

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS

TRATAMIENTO DE UNA MEZCLA DE PESTICIDAS COMERCIALES
(HIERBAMINA[®]-GESAPRIM[®] 90 WG) MEDIANTE EL SISTEMA FOTO-FENTON EN
UNA PLANTA PILOTO SOLAR.

Presentada por

Q.F.B MARGARITA JIMÉNEZ TOTOTZINTLE

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con orientación en
QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL

ABRIL, 2010.

**TRATAMIENTO DE UNA MEZCLA DE PESTICIDAS COMERCIALES
(HIERBAMINA^R-GESAPRIM^R 90 WG) MEDIANTE EL SISTEMA FOTO-
FENTON EN UNA PLANTA PILOTO SOLAR**

Aprobación de Tesis:



**DR. JUAN MANUEL PERALTA HERNÁNDEZ
PRESIDENTE**



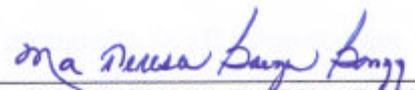
**DRA. MA. ARACELY HERNÁNDEZ RAMÍREZ
SECRETARIA**



**DR. ERICK ROBERTO BANDALA GONZÁLEZ
VOCAL**



**DR. MARCO ANTONIO QUIROZ ALFARO
VOCAL**



**DRA. MA. TERESA GARZA GONZÁLEZ
SUB-DIRECTORA DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Septiembre, 2010

RESUMEN

Nombre(s): Jiménez Tototzintle Margarita

Fecha de Graduación: Julio 2010

Título del Estudio: TRATAMIENTO DE UNA MEZCLA DE PESTICIDAS
COMERCIALES (HIERBAMINA®-GESAPRIM® 90 WG) MEDIANTE
ELSISTEMA FOTO-FENTON EN UNA PLANTA PILOTO SOLAR.

Número de páginas:

Candidato para el grado de Maestría en
Ciencias con orientación en Química Analítica
Ambiental.

Área de Estudio: Química Analítica Ambiental

Propósito y Método del Estudio:

En el presente proyecto se propuso la utilización del proceso foto-Fenton a nivel de planta piloto solar, de tal forma que, al utilizar un colector parabólico compuesto, se favorezca la degradación de los contaminantes orgánicos en el medio. Además, la aplicación de este proceso con luz solar reduce el costo de operación, así como la reducción de emisiones al ambiente al llevar a cabo la degradación de una mezcla de herbicidas comerciales (Hierbamina® y Gesaprim® 90 WG).

Contribuciones y Conclusiones:

El proceso foto-Fenton cuando se lleva a cabo en la planta piloto solar es una tecnología viable para el tratamiento de efluentes acuosos ya que se aprovechan los fotones que llegan de forma directa e indirecta al Colector Parbólico Compuesto aumentando la intensidad de energía, reduciendo el costo del tratamiento.

FIRMA DEL ASESOR: _____

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Juan Manuel Peralta Hernández, asesor de mi tesis, Así como a mis co-asesores de tesis la Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez y el Dr. Ignacio Maldonado Rubio.

A la Dra. Guadalupe Sánchez Anguiano, Dra. Susana López Cortina, Dr. Eugenio Hernández Fernández, por sus valiosas sugerencias e interés, en la revisión del presente trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico para la realización de mis estudios.

Al Centro de Laboratorios Especializados (CELAES) de la Facultad de Ciencias Químicas, por permitirme hacer uso de sus instalaciones.

A las personas que trabajan en el centro de investigaciones de la Plataforma Solar de Almería (PSA), por permitirme el uso de su equipo y su invaluable ayuda en el desarrollo de este estudio en especial al Dr, Sixto Malato Rodríguez, la Dra. Ana Zapata, Dra. Isabel Rollier, Agustín y Elisa Ramos.

A Dios por darme la oportunidad de cumplir con uno más de mis objetivos en mi vida.

