



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**UNIDAD PROFESIONAL INTERDISCIPLINARIA DE INGENIERÍA
CAMPUS GUANAJUATO**

**TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON ATRAZINA Y 2,4-D
MEDIANTE FOTOCATÁLISIS SOLAR EN PLANTA PILOTO**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO EN
BIOTECNOLOGÍA**

PRESENTA

BUZO MUÑOZ VIANEY DEL ROCÍO

**DIRECTOR DE TESIS: DR. JUAN MANUEL PERALTA HERNÁNDEZ
ASESOR INTERNO: DRA. MA. DEL CARMEN SALAZAR HERNÁNDEZ**



SILAO DE LA VICTORIA, GTO. JUNIO 2013

SOY POLITÉCNICO

Porque aspiro a ser todo un hombre,

Porque exijo mis deberes antes que mis derechos,

Por convicción y no por circunstancia,

Para alcanzar las conquistas universales y ofrecerlas a mi pueblo,

Porque me duele la Patria en mis entrañas y aspiro a calmar sus dolencias,

Porque ardo en deseos de despertar al hermano dormido,

Para prender una antorcha en el altar de la Patria,

Porque me dignifico y siento el deber de dignificar a mi institución,

Porque mi respetada libertad de joven y estudiante me impone la razón de respetar este recinto,

Porque traduzco la tricromía de mi bandera como trabajo, deber y honor.

Decálogo: IPN

AGRADECIMIENTOS

Agradezco sinceramente al Dr. Juan Manuel Peralta Hernández, asesor de tesis, así como a la Dra. Carmen Salazar, asesora interna, por haber confiado en mi persona. A la Dra. Karen Esquivel por adentrarme en el fascinante tema de la fotocatalisis y al Dr. Isarain Chávez por sus sugerencias y comentarios para la elaboración de esta tesis.

Al Centro de Innovación Aplicada en Tecnología Competitivas, CIATEC, por el apoyo económico otorgado para la realización de este estudio y por permitirme el uso de su equipo e instalaciones, así como a la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Guanajuato, UPIIG.

A Catalina de la Rosa, Fátima Olaez, Adriana Saldaña y Orlando García por sus valiosas sugerencias e invaluable apoyo en el desarrollo de este estudio, por su amable compañía y buen ánimo.

A Fernando Segoviano, Viviana Villalobos, Willie Ocaña, Alma Ordóñez, Fabiola Buzo, Jorge Galván, Paulina Delgado, Diana Sáenz y a todos mis amigos, por compartir los buenos y malos momentos, por su apoyo incondicional.

Al Dr. José Luis Palacios y a Don Ernesto Gómez, por haber confiado en mí desde la iniciación de mis estudios universitarios, por su ayuda y consejos.

A mi familia por el apoyo que siempre me han brindado y a todas aquellas personas que contribuyeron de diversas maneras en la realización de este trabajo.

DEDICATORIA

A mis padres, Cecilia y Antonio, por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante, por sus ejemplos de perseverancia y constancia que los caracteriza y que me han infundido siempre, por el valor mostrado para salir adelante, por su amor. A mis hermanos, Socorro, Antonio y Verónica por estar conmigo y apoyarme siempre, por su comprensión y tolerancia, por ser para mí un ejemplo a seguir. A mis amigos por su alegría y motivación, por su compañía. Al Dr. Juan Manuel Peralta por darme la oportunidad de pertenecer a su grupo de trabajo, por la confianza depositada en mí, por compartir sus conocimientos y por la dirección de este trabajo.

ÍNDICE GENERAL

1.MARCO TEÓRICO	13
1.1. Recursos hídricos.....	13
1.2. Agricultura y contaminación	14
1.3. Plaguicidas.....	18
1.3.1. Herbicidas triazínicos	21
1.3.2. Herbicidas clorofenoxi	23
1.4. Procesos avanzados de oxidación.....	24
1.4.1. Fotocatálisis heterogénea.....	26
1.4.1.1. Dióxido de titanio	29
1.5. Factores físicos que afectan la fotocatálisis heterogénea	33
1.5.1. Intensidad de la luz y longitud de onda	33
1.5.1.1. Energía útil de la radiación solar	33
1.5.2. Naturaleza y concentración del fotocatalizador.....	34
1.5.3. Naturaleza y concentración del contaminante	34
1.5.4. pH	34
1.5.5. Temperatura de reacción	35
1.5.6. Adición de oxidantes	36
1.6. Concentradores de energía solar.....	37
1.6.1. Colector parabólico compuesto	39
1.7. Técnicas de medición	42
1.7.1. Carbono Orgánico Total	42
1.7.2. Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis)	43
1.7.2.1. Concentración de atrazina y 2,4-D	43
1.7.2.2. Concentración de peróxido de hidrógeno.....	44
2. ANTECEDENTES	45
3. JUSTIFICACIÓN.....	47
4. HIPÓTESIS	47
5. OBJETIVOS.....	47
5.1. Objetivo general	47
5.1.1. Objetivos específicos.....	47

6. MATERIALES Y MÉTODOS.....	49
6.2. Métodos	49
6.2.1. Escala laboratorio	50
6.2.2. Escala planta piloto.....	50
6.2.2.1. Fotocatálisis heterogénea en el CPC	52
6.3. Técnicas analíticas.....	54
6.3.1. Determinación de TOC.....	54
6.3.2. Determinación de la degradación de atrazina y 2,4-D	54
6.3.3. Determinación del consumo de H ₂ O ₂	55
7. RESULTADOS Y DISCUSIONES	56
7.1. Degradación de la mezcla de herbicidas a escala laboratorio	56
7.2. Degradación de la mezcla de herbicidas a escala planta piloto.....	59
8. CONCLUSIONES.....	68
9. PERSPECTIVAS	69
10. REFERENCIAS	70

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Extracción estimada de agua dulce en los países latinoamericanos.....	14
Tabla II. Clasificación de los plaguicidas según su toxicidad de acuerdo a la DL_{50}	19
Tabla III. Clasificación de los plaguicidas según la familia química.....	19
Tabla IV. Propiedades físicas y químicas de la atrazina	22
Tabla V. Propiedades físicas y químicas del 2,4-D.....	24
Tabla VI. Potenciales de reducción estándar de algunos oxidantes en medio ácido.....	26
Tabla VII. Características físicas de TiO_2 Degussa P25	30
Tabla VIII. Condiciones experimentales en la degradación de atrazina y 2,4-D	46
Tabla IX. Reactivos empleados en la experimentación.....	49
Tabla X. Equipos e instrumentos empleados durante la experimentación	49
Tabla XI. Factores y niveles del diseño central compuesto	51
Tabla XII. Diseño central compuesto de 4 factores y 2 niveles	51
Tabla XIII. Características de cada fotorreactor empleado en la fotocatalisis heterogénea.....	52
Tabla XIV. ANOVA de la degradación de Gesaprim®-Esteron* 47-M	60
Tabla XV. Valores de mejor tratamiento y condición óptima en la MSR.....	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Distribución del agua en la Tierra.....	13
Figura 2. Complejidad jerárquica de los problemas de calidad del agua relacionados con la agricultura.....	15
Figura 3. Procesos que afectan a los plaguicidas en el medio ambiente	16
Figura 4. Procesos que afectan a la distribución de los plaguicidas en el medio ambiente y por los cuales llegan al hombre	17
Figura 5. Diagrama que muestra las vías causales, desde las fuentes hasta las deficiencias, relacionadas con los herbicidas.	20
Figura 6. Estructura química general de las s-triazinas	22
Figura 7. Estructura química de la atrazina	22
Figura 8. Estructura química del 2,4-D	23
Figura 9. Tecnologías para el tratamiento de aguas contaminadas	25
Figura 10. Proceso fotofísico y fotoquímico durante la activación de un semiconductor.....	28
Figura 11. Banda prohibida (band gaps) y potenciales redox (vs. NHE) at pH=1. En paréntesis, longitud de onda asociada a la energía necesaria de salto de banda.....	29
Figura 12. Procesos primarios que participan en la mineralización de los compuestos orgánicos	30
Figura 13. Reactores de mayor empleo en procesos fotocatalíticos.....	37
Figura 14. Colector cilindro-parabólico con seguimiento de dos ejes instalado en la Plataforma Solar de Almería, PSA, España.....	38
Figura 15. Izquierda: captador solar estático de placa inclinada (cerrada) con catalizador (TiO ₂) soportado (PSA). Derecha: colector tipo balsa superficial, PSA. Centro: prototipo de captador tubular (National Renewable Energy Laboratory, USA).	39
Figura 16. Reflectancia espectral de diferentes metales electro-depositados al vacío	40
Figura 17. Radiación solar reflejada en un CPC	40
Figura 18. Transmitancia de diferentes materiales válidos para reactores fotocatalíticos	41
Figura 19. Esquema de la medición de TC e IC.....	43
Figura 20. Orientación y ángulo de inclinación del CPC.....	52
Figura 21. Esquema de la planta piloto solar (módulo CPC, bomba de recirculación, tanque reservorio y tubos conectores).....	53
Figura 22. Automuestreador ASI-L (izquierda) y analizador de TOC-L (derecha) de Shimadzu	55

Figura 23. Espectrofotómetro de UV-Vis Jenway 6715.....	55
Figura 24. Degradación de la mezcla de herbicidas; 50:50 (ATZ: 2,4-D) con 100 mg/L de TiO ₂ en suspensión a pH 3 (■) y pH=7 (●); empleando lámpara de UV (380-400) nm.....	56
Figura 25. Degradación de las mezclas de herbicidas, 50:50 (ATZ: 2,4-D) con 200 mg/L de TiO ₂ en suspensión a pH= 3 (■) y pH=7 (●); empleando lámpara de UV (380-400) nm.	57
Figura 26. Degradación de las mezclas de herbicidas empleando como fuente de fotones la energía solar, 50:50 (ATZ: 2,4-D), TiO ₂ 100 mg/L pH 3 (■) y pH 7 (●).....	58
Figura 27. Degradación de las mezclas de herbicidas empleando la energía solar, 50:50 (ATZ: 2,4-D), TiO ₂ 200 mg/L pH 3 (■) y pH 7 (●).....	58
Figura 28. Comparación de los mejores tratamientos 50:50 mg/L ATZ: 2,4-D, con radiación solar, 200 mg/L de TiO ₂ a pH 7 (■) y con lámpara de UV, 200 mg/L de TiO ₂ pH 7 (●)....	59
Figura 29. Efecto del pH y concentración de catalizador TiO ₂ a 100 mg/L (■) y 200 mg/L (▲) con a) 50 mg/L y b) 60 mg/L de 2,4-D, y concentración constante de atrazina (90 mg/L), sobre el porcentaje de degradación en TOC.....	62
Figura 30. Superficie de respuesta para la degradación de la mezcla de herbicidas (atrazina y 2,4-D).....	63
Figura 31. Degradación fotocatalítica de atrazina (■) y 2,4-D (●) en presencia de TiO ₂ (100 mg/L) en suspensión a pH 7.	64
Figura 32. Consumo de H ₂ O ₂ durante la degradación fotocatalítica	65
Figura 33. Mineralización de la mezcla de herbicidas, Gesaprim®-Esteron* 47-M, durante el tratamiento de fotocatálisis solar.	66

ABREVIATURAS

$\cdot\text{OH}$	Radicales libres hidroxilo
2,4-D	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético
ANOVA	Análisis de la varianza
Atrazina, ATZ	6-Cloro- N^2 -etil- N^4 -isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina
CIATEC	Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas
CL ₅₀	Concentración letal media
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua
COPs	Compuestos Orgánicos Persistentes
CPC	Colector Parabólico Compuesto
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DL ₅₀	Dosis letal media
e^-_{BC}	Electrones en la banda de conducción
FAO	Organización de la Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
h^+/e^-	Par hueco/electrón
h^+_{BV}	Huecos en la banda de valencia
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Resolución
IC	Carbono Inorgánico
MSR	Metodología de Superficie de Respuesta
NDIR	Detección por un analizador de gases de infrarrojo
O ₂	Oxígeno
OMS	Organización Mundial de la Salud
PAOs	Procesos Avanzados de Oxidación
PTCs	Reactores Cilindro-Parabólicos
pzc	Punto isoeléctrico
TC	Carbono Total
TiO ₂	Dióxido de Titanio
TOC	Carbono Orgánico Total
US EPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América

RESUMEN

La agricultura es una parte importante de la economía a nivel mundial siendo el principal consumidor de agua dulce y a su vez es el principal factor de contaminación y degradación de éste recurso [1]. México emplea cerca del 77% de la extracción anual de agua dulce para fines agrícolas [2]. La necesidad de producir alimentos en cantidad suficiente ha originado una utilización cada vez mayor de fertilizantes y plaguicidas, ocasionado la contaminación de las aguas superficiales y freáticas, éstas al ser empleadas para riego o consumo humano pueden ocasionar graves problemas de salud, debido a que el principio activo de los plaguicidas es almacenado en los tejidos grasos de los organismos [1, 3].

En México, el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) y la 6-Cloro- N^2 -etil- N^4 -isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina (atrazina) ocupan los primeros lugares en consumo con 66 y 67 toneladas por año, respectivamente [4]. La atrazina y el 2,4-D se encuentran en una gran variedad de pesticidas comerciales, como en el Gesaprim® y el Esteron* 47-M, respectivamente, siendo estos compuestos persistentes y tóxicos en el medio ambiente. Ante esta problemática, se ha propuesto el uso de la fotocatalisis heterogénea solar, para la degradación de los plaguicidas comerciales, empleando dióxido de titanio (TiO_2) en suspensión. Realizando los estudios a escala laboratorio para determinar las mejores condiciones de degradación y emplear éstas a escala piloto en un Colector Parabólico Compuesto (CPC).

El análisis de metodología de superficie de respuesta (MSR), se aplicó para evaluar el efecto de las variables como la concentración de catalizador, concentración de herbicidas y pH sobre la reacción fotocatalítica. La variable de respuesta fue el grado de mineralización de la mezcla de herbicidas expresado en porcentaje de degradación de carbono orgánico total (TOC) después de 30 minutos de irradiación. Las condiciones óptimas mostraron 52% de degradación en TOC mientras que el seguimiento por espectrofotometría de UV-Vis mostró una degradación de 18% de atrazina y un 72% de 2,4-D. La MSR fue una técnica adecuada en la obtención de los parámetros óptimos del proceso fotocatalítico.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Recursos hídricos

Cerca de tres cuartas partes de la superficie terrestre está cubierta por agua, el 97.41% es agua salada, perteneciente a los océanos y mares [5]. La mayor cantidad de agua dulce se encuentra en los glaciares o aguas subterráneas hasta los 1000 m de profundidad, dejando un porcentaje muy bajo para el agua fácilmente accesible de lagos y ríos (Figura 1). La distribución de agua en la Tierra no es equitativa y aunque en algunas regiones se cuente con agua suficiente para cubrir las necesidades de cada individuo en muchas otras no lo hay [6].

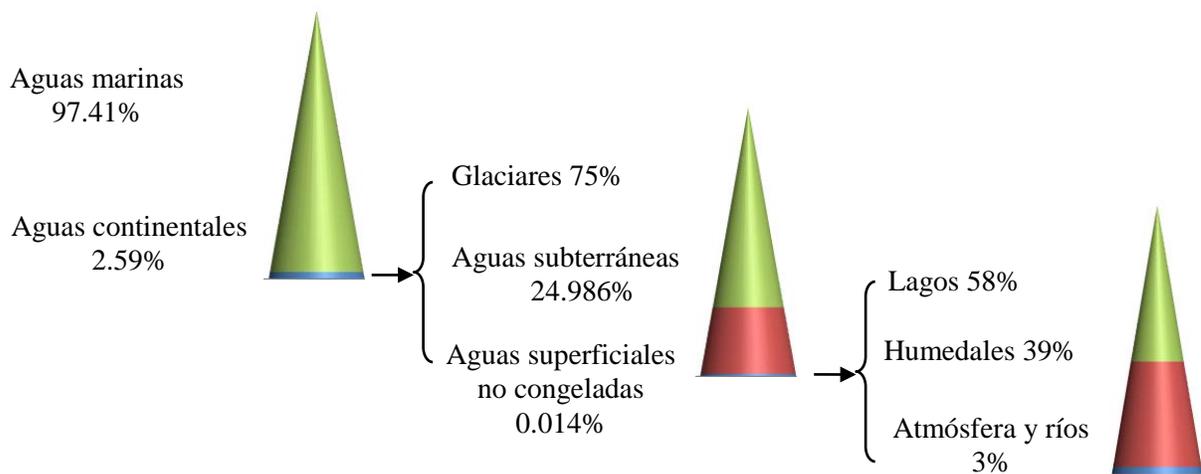


Figura 1. Distribución del agua en la Tierra [5, 6]

América del Sur produce cerca del 26% de los recursos hídricos mundiales. La disponibilidad de agua dulce en algunos países Latinoamericanos muestra gran heterogeneidad, desde 1319 m³ por habitante en Haití hasta 56179 m³ por habitante en Perú (Tabla I). México cuenta con 3651 m³ per cápita de agua dulce, anualmente se extrae el 17.5% de este recurso por lo que es el segundo país en América Latina con mayor porcentaje de extracción anual, de ésta extracción emplea el 77% para fines agrícolas [2]. En la actualidad cerca del 40% de la población mundial vive en áreas con problemas hídricos de un nivel moderado-alto. Se estima que para el año 2025 dos tercios de la población mundial vivirá en áreas que enfrenten dichos problemas hídricos [6].

Tabla I. Extracción estimada de agua dulce en los países latinoamericanos [2]

País	Agua dulce			
	Recursos internos renovables		Extracción anual	
	Metros cúbicos per cápita	Miles de millones de metros cúbicos	% del total de los recursos	% para la agricultura
Argentina	6889	32,6	4	66
Bolivia	31054	2	0.3	57
Brasil	28037	58,1	0.7	55
Chile	52136	11,3	1.2	70
Colombia	46261	12,7	0.6	39
Costa Rica	24484	2,7	2.4	53
Cuba	3385	7,6	19.8	75
Ecuador	30291	3,5	3.6	92
El Salvador	2881	1,4	5.5	55
Guatemala	7781	2,9	2.6	55
Haití	1319	1,2	8.6	78
Honduras	12877	1,2	1.2	58
Jamaica	3489	0,6	6.2	34
México	3651	79,8	17.5	77
Nicaragua	33221	1,3	0.7	84
Panamá	42578	0,5	0.3	51
Paraguay	14822	0,5	0.1	71
Perú	56179	19,3	1	85
Puerto Rico	1790	1	14	7
Rep. Dominicana	2144	3,5	16.6	64
Trinidad y Tobago	2874	0,2	6	9
Uruguay	17639	3,7	2.6	87
Venezuela	25451	9,1	0.7	44

1.2. Agricultura y contaminación

El agua al ser un elemento importante en la generación de las riquezas necesarias para el desarrollo está involucrada en todas las actividades productivas, convirtiéndose en un factor decisivo de la calidad de vida de las personas [6]. El acceso a alimentos es un problema prioritario de nuestros tiempos, siendo la agricultura una parte importante de la economía a nivel mundial. La agricultura es el principal consumidor de agua dulce, ya que utiliza un promedio mundial del 70% de todos los suministros hídricos superficiales, y a su vez es el principal factor de contaminación y degradación de éste recurso tanto de aguas superficiales como subterráneas teniendo por consecuencia la erosión y la infiltración química [1]. La Organización de la

Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (*FAO*, por sus siglas en inglés), estima que 3 millones de personas, en su mayoría países en vía de desarrollo, mueren anualmente como consecuencia de enfermedades transmitidas por el agua [7].

La contaminación agrícola de fuentes no localizadas, es decir, contaminantes que no tiene un punto claro de ingreso en los cursos de agua que lo reciben, establece una diversidad y relativa complejidad como se muestra en la Figura 2, ocasionando disfunción de los ecosistemas así como pérdida de biodiversidad y contaminación de aguas subterráneas en su mayoría por compuestos orgánicos persistentes (COPs) [1].

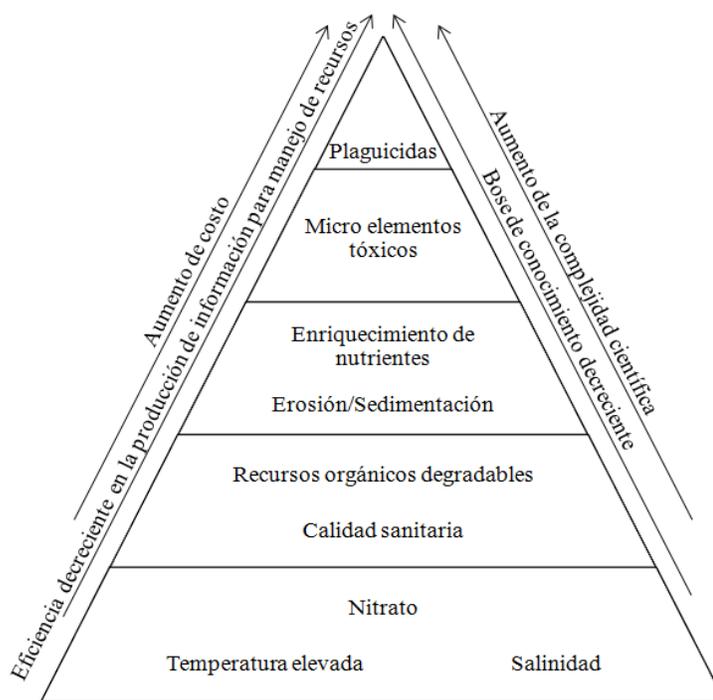


Figura 2. Complejidad jerárquica de los problemas de calidad del agua relacionados con la agricultura [1]

El incremento en la producción y uso de compuestos químicos empleados en la agricultura como son los plaguicidas ha dado origen a una creciente preocupación, debido a su grado variable de degradación fotoquímica, química y bioquímica. El uso indiscriminado de estos compuestos ha ocasionado que se encuentren residuos de los mismos, en todas las regiones geográficas incluyendo océanos, desiertos y zonas polares. Los factores principales que influyen en el comportamiento medioambiental de los plaguicidas son las propiedades físico-químicas de dichos compuestos (coeficiente de adsorción, solubilidad en agua, coeficiente de reparto octanol-agua, constante de ionización, estabilidad, volatilidad), el tipo de aplicación (formulación, método de aplicación, dosis, frecuencia), las características del suelo (textura, composición

química, actividad biológica), las prácticas culturales y las condiciones medioambientales (labrado, riego, drenaje, cubierta vegetal, lluvia, temperatura, viento) [8].

Los plaguicidas se desplazan por la superficie terrestre o penetran en el suelo, arrastrados por el agua de lluvia y nieve derretida. De acuerdo con la Figura 3, estos contaminantes se abren paso hasta las aguas subterráneas, tierras húmedas, ríos, lagos y finalmente, hasta los océanos en forma de sedimentos y cargas químicas transportados por los ríos [5, 8].

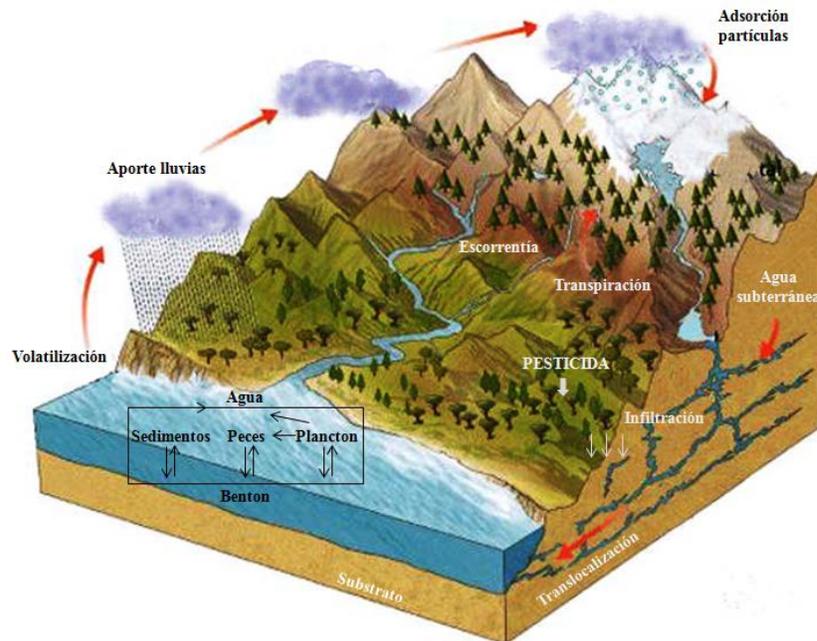


Figura 3. Procesos que afectan a los plaguicidas en el medio ambiente [8]

De la misma forma se ha demostrado su presencia en organismos de todos los niveles tróficos, desde plancton hasta las ballenas y animales del ártico. La Figura 4 indica que los seres humanos no están exentos de esta contaminación, ya que los plaguicidas se absorben o acumulan en diferentes medios que se encuentran en contacto con los humanos; por ejemplo varios plaguicidas se adsorben en vegetales que forman parte de la ingesta humana y vía estos medios son introducidos a los seres humanos; plaguicidas como el diclorodifeniltricloroetano (DDT), el aldrín, el dieldrín, el endrín, el endosulfan y el lindano debido a su alta liposolubilidad tienen a acumularse principalmente en el tejido celular subcutáneo así como en el componente graso de la leche materna y de la sangre [9].

