presente en aguas residuales tanto industriales como municipales que contengan compuestos tóxicos para la vida biológica. La DQO de un agua residual suele ser mayor que su correspondiente DBO, siendo esto debido al mayor número de compuestos cuya oxidación tiene lugar por vía química frente a los que se oxidan por vía biológica.

II.5 EQUIPO

Parrilla de agitación magnética

Digestor de DQO alcance temperatura constante de $150\pm 2^{\circ}\text{C}$ con orificios de tamaño adecuado para los viales.

II.6 REACTIVOS

Todos los reactivos que a continuación se mencionan deben ser grado reactivo analítico, excepto el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y el biftalato de potasio que deben ser de la mayor pureza disponible; cuando se hable de agua se debe entender por agua deionizada tipo IV o mejor.

Solución de digestión de dicromato de potasio (A). Agregue a 500mL de agua deionizada 10.216 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, de la mayor pureza disponible, de preferencia 99.5%, previamente secado a 103°C por 2 horas, 167 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado y 33.3 g de sulfato mercúrico. Disolver, enfriar a temperatura del cuarto y diluir a un litro con agua deionizada (para una DQO de 100 a 900 ppm).

Solución de digestión de dicromato de potasio (B). Agregue a 500mL de agua deionizada 4.903 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, de la mayor pureza disponible de preferencia 99.5% previamente secado a 103°C por 2 horas, 167 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado y 33.3 g de sulfato mercúrico. Disolver, enfriar a temperatura del cuarto y diluir a un litro con agua deionizada (para una DQO de 4 a 400 ppm).

Solución de digestión de dicromato de potasio (C). Agregue a 500mL de agua deionizada 1.0216 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, de la mayor pureza disponible de preferencia 99.5% previamente secado a 103°C por 2 horas, 167 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado y 33.3 g de sulfato mercúrico. Disolver, enfriar a temperatura del cuarto y diluir a un litro con agua deionizada (para una DQO de 1 a 100 ppm).

Reactivo de ácido sulfúrico. Agregar sulfato de plata Ag_2SO_4 , cristal o polvo al ácido sulfúrico concentrado a la razón de 5.5 g de Ag_2SO_4 /Kg de H_2SO_4 , es decir, 25 g por frasco de 4.585 de ácido sulfúrico (2.5 L). Dejar reposar durante uno o dos días hasta que se disuelva el sulfato de plata, guardar en frasco ámbar y mantener en la obscuridad para evitar su descomposición.

Reactivo de ácido sulfámico. Se usa sólo cuando la interferencia de nitritos tiene que ser eliminada. Se agrega 10 mg de ácido sulfámico por cada mg de nitrito como nitrógeno.

Solución estándar de biftalato de potasio. Triturar ± 0.5 g de biftalato de potasio ($\text{HOCC}_6\text{H}_4\text{COOK}$) y poner a secar a 120°C hasta obtener un peso constante. Disolver 425 mg en agua y diluir a 1000 mL. El estándar de biftalato de potasio tiene una DQO teórica de 500 mg O_2/L . Esta solución es estable, si permanece en refrigeración, al menos tres meses siempre y cuando no presente crecimiento biológico visible. Si desea preparar un estándar de 1000 ppm de DQO, siga las mismas instrucciones, pero pese 0.851 g de biftalato de potasio.

Solución de Dicromato de potasio 0.25 N (0.04167 M). Disolver 12.159 g de dicromato de potasio $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, de la mayor pureza disponible de preferencia 99.5 % de pureza o hacer cálculos si se tiene otra pureza, previamente secado a $103^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ por 2 horas, en agua deionizada, agitar y diluir a 1000 mL con agua deionizada.

Solución de dicromato de potasio 0.025 N (0.00417 M). Separar 100 mL de la solución anterior y diluir a 1000 mL con agua deionizada.

Solución de dicromato de potasio 0.0125 N (0.002085 M). Separar 500 mL de la solución anterior y diluir a 1000 mL con agua deionizada.