A mi familia por el apoyo moral que siempre me ha brindado, a la Q.F.B Minerva Villanueva y a todas las personas que contribuyeron de una forma u otra en la realización de este trabajo.

Dedicatoria

Quiero dedicar esta tesis a mis padres Eva Yolanda Tototzintle y Rafael Jiménez que me han enseñado a enfrentar cada una de las adversidades que se han presentado en mi camino, ellos me han demostrado que por muy difícil que sea la situación siempre se puede salir adelante y triunfante. A mis hermanos Sandi y Rafa por su apoyo, comprensión y tolerancia. A mis amigos por hacer ameno cada uno de mis días de trabajo. A la Dra. Aracely Hernandez por dame la oportunidad de pertenecer a su equipo de trabajo, por forjame como profesionista, por su paciencia y amistad, al Dr. Jorge Guzmán gracias por cada uno de sus consejos, al Dr. Juan Manuel mi director de tesis, gracias por compartir sus conocimientos, su ayuda y apoyo.

La posibilidad de realizar un sueño es lo que hace que la vida sea interesante.

-Paulo Coelho-

Tabla de contenidos

Contenido	PAG
1 Introducción	- 1 -
1.1 Agua disponible en el planeta	- 1 -
1.2 Propiedades de los herbicidas.....	- 5 -
1.2.1 Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (Hierbamina ®)	- 5 -
1.2.2 Atrazina (Gesaprim® 90 WG).....	- 6 -
1.3 Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs)	- 9 -
1.3.1 Sistema Fenton.....	- 11 -
1.3.2 Sistema foto-Fenton	- 11 -
1.4 Antecedentes.....	- 13 -
1.5 Análisis Crítico de la literatura.....	- 16 -
1.6 Hipótesis.....	- 18 -
1.7 Objetivo General	- 18 -
1.8 Objetivos específicos.....	- 18 -
2 Materiales y métodos	- 20 -
2.1 Materiales	- 20 -
2.2 Métodos	- 21 -
2.2.1 Espectrofotometría Ultravioleta-Visible.....	- 23 -
2.2.2 Medición de Hierro Total y Fe ²⁺	- 23 -
2.2.3 Determinación de H ₂ O ₂	- 24 -
2.2.4 Medición de la concentración de los herbicidas mediante Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR).....	- 25 -
2.2.5 Cromatografía Iónica	- 27 -
2.2.6 Carbono Orgánico Total (COT).....	- 28 -
2.2.7 Determinación de la Demanda Química de Oxígeno.....	- 30 -
2.2.8 Respirometría por medio del analizador BM-T: Determinación de Biodegradabilidad y Toxicidad.....	- 32 -
2.2.9 Toxicidad con <i>Vibrio Fischeri</i> mediante el “BioTox luminometric toxicity tests”.....	- 37 -
2.2.10 Planta Piloto Solar.....	- 39 -
3 Resultados y discusión.....	- 45 -
3.1 Degradación de la mezcla de herbicidas a nivel laboratorio	- 45 -
3.1.1 Fenton.....	- 46 -