Los plaguicidas pueden llegar al agua no solo por prácticas agrícolas, las cuales generan niveles de contaminación de hasta 10 $\mu\text{g/L}$, también pueden hacerlo a través de aguas

procedentes del aclarado de envases de plaguicidas y equipos de aplicación, cuya concentración alcanza los 100 mg/L, las aguas de desecho provenientes de las plantas de fabricación de plaguicidas generan la mayor fuente de contaminación con hasta 1000 mg/L [8].

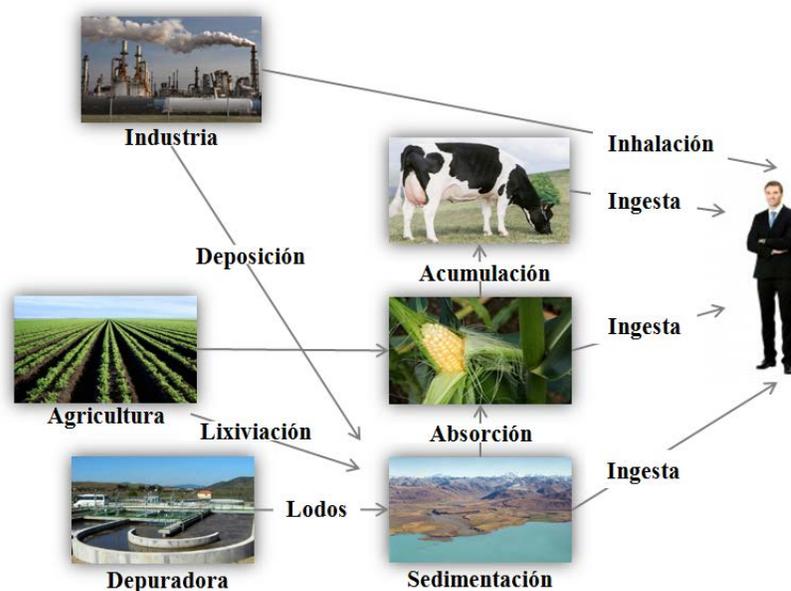


Figura 4. Procesos que afectan a la distribución de los plaguicidas en el medio ambiente y por los cuales llegan al hombre [8, 9]

Se estima que cerca del 70% de los desechos industriales en los países en vías de desarrollo se descargan sin tratamiento alguno, esta actividad ha provocado daños severos en los ecosistemas de agua dulce; cerca de la mitad de los humedales del planeta y más del 20% de las 10000 especies conocidas de agua dulce en el mundo se han extinguido [6]. En México sólo el 22% de agua residual de uso doméstico y el 15% del agua de industria reciben algún tratamiento para su recuperación, el resto se vierte en los cuerpos de agua [10].

El acceso a agua potable y a medios adecuados de saneamiento está ligado directamente a la salud humana y al progreso. En los países en vías de desarrollo, entre ellos México, la necesidad de producir alimentos en cantidad suficiente ha originado una expansión del riego así como una utilización cada vez mayor de fertilizantes y plaguicidas [1]. Sin embargo, del total de plaguicidas empleados en la agricultura, sólo el 1% del principio activo llega eficientemente a los cultivos para controlar o eliminar la plaga, por lo que el plaguicida restante se infiltra a través del suelo hasta llegar a las aguas freáticas [8, 11, 12]. La mayoría de los herbicidas, empleados en la agricultura son compuestos persistentes que al llegar a las aguas subterráneas las contaminan,

ésta al ser empleada en riego para los cultivos o para consumo humano ocasiona graves problemas de salud [3].

En México, si bien la producción de herbicidas ha disminuido en los últimos años, el consumo aparente de estos compuestos durante 2009 fue de 28,314 toneladas [13, 14]. En el estado de Guanajuato se emplean 1,482,242 hectáreas de suelo para actividades agrícolas, esto representa el 48.4% del total de la superficie disponible del estado, siendo los cultivos principales la fresa, brócoli, cebada, alfalfa, sorgo, maíz, trigo, etc. Estas actividades agrícolas son necesarias para llevar a cabo la producción de alimentos, por lo que se emplean herbicidas como Gesaprim® y Esteron* 47-M los cuales contienen como principio activo la atrazina y el ácido 2,4-diclorofenoxiacético, respectivamente, para el control de malezas que impiden el desarrollo o acaban con el cultivo [4, 15, 16]. Generalmente, la atrazina y el 2,4-D se aplican como una sola disolución en una relación 9:5. Estos productos contienen tensoactivos, surfactantes u otros componentes, que aseguran buenas características de almacenaje, además de facilitar su mezcla en agua y aumentar el tiempo de retención de los compuestos sobre la maleza [4].

1.3. Plaguicidas

Un plaguicida es cualquier sustancia destinada a prevenir, destruir, repeler o mitigar cualquier plaga que alcanza una capacidad letal amplia. El término incluye las sustancias destinadas a utilizarse como reguladoras del crecimiento de las plantas, defoliantes, desecantes, agentes para reducir la densidad de fruta o agentes para evitar la caída prematura de la fruta, y las sustancias aplicadas a los cultivos antes o después de la cosecha para proteger el producto contra la deterioración durante el almacenamiento y transporte [9, 17, 18].

Los plaguicidas se clasifican de acuerdo a algunas de sus características principales, como la toxicidad, la vida media, la estructura química y su uso. La Organización Mundial de la Salud (OMS), estableció en 1978 una clasificación basada en el grado de toxicidad, esto es, la capacidad del plaguicida de producir un daño agudo a la salud a través de una o múltiples exposiciones, en un periodo relativamente corto (Tabla II). La toxicidad se mide a través de la dosis letal media (DL_{50}), la cual es una estimación estadística de la cantidad de una sustancia tóxica (mg/kg) por peso corporal, necesaria para matar al 50% de los animales de experimentación (generalmente ratas), administrándosela por vía oral o dérmica durante un periodo determinado y seguimiento de periodo postexposición. Cuando la exposición a la

sustancia tóxica es a través del aire o el agua se le llama concentración letal media (CL₅₀) y se expresa en mg/L [9].

Tabla II. Clasificación de los plaguicidas según su toxicidad de acuerdo a la DL₅₀ [9]

Clase	Toxicidad	Ejemplos
Clase IA	Extremadamente peligrosos	Paratión, dieldrín
Clase IB	Altamente peligrosos	Eldrín, diclorvos
Clase II	Moderadamente peligrosos	DDT, clordano, atrazina, 2,4-D
Clase III	Ligeramente peligrosos	Malatión

También se clasifican debido a su vida media como permanentes, persistentes, moderadamente persistentes y no persistentes. Un compuesto es persistente de acuerdo a su capacidad de permanecer en un sustrato del ambiente en particular, después de que ha cumplido el objetivo por el cual se aplicó. Otra clasificación de los plaguicidas es de acuerdo a su estructura química, como se muestra en la Tabla III, éstos se clasifican en diversas familias que incluyen desde los compuestos organoclorados y organofosfatados hasta compuestos inorgánicos [9, 19].

Tabla III. Clasificación de los plaguicidas según la familia química [9, 19]

Grupo	Tipo	Ejemplos
Organoclorados	Insecticida (fungicida)	DDT, aldrín, endosulfán, endrín, dicamba, HCB
Organofosforados	Insecticida (fungicida)	Bromofos, diclorvos, malatión
Carbamatos	Insecticida (herbicida, fungicida)	Carbaril, metomilo, propoxur
Tiocarbamatos	Insecticida (herbicida, fungicida)	Ditiocarbamato, mancozeb, maneb
Piretroides	Insecticida	Cipermetrina, fenvalerato, permetrín
Derivados bipiridilos	Herbicida (fungicida)	Cloromequat, diquat, paraquat
Compuestos clorofenoxi	Herbicida	2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-T, 2,4,5-TP, MCPA
Derivados de triazinas	Herbicida (microbicida)	Atrazina, cianazina, ácido cianúrico, metribuzin, propazina, simazina
Derivados de anilina	Herbicida	Acetoclor, alaclor, butaclor
Urea	Herbicida	Clortolurón, diurón, fenurón, sidurón
Compuestos orgánicos del estaño		Cihexatina, dowco, plictrá
Compuestos inorgánicos		Arsénico pentóxido, fosfito de magnesio, cloruro de mercurio, arsenato de plomo, bromuro de metilo
Compuestos de origen botánico		Rotenona, nicotina, aceite de canola

Dentro de los plaguicidas se encuentran los herbicidas, los cuales son productos químicos utilizados en la manipulación y control de vegetación indeseable, son compuestos de amplia aplicación, desde el uso en la agricultura para el control de malezas que disminuyen la cantidad y calidad de las cosechas, en el mantenimiento de áreas verdes, como el tratamiento de parques, jardines, campos de golf y vías férreas hasta en el mantenimiento de grandes reservas de agua, por ejemplo, presas, embalses, diques, depósitos entre otros para el control de malas hierbas acuáticas [20].

La Figura 5 muestra como las diversas actividades y fuentes antropogénicas pueden suministrar corrientes con elevadas concentraciones de herbicidas y sus subproductos, los cuales pueden conducir a efectos letales y subletales sobre la biota acuática. Fuentes relacionadas con el desarrollo urbano (por ejemplo, plantas de tratamiento de aguas residuales) y la industria (por ejemplo, plantas de fabricación de herbicidas) pueden descargar en los arroyos efluentes que contienen herbicidas [20].

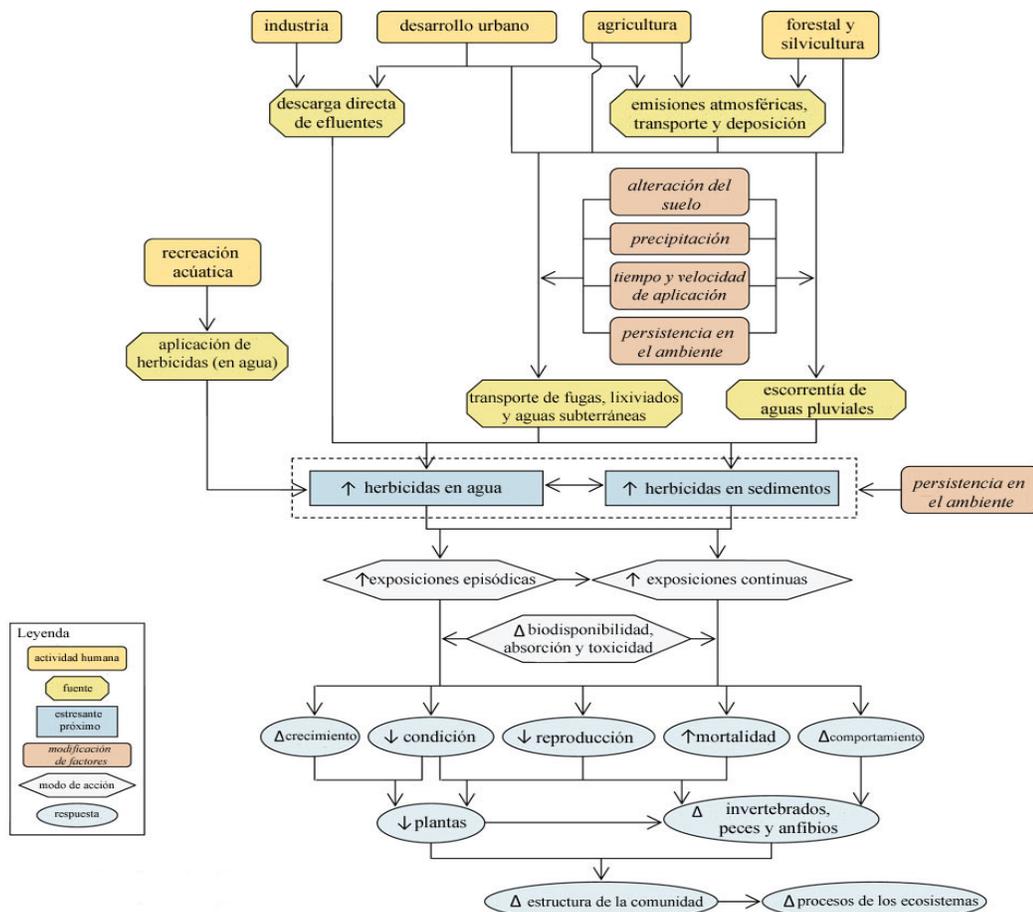


Figura 5. Diagrama que muestra las vías causales, desde las fuentes hasta las deficiencias, relacionadas con los herbicidas [20]

Normalmente los herbicidas son aplicados al suelo o la vegetación terrestre, lo que puede aumentar la carga de herbicidas en las aguas subterráneas y la escorrentía de aguas. La medida en que los herbicidas alcanzan corrientes depende de factores tales como los patrones de precipitación, el tiempo y velocidad de aplicación y la persistencia medioambiental de los herbicidas y sus subproductos.

En los ríos, los herbicidas se pueden disolver en la columna de agua o unidos a los sedimentos, y su impacto depende del medio en el que se producen. Las exposiciones pueden ser episódicas (por ejemplo, que se producen durante los eventos de precipitación) o continuas (por ejemplo, la exposición a herbicidas de sedimentos contaminados). La biodisponibilidad, la absorción, y la toxicidad de los herbicidas varían con las condiciones ambientales.

El aumento de los herbicidas en los arroyos puede afectar negativamente a la flora y fauna a través de varios mecanismos, entre ellos la reducción del crecimiento, condición, y reproducción; el aumento de la mortalidad y cambios en el comportamiento. Los herbicidas actúan en la inhibición de la división celular, la fotosíntesis, la producción de aminoácidos o imitando a hormonas naturales como la auxina, que regula el crecimiento, causando deformaciones en la planta. Estos efectos pueden resultar en deterioro biológico de invertebrados, peces y anfibios que a su vez puede contribuir a los cambios en la estructura de la comunidad y el funcionamiento de los ecosistemas [9, 20].

1.3.1. Herbicidas triazinicos

La aplicación de las s-triazinas como herbicidas fue descubierta en 1952. La actividad más importante de las triazinas es la destrucción de plantas en los primeros estados de desarrollo, de diez a quince días después de la germinación. Las triazinas penetran la cutícula de las hojas moviéndose hacia las puntas de las mismas y se absorbe en las raíces. Estos herbicidas interfieren en el proceso de asimilación de CO₂ y la formación del almidón [21].

El grupo de los herbicidas s-triazinas incluye el amitrol (aminotriazol), la atrazina, la cianazina, la simazina y la trietazina. Las s-triazinas poseen gran estabilidad debido a la configuración electrónica del anillo heterocíclico (Figura 6), este sistema anular está estabilizado por electrones que tienden a localizarse cerca de los átomos de nitrógeno por lo que son susceptibles a un ataque neutrófilo debido a la deficiencia de electrones [22].

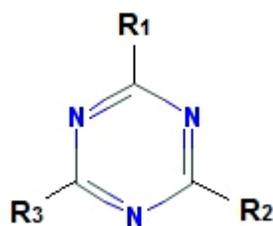


Figura 6. Estructura química general de las s-triazinas [22]

En la actualidad la atrazina, 6-cloro-N²-etil-N⁴-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina (Figura 7), es el herbicida más utilizado en el mundo, comercialmente también es conocido como Gesaprim 90, Aatrex 4L, Oleogesaprim, Zeazine, entre otros [23, 24].

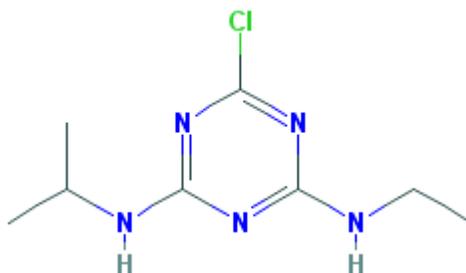


Figura 7. Estructura química de la atrazina [23]

A pesar de que la atrazina está considerada como un herbicida poco persistente, en condiciones frías y secas puede persistir durante más de 1 año debido a que no se absorbe fuertemente a las partículas del suelo teniendo una vida media de 60 a más de 100 días. La Tabla IV indica las propiedades químicas y físicas de la atrazina y de acuerdo a éstas se puede indicar que este compuesto químico tiene un alto potencial de contaminación en agua subterránea a pesar de tener una solubilidad moderada en agua (34.7 mg/L).

Tabla IV. Propiedades físicas y químicas de la atrazina [24]

Peso molecular	215.69 g/mol
Fórmula química	C ₈ H ₁₄ ClN ₅
Punto de fusión	175-177°C
Densidad específica	1.23 g/mL a 22°C
Solubilidad en agua	34.7mg/L a 26°C
Vida media en el suelo	60 < 100 días

De acuerdo a la toxicidad para los organismos y el medio ambiente la atrazina se clasifica como un herbicida tipo III, moderadamente tóxico, en los seres humanos provoca irritación

severa de ojos, degeneración suprarrenal, espasmos musculares, pérdida de peso y cáncer de mama. En animales de experimentación en dosis letales ha causado congestión de pulmones, riñones, hígado, bazo, cerebro y corazón hasta la muerte [24-27]. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América, *US EPA*, por sus siglas en inglés, establece que el nivel máximo permisible de atrazina en el agua para consumo humano es de 0.003 mg/L [28], en cambio la Comisión Nacional del Agua, *CONAGUA*, solo establece que el nivel máximo de atrazina para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada es de 0.002 mg/L [29].

1.3.2. Herbicidas clorofenoxi

El grupo de los herbicidas orgánicos llamados clorofenoxi o fenóxidos incluye al ácido 2(2,4-diclorofenoxi)propiónico (2,4-DP), el ácido (2,4,5-triclorofenoxi)acético (2,4,5-T), el ácido 2(2,4,5-triclorofenoxi)propiónico (2,4,5-TP), el ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético (MCPA), el ácido (2,4-diclorofenoxi)butírico (2,4-DB) y el ácido (2,4-diclorofenoxi)acético (2,4-D). Éste último fue desarrollado en 1941 siendo el primer herbicida selectivo producido en forma exitosa, y desde entonces es uno de los herbicidas de mayor uso en América Latina y el mundo. La estructura química del 2,4-D (Figura 8) se asemeja al del ácido-3-indol acético, una hormona producida de forma natural por las plantas para regular su propio crecimiento [30, 31].

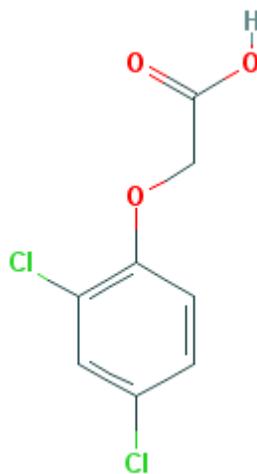


Figura 8. Estructura química del 2,4-D [31]

El 2,4-D es el ingrediente activo de los productos comerciales como el Esteron 47-M, Herbitec, Agrester 400, Herbipol 4-EB entre otros, éste se utiliza para el control de hierbas dicotiledóneas en cultivos de cereales como el trigo, cebada, avena, centeno, maíz, arroz y sorgo [32]. Actúa como una auxina persistente por lo que afecta el desarrollo de la pared celular

alargándola de forma descontrolada aumentando la cantidad de ARN y el ADN, esto conduce a la traducción descontrolada de proteínas más que a la proliferación celular y, finalmente provoca la destrucción del tejido vascular. La Tabla V muestra las propiedades físicas y químicas del 2,4-D, entre las cuáles se puede resaltar su solubilidad de 900 mg/L. Esta solubilidad permite que el herbicida penetre en el suelo hasta alcanzar las aguas freáticas o bien pueda ser arrastrado por la lluvia o el agua de riego hacia el agua superficial, provocando la contaminación de las mismas [32, 33]. La Organización Mundial de la Salud (OMS) consideró en 1982 que éste herbicida es moderadamente tóxico y recomendó que la concentración máxima aceptada de 2,4-D en el agua potable debe ser de 0-1 mg/L [34, 35]. La US EPA estable un nivel máximo de 0.07 mg/L [36] mientras que la Secretaría de Salud en México estable que se puede tener hasta 30 mg/L de éste ingrediente activo [37].

Tabla V. Propiedades físicas y químicas del 2,4-D [32]

Peso molecular	221.04 g/mol
Fórmula química	$C_8H_6Cl_2O_3$
Punto de fusión	138°C
Densidad específica	1.42 g/mL a 25°C
Solubilidad en agua	900 mg/L a 25°C
Vida media en el suelo	7 días

Las concentraciones máximas de 2,4-D establecidas por diferentes organizaciones han permitido prevenir la incidencia de algún problema potencial para la salud. El 2,4-D ha sido relacionado con la presencia de cáncer, disrupción endocrina, toxicidad reproductiva, neurotoxicidad, daño en riñones e hígado en ratas de experimentación [38]. En los seres humanos causa desde tos, ardor, mareos, pérdida temporal de la coordinación muscular hasta daños en el hígado, riñones y el sistema nervioso central, el nivel máximo en el que no se observan efectos tóxicos es de 1 mg/Kg-día [4]. Gosselin, R.E., Hoar, S. K y colaboradores, han asociado problemas de cáncer en una población agrícola de Kansas y Nebraska con la alta concentración de este contaminante en el subsuelo [22, 39, 40].

1.4. Procesos avanzados de oxidación

La Figura 9 muestra los diferentes métodos de tratamiento para el agua contaminada con compuestos orgánicos, los cuáles debe tener en cuenta la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar [41]. Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) son útiles como un pre-tratamiento para transformar los compuestos contaminantes en

biodegradables o como un post-tratamiento, para pulir las aguas antes de su descarga a los cuerpos receptores. Los métodos se pueden utilizar solos o combinados, ya sea con otros PAOs o con otros métodos convencionales; el uso de unidades modulares permite la selección de la mejor tecnología o combinación de tecnología para el tratamiento de un agua residual [8, 42-44]

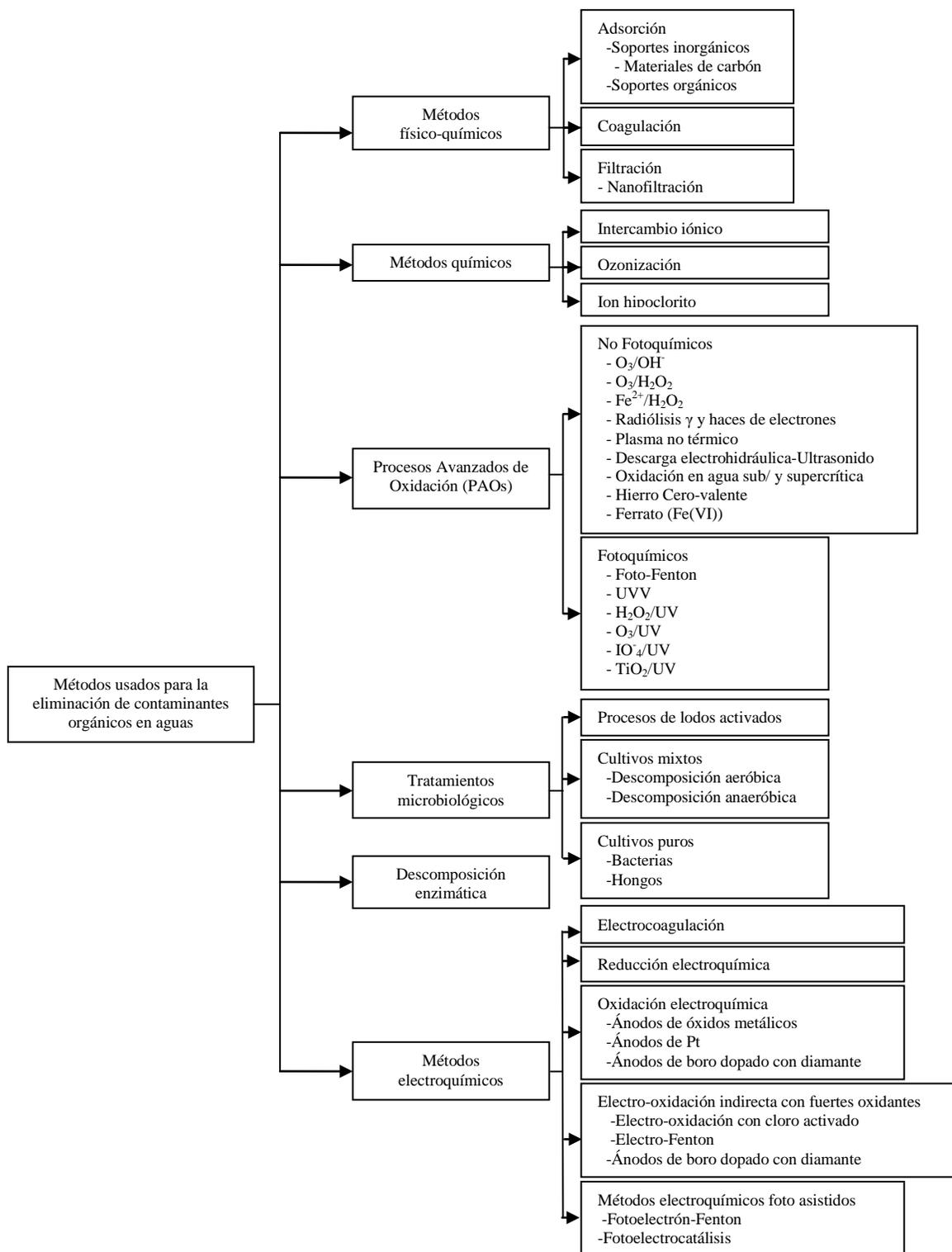


Figura 9. Tecnologías para el tratamiento de aguas contaminadas [41, 42]

Los PAOs, son procesos que implican el uso de radicales libres hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) en solución acuosa, los cuales son producidos por diferentes medios, tales como reacciones químicas, fotoquímicas o electroquímicas. Los $\bullet\text{OH}$ promueven la oxidación de compuestos orgánicos contaminantes presentes en aguas [45], ya que son especie fuertemente oxidante, de acuerdo con la Tabla VI el potencial estándar de los iones hidroxilos es de $E^\circ=2.8\text{ V}$, solo después del flúor, el cual es capaz de mineralizar los sustratos (reduciéndolos a CO_2 , H_2O e iones inorgánicos) [42, 46, 47].