Solución titulante patrón de Sulfato Ferroso Amoniacal (FAS) 0.25 N. Disolver 98 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua. Agregar 20 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, enfriar y diluir a 1000 mL. Esta solución se debe valorar con la solución de dicromato de potasio $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.25 N (0.0417 M), si la última valoración data de más de una semana valore antes de usar.

Solución titulante patrón de Sulfato Ferroso Amoniacal (FAS) 0.01 N. Disolver 3.9 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua. Agregar 20 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, enfriar y diluir a 1000 mL. Esta solución se debe valorar con la solución de dicromato de potasio $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.002085 M, si la última valoración data de más de una semana valore antes de usar.

Solución titulante patrón de Sulfato Ferroso Amoniacal (FAS) 0.02 N. Disolver 7.8 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua. Agregar 20 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, enfriar y diluir a 1000 mL. Esta solución se debe valorar con la solución de dicromato de potasio $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.00417 M, si la última valoración data de más de una semana valore antes de usar.

Valoración de la solución patrón de Sulfato Ferroso Amoniacal:

Diluir 10 mL de la solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.00417 M en 100 ml de agua deionizada. Agregar 30 mL de H_2SO_4 concentrado y enfriar al chorro de agua o en baño de hielo; valorar con solución de sulfato ferroso amoniacal (0.02 M), usando 2 ó 3 gotas (0.1 a 0.15 mL) de ferroín como

indicador, hasta el cambio de color de azul verdoso a café rojizo. Valorar por triplicado. Para valorar el FAS ± 0.01 M use la solución 0.002085 M de dicromato de potasio, siguiendo las indicaciones antes mencionadas.

Fórmula

$$M_2 = \frac{(M_1) (6) \times V_1}{V_2}$$

En donde:

M_2 : Molaridad del sulfato ferroso amoniacal.

M_1 : Molaridad de $K_2Cr_2O_7$ usado.

V_1 : Volumen del $K_2Cr_2O_7$ (10 mL).

V_2 : Volumen gastado del FAS.

Indicador de ferroín. Disolver 1.485 g de 1,10 fenantrolina monohidratada y 695 mg de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ en agua; diluir a 500 mL. Si se usa el ferroín comercial, diluir por un factor de 5 (1+4).

Preparación de los viales con los reactivos para la digestión.

1. Lavar los viales con ácido sulfúrico al 20% y enjuagarlos perfectamente con agua deionizada, para prevenir contaminación. Agregar los reactivos de acuerdo con la siguiente tabla:

CANTIDADES DE REACTIVOS PARA LOS VIALES		
Viales de digestión	Solución de digestión mL	Reactivo H_2SO_4 mL
16 x 100 nm	1.5	3.5

Marcar las cajas donde se coloquen los viales, según el reactivo de digestión que se haya usado A, B o C, además de la fecha de preparación, que será el número de lote. Ejemplo: lote A051102, corresponderá a viales que soportan la más alta concentración de DQO preparados el 5 de noviembre del 2002. Mantenerlos en lugar obscuro, de preferencia en el refrigerador.

II.7 MATERIAL

Pipeta volumétrica clase "A" o automática 2.0 mL.

Vasos de precipitados de 50 y 150 mL o tubos Nessler de 100 mL.

Viales de digestión de 16 x 100 mm con tapón de teflón con reactivos para DQO.

Microbureta clase "A" o bureta automática.

Barra magnética cubierta de teflón.

II.8 CONDICIONES DE LA MUESTRA

Colectar las muestras dentro de recipientes de vidrio, los recipientes de plástico solo pueden usarse si están libres de contaminación de materia orgánica.

Deben analizarse inmediatamente después de su colección; si no es posible, se preservan con 2 mL de H₂SO₄ concentrado por litro de muestra a pH<2 y se refrigeran a 4°C máximo 28 días. Cuando se agregan cantidades significativas de preservador, se debe hacer una corrección por volumen de ácido extra.

Para valorar el FAS, haga al menos tres titulaciones.