3.1.2	Foto-Fenton.....	- 50 -
3.1.3	Pruebas con diferentes sistemas de Reacción	- 55 -
3.2	Tratamiento de una mezcla de pesticidas comerciales (Hierbamina®- Gesaprim® 90 wg) mediante el sistema foto-Fenton en una planta piloto solar.	- 58 -
3.2.1	Degradación de la mezcla de herbicidas preparada con agua destilada.	- 59 -
3.2.2	Degradaciones de la mezcla de herbicidas en mezcla de agua.	- 64 -
3.2.3	Degradación individual de los herbicidas	- 69 -
3.2.4	Tratamiento de la mezcla de pesticidas comerciales con alta concentración (100 mg L ⁻¹ de 2,4-D y 180 mg L ⁻¹ de atrazina) mediante el sistema foto-fenton en la planta piloto solar.	- 72 -
3.2.5	Degradación por foto-Fenton con dosificación de peróxido de hidrógeno	- 73 -
3.3	Biodegradabilidad y Toxicidad.	- 76 -
3.4	Comparación económica del sistema foto-Fenton solar con lámparas UV.	- 79 -
4	Conclusiones	- 81 -
5	Referencias.....	- 83 -
	RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO.....	- 89-
	APÉNDICES.....	- 90-
	Apéndice 1. Espectrofotometría Ultravioleta-Visible.....	- 91 -
	Apéndice 2. Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR).....	-93-
	Apéndice 3. Cromatografía Iónica.....	- 95 -
	Apéndice 4. Carbono Orgánico Total (COT).....	- 97 -
	Anexos.....	-99-
	Anexo 1. Curva de Calibración del estándar de Atrazina.....	-100-
	Anexo 2. Curva de Calibración del estándar del ácido 2,4-diclorofenoxiacético..	-101-
	Anexo 3. Curva de Calibración del Hierro.....	-101-
	Anexo 4. Curva de Calibración del H ₂ O ₂	-103-
	Anexo 5. Curva de Calibrado de la Demanda Química de Oxígeno.....	-104-
	Anexo 6. Ácidos Orgánicos Identificados.....	-104-
	Anexo 7. Ácidos Orgánicos Identificados.....	-106-
	Anexo 8. Disposición de Residuos.....	-107-

Lista de abreviaciones

ACN	Acetonitrilo
2,4-D	Ácido 2,4 diclorofenoxiacético
ATP	Adenosín Trifosfato
ATU	Aliltiurea
ATZ	Atrazina ó 2-cloro-4-etilamina-6-isopropilamino-S-traizina
Ca ²⁺	Calcio
CI	Carbono Inorgánico
COT	Carbono Orgánico Total
CT	Carbono Total
NaCl	Cloruro de Sodio
col.	Colaboradores
CPC	Colector Parabólico Compuesto
CLAR	Cromatografía de Líquidos de Alta resolución
DBO	Demanda Biológica de Oxígeno
DQO	Demanda Química de Oxígeno
DQO _b	Demanda Química de Oxígeno biodegradable
DQOT	Demanda Química de Oxígeno Teórica
DQO _t	Demanda Química de Oxígeno Total
EDAR	Estación Depuradora de Aguas Residuales.
EOM	Estado de Oxidación del Medio
Fe ²⁺	Ferroso
hm ³	hectómetros cúbicos.

	Ion cloruro
km ³	kilómetros cúbicos
F	Lodo Activo
LOAEL	Lowest Observable Adverse Effect Level
Mg ²⁺	Magnesio
μL	Microlitros
mg/L ó mg L ⁻¹	miligramos /litros
mg/kg-día	Miligramos/kilogramos-días
mL min ⁻¹	Mililitros/minutos
mM	Milimolar
min.	Minutos
M	Molar
nm.	nanómetros
NADPH	Nicotinamida-Adenina-Dinucleótido Fosfato
NOAEL	Non Observed Adverse Effects Leve
N	Normalidad
Oc	Oxígeno Acumulado
Cb	Oxígeno inicial de referencia
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrógeno
PSA	Plataforma Solar de Almería
PAOs	Procesos Avanzados de Oxidación
Na ⁺	Sodio
VSS	Sólidos Volátiles Suspendidos

SO_4^{2-}	Sulfato
FeSO_4	Sulfato Ferroso
R_s	Tasa de Respiración Endógena
$R_{s_{\text{Maxmta}}}$	Tasa de Respiración Endógena muestra.
$R_{s_{\text{MaxRef}}}$	Tasa de Respiración Endógena referencia
t_{30w}	Tiempo de iluminación normalizado
	Ultravioleta-Visible
W/m^2	Vatios o Watts/metros cuadrados
	Volts