Tabla VI. Potenciales de reducción estándar de algunos oxidantes en medio ácido [42, 46]

Oxidante	Potencial de reducción (V vs. NHE)
Flúor (F_2)	3.03
Radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$)	2.80
Oxígeno atómico (O_2)	2.42
Ozono (O_3)	2.07
Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)	1.77
Radical hidroperoxilo (HO_2)	1.70
Permanganato de potasio (KMnO_4)	1.67
Ácido hipobromoso (HBrO)	1.59
Dióxido de cloro (ClO_2)	1.50
Ácido hipocloroso (HClO)	1.49
Cloro (Cl_2)	1.36
Bromo (Br_2)	1.09
Yodo (I_2)	0.54

La oxidación fotoquímica es una de las tecnologías que ha recibido mayor atención debido a que es posible aumentar la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz, se evita el cambio de pH drásticos, aumenta la flexibilidad del sistema ya que se permite el uso de una variedad de oxidantes y condiciones de operación, en algunos casos es posible utilizar los procesos fotolíticos directos, es decir, no es necesario agregarle algún reactivo químico y finalmente se reducen los costos operativos debido a un menor consumo de potencia para generar $\bullet\text{OH}$ [48].

1.4.1. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea es un proceso de oxidación avanzada que se basa en poner en contacto la solución acuosa del compuesto a degradar con un sólido que actúa como catalizador, el cual tiene normalmente propiedades de semiconductor, este sólido se activa irradiándolo con

luz visible o ultravioleta (natural o artificial), una vez activado puede ser capaz de destruir los compuestos hasta su completa mineralización [49, 50].

El proceso fotocatalítico es un buen sustituto de los tratamientos que consumen demasiada energía ya que emplea energía solar renovable y libre de contaminación. Éste proceso se puede utilizar para la destrucción de una gran variedad de compuestos peligrosos en fase acuosa y gaseosa así como sólida (suelo), en algunos casos. La formación de residuos es mínima, los compuestos metálicos que son convertidos a estados menos tóxicos o no tóxicos pueden ser recuperados. Las condiciones de reacción para fotocátalisis son sencillas, el tiempo de reacción es moderado y los compuestos químicos de entrada adicionales son pocos [51].

La fotocátalisis es iniciada cuando un electrón fotoexcitado se mueve desde la banda de valencia del semiconductor (SC) fotocatalizador hasta la banda de conducción ya que la energía del fotón es absorbida, $h\nu$, deja un hueco en la banda de valencia, formando un par hueco-electrón (h^+/e^-) [50]. El fotón incidente en el semiconductor debe contener la energía necesaria para que pueda realizarse el salto de banda del electrón y así generar el par h^+/e^- , ésta energía debe ser igual o mayor a la energía del band gap (E_g); donde la longitud de onda del fotón puede determinarse de acuerdo a la ecuación de Planck (Ec. 1), en la cual h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz [52].

$$\lambda = \frac{hc}{E_g} \quad (Ec. 1)$$

Las reacciones que se observan en la fotocátalisis son: la fotoexcitación descrita por la ecuación 2, en la cual se genera el par hueco/electrón. La formación de iones superóxidos (Ec. 3), la ionización del agua (Ec. 4) y la protonación de superóxidos prolongan la vida útil del fotohueco (Ec. 5).



Como se muestra en la Figura 10, tanto la oxidación como la reducción pueden tener lugar en la superficie del semiconductor fotoexcitado; en este caso la recombinación entre el electrón y

el hueco se produce a menos que el oxígeno esté disponible para atrapar los electrones y formar el superóxido ($O_2^{\bullet-}$). El superóxido se protona para formar el radical hidroperoxilo (Ec. 6) y posteriormente este genera el peróxido de hidrógeno, H_2O_2 (Ec. 7). La reducción del oxidante/aceptor se lleva a cabo por medio de los e^-_{BC} (Ec. 8) mientras que la oxidación de un reductor/donante ocurre a través de los h^+_{BV} (Ec. 9) ambos procesos químicos se realizan sobre la superficie de la partícula SC [50].

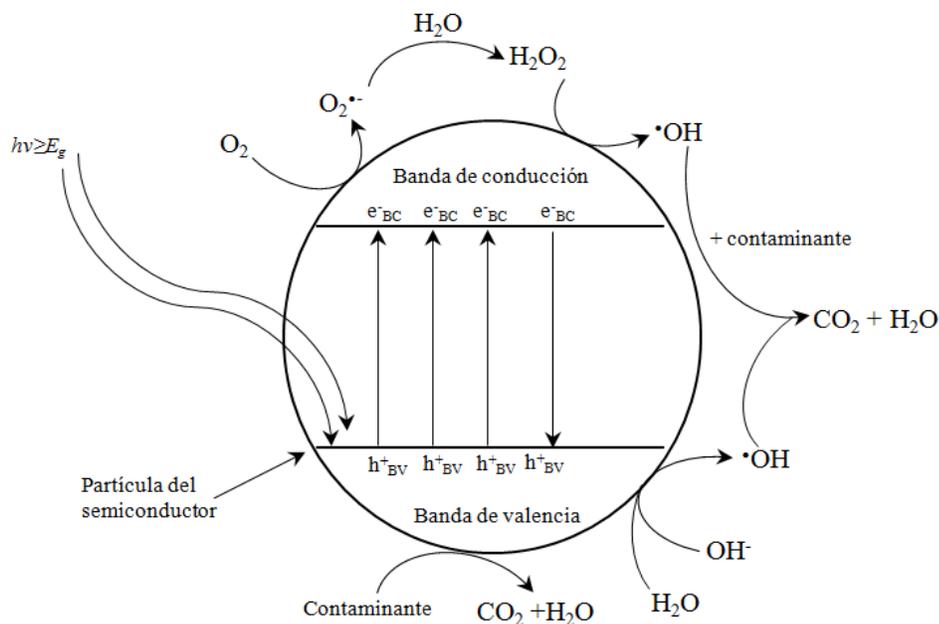
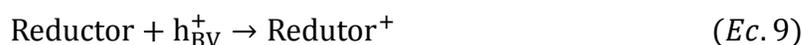
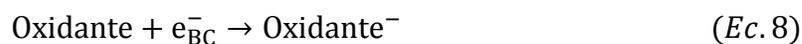
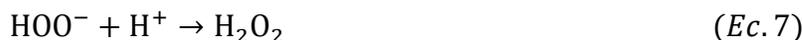


Figura 10. Proceso fotofísico y fotoquímico durante la activación de un semiconductor [50]



En estos procesos los fotocatalizadores más empleados son los óxidos metálicos semiconductores como TiO_2 , ZnO , ZnS , CdS , Fe_2O_3 y WO_3 [50]. En la Figura 11 se muestran éstos y otros semiconductores empleado en la fotocatalisis, donde se indica en paréntesis la longitud de onda de la radiación requerida para activar el catalizador [53].

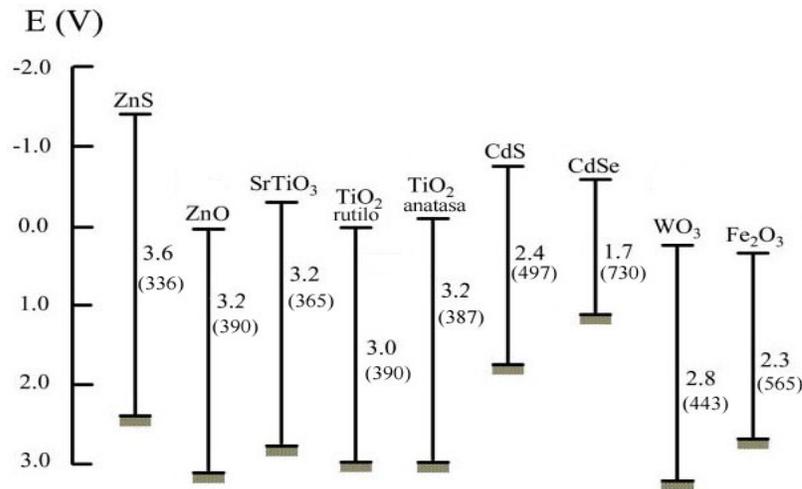


Figura 11. Banda prohibida (band gaps) y potenciales redox (vs. NHE) a pH=1. En paréntesis, longitud de onda asociada a la energía necesaria de salto de banda [53]

Un semiconductor ideal para la oxidación fotocatalítica se caracteriza por tener:

- Foto-estabilidad.
- Naturaleza inerte química y biológicamente.
- Disponibilidad y bajo costo.
- Capacidad para adsorber sustancias reaccionantes bajo la eficiente actividad fotónica ($h\nu \geq E_g$).

1.4.1.1. Dióxido de titanio

Se ha demostrado que el dióxido de titanio (TiO₂) es una de las sustancias semiconductoras más activas. Sólo el óxido de zinc (ZnO) es tan activo como el TiO₂, pero la fuerte resistencia del TiO₂ a las distintas sustancias químicas y a la fotocorrosión, así como su bajo costo e inocuidad son determinantes en el uso de este compuesto [8, 53, 54]. El TiO₂ se ha empleado como fotocatalizador usando como fuente de fotones la radiación solar UV, debido a que la energía del band gap en el TiO₂ es sobrepasada por la energía contenida en un fotón solar [52], mostrando además los rendimientos cuánticos máximos, es decir, el número de moles de producto formado por mol de fotones absorbidos siempre ha sido mayor durante el uso de éste fotocatalizador [55].

El TiO₂ más empleado en la fotocatalisis es el catalizador Degusa P-25, en la Tabla VII se muestran las características físicas de este compuesto inorgánico el cual es la forma más activa de

entre todas las disponibles. Este compuesto es una mezcla híbrida de entre 70-80% de anatasa y del 30-20% de rutilo, tiene además un área superficial de 50 m²/g [56, 57].

Tabla VII. Características físicas de TiO₂ Degussa P25 [56]

TiO ₂ Degussa P25	
Peso molecular	79.87 g/mol
Energía de ancho de banda	$E_g=3.2$ eV
Longitud de onda umbral	387 nm
Densidad	4.26 g/mL a 25°C
Punto de fusión	1850 °C
Corriente dieléctrica relativa	10
Área específica (BET)	50 m ² /g
Índice de refracción (Rutilo/Anatasa)	3.87/2.5-3
Tamaño medio de partícula	~ 21 nm
Proporción Anatasa: Rutilo	80-70 : 20-30
Densidad de estados extrínsecos (BC)	5×10^{19} cm ⁻³ , Temperatura ambiente
Densidad superficial de grupos OH ⁻	10^{12} - 10^{15} cm ⁻²

La Figura 12 muestran los procesos primarios involucrados en la mineralización de compuestos orgánicos cuando se emplea el TiO₂ como fotocatalizador [50]. Tanto la oxidación como la reducción se llevan a cabo sobre la superficie del catalizador, trayendo consigo la degradación de los contaminantes orgánicos a compuestos intermediarios y la posterior mineralización de los mismos. El radical [•]OH es la principal especie oxidante de compuestos orgánicos, durante el proceso fotocatalítico el TiO₂ facilita la formación del radical hidroxilo incrementando así la mineralización o degradación de los compuestos orgánicos [58].

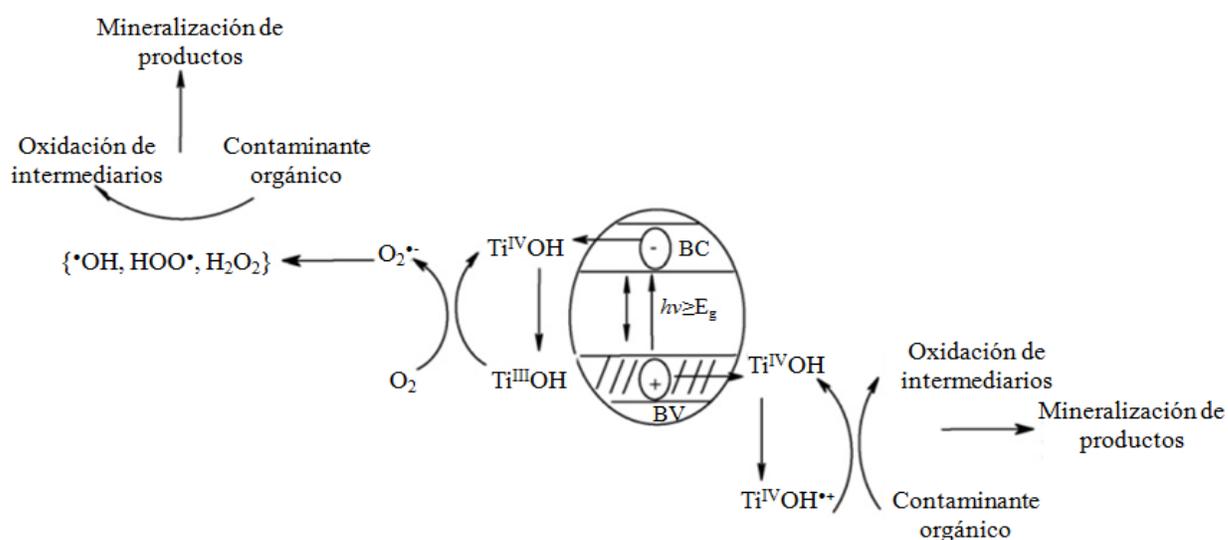


Figura 12. Procesos primarios que participan en la mineralización de los compuestos orgánicos [50]

El mecanismo de la fotocatalisis UV es iniciado cuando el TiO₂ es irradiado con luz UV mayor o igual a su band gap generando los huecos en la banda de valencia (h_{BV}^+) y electrones en la banda de conducción, e_{BC}^- (Ec. 10). El tiempo necesario para esta reacción es muy rápido, se encuentra en el orden de femtosegundos (fs).



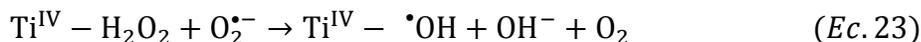
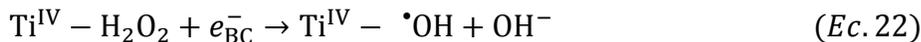
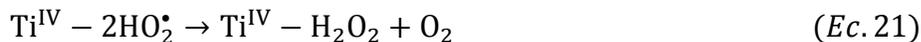
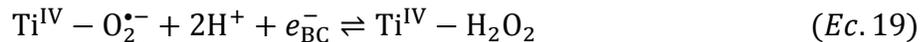
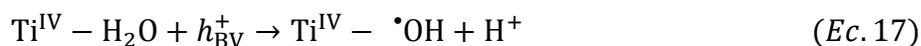
El sistema h_{BV}^+/e_{BC}^- migran hacia la superficie de la partícula donde el hueco interacciona con grupos ^-OH presentes en la superficie del TiO₂ generando así radicales $^*\text{OH}$ (Ec. 11); ésta reacción se produce en 10 nanosegundos (ns), mientras que a interacción entre los ^-OH de la superficie y el electrón conducen a la reducción del titanio (Ec. 12 y 13). Para la reacción 12, una trampa superficial donde es importante el equilibrio dinámico, son necesarios 100 picosegundos (ps) mientras que en una trampa profunda toma 10 ns (Ec. 13).



Antes de que se produzca la fotoexcitación del catalizador, es necesario que las especies reductoras (^-OH , H₂O, contaminantes) y oxidantes (O₂, $^*\text{OH}$) se encuentren previamente adsorbidas en la superficie para evitar la posible recombinación de los pares hueco/electrón, h^+/e^- (Ec. 14, 15 y 16). Estas reacciones compiten con las reacciones anteriores de portadores de carga.

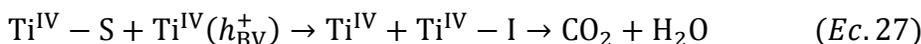
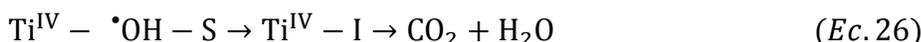
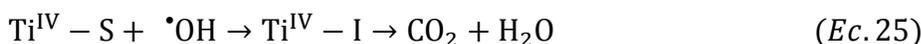


En medio acuoso, los h_{BV}^+ pueden reaccionar con las moléculas de agua adsorbidas en la superficie formando especies hidroxilo (Ec. 17), los electrones atrapados en la banda de conducción pueden reaccionar con el oxígeno disuelto en el sistema para formar radicales superóxidos (Ec. 18). En seguida los radicales superóxidos se someten a una serie de reacciones (Ec. 19-23) con los protones y electrones disueltos de la banda de conducción para formar peróxido de hidrógeno, radicales hidropoxi, aniones hidroxilo y radicales hidroxilo. Por lo tanto los radicales hidroxilo se generan tanto por los h_{BV}^+ como por los e_{BC}^- .

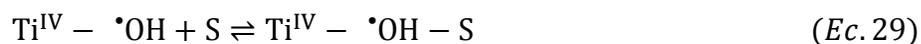


Un paso crucial en la fotocatalisis heterogénea está determinado por la reacción que tiene lugar en la superficie del TiO_2 . La reacción de la adsorción del contaminante (oxidante o reductor) sobre los sitios activos del fotocatalizador. Esto es seguido por la oxidación del reductor y la reducción del oxidante debido al ataque de los radicales hidroxilo y los e_{BC}^- , respectivamente. La oxidación se lleva a cabo durante 100 ns y la reducción se produce en 100 milisegundos (ms). Lo cual muestra que el poder oxidante de los h_{BV}^+ y de los radicales hidroxilo es siempre mayor al poder reductor de los e_{BC}^- .

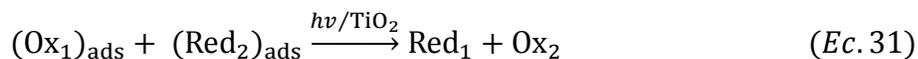
Las diferentes posibilidades en que los $\cdot\text{OH}$ o los h_{BV}^+ , sobre la superficie del fotocatalizador o en medio acuoso, pueden atacar y degradar compuesto orgánicos (S) se muestra en las ecuaciones 24-27.



La exposición prolongada a la radiación UV provoca que los reactivos que no han reaccionado, los productos intermedios (I) así como los productos separados de la superficie del catalizador puedan reaccionar (Ec. 28-30).



Por lo tanto la reacción global de la fotocatalisis puede representarse por la ecuación 31, donde los oxidantes se reducen y los agentes reductores se oxidan por la acción de la radiación UV sobre un semiconductor fotocatalítico [50, 51, 57, 58].



La degradación oxidativa fotocatalítica de muchos compuestos orgánicos por partículas semiconductoras, tales como el dióxido de titanio ha sido ampliamente reconocido como un prometedor método de tratamiento de aguas contaminadas. [34]

1.5. Factores físicos que afectan la fotocatalisis heterogénea

Las eficiencias fotocatalíticas dependen de varios factores como la composición química y pH del medio, el tipo y forma de disposición del catalizador, la intensidad de la luz y longitud de onda, el modo de operación, la temperatura, entre otros.

1.5.1. Intensidad de la luz y longitud de onda

La intensidad de la luz determina la cantidad de absorción de la luz por el semiconductor catalizador a una longitud de onda dada, tal como se mostró en la sección 1.4.1. La formación de pares h^+/e^- , la conversión global de contaminantes y la eficiencia del proceso son reguladas en gran medida por la distribución e intensidad de la luz en el reactor [59]. Se ha demostrado que la velocidad de degradación aumenta conforme aumenta la intensidad de la luz y que la naturaleza de la luz no afecta la vía de reacción [50].

1.5.1.1. Energía útil de la radiación solar

La radiación solar global recibida en la superficie terrestre se divide en radiación directa y radiación difusa; en la que la primera no sufre interacciones al atravesar la atmosfera, mientras que la segunda llega a la superficie con un dirección distinta a la directa debido a los procesos de absorción y dispersión de la luz en su paso a través de la atmósfera [57].

De toda la radiación que incide sobre la superficie terrestre, la densidad de energía radiante se distribuye en un 7.8% de ultravioleta, un 47.3% de visible y un 44% de infrarroja. Desafortunadamente, solo el 5% de la luz solar tiene energía suficiente para causar fotosensibilización sobre un catalizador [50]. Por tanto, la energía del espectro solar con la que se

trabaja en fotocatalisis solar es muy pequeña en comparación a la total. Además los valores de densidad de energía UV varían con longitud y latitud así como con el transcurso del tiempo, sin embargo, la evolución de un proceso fotocatalítico puede ser evaluado en función de la energía útil que ha ido acumulando el reactor a lo largo del tiempo con la ayuda de piranómetros así como de suposiciones y aproximaciones matemáticas [56, 60].

1.5.2. Naturaleza y concentración del fotocatalizador

En las reacciones fotocatalíticas heterogéneas la velocidad de reacción está altamente influenciado por la concentración del fotocatalizador, mostrando un aumento proporcional de degradación de acuerdo a la concentración del catalizador. Si la radiación procede de una fuente colocada fuera del fotorreactor, como la radiación solar, empleando tubos reactores de entre 25 y 60 mm de diámetro la velocidad máxima de reacción se obtiene con 100-200 mg/L de TiO_2 [61-63]. Sin embargo, la concentración de catalizador óptima deber ser determinada con el fin de evitar el exceso de catalizador para asegurar la absorción eficaz de fotones. Un exceso de fotocatalizador produce una dispersión de luz desfavorable así como reducción de la penetración de la misma en las soluciones [50].

1.5.3. Naturaleza y concentración del contaminante

Las moléculas orgánicas que pueden adherirse eficazmente a la superficie del fotocatalizador son más susceptibles a la oxidación directa. Es por ello que la degradación fotocatalítica de compuestos aromáticos depende del grupo sustituyente. La degradación de los contaminantes orgánicos depende de la eficiencia fotónica, esto es, en concentraciones altas de contaminante la eficiencia fotónica disminuye y la superficie del TiO_2 se satura conduciendo a la desactivación del mismo [50].