II.9 PRECAUCIONES

1. Cuando se haga la digestión, colocar el escudo de protección al digestor.
2. Usar el equipo de seguridad, guantes, lentes.
3. Siempre usar la misma cantidad de indicador en el lote.
4. Las muestras con sólidos suspendidos o sedimentables deben homogeneizarse con un agitador magnético, para que sean representativas.
5. Para muestras de agua residual, con alta DQO, hacer diluciones en matraces volumétricos, con el fin de reducir los errores inherentes a mediciones de pequeños volúmenes.
6. Para muestras que presentan sólidos suspendidos, correr al menos un duplicado por muestra, la diferencia de duplicados de estas muestras (con sólidos suspendidos) no

debe ser mayor al 5%, repetir las muestras tantas veces como sea necesario, hasta que se cumpla el criterio anterior.

7. cuando prepare los viales trabajar con guantes aislantes, porque la disolución es fuertemente ácida y el vial se calienta en este proceso.
8. El sulfato de plata y el sulfato mercuríco son tóxicos, evitar el contacto con estos reactivos puros, así como con sus disoluciones.
9. Si usa diferentes lotes de viales meta blancos de agua deionizada para cada lote.

II.10 PROCEDIMIENTO

1. Precalentar el digestor HACH de DQO a 150°C. Destapar el vial que contiene los reactivos de digestión. Mantener el vial en el ángulo de 45°.
2. Pipetear cuidadosamente 2.0 mL de muestra (previamente homogeneizada con un agitador magnético), dentro del vial. Cerrar el vial para que no se escapen vapores, asegurarse que el tapón esté bien cerrado. Suavemente invertir el vial varias veces, destapando después de cada inversión para liberar presión. Precaución, el vial se calentará en este proceso, trabaje con guantes térmicos.
3. Preparar dos testigos con agua deionizada por cada lote de muestras.
4. Colocar el vial en el reactor precalentado e inicie a contar el tiempo. Colocar el protector del digestor. Anotar el lote(s) de vial usado, así como la clave del equipo en el cual se hizo la digestión.
5. La digestión de las muestras debe ser por 2 horas. Después de las dos horas de digestión, en caliente, retirar los viales e invertirlos varias veces, permitir que lleguen a temperatura ambiente.
6. Transvasar el contenido del vial a un tubo Nessler o a un vaso de precipitados de 50 mL, enjuagar el interior del vial con 2 mL de agua deionizada y agregarlo al mismo tubo Nessler. Colocar un magneto en el tubo Nessler y agregar dos o tres gotas de indicador ferroín, con agitación.
7. Titular, con agitación, el contenido del tubo Nessler con una solución de sulfato ferroso amoniacal valorado hasta que el color intenso de la muestra cambie de azul verdoso a

naranja pardo (café). La solución de sulfato ferroso amoniacal tiende a degradarse con el tiempo, por lo que la solución debe valorarse frecuentemente.

8. Incluir un estándar por cada lote o cada 10 muestras, además de los blancos o testigos, una muestra por triplicado y una muestra adicionada con estándar.
9. Desechar las muestras tituladas en un frasco únicamente para desechos de DQO para posterior neutralización; no verter los testigos al desagüe. Los residuos deben ser tratados siguiendo el procedimiento CAQAF8-05.

II.11 CÁLCULOS

Fórmula

$$DQOT \text{ mgO}_2 / L = \frac{(a - b)M \times 8000}{\text{mL de muestra}}$$

En donde:

$DQOT \text{ mgO}_2 / L$: Demanda Química de Oxígeno Total

a: mL de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ usados para el testigo

b: mL de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ usados para la muestra

M: Molaridad del $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

NOTA: Asegurarse de indicar que los resultados son DQO totales.

Reportar tres cifras significativas.

Para muestras duplicadas verificar que el % de diferencia esté dentro del intervalo permitido e el procedimiento CAQAF7-05.

II.12 FORMATO PARA REALIZAR LOS CÁLCULOS DE LA DQO

$$mg/L \ DQO = \frac{C * N_{FAS} * 8000}{mL \ de \ muestra}$$

PROCEDENCIA	mL DE MUESTRA	N DE FAS	mL FAS MUESTRA A	mL MUESTRA B	DIFERENCIA A-B=C	DQO mg/L