Lista de Tablas

Tabla 1. Materiales utilizados durante la degradación.....	- 20 -
Tabla 2 Condiciones para la separación y medición de compuestos de la mezcla de herbicidas a nivel laboratorio.....	- 26 -
Tabla 3 Condiciones cromatográficas para la medición de la concentración y separación de los herbicidas en el planta piloto solar CPC.....	- 27 -
Tabla 4 Condiciones para la separación y medición de los iones.....	- 28 -
Tabla 5 Características de cada prototipo de fotorreactor CPC para aplicaciones de fotocátalisis solar.....	- 43 -
Tabla 6 Degradación de mezcla herbicidas por medio del sistema Fenton a nivel Laboratorio.....	- 48 -
Tabla 7 Caracterización del agua utilizada para la preparación de la mezcla de herbicidas	- 64 -
Tabla 8 Consumo de H ₂ O ₂	- 74 -

Lista de Figura.

Figura 1. 1 Distribución del agua en planeta.....	- 1 -
Figura 1. 2 Usos del agua en el mundo	- 3 -
Figura 1. 3 Estructura de atrazina (ATZ).....	- 5 -
Figura 1. 4 Estructura del Ácido 2,4 -	- 5 -
Figura 1. 5 Mecanismo de acción 2,4-D en plantas.	- 6 -
Figura 1. 6 Procesos Avanzados de Oxidación.....	- 10 -
Figura 2. 1 Formación de un complejo coloreado con Fe^{2+} con 1,10-Fenantrolina-	23 -
Figura 2. 2 Analizador de Carbono Orgánico Total Shimadzu 5050.....	- 29 -
Figura 2. 3 Respirómetro BM-T	- 33 -
Figura 2. 4 Reactor Batch del Respirómetro.....	- 34 -
Figura 2. 5 a) Respirogramas al adicionar la muestra, b) respirograma final del tratamiento	- 34 -
Figura 2. 6 Determinación de la Toxicidad.....	- 37 -
Figura 2. 7 Esquema de la planta piloto solar (modulo CPC, válvula de toma de muestra, tanque de recirculación y tanque o depósito.....	- 39 -
Figura 2. 8 Trayectoria del rayo reflejado en el CPC.	- 40 -
Figura 2. 9 Radiómetro cosine difuser KIPP&ZONEN modelo CUV 3 montada en un plataforma inclinada a 37°	- 41 -
Figura 2. 10 Diagrama del Tratamiento de la mezcla de herbicidas comerciales Hierbamina [®] Gesaprim [®] 90 WG en la planta piloto solar de la Plataforma Solar de Almería, España.	- 44 -
Figura 3. 1 Espectros de absorción de los herbicidas 2,4-D y ATZ.....	- 45 -
Figura 3. 2 Cromatograma de la mezcla de herbicidas, 50 mg L^{-1} 2,4-D $TR= 3.2$, 90 mg L^{-1} ATZ $TR= 5.5$, fase móvil: ACN/ H_2O /Acido acético 0.2% (60:38:2), flujo de 1 mL min^{-1} . Fase estacionaria: C18.....	- 46 -