1.5.4. pH

El pH de la solución es uno de los factores más importantes en las reacciones fotocatalíticas, ya que dicta las propiedades de carga de superficie del fotocatalizador, tamaño y forma de los agregados. Además la protonación y desprotonación de los contaminantes orgánicos y del fotocatalizador pueden tener lugar en función del pH de la solución [59]. El TiO_2 Degussa P25 tiene punto isoeléctrico (pzc) igual a 6.25. Bajo condiciones ácidas la superficie del TiO_2

permanece cargado positivamente en medio ácido, $\text{pH} < 6.9$ (Ec. 32) mientras que en medio alcalino es cargado negativamente $\text{pH} > 6.9$ (Ec. 33):



El pH de la solución afecta la formación de radicales hidroxilo por la reacción entre iones hidrogeno y huecos fotoinducidos sobre la superficie del TiO_2 . Los huecos positivos son empleados en las principales etapas de oxidación a pH bajo, mientras que los radicales hidroxilo se consideran especies predominantes en pH neutros o altos. El TiO_2 tiene mayor actividad a un pH bajo ($3 \leq \text{pH} \leq 5$), pero si éste es más bajo y se encuentra con contaminantes que poseen enlaces azo ($-\text{N}=\text{N}-$) la velocidad de reacción decae. El enlace azo es particularmente susceptible al ataque electrófilo por los radicales hidroxilo. Pero a pH bajo la concentración de H^+ esta en exceso y los iones H^+ interactúan con el enlace azo decreciendo la densidad de electrones en éste grupo. Por consiguiente, la reactividad del radical hidroxilo por el mecanismo electrófilo disminuye [50, 64, 65]. Sin embargo, también se ha reportado que las partículas de TiO_2 tienden a aglomerarse bajo condiciones ácidas, produciéndose una reducción en el área superficial disponible para la absorción de contaminantes y fotones. Las velocidades de reacción aumentan con valores altos de pH, debido a que en medio básico el número de radicales hidroxilo se puede incrementar en la superficie de las partículas del TiO_2 por la captura de los iones hidroxilo por parte de los huecos disponibles, fotoinducidos para producir radicales hidroxilos [8]. La abundancia de las especies en función del pH son: $\text{TiOH} \geq 80\%$ cuando $3 < \text{pH} < 10$; $\text{TiO}^- \geq 20\%$ si $\text{pH} > 10$; $\text{TiOH}_2^+ \geq 20\%$ cuando $\text{pH} < 3$ [61]. El grado de atracción o repulsión electrostática entre la superficie del catalizador y las formas iónicas de los contaminantes puede variar con el cambio en el pH de la solución, lo que resultaría en la potenciación o inhibición de la degradación fotocatalítica [59].

1.5.5. Temperatura de reacción

La velocidad de reacción en la fotocatalisis no se ve afectada notablemente con la variación de temperatura en el sistema, aún cuando se emplea radiación solar [8]. La verdadera energía de activación es nula, mientras que la energía de activación aparente es con frecuencia muy pequeña en el intervalo de temperaturas medias (20°C - 80°C). Sin embargo, a temperaturas muy bajas (-40°C a 0°C), la actividad disminuye y la energía de activación se vuelve positiva.

Las temperaturas muy altas (>70-80°C) pueden dar lugar a la reducción del oxígeno disuelto en la solución. El oxígeno disuelto es uno de los elementos clave en la fotocatalisis, ya que ayuda en la transferencia de electrones, conduciendo a la formación de radicales hidroxilo por la vía electrónica. Además, el incremento en las temperaturas provoca la disociación de los compuestos orgánicos de la superficie del catalizador, provocando la disminución en la velocidad de reacción convirtiendo la energía de activación aparente se vuelve negativa [58]. Por lo tanto, el intervalo de temperaturas esta generalmente entre 20 y 80°C [61].

1.5.6. Adición de oxidantes

La eficiencia del proceso fotocatalítico puede verse influenciada de manera importante debido al uso de oxidantes adicionales, estos se recomienda cuando el contenido orgánico del agua es relativamente alta y/o la tasa de mineralización es baja. Estos aditivos deben ser capaces de disociarse en subproductos inocuos y que conduce a la formación de $\cdot\text{OH}$ o en otros agentes oxidantes [66]. El oxígeno es el oxidante más empleado, pero si éste desaparece del medio no existirá ninguna otra sustancia oxidante y el proceso se detendrá completamente [8].

Un oxidante adicional comúnmente empleado en estos procesos es el H_2O_2 el cual tiene un efecto positivo sobre velocidad de degradación de los compuestos orgánicos, ya que es capaz de reaccionar tanto con huecos (Ec. 34) como con electrones (Ec. 22) generando radicales hidroxilo. La reacción entre el H_2O_2 y el radical $\text{O}_2\cdot^-$ también provee de radicales hidroxilo en la degradación de los contaminantes, tal como se mostró en la Ecuación 23.



La velocidad del proceso aumenta de acuerdo a la siguiente secuencia: $\text{O}_2 < \text{H}_2\text{O}_2 < (\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2)$. Sin embargo, Vinu y col., han indicado que cuando la concentración de H_2O_2 es mucho más alta que la óptima éste reacciona con los huecos para generar oxígeno y protones (Ec. 35), mientras que la reacción mostrada en Ecuación 36 indica la formación de otro agente oxidante, el $\text{HOO}\cdot$ que a su vez reacciona con los radicales hidroxilo generando oxígeno y H_2O_2 (Ec. 37) [58].



Estas reacciones globalmente conducen a la disminución de los $\bullet\text{OH}$ totales en el sistema disminuyendo así la capacidad de mineralización. Por lo cual es necesario determinar la concentración óptima de H_2O_2 a las condiciones de degradación fotocatalítica para cada tipo de contaminante.

1.6. Concentradores de energía solar

El uso de los diferentes reactores fotocatalíticos depende en mayor medida de la necesidad de utilizar un catalizador ya sea disuelto en el medio o anclado a un soporte. En este tipo de reactores además de tener un buen contacto entre los contaminantes y el catalizador, es igualmente necesario lograr una exposición eficiente del catalizador a la luz dentro del reactor, considerando también parámetros de distribución de flujo y mezclado. El desarrollo de reactores para fotocátalisis en tratamiento de aguas ha sido notable sobre todo en el caso de los dispositivos para emplearse con luz solar. En la Figura 13 de manera general se aprecian los tres tipos de reactores fotocatalíticos y sus diferentes clasificaciones. Los componentes básicos que definen un reactor para aplicaciones fotocatalíticas son el tipo de superficie reflectiva (que puede ser concentrador o no) y el material del propio reactor, es decir, la forma en que circule el fluido a través del reactor (a través de un tubo, superficie inclinada, balsa agitada, etc.) [62].

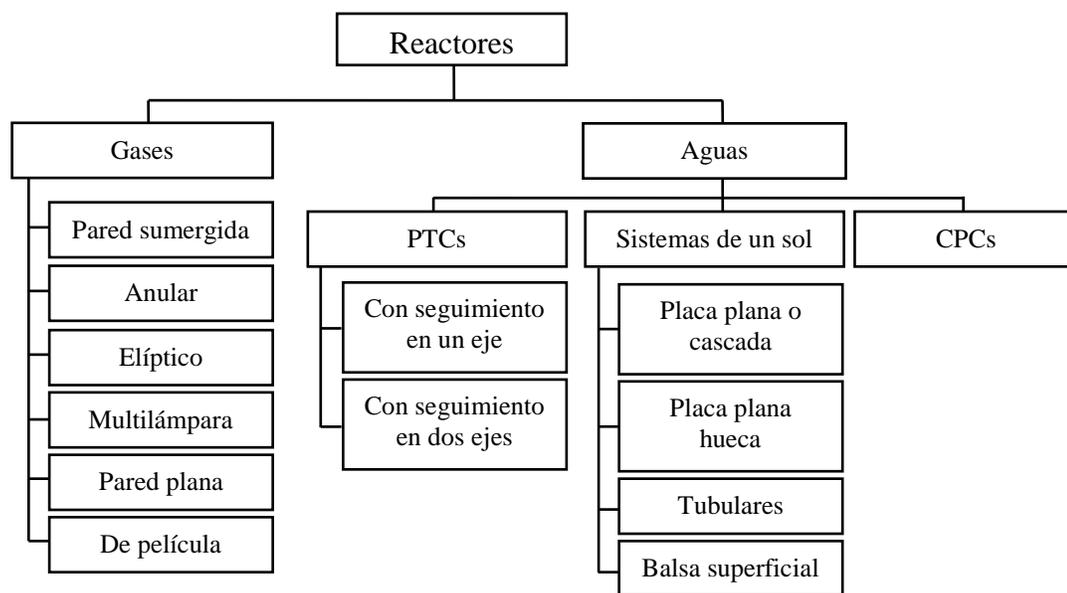


Figura 13. Reactores de mayor empleo en procesos fotocatalíticos [62]

Los reactores cilindro-parabólicos (PTCs) pueden ser con seguimiento en un eje y en dos ejes (Figura 14), dónde los primeros han demostrado ser los más convenientes (económicamente) para las aplicaciones térmicas y los segundos, han mostrado ser muy eficientes

para el conocimiento exacto de la radiación que llega en cada momento al fotorreactor permitiendo la evaluación correcta de todos los demás parámetros relacionados con la fotocátalisis solar. El uso de estos sistemas tiene ciertas ventajas como son: (i) flujo turbulento (favorece la transferencia de masa); (ii) ausencia de vaporización de compuestos volátiles. Sus desventajas son: (i) solo puede usar la radiación solar directa; (ii) normalmente son muy costosos; (iii) baja eficiencia óptica y cuántica; (iv) puede existir un sobrecalentamiento del agua a tratar [62, 63].



Figura 14. Colector cilindro-parabólico con seguimiento de dos ejes instalado en la Plataforma Solar de Almeria, PSA, España

Existen otros reactores solares sin concentración o sistemas de un sol que se muestran en la Figura 15. En estos sistemas no tiene un mecanismo de seguimiento, reflexión y concentración solar. Pueden ser de placa plana o cascada, placa plana hueca, tubulares y balsa superficial. Las ventajas estos sistemas son: (i) aprovechan la radiación directa y difusa; (ii) son sistemas simples y de bajo costo; (iii) no se produce sobrecalentamiento del agua a tratar; (iv) presentan alta eficiencia óptica y cuántica. Sus desventajas son: (i) normalmente trabajan con flujos laminares, lo que podría ocasionar problemas en la transferencia de masa; (ii) puede existir vaporización de compuestos volátiles; (iii) estos sistemas requieren más superficie de fotorreactor a escala real por lo que su diseño debe incluir las presiones normales de operación. Por éste motivo la utilización de fotorreactores tubulares tiene clara ventaja ante los sistemas antes mencionados [62, 63].



Figura 15. Izquierda: captador solar estático de placa inclinada (cerrada) con catalizador (TiO_2) soportado, PSA. Centro: prototipo de captador tubular (National Renewable Energy Laboratory, USA). Derecha: colector tipo balsa superficial, PSA.

Por otra parte, los colectores parabólicos compuestos, CPCs, son una mezcla entre los PTCs y los sistemas de un sol que se explicaron anteriormente. Estos colectores son una de las mejores opciones para las aplicaciones fotocatalíticas y a continuación se explica su funcionamiento.

1.6.1. Colector parabólico compuesto

Los reactores tipo CPC son sistemas estáticos con superficie reflectante enfocada hacia un fotorreactor cilíndrico. La superficie reflectante tiene por objeto dirigir y reflejar la luz útil hacia el fotorreactor para conseguir un máximo de aprovechamiento de ésta evitando pérdidas. Además, está compuesta por un material que es altamente efectivo para la reflexión de la radiación ultravioleta. Los espejos basados en plata tienen alta reflectividad (radiación reflejada/radiación incidente) en el visible a longitudes de onda mayores a los 380 nm. Los espejos de Al son ampliamente empleados ya que presentan una reflectancia mayor o igual al 90% en un amplio rango del espectro, de 200 a 800 nm (Figura 16) [62].

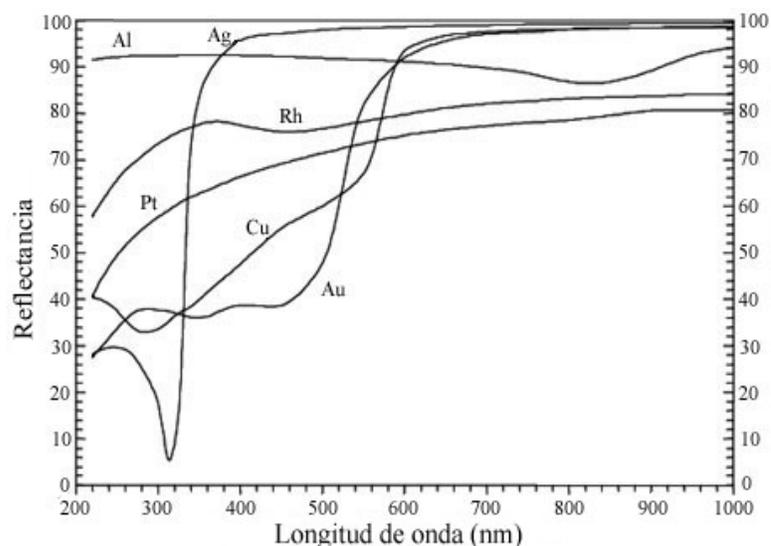


Figura 16. Reflectancia espectral de diferentes metales electro-depositados al vacío [62]

Además, de que el material empleado en la construcción del colector solar debe tener una alta reflectancia, también debe considerarse el diseño de las superficies reflectante, como se muestra en la Figura 17 a, la cual permite que toda la radiación que llega al área de apertura del colector (tanto directa como difusa) sea reflejada y distribuida alrededor de la parte trasera del tubo fotorreactor, de esta manera será aprovechada para el proceso fotocatalítico. Si la orientación, el ángulo de inclinación y la apertura del colector no son los adecuados el sistema será ineficiente debido a la proyección desigual de la luz sobre el fotorreactor (Figura 17 b y c).

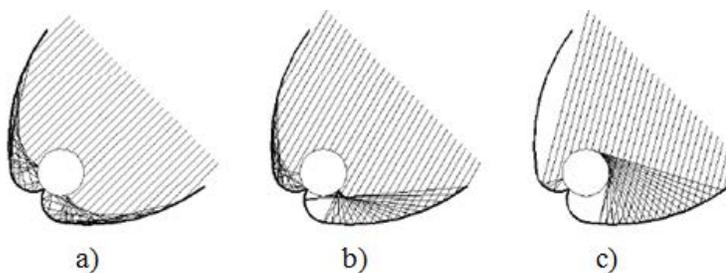


Figura 17. Radiación solar reflejada en un CPC [62]

Las ventajas en el uso de los CPCs son: (i) no calientan el agua; (ii) se obtiene altas eficiencias con el uso de radiación solar directa y difusa; (iii) no es posible la volatilización de compuestos; (iv) tienen una alta eficiencia óptica y cuántica; (v) dentro del tubo fotorreactor el flujo es turbulento [62, 66].

La forma del fotorreactor más usual es la tubular debido a su sencillez de manejo de fluido. Uno de los parámetros más importantes es el diámetro del tubo, ya que garantiza una

adecuada relación entre la distribución de la iluminación, la concentración del catalizador y la eficiencia del proceso [57]. De forma general, la optimización óptica de los CPC se da en base a los siguientes parámetros:

- Ángulo de aceptación de radiación: 90°.
- Altura del captador: 38 mm.
- Apertura del captador: 92.5 mm.
- Radio interno del absorbedor: 14.6 mm.
- Radio externo del absorbedor: 16 mm.
- Espesor de la pared del tubo: 1.4 mm.
- Factor de concentración: 1.

Los materiales empleados como fotorreactores en los procesos fotocatalíticos deben tener una elevada transmisividad en el UV así como alta resistencia a la degradación. Algunas alternativas son los fluoropolímeros (politetrafluoretileno, etileno-tetrafluoretileno, etilpropileno fluorado, materiales acrílicos), que presentan buena transmisividad y resistencia térmica y a la intemperie, sin embargo, cuando se requieren presiones medias o elevadas al incrementar el espesor del material las conexiones no soportarán mayor presión debido a la rigidez del material. Causando problemas en colectores conectados en serie. El vidrio es otra alternativa (Figura 18), aunque el vidrio común no lo es debido a que absorbe parte de la luz UV a causa de su contenido en hierro, resultando más adecuados aquellos que poseen bajo contenido en hierro como el borosilicato. El cuarzo es un excelente material pero es muy costoso [62].

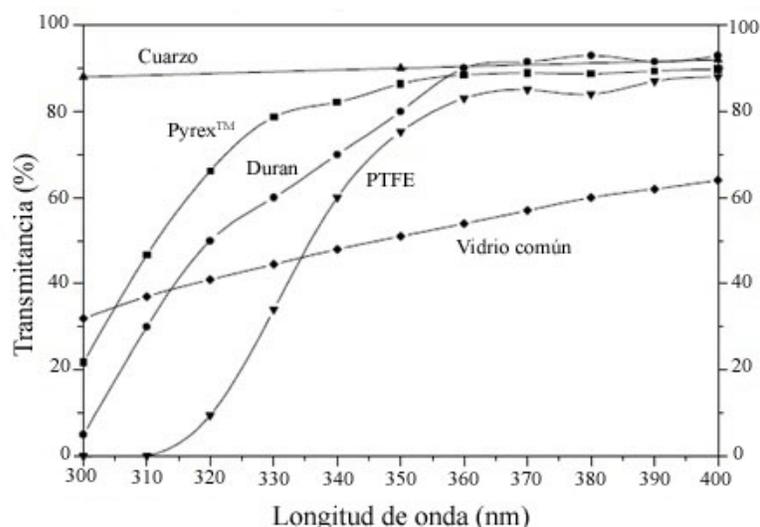


Figura 18. Transmitancia de diferentes materiales válidos para reactores fotocatalíticos [62]

1.7. Técnicas de medición

La evaluación de los parámetros fundamentales en una muestra procedente de un tratamiento de aguas contaminadas con plaguicidas mediante PAOs, es un aspecto clave para la obtención de información relevante respecto a la cinética del proceso y para garantizar la consistencia de los resultados [67].

1.7.1. Carbono Orgánico Total

La degradación de contaminantes se puede evaluar a través del nivel de mineralización de los compuestos orgánicos. La determinación de Carbono Orgánico Total (*TOC*, por sus siglas en inglés), permite realizar la evaluación de éste proceso oxidativo. El Carbono Orgánico Total es la diferencia del Carbono Total (TC) y el Carbono Inorgánico (IC) [68].

En la determinación de carbono orgánico, las moléculas orgánicas deben romperse a unidades de carbono simples y ser convertidas en una forma molecular sencilla que pueda medirse de forma cuantitativa. Existen diferentes métodos para la determinación del TOC, el método de combustión-oxidación catalítica a 680°C, ha sido muy utilizado alrededor del mundo para una gran diversidad de muestras debido a que alcanza una sensibilidad de detección alta, con un límite mínimo de detección de 4µg de carbono/L y máximo de 30 000 mg/L.

El análisis es realizado a través de la determinación de carbono total TC, este se lleva a cabo mediante la combustión de las muestras en un tubo relleno de catalizador de platino, a una temperatura de 680°C. La Figura 19a muestra un esquema que ejemplifica el proceso de medición del TC, la muestra entra a una cámara de combustión bajo condiciones oxidantes (flujo de aire); en la cámara el carbono presente en la muestra es oxidado hasta CO₂ el cuál es enfriado y deshumidificado para posteriormente ser detectado por un analizador de gases de infrarrojo (NDIR), generando un pico cuya área es proporcional a la cantidad de carbono presente en la muestra y es integrada a través de un procesador de datos. La concentración de TC en la muestra se obtiene mediante la comparación con una curva de calibración.

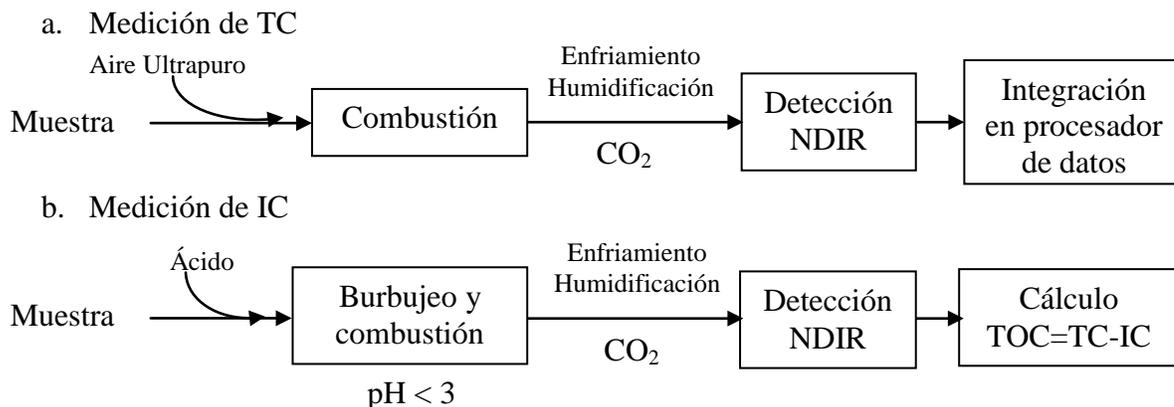


Figura 19. Esquema de la medición de TC e IC [69]

La medición de IC (Figura 19b) es similar a la del TC, sin embargo, la muestra entra a la cámara de combustión junto con el burbujeo de aire en presencia de ácido clorhídrico (1 M). Bajo condiciones ácidas todos los carbonatos y bicarbonatos presentes en la muestra son degradados a CO₂, el cual es arrastrado por el aire de alta pureza y procesado en el NDIR. La concentración de TOC se calcula restando la concentración de IC a la concentración de TC, basada en la relación lineal existente entre el área calculada por el procesador de datos y las curvas de calibración [69].

1.7.2. Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis)

La cinética de degradación de algunos principios activos o contaminantes se han estudiado por espectrofotometría de UV-Vis [70, 71]. Además, mediante esta técnica de análisis también es posible determinar el consumo de peróxido de hidrogeno por medio de titulación con oxisulfato titánico durante la reacción fotocatalítica [72].

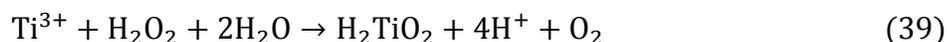
1.7.2.1. Concentración de atrazina y 2,4-D

El espectro de la atrazina en solución acuosa a pH 7 muestra una banda principal a 222 nm y otra banda de menor intensidad a 270 nm. El ácido cianúrico, que se encuentra como producto predominante final) por debajo de 235 nm absorbe sin llegar a un máximo por encima de 200 nm, puesto que las absortividades moles entre las anteriores longitudes de onda son muy pequeñas en comparación con las de la atrazina, se puede seguir la descomposición de la atrazina a 222 nm y la interferencia por el ácido cianúrico se puede despreciar [70, 73].

Los ácidos clorofenoxi presentan máximos de absorción en el UV a 230 y 280 nm con una relación 9:1 en el coeficiente de extinción molecular entre estas dos longitudes de onda [74]. El espectro UV-Vis del 2,4-D presenta tres picos característicos a 285, 230 y 204 nm. En cambio el herbicida Esteron* 47-M, únicamente presenta una banda característica a 280 nm, a menor longitud se presenta una absorbancia muy grande pero no un pico definido, debido a que hay varias sustancias en solución cuyas bandas aparecen en la medición [71]. Por lo tanto, el 2,4-D es evaluado a una longitud de onda de 280 nm, para una muestra contaminada con Esteron*47M.

1.7.2.2. Concentración de peróxido de hidrógeno

La medición de concentraciones muy diluidas a través de espectrofotometría de UV-Vis, mide el color amarillo que se produce al añadirle el oxisulfato titánico a la solución que contiene peróxido de hidrógeno (H₂O₂). Éste método puede emplearse en presencia de compuestos orgánicos siendo el color amarillo el producido por la formación del ácido pertitánico (39):



Eisenberg y Eisenhauer han establecido una relación 1/10 de solución oxisulfato de titanio (IV) - ácido sulfúrico (TiOSO₄·xH₂SO₄) respecto a la disolución a valorar como valor óptimo. La medición de la coloración es posible a una longitud de onda de 410 nm. El intervalo de linealidad aumenta al disminuir la profundidad de la celda. La linealidad de la absorbancia respecto a la concentración de H₂O₂ se conserva hasta una concentración de aproximadamente 2.5x10⁻³ M de H₂O₂. Se ha comprobado que en estas condiciones ningún compuesto presente en las muestras a analizar interfiere en la medición [60, 72, 75, 76].

2. ANTECEDENTES

La fotocatalisis heterogénea tiene sus inicios en 1976, con la aparición de la primera publicación, por Carey y colaboradores [77], de degradación para contaminantes en fase tanto acuosa como gaseosa. Se han identificado cuatro etapas en la evolución del desarrollo del proceso fotocatalítico: La primera etapa ocurrió entre 1976 y 1985, donde sólo pocos científicos trabajaban con el tema. Después de 1985 y hasta los primeros años de la década de los 90's, se dió la segunda etapa; la cual coincide con la creciente preocupación por el medio ambiente en todo el mundo, considerándose así su aplicación al tratamiento de contaminantes en agua. El éxito de las primeras experiencias dio lugar a la incorporación masiva de grupos de investigadores considerándose al proceso fotocatalítico como un posible método universal para degradación de contaminantes orgánicos [78].