Figura 3. 3 Cromatograma de la degradación de la mezcla de herbicidas comerciales con $[\text{Fe}^{2+}] = 0.3 \text{ mM}$ bajo diferentes concentraciones de H_2O_2 a) $t = 0$ b) $t = 40$ min. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, c) $t = 40$ min $[\text{H}_2\text{O}_2] = 150 \text{ mg L}^{-1}$, d) $t = 40$ min $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200 \text{ mg L}^{-1}$.	- 48 -
Figura 3. 4 Degradación de 2,4-D (Hierbamina) con el sistema foto-Fenton 0.1 mM de Fe^{2+} con diferentes concentraciones de H_2O_2 (3, 4 y 5.8 mM).	- 51 -
Figura 3. 5 Degradación de ATZ con el sistema foto-Fenton 0.1 mM de Fe^{2+} con diferentes concentraciones de H_2O_2 (3, 4 y 5.8 mM).	- 52 -
Figura 3. 6 Degradación de 2,4-D (Hierbamina) con el sistema foto-Fenton 0.2 mM de Fe^{2+} con diferentes concentraciones de H_2O_2 (3, 4 y 5.8 mM).	- 52 -
Figura 3. 7 Degradación de ATZ con el sistema foto-Fenton 0.2 mM de Fe^{2+} con diferentes concentraciones de H_2O_2 (3, 4 y 5.8 mM).	- 53 -
Figura 3. 8 Degradación de 2,4-D (Hierbamina) con el sistema foto-Fenton 0.3 mM de Fe^{2+} con diferentes concentraciones de H_2O_2 (3, 4 y 5.8 mM).	- 54 -
Figura 3. 9 Degradación de ATZ (Gesaprim) con el sistema foto-Fenton 0.3 mM de Fe^{2+} con diferentes concentraciones de H_2O_2 (3, 4 y 5.8 mM).	- 54 -
Figura 3. 10 Degradación 2,4-D (Hierbamina) bajo diferentes condiciones de reacción. 50:90 (Hierbamina:Gesaprim). $[\text{Fe}^{2+}] = 0.3 \text{ mM}$ de Hierro con 4 mM de H_2O_2 . pH 2.7.	- 55 -
Figura 3. 11 Degradación ATZ (Gesaprim) bajo diferentes condiciones de reacción. 50:90 (Hierbamina:Gesaprim). $[\text{Fe}^{2+}] = 0.3 \text{ mM}$ de Hierro con 4 mM de H_2O_2 .	- 56 -
Figura 3. 12 Representación esquemática del sistema foto-Fenton	- 57 -
Figura 3. 13 Degradación de 50 mg L^{-1} 2,4-D (Hierbamina), $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5.8 \text{ mM}$, volumen 35 L , flujo 22 L min^{-1} , pH 2.9.	- 59 -
Figura 3. 14 Degradación de 90 mg L^{-1} ATZ (Gesaprim), $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5.8 \text{ mM}$, volumen 35 L , flujo 22 L min^{-1} , pH 2.9.	- 60 -
Figura 3. 15 Mineralización y consumo de H_2O_2 de la mezcla de herbicidas comerciales durante el tratamiento con foto-Fenton. Condiciones experimentales: $\text{COT}_i = 70 \text{ mg L}^{-1}$, 90 mg L^{-1} atrazina (Gesapim) : 50 mg L^{-1} 2,4-D (Hierbamina), agua destilada, volumen 35 L , flujo 22 L min^{-1} , pH 2.9.	- 62 -