A mediados y finales de la década de los 90, se da la tercera etapa como una oposición de la anterior, debido a la abundancia de resultados contradictorios generándose un debate sobre las aplicaciones reales del proceso. Se enfatizó en los inconvenientes de producir grandes cantidades de radicales hidroxilo y la lentitud del proceso de degradación global. La cuarta y actual etapa, se caracteriza por una visión conservadora y realista de las posibilidades de éste proceso, se han identificado aplicaciones específicas y concretas en las que la tecnología puede desarrollarse adecuadamente, para resultar viable y competitiva [78].

Una de las aplicaciones específicas de la tecnología de fotocatalisis heterogénea se ha dado en la degradación de herbicidas empleando TiO_2 como catalizador, superando el centenar de publicaciones. Ésta tecnología se puede emplear con disoluciones de baja concentración de compuestos puros o con suspensiones de formulaciones comerciales multicomponentes. Hasta el momento la descontaminación es una buena solución para la destrucción de plaguicidas en mezclas complejas, además tiene la posibilidad de utilizar la radiación solar como fuente primaria de energía, lo que otorga un importante y significativo valor medioambiental [52, 78].

Varios autores han mostrado la eficiencia de degradación de contaminantes por fotocatalisis, indicando que la degradación de los herbicidas es más eficiente en mezclas que al tratar los compuestos por separado [52, 57]. La Tabla VIII se muestra una recopilación de estudios en los que se emplean los herbicidas referidos en esta tesis, con la finalidad de reunir la

mayor información disponible en la literatura científica sobre fotocátalisis con TiO₂ aplicada a la descontaminación de aguas.

Tabla VIII. Condiciones experimentales en la degradación de atrazina y 2,4-D

	Herbicida (mg/L)	TiO ₂ (mg/L)	pH	Tiempo (h)	H ₂ O ₂ (mg/L)	Degradación (%)	Referencia	
Atrazina	12.00	500		0.04	0.667	100	[79]	
	25.00	1000	4-5	1.5		99	[80]	
	25.00	500		0.33		90	[81]	
	0.002	100		0.15		99	[81]	
	0.002	2000		0.33		95	[81]	
	25.00	1800	6.0	0.25		70	[82]	
	21.56	1000		0.25		100	[83]	
	21.00	500		0.25		100	[84]	
	23.79	500		14	4800	72	[70]	
	10.00	500	6.0	1		94	[85]	
	25.00	200	2.8	6.17		90	[86]	
	260.0	500	5.5	2		92	[87]	
	2,4-D	100.0	2000		4		75	[88]
		230.0	2000	3.2	0.5		96	[89]
70.00		2000	4.2	1.17	3400	100	[90]	
278.0		2000	2.6	2		40	[91]	
25.00		1000		3		75	[92]	
315.0		1000	3.0	1	340.0	95	[93]	
230.0		2000	3.0	1		95	[94]	
30.41		560	5.6	4		67	[95]	
33.55	270	7.1	4		13	[95]		
20.00	150		1.50		85	[96]		

De acuerdo a los datos observados en la Tabla VIII se puede indicar que las condiciones en cada investigación son muy variadas, es decir, no se muestra una relación en las condiciones empleadas para cada caso. Un gran número de estos estudios son a escala laboratorio, no excediendo volúmenes tratados de 1 litro. Por lo tanto, la experimentación a escala piloto es imprescindible para obtener los parámetros de diseño y operación para plantas industriales.

Con base en lo anterior y en la necesidad industrial que se requiere para la degradación de plaguicidas en agua, el grupo de trabajo en electroquímica ambiental del Centro de Innovación Aplicado en Tecnologías Competitivas (CIATEC, A.C), en la ciudad de León, Guanajuato ha propuesto el desarrollo de un proyecto donde se investigará la degradación fotocatalítica solar con TiO₂ de Gesaprim® y Esteron* 47-M.

3. JUSTIFICACIÓN

Aún cuando los plaguicidas, Gesaprim® y Esteron* 47-M, son moderadamente peligrosos el uso excesivo en la región de Guanajuato ha ocasionado la acumulación en el suelo y la contaminación de los mantos acuíferos. Los factores físicos que afectan en la degradación fotocatalítica de plaguicidas con TiO₂ a escala laboratorio han sido evaluados por diferentes grupos de investigación obteniendo resultados muy atractivos. Sin embargo, para la mezcla de herbicidas comerciales, atrazina y 2,4-D, la evaluación de los factores físicos de operación (pH, concentración de TiO₂ y concentración de contaminantes) y la eficiencia en un volumen de 30 L de agua sintética, no se han determinado, por lo que es necesario comenzar el estudio de estos sistemas a escala planta piloto. En este trabajo de investigación se buscó determinar las mejores condiciones de degradación para estos contaminantes en el CPC, considerándose un avance en el conocimiento de esta operación unitaria y un preámbulo en la industrialización de los procesos fotocatalíticos solares que den solución a esta problemática de contaminación.

4. HIPÓTESIS

Utilizando el proceso de fotocatalisis heterogénea solar, teniendo como variables de operación la concentración de TiO₂, el pH y la mezcla de herbicidas comerciales, Gesaprim® y Esteron* 47-M, se promueve la degradación eficiente a escala planta piloto.

5. OBJETIVOS

5.1. Objetivo general

Establecer las mejores condiciones de operación a escala planta piloto para la degradación de Gesaprim® y Esteron* 47-M mediante la fotocatalisis heterogénea solar.

5.1.1. Objetivos específicos

- Realizar pruebas preliminares de degradación de la mezcla de herbicidas a escala laboratorio mediante el proceso de fotocatalisis heterogénea.
- Elaborar un diseño de experimentos de superficie de respuesta y evaluar la influencia de los parámetros del proceso tales como el pH, la concentración de catalizador y la concentración de los contaminantes a escala planta piloto.

- Evaluar la degradación de la mezcla de herbicidas mediante análisis de Carbono Orgánico Total y espectrofotometría de UV-Vis.

6. MATERIALES Y MÉTODOS

6.1. Materiales

Los materiales (Tabla IX) equipos e instrumentos (Tabla X) empleados para el desarrollo del proyecto se muestran a continuación.

Tabla IX. Reactivos empleados en la experimentación

Reactivos	Pureza (%)	Marca
Esteron* 47-M	Comercial	Dow AgroSciences
Gesaprim [®] (ATZ)	Comercial	Syngenta
H ₂ SO ₄	96	Merk Millipore
NaOH	96	Merk Millipore
TiO ₂ P25	---	Degussa
TiOSO ₄ ·xH ₂ SO ₄	---	Fluka
H ₂ O ₂	30	Merk Millipore

Tabla X. Equipos e instrumentos empleados durante la experimentación

Equipos/Instrumentos	Modelo	Marca
Medidor de pH/mV y temperatura	407228	Extech Instruments
Balanza analítica	XT 220A	Precisa
Parrilla de agitación	SP73235-60	Thermo Scientific
Lámpara de luz ultravioleta (UV-A 387 nm)	SEG-050	Steren
Piranómetro (0.3-1.1 μm)	DS-O5A	Daystar
Centrífuga	Z 513	Hermle
Bomba de arrastre magnético	NH-100PX	Pan World
Analizador de TOC	TOC-L CSN	Shimadzu
Automuestreador de TOC	ASI-L	Shimadzu
Espectrofotómetro UV-Vis CPCs	6715	Jenway

6.2. Métodos

La experimentación de aguas contaminadas con la mezcla Gesaprim[®] y Esteron 47-M se ha dividido en dos etapas. La primera etapa se desarrolló a escala laboratorio para evaluar el efecto de los factores físicos de fotocatalisis como pH y concentración de TiO₂ en una mezcla de

herbicidas que contenía partes iguales de ingrediente activo. La segunda etapa se realizó a escala planta piloto, para la obtención de las mejores condiciones de degradación de herbicidas.

6.2.1. Escala laboratorio

La primera etapa inició con la preparación de la muestra sintética de agua contaminada. Se adicionó agua, proveniente del grifo, Sistema de Agua Potable y Alcantarillado de León (SAPAL), a un vaso de precipitado (Pyrex) hasta obtener un volumen de operación de 1L, en seguida se midió el pH con un pH-metro portátil y se adicionó H₂SO₄ 2N para mantener el pH de la solución en 3 o 7, según sea el caso. El pH 3 es un valor ampliamente utilizado en la degradación de plaguicidas por la obtención de eficiencias significativas, sin embargo, a pH 7 también se ha mostrado buenas eficiencias evitando además la adición de reactivo para acidificar el medio. Posteriormente, se adicionaron los herbicidas Gesaprim[®] y Esteron* 47-M en una relación 50:50 mg/L del principio activo, atrazina y 2,4-D, contenido en cada herbicida. En una parrilla de agitación se dejó homogeneizar la mezcla durante 10 minutos. En seguida se pesó el TiO₂ Degussa P25, 100 o 200 mg/L, en balanza analítica y se adicionó a la solución, nuevamente se dejó homogeneizar durante 10 minutos, evitando durante este tiempo la incidencia de luz natural (proveniente del sol) o artificial (lámpara de UV) sobre la solución. La muestra sintética de agua contaminada se mantuvo en agitación durante el proceso fotocatalítico, bajo la incidencia de luz solar o de la lámpara de UV. Durante cada ensayo se tomaron alícuotas de 12 mL cada 30 minutos durante 2.5 horas. Este tiempo corresponde a las horas promedio al día que presentan la mayor radiación solar en días completamente soleados y despejados. Es necesaria la separación del TiO₂ de la solución acuosa a través de un filtro de PTFE de 0.22 μm de diámetro de poro o por centrifugación, dos veces, a 6000 rpm durante 15 min antes de introducirla en el automuestreador ASI-L del analizador de TOC. De esta forma se retiraron los sólidos suspendidos presentes en la muestra que puedan dañar el sistema.

6.2.2. Escala planta piloto

A partir de los resultados obtenidos a escala laboratorio se planteó el diseño de experimentos, los factores a evaluar en el proceso se muestran en la Tabla XI así como el escala alto, bajo y el punto central de cada factor. La variable de respuesta es la degradación de la mezcla contaminante, obtenida a través del análisis de TOC.

Tabla XI. Factores y niveles del diseño central compuesto

Factor	Nivel	
	+	-
pH	7	3
Catalizador (TiO ₂ Deg-P25 mg/L)	200	100
Herbicida (ATZ mg/L)	90	50
Herbicida (2,4D mg/L)	60	50

Se empleó el software estadístico Design-Expert[®] para obtener el diseño central compuesto, DCC. Este diseño está formado de una parte factorial 2^k , n_0 puntos centrales y una parte axial $2k$, esto es, dos puntos axiales en los ejes correspondientes a cada uno de los factores situados a una distancia α del centro del diseño. De acuerdo a Montgomery [97], este diseño es probablemente el más usado para ajustar superficies de respuesta, ya que con la elección del número de puntos centrales el diseño puede transformarse en un diseño de precisión donde la varianza de la respuesta predicha en el origen es igual a la predicha a una distancia unitaria del origen, esto proporciona mayor protección contra el sesgo de los coeficientes debido a la presencia de términos de tercero mayor orden [98, 99]. De acuerdo a lo anterior, el diseño arrojó 21 ensayos (8 puntos son factoriales, 5 al centro y 8 axiales) mostrados en la Tabla XII con las cantidades a emplear de cada factor para cada ensayo.

Tabla XII. Diseño central compuesto de 4 factores y 2 niveles

Std	Run	1 A:pH	2 B:TiO ₂	3 C:Atrazina	D:2,4 D	%TOC _{Deg}
9	1	1.64	150	70	55	
21	2	5	150	70	55	
13	3	5	150	36.36	55	
11	4	5	65.91	70	55	
15	5	5	150	70	46.59	
3	6	7	100	90	60	
8	7	3	100	50	50	
10	8	8.36	150	70	55	
5	9	7	100	50	60	
19	10	5	150	70	55	
2	11	7	200	50	50	
6	12	3	100	90	50	
16	13	5	150	70	63.41	
1	14	7	200	90	50	
7	15	3	200	90	60	
14	16	5	150	103.64	55	
4	17	3	200	50	60	
12	18	5	234.09	70	55	
17	19	5	150	70	55	
20	20	5	150	70	55	
18	21	5	150	70	55	

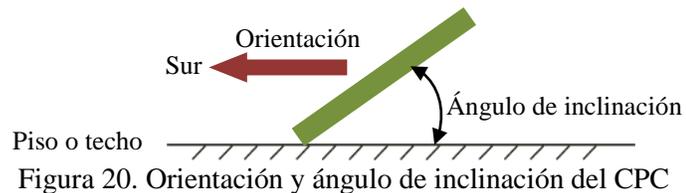
6.2.2.1. Fotocatálisis heterogénea en el CPC

Los experimentos de degradación de contaminantes mediante fotocátalisis heterogénea solar se realizaron en la Planta Piloto Solar de CIATEC, durante los meses de mayo y junio del 2012 bajo cielo completamente despejado. La optimización óptica de los CPC se muestra en la sección 3.1.1, el captador presenta pérdidas ópticas del 0.85%, sin embargo las pérdidas debidas a efectos de refracción son nulas. Su reflectividad a longitudes de onda de entre 300 y 390 nm tiene un valor de 89.5%. Cada CPC presenta una superficie irradiada de 3.08 m² y una superficie reflectante de aluminio altamente anodizado. La Tabla XIII indica las características de cada fotorreactor CPC empleado.

Tabla XIII. Características de cada fotorreactor empleado en la fotocátalisis heterogénea

Fotorreactor CPC	
Número total de tubos	5
Longitud total de cada tubo	1.50 m
Longitud irradiada de cada tubo	1.43 m
Diámetro exterior de cada tubo	0.05 m
Grueso de pared de un tubo	0.0014 m
Transmisividad de cada tubo	$0.900 \leq r \leq 0.915$ ($\lambda \geq 350$ nm)
Reflectividad media (300-390 nm)	0.895
Área irradiada en cada tubo	0.2246 m ²
Área total irradiada en el reactor	1.1231 m ²
Volumen total del reactor	0.0131 m ³ (13.1 L)
Volumen total irradiado del reactor	0.0125 m ³ (12.5 L)
Caudal fijo	22 L/min

Para lograr la mayor eficiencia del CPC éste se orientó hacia el hemisferio Sur, con un ángulo de inclinación de 21° 7', igual al ángulo de latitud local como se muestra en la Figura 20, y los tubos fotorreactores deben estar alineados con el eje este-oeste. Si el reactor tiene otra orientación, el sistema pierde eficiencia dado que recibe menos horas de radiación [100, 101].



La planta piloto consiste en un CPC, con 5 tubos fotorreactores expuestos a la luz solar, el fluido circula a través de los tubos hasta un tanque reservorio de 60 L de capacidad. Una bomba de arrastre magnético (Pan World, NH-100PX) recirculó el fluido a los fotorreactores a un caudal

constate de 22 L/min (Figura 21). Por tanto, el flujo, estableció un régimen turbulento (Anexo 1) formado por el circuito de tubos de vidrio de borosilicato irradiados y los tubos opacos de polietileno de alta densidad.

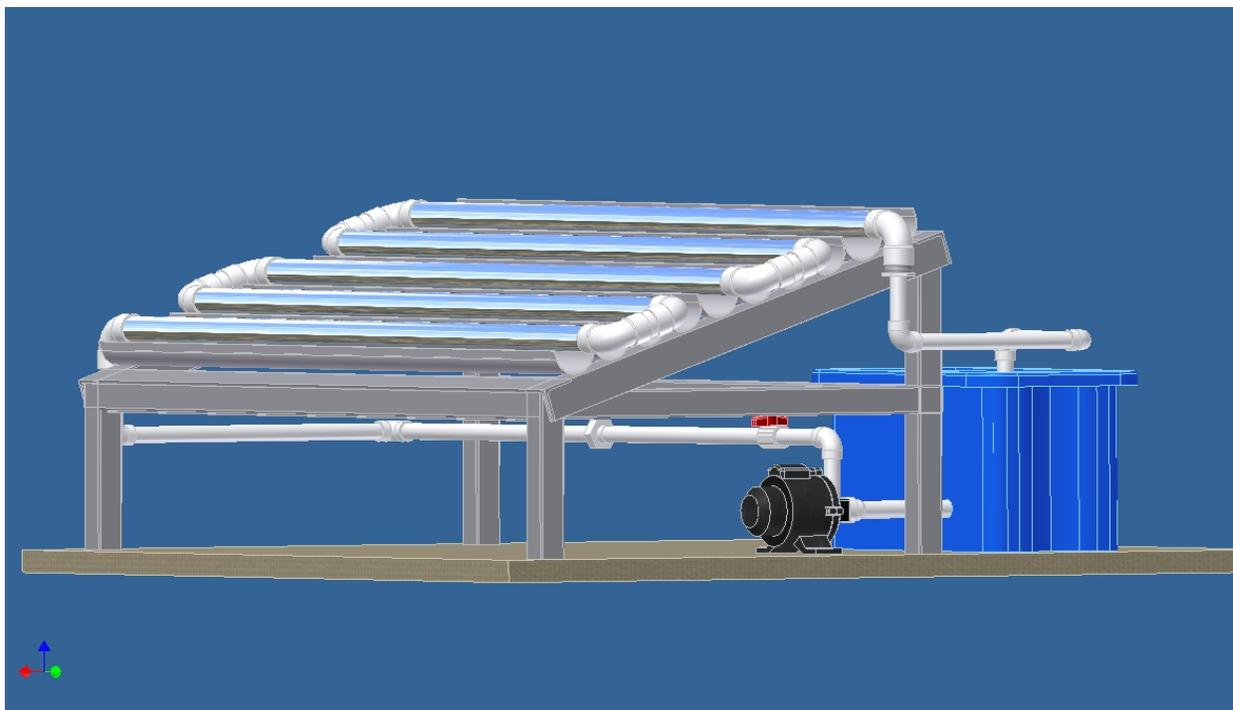


Figura 21. Esquema de la planta piloto solar (módulo CPC, bomba de recirculación, tanque reservorio y tubos conectores)

En la segunda etapa, los ensayos fueron realizados en el orden mostrado en la Tabla XIII, considerando cada uno de los factores. Para la preparación de la muestra sintética de agua contaminada, se adicionó 30 L agua proveniente del grifo, SAPAL, al tanque reservorio adicionando H_2SO_4 (2 N) o NaOH (1 N), según sea el caso. El pH de cada ensayo fue monitorizado durante todo el proceso con pH-metro portátil. En seguida se añadió el volumen necesario de herbicidas y posteriormente por medio de la bomba de arrastre magnético se recirculó la solución a través de los tubos fotorreactores durante 10 minutos para su homogenización. A continuación se adicionó el TiO_2 Degussa P25 y se dejó homogenizar durante 10 minutos; para evitar la incidencia de luz solar sobre la solución. Durante la homogenización del catalizador se colocó una bolsa obscura sobre el CPC, transcurridos los 10 minutos se retiró la bolsa. La radiación solar captada por el CPC se monitorizó por medio de un piranómetro (Daystar, DS-O5A), inclinado al mismo ángulo que el colector ($21^\circ 7'$), el cual registró los datos de densidad de potencia radiante para longitudes de entre 300 a 1100 nm en

W/m². Con la finalidad de aumentar el número de radicales hidroxilo en la solución, al inicio del proceso y cada 5 minutos, se adicionaron 120 mg/L de H₂O₂, esta concentración es invariable en cada ensayo debido a que no se consideró como un factor dentro del diseño de experimentos. El H₂O₂ se adiciona generalmente en presencia de compuestos azo para aumentar la velocidad de degradación del contaminante, siendo 120 mg/L la menor concentración empleada ante estos compuestos. El proceso de fotocátalisis solar se llevó a cabo en 30 minutos, durante los cuales se tomaron alícuotas (20 mL) cada 5 minutos para evaluar la degradación de la mezcla de herbicidas. En seguida las alícuotas fueron centrifugadas a 6000 rpm durante 15 minutos, repitiendo el proceso dos veces, y posteriormente se realizó la determinación de TOC para cada una. Al final de cada tratamiento el TiO₂ es recuperado por medio de filtración o decantación, éste es secado a 80°C durante 2 horas y puede ser reutilizado durante 5 veces más.

6.3. Técnicas analíticas

Para cada ensayo se evaluó el grado de mineralización de la mezcla por medio del análisis de TOC empleando las curvas de calibración mostradas en el Anexo 2. El seguimiento en la degradación del principio activo de los herbicidas así como el consumo de H₂O₂ se realizó por espectrofotometría de UV-Vis sobre el tratamiento óptimo, de acuerdo al análisis de metodología de superficie de respuesta. Las curvas de calibración empleadas para la determinación de la concentración de herbicidas y de H₂O₂ se muestran en los Anexos 3 al 5.

6.3.1. Determinación de TOC

La determinación de TOC permitió evaluar la mineralización de la mezcla de herbicidas comerciales durante el proceso fotocatalítico, la Figura 22 muestra el equipo empleado para este análisis. La concentración de TOC fue calculada restando la concentración de IC a la concentración de TC, basada en la relación lineal existente entre el área calculada por el procesador de datos y las curvas de calibración (Anexos), de acuerdo al método de combustión-oxidación catalítica a 680°C, desarrollado por Shimadzu [68, 69].

6.3.2. Determinación de la degradación de atrazina y 2,4-D

El seguimiento en la degradación de atrazina y el 2,4-D, se realizaron a través de espectrofotometría de UV-Vis a 222 nm y 280 nm, respectivamente, usando un espectrofotómetro Jenway modelo 6715 (Figura 23) con lámpara de Xenon. La curva de

calibración para la determinación de la concentración de atrazina se realizó con Gesaprim® y con Esterón 47-M para el caso del 2,4-D. Las curvas de calibración se muestran en los Anexos.

6.3.3. Determinación del consumo de H₂O₂

La concentración de peróxido presente en el ensayo óptimo se determinó de acuerdo al método desarrollado por Eisenberg y Eisenhauer, el cual establece una relación 1:10 de solución de oxisulfato de titanio (IV) - ácido sulfúrico respecto a la disolución a valorar. La medición se realizó en espectrofotómetro a 410 nm. La linealidad de la absorbancia respecto a la concentración de H₂O₂ se conserva hasta una concentración de 100 mg/L de H₂O₂ (Anexo 5) [60, 72, 75, 76].



Figura 22. Automuestreador ASI-L (izquierda) y analizador de TOC-L (derecha) de Shimadzu



Figura 23. Espectrofotómetro de UV-Vis Jenway 6715

7. RESULTADOS Y DISCUSIONES

7.1. Degradación de la mezcla de herbicidas a escala laboratorio

Se realizó la degradación de la mezcla de herbicidas (50:50 mg/L de ATZ: 2,4-D) con el sistema de fotocatalisis heterogénea bajo diferentes condiciones: con 100 y 200 mg/L de catalizador TiO_2 , a pH 3 y 7, y empleando radiación solar y por lámpara de UV-A (387 nm).

De acuerdo con la Figura 24, la mayor degradación de la mezcla de herbicidas con 100 mg/L de TiO_2 se observó a pH de 3. A los 150 min de irradiación con luz UV se observó a este pH un 45% de degradación, mientras que a pH de 7 sólo se determinó el 38%. Sin embargo, para 200 mg/L de catalizador (Figura 25), a pH de 3 solo se ha degradado el 16% de la mezcla de herbicidas y a pH de 7 se observó el 49% de mineralización.

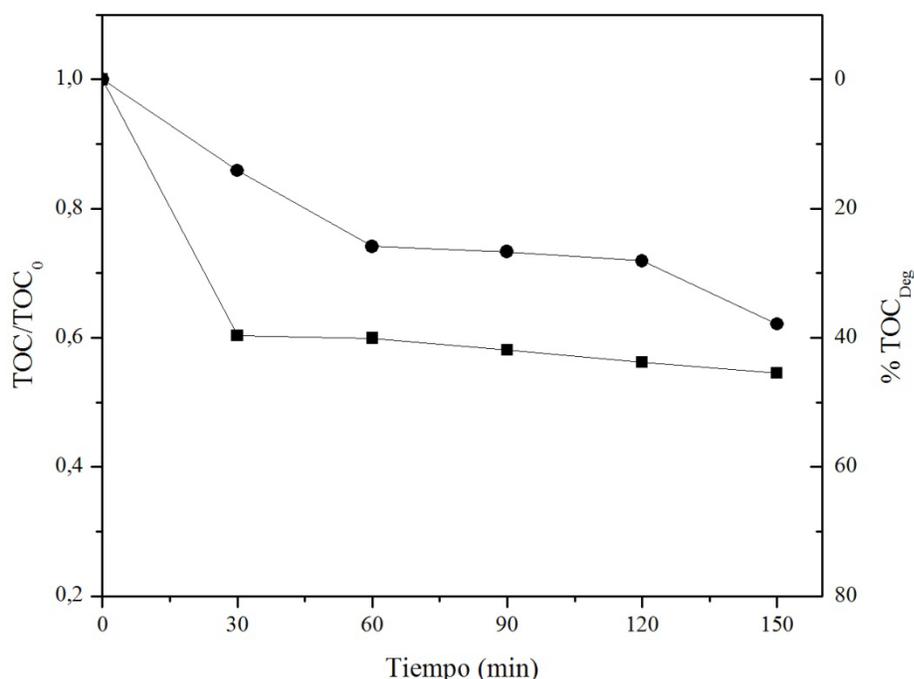


Figura 24. Degradación de la mezcla de herbicidas; 50:50 (ATZ: 2,4-D) con 100 mg/L de TiO_2 en suspensión a pH 3 (■) y pH=7 (●); empleando lámpara de UV-A (387 nm)

Los resultados anteriores indican que la mayor degradación de los contaminantes se puede lograr a un pH de 7 con 200 mg/L de TiO_2 irradiando con luz UV durante 150 min (Figura 25). Sin embargo, la degradación para la mezcla empleando 100mg/L de TiO_2 a un pH de 3 después de los 30 min fue del 40% y este valor permanece casi constante hasta los 150 min. Los datos

anteriores permiten sugerir que para un escalamiento a nivel piloto las condiciones óptimas serían con el uso de 100 mg/L de catalizador a pH de 3.

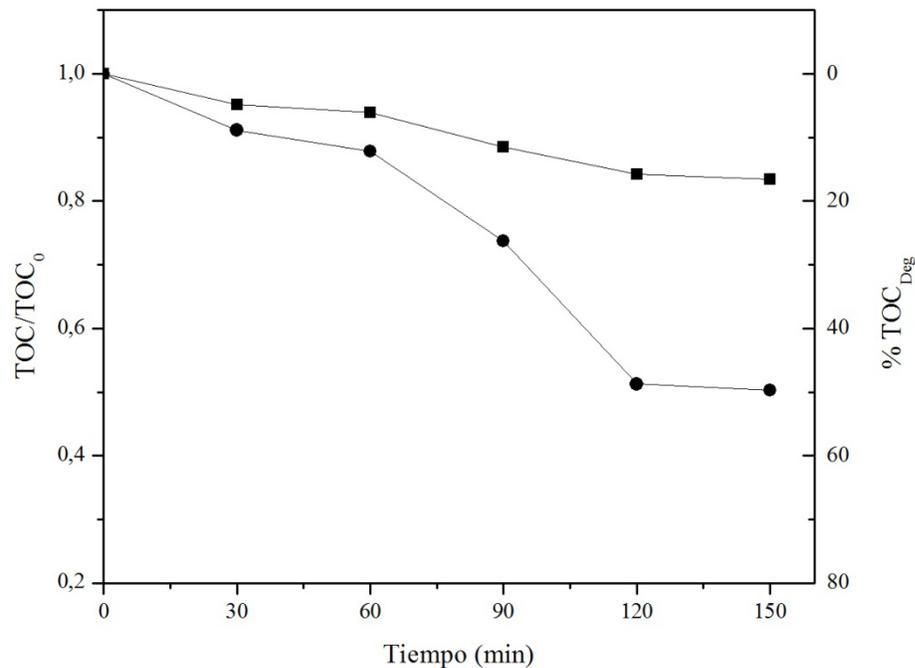


Figura 25. Degradación de las mezclas de herbicidas, 50:50 (ATZ: 2,4-D) con 200 mg/L de TiO₂ en suspensión a pH= 3 (■) y pH=7 (●); empleando lámpara de UV (380-400 nm)

Parra y colaboradores han reportado la importancia de la concentración de catalizador, las cuales obtienen concentraciones óptimas, para TiO₂ Degussa P25, en el intervalo de 100 mg/L a 5000 mg/L, dependiendo de la naturaleza de los compuestos y la geometría del fotorreactor [80].

El TiO₂ tiene un especial interés ya que la energía de band gap que permite el proceso fotocatalítico, puede ser alcanzada y sobrepasada por fotones procedentes de la energía solar. [78]. Las Figuras 26 y 27 muestran la degradación de la mezcla de herbicidas empleando como fuente de energía la radiación solar; el mayor porcentaje de degradación en TOC se presentó con 200 mg/L de TiO₂ a pH 7 con un 55%, seguido del tratamiento de 200 mg/L de TiO₂ a pH 3 con 44.5%, 39.5% y 38.6% para 100 mg/L de TiO₂ a pH 7 y 100 mg/L de TiO₂ a pH 3, respectivamente. Estos resultados infieren que la fotodegradación orgánica, de los grupos funcionales que tiene lugar en la fase acuosa, en parte llevada a cabo por la reacción entre los radicales hidroxilo desorbidos sobre la superficie del fotocatalizador favorecidos por el pH del medio [90]. Mientras que otro aspecto de importancia en la mineralización es la concentración de catalizador en la solución, mostrado en la degradación similar dada entre los ensayos con 100 mg/L de TiO₂ tanto a pH 3 como a 7.

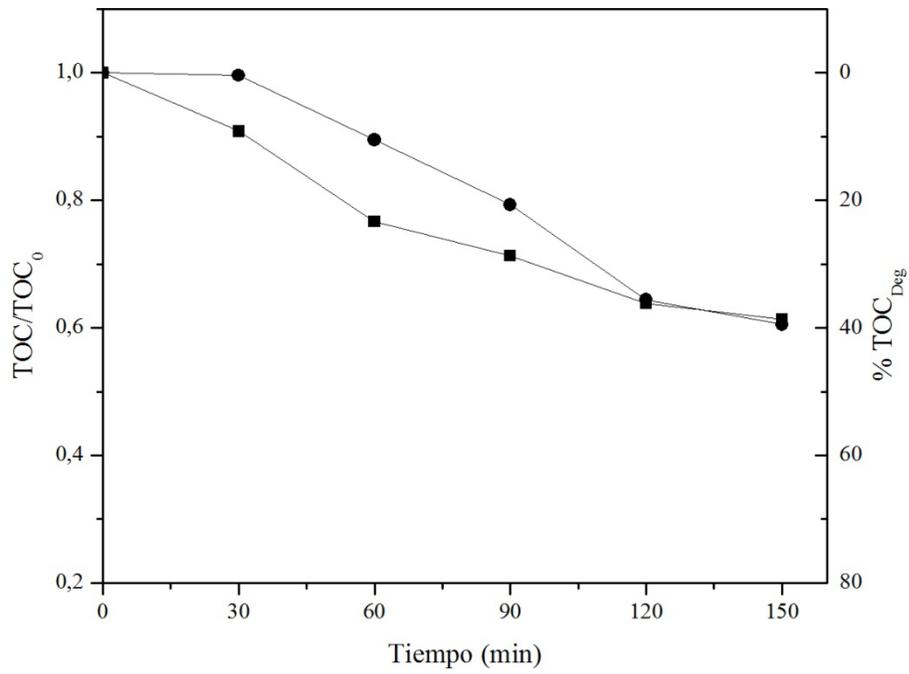


Figura 26. Degradación de las mezclas de herbicidas empleando como fuente de fotones la energía solar, 50:50 (ATZ: 2,4-D), TiO₂ 100 mg/L pH 3 (■) y pH 7 (●).

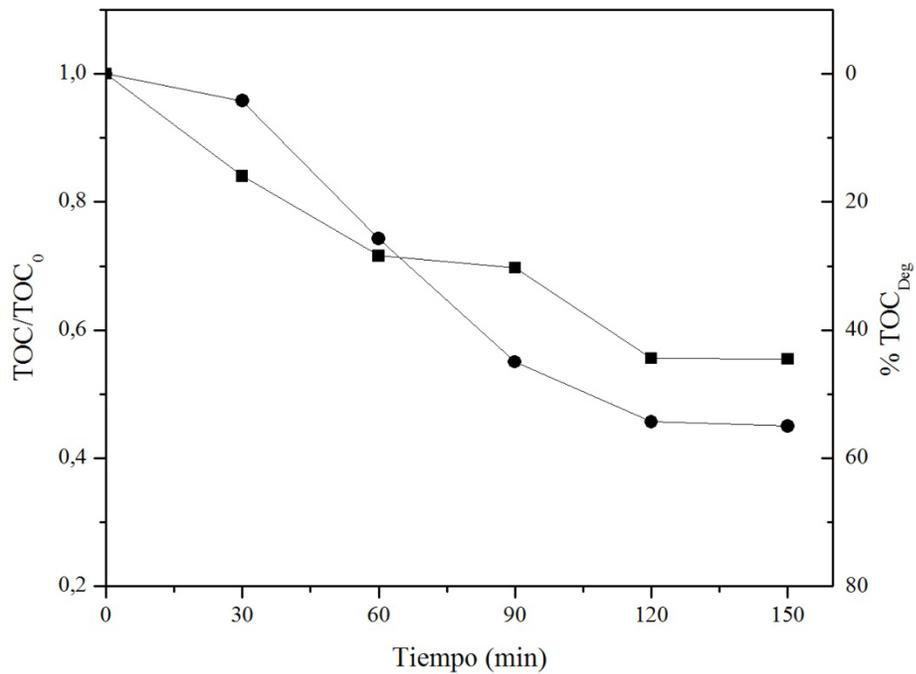


Figura 27. Degradación de las mezclas de herbicidas empleando la energía solar, 50:50 (ATZ: 2,4-D), TiO₂ 200 mg/L pH 3 (■) y pH 7 (●).

En la Figura 28 se muestra la comparación de los mejores tratamientos, obteniéndose la mayor degradación con radiación solar de 55%, 200 mg/L de TiO_2 y pH 7, mientras que con la fuente de energía de la lámpara de UV sólo se obtuvo 50%, para ambos casos la degradación se mantuvo prácticamente constante durante los últimos 30 minutos de reacción. Por lo tanto, con en el estudio preliminar, a escala laboratorio, se han obtenido las condiciones a emplear en la planta piloto, comprendiendo además el comportamiento de la mezcla a degradar en el sistema de fotocatalisis heterogénea solar. Que puede explicar la mayor degradación cuando se utiliza radiación solar que con luz UV, con la lámpara UV se controla la longitud de onda de los fotones asegurando siempre hacer incidir la energía necesaria para generar los fotones en el TiO_2 .

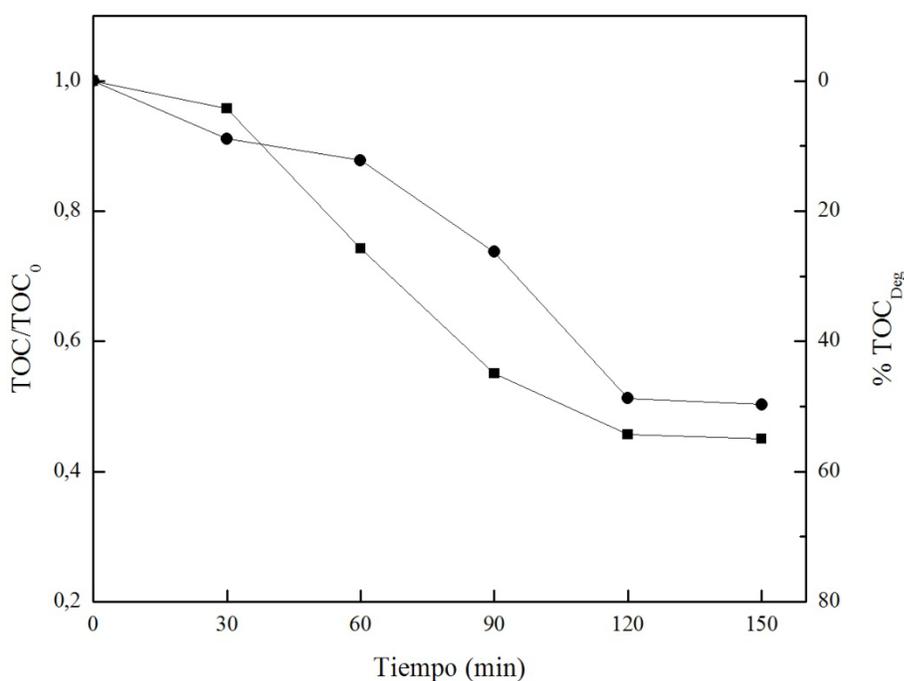


Figura 28. Comparación de los mejores tratamientos 50:50 mg/L ATZ: 2,4-D, con radiación solar, 200 mg/L de TiO_2 a pH 7 (■) y con lámpara de UV, 200 mg/L de TiO_2 pH 7 (●)

7.2. Degradación de la mezcla de herbicidas a escala planta piloto

La Tabla XIV muestra el análisis de la varianza (ANOVA) y la ecuación (41) que describe el proceso para la degradación fotocatalítica de la mezcla de herbicidas comerciales, atrazina y 2,4-D. El resultado de este análisis permitió diseñar de manera controlada el número de experimentos por escalar identificando las variables principales que modificarían el proceso de fotocatalisis.

Tabla XIV. ANOVA de la degradación de Gesaprim®-Esteron* 47-M

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de los cuadrados	Valor F	p-valor Prob>F	
Modelo	4495.47	16	280.97	468.22	< 0.0001	Significativo
A-Ph	84.76	1	84.76	141.25	0.0003	
B-TiO ₂	1476.96	1	1476.96	2461.31	< 0.0001	
C-Atrazina	12.65	1	12.65	21.08	0.0101	
D-2,4 D	0.20	1	0.20	0.34	0.5904	
AB	9.17	1	9.17	15.28	0.0174	
AC	71.22	1	71.22	118.69	0.0004	
AD	620.33	1	620.33	1033.76	< 0.0001	
BC	484.07	1	484.07	806.69	< 0.0001	
BD	8.51	1	8.51	14.19	0.0197	
CD	17.32	1	17.32	28.86	0.0058	
A ²	649.83	1	649.83	1082.93	< 0.0001	
B ²	653.19	1	653.19	1088.52	< 0.0001	
C ²	1405.20	1	1405.20	2341.72	< 0.0001	
D ²	829.59	1	829.59	1382.49	< 0.0001	
ABD	1248.37	1	1248.37	2080.38	< 0.0001	
A ² C	7.85	1	7.85	13.08	0.0224	
Error	2.40	4	0.60			
Total	4497.87	20				

R² adj.=0.9973

El Valor F del modelo de 468.22 implica que el modelo es significativo. Los factores principales A, B, C, y las interacciones AB, AC, AD, BC, BD, CD, A², B², C², D², ABD y A²C, con un valor P menor que 0.05, son los términos estadísticamente significativos en el modelo. Se muestra además que el herbicida 2,4-D no es significativo por sí solo, sin embargo, sus interacciones sí son significativas. En este caso los términos significativos indican que el efecto que tienen sobre la variable dependiente (porcentaje de degradación de TOC) puede ser explicado en un 99%, es decir, los factores elegidos son suficientes para representar la variabilidad del modelo.

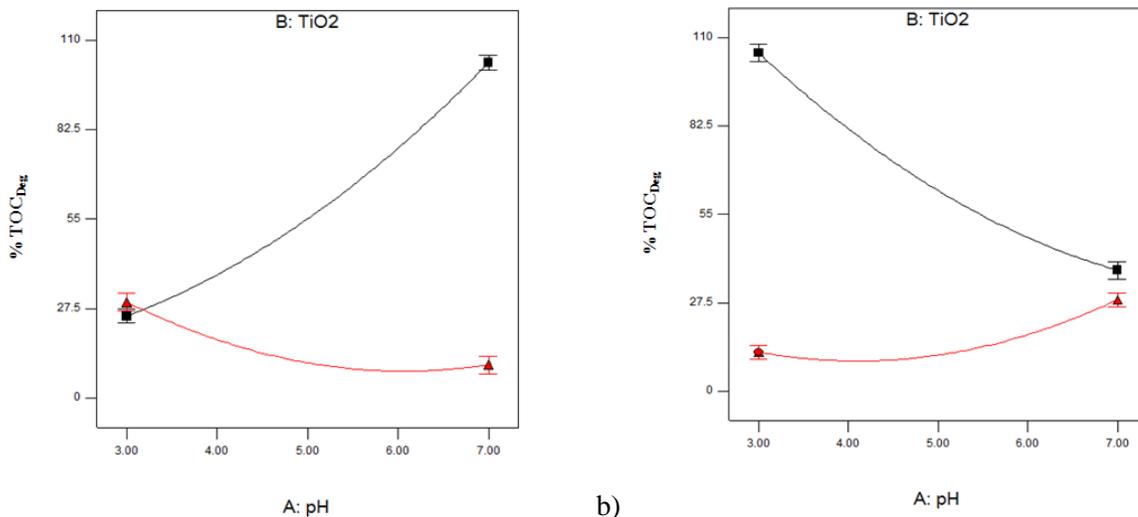
La ecuación final en termino de los factores (Ecuación 41) muestra que la mineralización es más rápida si se lleva a cabo en un medio ácido, cercano a 1 y hasta aproximadamente 3, debido a que los radicales hidroxilo atacan el anillo aromático preferiblemente por encima de las cadenas laterales, sin embargo, bajo estas condiciones la ecuación muestra que al emplear un medio básico (pH desde 8 hasta 12) se pueden obtener degradaciones mayores que las obtenidas en medio ácido [95]. Este aumento de fotoactividad puede ser explicado por la formación de radicales [•]OH a partir de iones OH⁻ absorbidos. Esto supone que la degradación de los

compuestos orgánicos tiene lugar en la fase acuosa por oxidación con radicales hidroxilo desorbidos sobre la superficie del fotocatalizador en valores altos de pH [90].

$$\begin{aligned}
 \%TOC_{Deg} = & -1058.03 + 452.50 [pH] + 12.18 [TiO_2] - 2.74 [ATZ] + 3.23 [2,4 - D] \\
 & - 2.50[pH * TiO_2] - 0.27[pH * ATZ] - 8.15[pH * 2,4 - D] - 0.00778[TiO_2 * ATZ] \\
 & - 0.23[TiO_2 * 2,4 - D] + 0.015 [ATZ * 2,4 - D] + 0.54 [pH^2] + 0.00302 [TiO_2^2] \\
 & + 0.028 [ATZ^2] + 0.34 [2,4 - D^2] + 0.045 [pH * TiO_2 * 2,4 - D] \\
 & + 0.019 [pH^2 \\
 & * ATZ]
 \end{aligned}
 \tag{Ec. 41}$$

El coeficiente positivo de TiO_2 indica que un incremento en la carga del catalizador tiene un efecto desfavorable sobre la degradación, este fenómeno puede ser debido a la agregación de las partículas de TiO_2 a altas concentraciones, causando una disminución en el número de sitios activos en la superficie. Algunos autores han relacionado este fenómeno también al aumento de la dispersión de la luz y la consiguiente reducción en la penetración de la luz a través de la solución (enmascaramiento de la luz por la suspensión por exceso de partículas de catalizador), esto es, la opacidad generada por el catalizador obstruye la absorción de fotones necesarios para el proceso fotocatalítico [80, 95]. Respecto a la concentración inicial de los contaminantes la degradación fotocatalítica de la mezcla es ligeramente más rápida a altas concentraciones de atrazina, debido a que dentro del intervalo elegido en este trabajo se mantiene casi constante la degradación en porcentaje de TOC, por esta razón es el factor principal que menor efecto presenta sobre la degradación, mientras que el coeficiente positivo del 2,4-D indica que la degradación se ve favorecida con la concentración inicial menor. El pH es el principal efecto que más influyó en la degradación fotocatalítica ya que su coeficiente es el más grande en la ecuación.

El pH juega un papel importante debido a que una concentración alta de atrazina (90 mg/L), así como una baja concentración de 2,4-D (50 mg/L) y de catalizador, 100 mg/L de TiO_2 , se obtiene una degradación teórica en TOC cercana al 100%, empleando pH de 7, tal como se muestra en la Figura 29 a), sin embargo, bajo las mismas condiciones de concentración de catalizador y atrazina pero concentraciones altas de 2,4-D (60 mg/L) en medio ácido (pH cercano a 3) se obtiene una degradación similar (Figura 29. b)). Por lo tanto, manteniendo la concentración baja de catalizador, la interacción entre la concentración de 2,4-D y el pH es la que determina el porcentaje de degradación de TOC para este proceso.



a) b)
 Figura 29. Efecto del pH y concentración de catalizador TiO₂ a 100 mg/L (■) y 200 mg/L (▲) con a) 50 mg/L y b) 60 mg/L de 2,4-D, y concentración constante de atrazina (90 mg/L), sobre el porcentaje de degradación en TOC

Este fenómeno también puede ser observado en la Figura 30, la gráfica de superficie de respuesta obtenida a partir de la ecuación 41. Los efectos principales pH y concentración de TiO₂ fueron asignados a los ejes x y y, respectivamente, y el porcentaje de degradación de TOC, como la variable de respuesta, en el eje z perpendicular al plano xy. Los otros efectos principales, tales como la concentración de atrazina y 2,4-D, se fijaron en 90 mg/L y 56 mg/L, respectivamente.

El gráfico de superficie de respuesta muestra que al emplear pH cercano a 3 la degradación en TOC es de hasta 63% mientras que a pH neutro la degradación es aproximadamente de 56%. A pesar de que a pHs bajos la fotocatalisis solar obtendría mayor degradación es importante observar que en un caso aplicado a efluentes reales los costos por disminuir el pH en grandes volúmenes, realizar el proceso de fotocatalisis y finalmente aumentar el pH (a pH neutro) del agua para que ésta sea reutilizable implicaría un costo extra, en este caso bien valdría realizar un análisis de costo-beneficio para obtener con mayor certeza la conveniencia de realizar un cambio de pH para la obtención de sólo un 8% más de degradación en comparación al uso de agua con pH neutro. Sin embargo, con fines de aproximarse a casos reales, en éste trabajo se ha evitado el cambio de pH, por lo que se selecciona, del análisis de la superficie de respuesta, el tratamiento óptimo, es decir, aquel que evite el cambio de pH, menor cantidad de catalizador empleado, así como las máximas cargas de contaminante (Tabla XV).

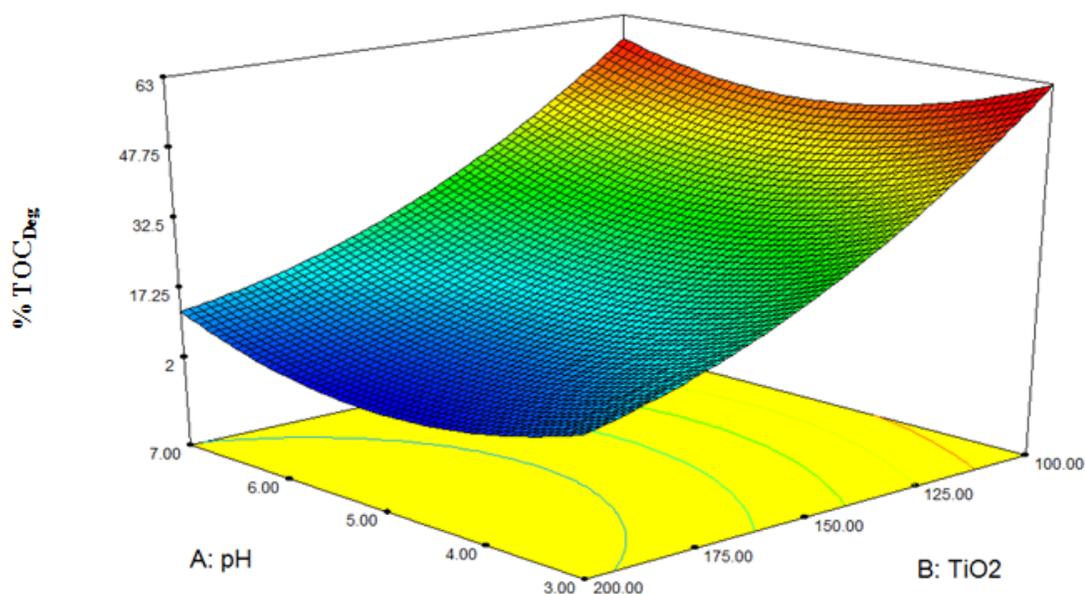


Figura 30. Superficie de respuesta para la degradación de la mezcla de herbicidas (atrazina y 2,4-D)

El mejor tratamiento observado en el diseño de central compuesto muestra una degradación de 10.15%, la cual es baja en comparación con la obtenida a través de metodología de superficie de respuesta (tratamiento óptimo), la cual estimada una degradación de 55.58% (Tabla XV). Por lo tanto, se realizó el experimento de acuerdo con las características del tratamiento óptimo, a éste se le determinó el porcentaje de degradación de los compuestos activos, atrazina y 2,4-D, así como la determinación de TOC y consumo de H_2O_2 .

Tabla XV. Valores en el DCC y mejor tratamiento en la MSR

Factor	DCC	Mejor tratamiento
pH	5	7
TiO ₂ (mg/L)	150	100
ATZ (mg/L)	70	90
2,4-D (mg/L)	55	56
Tiempo (min)	30	30
% Degradación	10.15	55.58

Como se mencionó con anterioridad se adicionó H_2O_2 , un aceptor común de electrones, debido a la alta concentración de los herbicidas en el agua, así como una lenta velocidad de mineralización sin la adición del mismo. Éste aditivo es capaz de disociarse en productos inofensivos conduciendo a la formación de radicales $\cdot OH$ [66]. El efecto de H_2O_2 sobre la degradación fotocatalítica ha mostrado que a bajas concentraciones de H_2O_2 aumenta la velocidad de degradación debido a que reduce la posibilidad de combinación del par

hueco/electrón, mientras que una sobredosis retarda la velocidad debido a que el H_2O_2 puede capturar los radicales $\cdot\text{OH}$ generados por sí mismo y por el TiO_2 y formar $\text{HO}_2\cdot$, el cual es mucho más débil que el $\cdot\text{OH}$. En trabajos anteriores se ha observado que la adición de H_2O_2 en la degradación de atrazina produce un efecto negativo atribuido a la reacción entre el H_2O_2 y el TiO_2 ; los electrones generados por el TiO_2 pueden ser consumidos por el H_2O_2 produciendo $\cdot\text{OH}$, sin embargo, después de la adsorción la superficie del TiO_2 es modificada y la quimisorción de oxígeno y la adsorción de la atrazina sobre la superficie del TiO_2 es impedida, lo que conduce a la reducción de la eficiencia de fotodegradación.

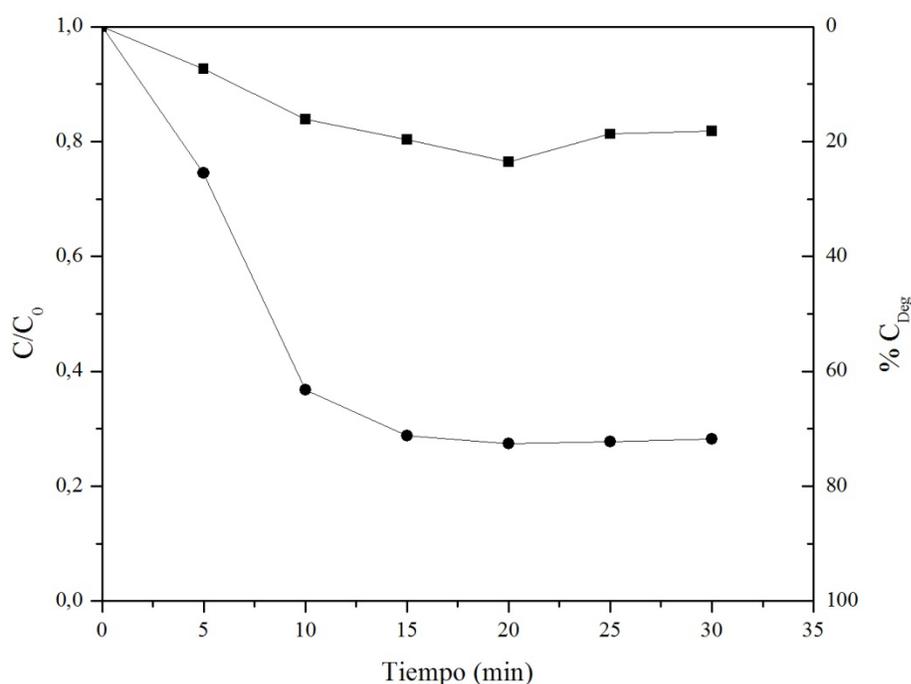


Figura 31. Degradación fotocatalítica de atrazina (■) y 2,4-D (●) en presencia de TiO_2 (100 mg/L) en suspensión a pH 7.

Además el TiO_2 podría incluso catalizar la conversión de H_2O_2 a H_2O y O_2 , tal como se muestra en las ecuaciones 36 y 37 [79]. Sin embargo, se requieren estudios más detallados del mecanismo en este proceso, debido a que como se muestra en la Figura 31 la atrazina es degradada solo 18%, esto se debe a que el anillo triazínico no fue oxidado completamente por los radicales hidroxilo, el TOC restante al final del proceso debería proceder principalmente de éste anillo (3 de los 8 átomos de carbono presentes inicialmente en la molécula de atrazina) y algunos ácidos carboxílicos alifáticos (de las cadenas laterales de atrazina y 2,4-D), los cuales son más biodegradables que la atrazina [102], durante los últimos 10 minutos de reacción se obtiene un

incremento en la concentración de atrazina, lo cual puede deberse a un efecto de redisolución debido a su alta concentración en el medio (90 mg/L).

La adición de H_2O_2 genera un efecto significativamente positivo para la degradación de 2,4-D debido a que se obtiene cerca del 70% de degradación en los primeros 10 minutos de reacción (Figura 31), mientras que a partir de los 15 minutos la degradación se mantiene casi constante. Durante los primeros 15 minutos de reacción se observa un consumo casi total de peróxido (Figura 32) coincidiendo con el mayor porcentaje de degradación de los principios activos en la mezcla de herbicidas, 18% y 72% para atrazina y 2,4-D, respectivamente, durante este mismo lapso de tiempo; a partir del minuto 15 existe una acumulación de peróxido en el medio de hasta 14 mg/L. La degradación del 2,4-D en un 72% implicó la disminución de éste hasta una concentración de 16 mg/L, encontrándose este valor por debajo de los límites máximos permisibles establecidos por la Secretaría de Salud en México [37].

El consumo de peróxido de hidrógeno muestra durante los 30 minutos del proceso fotocatalítico, una relación de 15 mg de H_2O_2 consumido/ mg de TOC mineralizado, de acuerdo a un TOC inicial de 82.06 mg/L (Figura 33). En sistemas similares con una mezcla de pesticidas, 90 mg/L de ATZ y 50 mg/L de 2,4-D, y con un TOC inicial de 80 mg/L el consumo de peróxido fue de 25 mg de H_2O_2 /mg de TOC mineralizado, donde se obtuvo una mineralización del 60% durante 160 minutos de reacción [102].

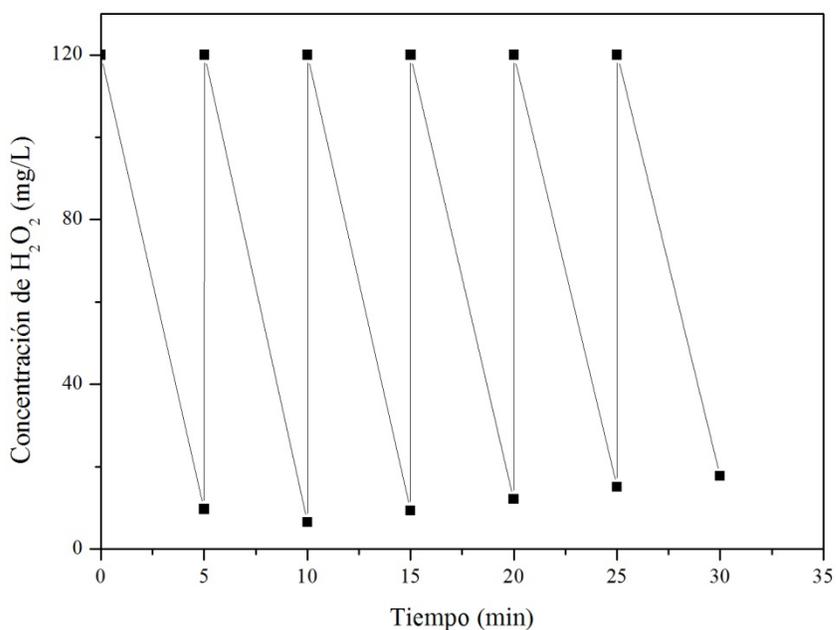


Figura 32. Consumo de H_2O_2 durante la degradación fotocatalítica

Aunque se ha demostrado que a altas concentraciones de H_2O_2 ($10^{-1} \text{ M} = 3400 \text{ mg/L}$), cargas de catalizador (TiO_2) de 2 g/L y concentraciones de 2,4-D de $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ la degradación de los compuestos intermediarios se realiza en aproximadamente el mismo tiempo que el del contaminante principal conduciendo a una mineralización total más rápida, en este medio saturado con H_2O_2 , con su fuerte poder oxidante, los compuestos intermediarios son menos fotoestables bajo estas condiciones, por lo que se evita la competencia para la degradación entre los contaminaste principales y los productos intermediarios [34].

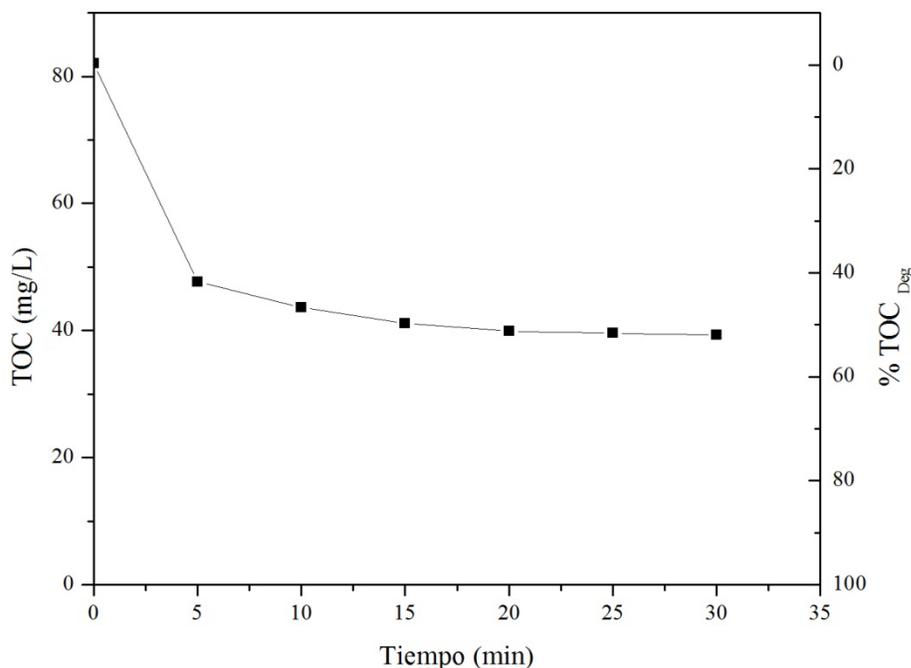


Figura 33. Mineralización de la mezcla de herbicidas, Gesaprim®-Esteron* 47-M, durante el tratamiento de fotocatalisis solar.

El aumento brusco en la degradación del principio activo 2,4-D durante los primeros 5 min de tratamiento y después de aproximadamente 15 minutos de iluminación permaneció casi constante hasta el final del tratamiento, lo cual sugiere la formación de compuestos intermedios en el inicio del tratamiento, y después de cierto tiempo, la naturaleza química de la mayoría de ellos ya no varía sustancialmente, incluso si el tratamiento de fotocatalisis continúa. Este comportamiento se relaciona con el grado de mineralización de TOC durante el proceso. Al principio hay una fuerte disminución de TOC debido a la mineralización rápida de los compuestos aromáticos y los hidrocarburos saturados contenidos en la mezcla, que puede fácilmente oxidarse a CO_2 por radicales $\cdot\text{OH}$ [103]. Esta etapa incluye la degradación de intermediarios hasta una decoloración total. En seguida, la velocidad de mineralización es más

lenta, debido a la formación de compuestos carboxílicos alifáticos y, que son difícilmente atacados por los radicales $\cdot\text{OH}$, debido a la presencia del anillo de triazina proveniente de la atrazina, el cual es de difícil oxidación [81]. Un comportamiento similar se han reportado para esta misma mezcla con sistema foto-Fenton Solar, mostrando mediante Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC), la aparición de productos intermediarios desde los primeros minutos de reacción (aproximadamente en el minuto 16), a una longitud de onda de 210 nm, manteniéndose hasta el final del tratamiento, confirmado la presencia de ácidos carboxílicos y ácido cianúrico. Aunque al final del proceso, la mezcla no mostró toxicidad relevante, este sistema reveló la generación de algunos compuestos intermediarios como la 4-acetamido-2-cloro-6-etilamino-s-triazina, amelina y amelida procedentes de la atrazina [104], así como el 2,4-diclorofenol, procedente del 2,4-D [105]; los cuales desaparecieron después de 80 min de reacción . Es por ello importante sugerir la realización en trabajos posteriores el análisis de HPLC para descartar la posibilidad de formación de compuestos intermediarios más tóxicos que los parentales y si es necesario se debe prolongar el tratamiento fotocatalítico al menos hasta la eliminación total de los compuestos originales.

8. CONCLUSIONES

Se mineralizó en un 55% la mezcla de pesticidas (50:50 mg/L de ATZ:2,4-D) a escala laboratorio, con una concentración de TiO_2 de 200 mg/L a pH 7, empleando radiación solar. Por tanto, a través de éste estudio preliminar se identificaron las variables principales que pueden influir significativamente en la velocidad de degradación del proceso fotocatalítico en la mezcla de Gesaprim® y Esteron* 47-M; se determinaron los factores principales tales como concentración de fotocatalizador, tipo de luz incidente para activación del catalizador, concentración inicial de contaminantes, pH del medio así como adición de agentes oxidantes/aceptores de electrones.

Un aspecto importante en éste sistema fotocatalítico es la dificultad para poder comparar diferentes reactores, entre sí, lo que suele complicar su optimización. Esto es debido, por un lado, a los muchos parámetros que intervienen en el proceso y a la complejidad del sistema fotocatalítico y, por otro, a las importantes diferencias que suele haber entre los reactores distintos cuando además varía la escala de los mismos, ese problema se complica aún más cuando se trabaja con radiación solar ya que, además, se tiene una iluminación que va cambiando continuamente.

Sin embargo, se llevó a cabo un análisis estadístico completo a través de la metodología de superficie de respuesta, esto permitió evaluar el efecto de las variables principales como la concentración de catalizador, concentración de herbicidas y pH sobre la reacción fotocatalítica solar a escala planta piloto. El mayor efecto sobre la degradación es mostrado por el pH del medio durante los 30 minutos de irradiación. Las mejores condiciones mostraron 52% de degradación en TOC mientras que el seguimiento por espectrofotometría de UV-Vis mostró una degradación de 18% de atrazina y un 72% de 2,4-D. Éste último disminuyó hasta 14 mg/L encontrándose dentro del límite máximo permisible en México.

La MSR fue una técnica adecuada en la obtención de los mejores parámetros del proceso fotocatalítico. Los parámetros de optimización en la degradación desde el punto de vista de la eficiencia, es crucial en la aplicación de éste proceso de oxidación fotocatalítica para aguas residuales de efluentes reales, lo que garantizaría un funcionamiento sostenible.

9. PERSPECTIVAS

Debido a que los compuestos intermediarios generados durante la reacción pueden llegar a hacer más tóxicos que los parentales, se sugiere realizar el análisis de HPLC para descartar la posibilidad persistencia y formación de estos compuestos.

La aplicación de técnicas de optimización a través de MSR presentó un avance en la investigación para lograr la eliminación de contaminantes, sin embargo, el análisis en la región experimental muestra el mejor tratamiento y no el tratamiento óptimo, lo cual sugiere la realización de otro diseño de experimentos en dirección óptima de movimiento para explorar dentro de la región de operabilidad y encontrar el punto óptimo.

El acoplamiento de la fotocatalisis con uno o varios tratamientos unitarios después del proceso favorecería aún más en la degradación de los contaminantes, ya sea un proceso de oxidación avanzada o un tratamiento biológico, para alcanzar los límites máximos permisibles de contaminantes, no solo de la legislación mexicana sino también la internacional.

10. REFERENCIAS

1. Ongley, E., *Control of water pollution from agriculture - FAO irrigation and drainage paper 55*, FAO, Editor. 1997: Burlington
2. WDI, *World Development Indicators, The World Bank*. 2012: Washington, D.C.
3. Cossío Coutiño, H.J., *Estimación de parámetros de escalamiento del proceso de lavado de suelo contaminado por plaguicida 2,4-D con la ayuda de surfactante SDS, mediante un impulsor de tipo axial en un vaso de agitación*, in *Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental 2009*, Universidad de las Américas de Puebla: Cholula, Puebla. p. 123.
4. Jiménez Totozintle, M., *Tratamiento de una mezcla de pesticidas comerciales (hierbamina y gesaprim 90 WG) mediante el sistema foto-fenton en una planta político solar*, in *Facultad de Ciencias Químicas*. 2010, Universidad Autónoma de Nuevo León: Nuevo León.
5. Trueba Lara, J.L., *Hidrografía: océanos, mares y ríos. Aguas marinas y continentales*, in *Kalipedia*, Prisa-Santillana, Editor. 2012: Madrid.
6. Fernández Cirelli, A. and C. Du Mortier, *Evaluación del agua para consumo humano en Latinoamérica*, in *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua*, J.B.G. M. A. Blesa, Editor. 2005, Solar Safe Water: Buenos Aires. p. 17-32.
7. FAO, *EMPRES Food Safety-Emergency Prevention System for Food Safety-Strategic Plan*, FAO, Editor. 2010: Roma.
8. Acosta García, L., *Proceso fotofenton de oxidación química para el tratamiento de aguas industriales* in *Departamento de ciencia e ingeniería de materiales e ingeniería química 2009*, Universidad Carlos III de Madrid: Madrid. p. 157.
9. Ramírez Espitia, J.A. and M. Lacasaña Navarro, *Plaguicidas: clasificación, uso, toxicología y medición de la exposición*, in *Arch Prev Riesgos Labor*. 2001, Societat Catalana de Seguretat i Medicina del Treball (SCSMT): Barcelona. p. 67-75.
10. Trueba Lara, J.L., *Contaminación de las aguas mexicanas. Contaminación de los distintos mantos acuíferos*, in *Kalipedia*, Prisa-Santillana, Editor. 2012: Madrid.
11. Malato Rodríguez, S., et al., *Tratamiento de efluentes y desechos*, in *Degradación de Plaguicidas*, M. Blesa, Editor. 2001: La Plata. p. 267-281.
12. PSA, *Aplicación de la energía solar ultravioleta al tratamiento de la contaminación por compuestos no biodegradables*. 2002, CIEMAT: Almería, España.
13. Mayorga Castañeda, F.J., *Información del Sector Agroalimentario 2010*, SIAP, Editor. 2010, 39-41: México, D.F.
14. INEGI, *Boletín de información oportuna del sector alimentario 2012*, INEGI: Aguascalientes.
15. SDA. 2012 [cited 2012 Abril, 26]; Available from: <http://sda.guanajuato.gob.mx/agricultura.html>.
16. SNIDRUS. *OEIDRUS*. 2012 [cited 2012 Abril, 26]; Available from: <http://www.oeidrus.guanajuato.gob.mx/ubis/index.php>.
17. FAO, *International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides*. , FAO, Editor. 2003: Roma.
18. EPA, U.S. *Pesticides Home*. 2012 [cited 2012 Agosto, 09]; Available from: <http://www.epa.gov/pesticides/about/index.htm>.
19. Ikehata, K. and M. Gamal El-Din, *Aqueous Pesticide Degradation by Ozonation and Ozone-Based Advanced Oxidation Processes: A Review (Part I)*. *Ozone: Science & Engineering*, 2005. **27**(2): p. 83-114.

20. Todd, B., G. Suter, and K. Schofield, *Herbicides*. 2010: Washington, D.C.
21. Cortés Martín, Y., *Estudio de la degradación electroquímica de la desmetrina*, in *Departamento de Ingeniería Química* 2008, Universidad Politécnica de Cataluña: Barcelona, España. p. 13-41.
22. INCHEM. *Triazine herbicides*. 1997 [cited 2012 December, 03]; Available from: <http://www.inchem.org/documents/pims/chemical/pimg013.htm#PartTitle:3>. PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES.
23. NCBI. *Atrazine*. 2012 [cited 2012 Agosto, 23]; Available from: http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=2256&loc=ec_rcs.
24. INE. *Sistema de Consulta de Plaguicidas. Atrazina*. 2012 [cited 2012 Abril, 12]; Available from: <http://www2.ine.gob.mx/sistemas/plaguicidas/pdf/atrazina.pdf>.
25. Galindez Nájera, S.P., *Biodegradación simultánea de los herbicidas atrazina y simazina por un cultivo bacteriano binario en un reactor de biopelícula* in *Escuela Nacional de Ciencias Biológicas*. 2010, Instituto Politécnico Nacional México, D.F. p. 74.
26. EXTOWNET. *Pesticide Information Profiles. Atrazine*. 1996 [cited 2012 Diciembre, 03]; Available from: <http://extownet.orst.edu/pips/24-D.htm>.
27. Beyond Pesticides. *Protecting health and the environment with science, p.a.a. Atrazine*. 2012 10-27 [cited 2012 Octubre, 27]; Available from: <http://www.beyondpesticides.org/pesticides/factsheets/Atrazine.pdf>.
28. EPA, U.S. *Basic Information about Atrazine in Drinking Water*. 2012 [cited 2012 Junio, 15]; Available from: <http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/atrazine.cfm>.
29. CONAGUA. *Norma Oficial Mexicana NOM-014-CONAGUA-2007, Requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada* 2007 [cited 2012 Julio, 03]; Available from: <http://www.conagua.gob.mx/conagua07/contenido/documentos/nom-014-conagua2007.pdf>.
30. RAPAM, *2,4-D, Respuestas a preguntas frecuentes. Razones para su prohibición mundial*, F. Bajarano González, Editor. 2007: Texcoco, México.
31. NCBI. *2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid*. 2012 [cited 2012 Agosto, 23]; Available from: http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=1486&loc=ec_rcs.
32. INE. *Sistema de Consulta de Plaguicidas. 2,4-D*. 2012 [cited 2012 Abril, 12]; Available from: http://www2.ine.gob.mx/sistemas/plaguicidas/pdf/2_4_D.pdf.
33. Singh, H.K. and M. Muneer, *Photodegradation of a herbicide derivative, 2,4-dichlorophenoxy acetic acid in aqueous suspensions of titanium dioxide*. *Research on Chemical Intermediates*, 2004. **30**(3): p. 317-329.
34. Djebbar, K. and T. Sehili, *Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over titanium dioxide and zinc oxide in aqueous solution*. *Pesticide Science*, 1998. **54**(3): p. 269-276.
35. Brillas, E., J.C. Calpe, and J. Casado, *Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes*. *Water Research*, 2000. **34**(8): p. 2253-2262.
36. EPA, U.S. *Basic Information about 2,4-D (2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid) in Drinking Water*. 2012 [cited 2012 Junio, 15]; Available from: <http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/2-4-d-2-4-dichlorophenoxyacetic-acid.cfm>.
37. SS, *Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.*, S.d. Salud, Editor. 2000: México, D.F.

38. Beyond Pesticides. Protecting health and the environment with science, p.a.a. 2,4-D. 2012 [cited 2012 Octubre, 27]; Available from: <http://www.beyondpesticides.org/pesticides/factsheets/2-4-D.pdf>.
39. EXTOXNET. *Pesticide Information Profiles. 2,4-D.* 1997 [cited 2012 Diciembre, 03]; Available from: <http://extoxnet.orst.edu/pips/atrazine.htm>.
40. INCHEM. *2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D).* 1984 [cited 2012 Diciembre, 03]; Available from: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc29.htm#SubSectionNumber:1.1.7>.
41. Martínez-Huitle, C.A. and E. Brillas, *Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review* Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **87**(3-4): p. 105-145.
42. Chen, D., M. Sivakumar, and A.K. Ray, *Heterogeneous Photocatalysis in Environmental Remediation.* Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing, 2000. **8**(5-6): p. 505-550.
43. Peralta Hernández, J.M., et al., *Fenton and electrochemical approaches for water purification technologies.* Applications of Analytical Chemistry in Environmental Research, 2005: p. 101-130.
44. Litter, M., *Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment*, in *Environmental Photochemistry Part II*, P. Boule, D.W. Bahnemann, and P.K.J. Robertson, Editors. 2005, Springer Berlin Heidelberg. p. 325-366.
45. Peralta Hernandez, J.M., et al., *Recent advances in the application of electro-fenton and photoelectro-fenton process for removal of synthetic dyes in wastewater treatment.* J. Environ. Eng. Manage, 2009. **19**(5): p. 257-265.
46. Cheuk Yan, K., *The degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide by advanced oxidation system*, in *Department of Civil and Structural Engineering.* 2005, The Hong Kong Polytechnic University: Hong Kong, Chinese. p. 261.
47. Huang, C.P., C. Dong, and Z. Tang, *Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment.* Waste Management, 1993. **13**(5-7): p. 361-377.
48. Domènech, D., W. Jardim, and M. Litter, *Tratamiento de efluentes y desechos*, in *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*, M. Blesa, Editor. 2001: La Plata, Argentina. p. 3-26.
49. Cruz, R., et al., *Photocatalytic degradation of phenolic compounds contained in the effluent of a dye manufacturing industry.* Sustain. Environ. Res. , 2011. **21**(51): p. 307-312.
50. Gaya, U.I. and A.H. Abdullah, *Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems.* Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2008. **9**(1): p. 1-12.
51. Kabra, K., R. Chaudhary, and R.L. Sawhney, *Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004. **43**(24): p. 7683-7696.
52. Maldonado Rubio, M.I., *Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante fotocátalisis solar*, in *Área de Química Solar.* 2000, Plataforma Solar de Almería: Almería, España. p. 140.
53. Palmisano, G., et al., *Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry.* Chemical Communications, 2007. **0**(33): p. 3425-3437.

54. Vega, A.A., G.E. Imoberdorf, and M. Mohseni, *Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in a fluidized bed photoreactor with composite template-free TiO₂ photocatalyst*. Applied Catalysis A: General, 2011. **405**(1–2): p. 120-128.
55. Black Serra, A., *Síntesis, caracterización y ensayos cinéticos del nanocomposite RuO₂/TiO₂/MWCNT/Pt en la producción fotocatalítica de combustibles solares bajo iluminación UV y VIS*, in *Departamento de Química*. 2010, Universidad Autónoma de Barcelona: Cataluña, España. p. 4.
56. Fernández Ibáñez, P., *Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas*, in *Departamento de Física Aplicada*. 2003, Universidad de Granada: Granada, España. p. 337.
57. Oller Alberola, I., *Depuración de aguas contaminadas con tóxicos persistentes mediante combinación de fotocatálisis solar y oxidación biológica* in *Departamento de Ingeniería Ambiental 2008*, Universidad de Almería: Almería, España. p. 332.
58. Vinu, R. and G. Madras, *Photocatalytic Degradation of Water Pollutants Using Nano-TiO₂*, in *Energy Efficiency and Renewable Energy Through Nanotechnology*, L. Zang, Editor. 2011, Springer London. p. 625-677.
59. Ahmed, S., *Impact of Operating Conditions and Recent Developments in Heterogeneous Photocatalytic Water Purification Process*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2011. **42**(6): p. 601-675.
60. García-Fernández, I., et al., *Bacteria and fungi inactivation using Fe³⁺/sunlight, H₂O₂/sunlight and near neutral photo-Fenton: A comparative study*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **121–122**(0): p. 20-29.
61. PSA, *Fotocatálisis solar*, in *Aplicación de la energía solar ultravioleta al tratamiento de la contaminación por compuestos no biodegradables*, CIEMAT, Editor. 2002: Almería, España. p. 21.
62. Blanco Gálvez, J., et al., *Diseño de reactores para fotocatálisis: Evaluación comparativa de las distintas opciones* in *Degradación de Plaguicidas*, M. Blesa, Editor. 2001: La Plata. p. 243-266.
63. Malato Rodríguez, S., et al., *Engineering of solar photocatalytic collectors*. Solar Energy, 2004. **77**(5): p. 513-524.
64. Ahmed, S., et al., *Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review*. Journal of Environmental Management, 2011. **92**(3): p. 311-330.
65. Sun, J., et al., *Photocatalytic degradation and kinetics of Orange G using nano-sized Sn(IV)/TiO₂/AC photocatalyst*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006. **260**(1–2): p. 241-246.
66. Devipriya, S. and S. Yesodharan, *Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2005. **86**(3): p. 309-348.
67. Malato Rodríguez, S., *Procedimientos para la evaluación de la degradación de contaminantes en agua mediante TAOs*, in *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, B. Sánchez Cabrero and M. Blesa, Editors. 2004, CIEMAT: Madrid, España.
68. APHA, AWWA, and WPCF, *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 17 ed. 1992, Madrid, España: Diaz de Santos, S.A.
69. SHIMADZU, *Total organic carbon analyzer. Shimadzu 680°C combustion catalytic oxidation method measurement* 2011, Kyoto, Japan.

70. Campanella, L. and R. Vitaliano, *Atrazine Toxicity Reduction Following H₂O₂/TiO₂-Photocatalyzed Reaction and Comparison with H₂O₂-Photolytic Reaction*. *Annali di Chimica*, 2007. **97**(1-2): p. 123-134.
71. Lagunes Díaz, G.E., *Estudio del efecto del contraión de diferentes sales de cobalto sobre la actividad del sistema Co/PMS/UV en la degradación fotocatalizada de un plaguicida in Departamento de Ingeniería Química y Alimentos*. 2009, Universidad de las Américas Puebla: Cholula, Puebla.
72. Sanz, J., *Alternativas opcionales en tecnologías de oxidación avanzada para el tratamiento de efluentes de alta carga contaminante*, in *Departamento de Ingeniería Química*. 2011, Universidad del País Vasco: Gípuzkoa, España.
73. Mamián, M., W. Torres, and F. Lamart, *Electrochemical Degradation of Atrazine in Aqueous Solution at a Platinum Electrode*. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 2009. **27**(3): p. 371-379.
74. Vera Ávila, L.E., J.L. Meraz Lira, and P. Padilla Cortés, *Metodología en línea para la determinación de trazas de los herbicidas 2,4-D y 2,4-DB en agua*. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 1997: p. 63-71.
75. Sichel, C., et al., *Lethal synergy of solar UV-radiation and H₂O₂ on wild Fusarium solani spores in distilled and natural well water*. *Water Research*, 2009. **43**(7): p. 1841-1850.
76. Polo-López, M.I., et al., *Mild solar photo-Fenton: An effective tool for the removal of Fusarium from simulated municipal effluents*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012. **111–112**(0): p. 545-554.
77. Carey, J.H., J. Lawrence, and H.M. Tosine, *Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions*. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1976. **16**(6): p. 697-701.
78. Blanco Gálvez, J., et al., *Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte*, in *Degradación de Plaguicidas*, M. Blesa, Editor. 2001: La Plata. p. 51-76.
79. Qin, C., et al., *Investigation of the effects of humic acid and H₂O₂ on the photocatalytic degradation of atrazine assisted by microwave*. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 2010. **4**(3): p. 321-328.
80. Parra, S., et al., *Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004. **51**(2): p. 107-116.
81. Pelizzetti, E., et al., *Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides*. *Environmental Science & Technology*, 1990. **24**(10): p. 1559-1565.
82. López-Muñoz, M.J., J. Aguado, and A. Revilla, *Photocatalytic removal of s-triazines: Evaluation of operational parameters*. *Catalysis Today*, 2011. **161**(1): p. 153-162.
83. Pelizzetti, E., et al., *Degradation pathways of atrazine under solar light and in the presence of TiO₂ colloidal particles*. *Science of The Total Environment*, 1992. **123–124**(0): p. 161-169.
84. Pelizzetti, E., et al., *Identification of photocatalytic degradation pathways of 2-Cl-s-triazine herbicides and detection of their decomposition intermediates*. *Chemosphere*, 1992. **24**(7): p. 891-910.
85. Héquet, V., C. Gonzalez, and P. Le Cloirec, *Photochemical processes for atrazine degradation: methodological approach*. *Water Research*, 2001. **35**(18): p. 4253-4260.
86. Malato Rodríguez, S., *Evaluation and optimization of WW treatment by AOPs*, in *Innovative processes and practices for wastewater treatment and re-use*. 2007: Ankara University, Turkey.

87. Minero, C., V. Maurino, and E. Pelizzetti, *Heterogeneous photocatalytic transformations of s-triazine derivatives*. Research on Chemical Intermediates, 1997. **23**(4): p. 291-310.
88. Kamble, S.P., S.B. Sawant, and V.G. Pangarkar, *Photocatalytic mineralization of phenoxyacetic acid using concentrated solar radiation and titanium dioxide in slurry photoreactor*. Chemical Engineering Research and Design, 2006. **84**(A5): p. 355-362.
89. Trillas, M., J. Peral, and X. Domènech, *Redox photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over TiO₂*. Applied Catalysis B: Environmental, 1995. **5**(4): p. 377-387.
90. Djebbar, K., A. Zertal, and T. Sehili, *Photocatalytic Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid and 4-Chloro-2-Methylphenoxyacetic Acid in Water by using TiO₂*. Environmental Technology, 2006. **27**(11): p. 1191-1197.
91. Piera, E., et al., *2,4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: TiO₂/UVA/O₃ and Fe(II)/UVA/O₃ systems*. Applied Catalysis B: Environmental, 2000. **27**(3): p. 169-177.
92. Rodríguez-González, V., et al., *Sol-gel and impregnated prepared silver TiO₂ semiconductors as photocatalysts for the UV decomposition of 2,4-d: a comparative study of the preparation method*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2011. **59**(1): p. 57-62.
93. Seck, E.I., et al., *Photocatalytic removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by using sol-gel synthesized nanocrystalline and commercial TiO₂: Operational parameters optimization and toxicity studies*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **125**(0): p. 28-34.
94. Singh, H.K. and M. Muneer, *Photodegradation of a herbicide derivative, 2,4-dichlorophenoxy acetic acid in aqueous suspensions of titanium dioxide*. Research on Chemical Intermediates, 2004. **30**(4-5): p. 317-329.
95. López Vásquez, A., J. Colina Márquez, and F. Machuca Martínez, *Multivariable analysis of 2,4-D herbicide photocatalytic degradation* Dyna, 2011. **78**(168): p. 119-125.
96. Abdennouri, M., et al., *Photocatalytic degradation of pesticides by titanium dioxide and titanium pillared purified clays*. Arabian Journal of Chemistry, (0).
97. Montgomery, D.C., *Diseño y análisis de experimentos* ed. G.E. Iberoamericano. 1991, México.
98. Antonia, S.R., *Diseño de experimentos in Departamento de Estadística e Investigación Operativa y Didáctica de la Matemática*. 2004, Universidad de Oviedo: Oviedo, España.
99. Peregrina Peña, P.M., *Empleo de superficies de respuesta para la solución de problemas de inventarios estocásticos in Departamento de Ingeniería Industrial y Textil* 2000, Universidad de las Américas Puebla: Cholula, Puebla, México p. 132.
100. Becerra López, H.R., J. Agredano Díaz, and J. Huacruz Villamar, *Sistemas fotovoltaicos interconectados con la red. Aplicaciones de pequeña escala*. 1a ed. 2010, México, D.F: GFE-PNUD. 5.
101. INIFAP. *Red Nacional de Estaciones estatales Agroclimatológicas*. 2012 [cited 2012 Junio, 15]; Available from: <http://clima.inifap.gob.mx/redclima/clima/default.aspx?estado=11>.
102. Jiménez, M., et al., *Solar photo-Fenton degradation of herbicides partially dissolved in water*. Catalysis Today, 2011. **161**(1): p. 214-220.
103. Ikehata, K. and M.G. El-Din, *Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review*. Journal of Environmental Engineering and Science, 2006. **5**(2): p. 81-135.

104. Farré, M.J., et al., *Biodegradability of treated aqueous solutions of biorecalcitrant pesticides by means of photocatalytic ozonation*. *Desalination*, 2007. **211**(1–3): p. 22-33.
105. Peller, J., O. Wiest, and P.V. Kamat, *Hydroxyl Radical's Role in the Remediation of a Common Herbicide, 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D)*. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004. **108**(50): p. 10925-10933.

ANEXO 1

Determinación del número de Reynolds

$$N_{Re} = \frac{D \cdot v \cdot \rho}{\mu}$$

Donde D , es el diámetro del tubo (m)

v , es la velocidad promedio del fluido* (m/s)

ρ , es la densidad el fluido (kg/m^3)

μ , es la viscosidad del fluido (Pa.s)

*(Definiendo la velocidad promedio como la velocidad volumétrica del flujo dividida entre el área de corte transversal de la tubería)

Suponiendo que la densidad de la solución es la conferida por el TiO_2 en suspensión y que la viscosidad de la misma es la del agua a 25°C debido a que el volumen adicionado de herbicidas (en el orden de $10^2 \mu\text{L}$), no altera significativamente la viscosidad, se tiene:

Si el diámetro exterior del tubo es igual a 0.05 m y el grueso de pared de tubo es de 0.0014 m; entonces se tiene que $D = 0.0486 \text{ m}$.

Si el flujo es de 22 L/min:

$$\frac{22 \text{ L}}{\text{min}} \left(\frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} \right) \left(\frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \right) = 3.666 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$$

y el área de corte transversal de la tubería es igual a

$$\frac{\pi D^2}{4} = \frac{\pi (0.0486)^2}{4} = 1.855 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$$

Por lo tanto,

$$v = \frac{3.666 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}}{1.855 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}} = 0.1976 \text{ m/s}$$

Densidad, $\rho = 4260 \text{ kg/m}^3$ y la viscosidad del agua a 25°C , $\mu = 0.8927 \times 10^{-3} \text{ Pa.s}$

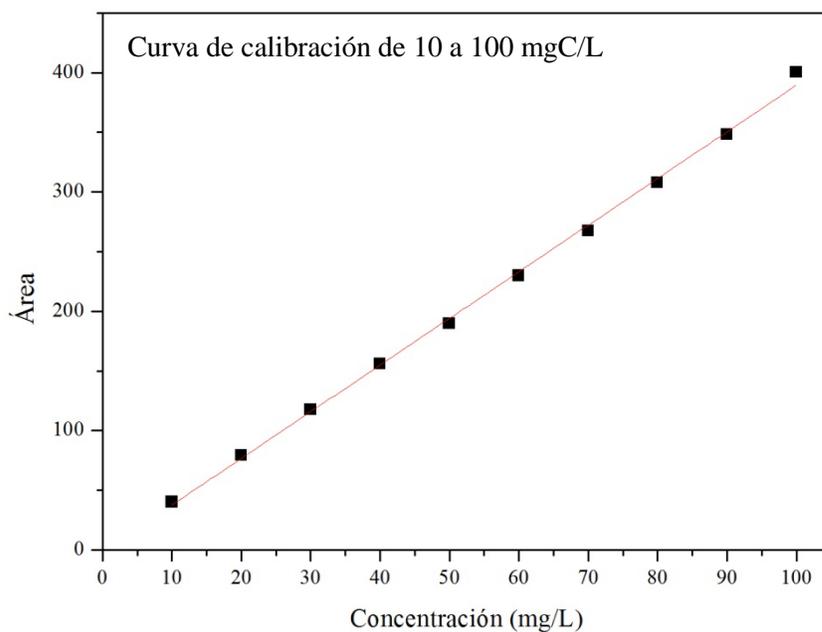
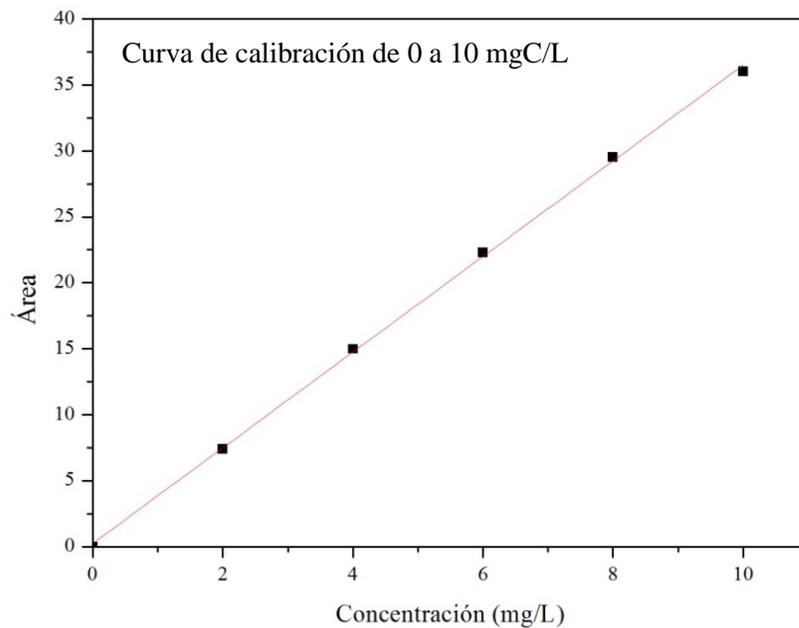
Se tiene

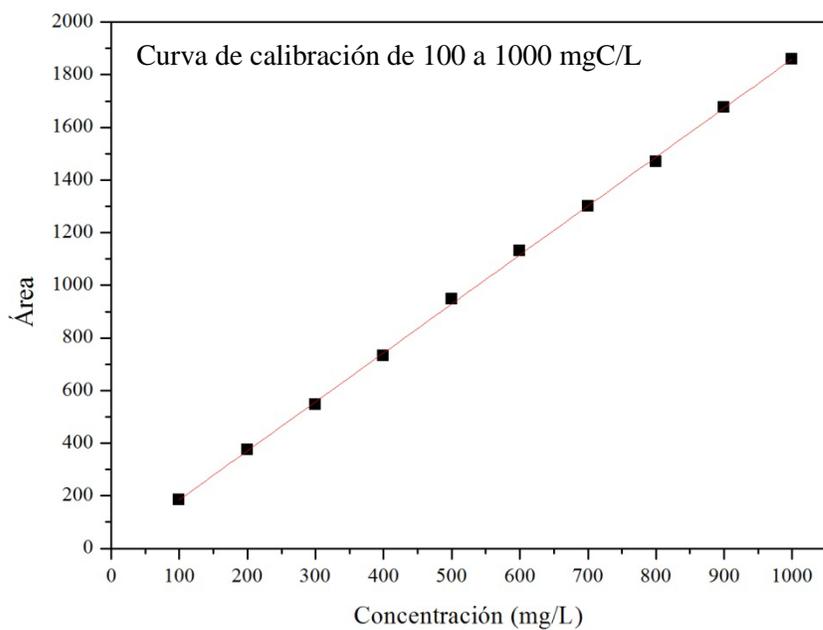
$$N_{Re} = \frac{0.0486 \text{ m} \cdot 0.1976 \text{ m/s} \cdot 4260 \text{ kg/m}^3}{0.8927 \times 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{m}} \cdot \text{s}} = 45827.6$$

Por lo tanto, como el valor es superior a 4000 el flujo es considerado turbulento.

ANEXO 2

Las curvas de calibración empleadas para la determinación de TOC se realizaron a partir de una solución estándar de biftalato de potasio ($\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$) de 1000 mg de Carbono/L.

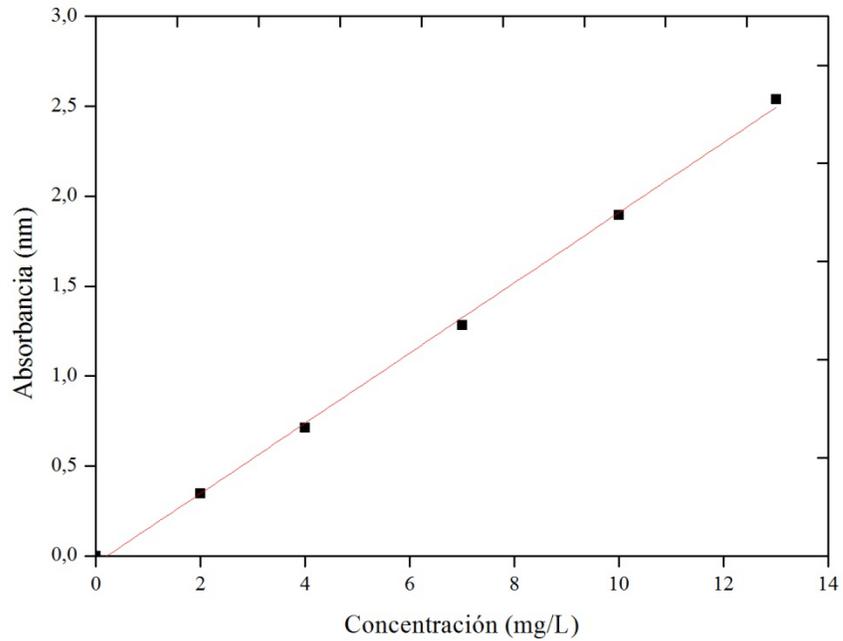




Curva de calibración	Ecuación	R ²
0-10 mgC/L	$y = 3.6255x + 0.2459$	0.99934
10-100mgC/L	$y = 3.9092x - 1.462$	0.99817
100-1000 mgC/L	$y = 1.8608x - 1.4133$	0.99954

ANEXO 3

Curva de calibración con Gesaprim® para la detección del ingrediente activo atrazina

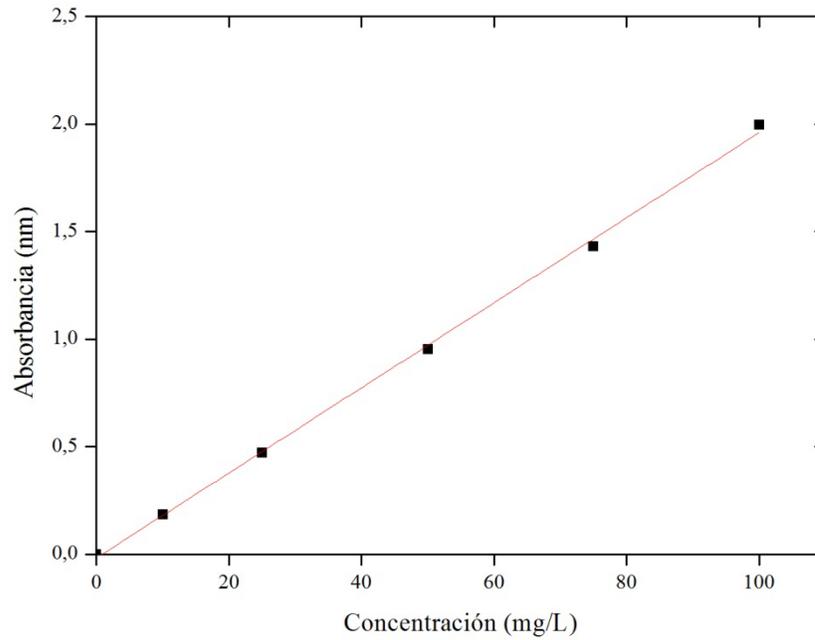


Ecuación	$y = 0.1950x - 0.0420$
R ²	0.9983

La curva conservó linealidad hasta una concentración de 13 mg/L diluida en agua destilada, siendo los límites de confiabilidad para la determinación de los contaminantes de 2 hasta 13 mg/L.

ANEXO 4

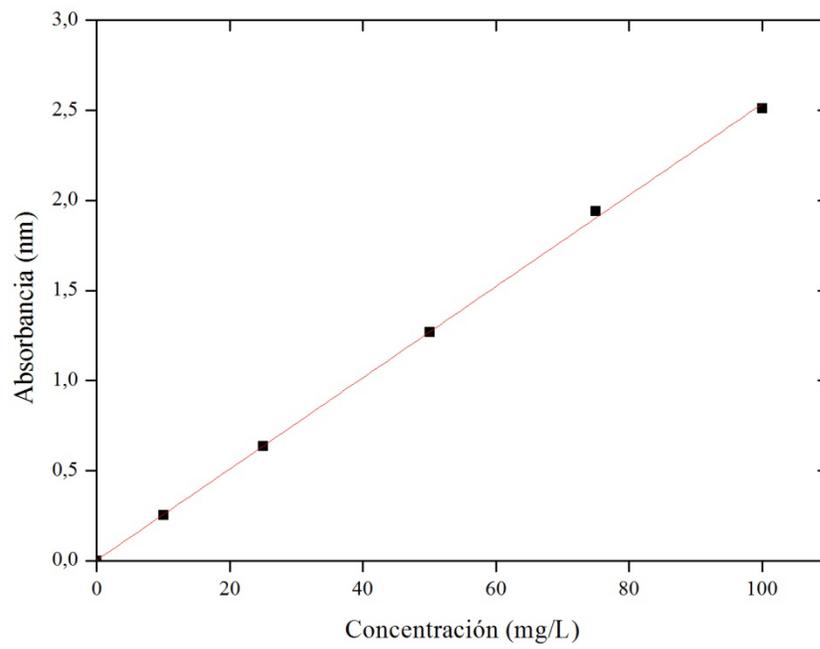
Curva de calibración con el herbicida comercial Esteron* 47-M, para la detección del ingrediente activo 2,4-D.



Ecuación	$y = 0.0197x - 0.0172$
R ²	0.9987

ANEXO 5

Curva de calibración con H₂O₂



Ecuación	$y = 0.0253x + 0.0031$
R^2	0.99945