Figura 3. 16 Concentración de hierro total durante la degradación de la mezcla de herbicidas con agua destilada.....	- 63 -
Figura 3. 17 pH durante la degradación de la mezcla de herbicidas bajo diferentes concentraciones de Fe^{2+} con agua destilada.....	- 63 -
Figura 3. 18 Comparación de concentración del 2,4-D en degradación de la mezcla con agua destilada vs mezcla de aguas. Condiciones experimentales: 50 mgL^{-1} 2,4-D: 90 mgL^{-1} ATZ, volumen 35 L, flujo 22 L min^{-1} , pH 2.9.	- 65 -
Figura 3. 19 Comparación de concentración de ATZ en degradación de la mezcla con agua destilada vs mezcla de aguas. Condiciones experimentales: 50 mgL^{-1} 2,4-D: 90 mgL^{-1} ATZ, volumen 35 L, flujo 22 L min^{-1} , pH 2.9.....	- 65 -
Figura 3. 20 Mineralización y consumo de H_2O_2 de la mezcla de herbicidas comerciales durante el tratamiento con foto- Fenton.. Condiciones experimentales: mezcla de agua, 90 mg L^{-1} atrazina (Gesaprim) : 50 mg L^{-1} 2,4-D (Hierbamina), $\text{COT}_i = 70$, volumen 35 L, flujo 22 L min^{-1} , pH 2.9.....	- 66 -
Figura 3. 21 Comparación de la mineralización de la mezcla de herbicidas comerciales durante el tratamiento con foto- Fenton. Condiciones experimentales: $\text{COT}_i = 70$ (90:50 mg L^{-1} Hierbamina: Gesaprim) volumen 35 L, flujo 22 L min^{-1} , pH 2.9.....	- 67 -
Figura 3. 22 Concentración de hierro total durante degradación de la mezcla de herbicidas con mezcla de aguas.	- 68 -
Figura 3. 23 pH durante la degradación de la mezcla de herbicidas bajo diferentes concentraciones de Fe^{2+} con agua destilada.....	- 69 -
Figura 3. 24 Condiciones experimentales: agua destilada, 90 mg L^{-1} atrazina (Gesapim) : 50 mg L^{-1} 2,4-D (Hierbamina), $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{cte.}} = 5.8$ mM; volumen 35 L, flujo 22 L min^{-1} , pH 2.9.	- 70 -
Figura 3. 25 Mineralización y consumo de H_2O_2 de los compuestos individuales y en mezcla. Agua destilada, 90 mgL^{-1} atrazina (Gesaprim) : 50 mg L^{-1} 2,4-D (Hierbamina), $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{cte.}} = 5.8$ mM; volumen 35 L, flujo 22 L min^{-1} , pH 2.9.	- 71 -
Figura 3. 26 Condiciones experimentales: $\text{COT}_i = 70$ (90:50), $\text{COT}_i = 165$ (180:100), agua destilada, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{cte.}} = 5.8$ mM; volumen 35 L, flujo 22 L min^{-1} , pH 2.9.	- 72 -
Figura 3. 27. a) Evolución del COT, DQO, y EOM durante la degradación de la mezcla de herbicidas con 150 mg/L de DQO y 10 mg/L de Fe^{2+} . b) Cromatogramas a $\lambda = 210$ nm (Ac. Orgánicos. c) Cromatogramas a $\lambda = 280$ nm (Compuestos aromáticos).....	- 76 -

Figura 3. 28 Toxicidad de la mezcla herbicidas comerciales durante el tratamiento con foto- Fenton. Condiciones experimentales: agua destilada, 180 mg L⁻¹ atrazina (Gesapim) : 100 mg L⁻¹ 2,4-D (Hierbamina), [Fe²⁺] = 0.2mM; [H₂O₂]= Dosificación; volumen 35 L, flujo 22L min⁻¹, pH 2.9. - 78 -

Figura 3. 29 . Biodegradabilidad de la mezcla herbicidas comerciales durante el tratamiento con foto- Fenton. Condiciones experimentales: agua destilada, 180 mg L⁻¹ atrazina (Gesaprim) : 100 mg L⁻¹ 2,4-D (Hierbamina), [Fe²⁺] = 0.2mM; [H₂O₂]= Dosificación; volumen 160 L, flujo 22L min⁻¹, pH 2.9. - 79 -

TRATAMIENTO DE UNA MEZCLA DE PESTICIDAS COMERCIALES
(HIERBAMINA®-GESAPRIM® 90 WG) MEDIANTE EL SISTEMA FOTO-
FENTON EN UNA PLANTA PILOTO SOLAR.

1 Introducción

1.1 Agua disponible en el planeta

El agua es un recurso indispensable para la vida. Del agua disponible en el mundo, el 97% está en forma de agua salada, y solo un 3% corresponde al agua dulce, de la cual, la mayor parte se encuentra atrapada en los glaciares y casquetes polares, por lo que se tiene acceso solo al 0.3% (Figura 1.1) y ésta se encuentra distribuida en lagos, ríos y mantos acuíferos.¹

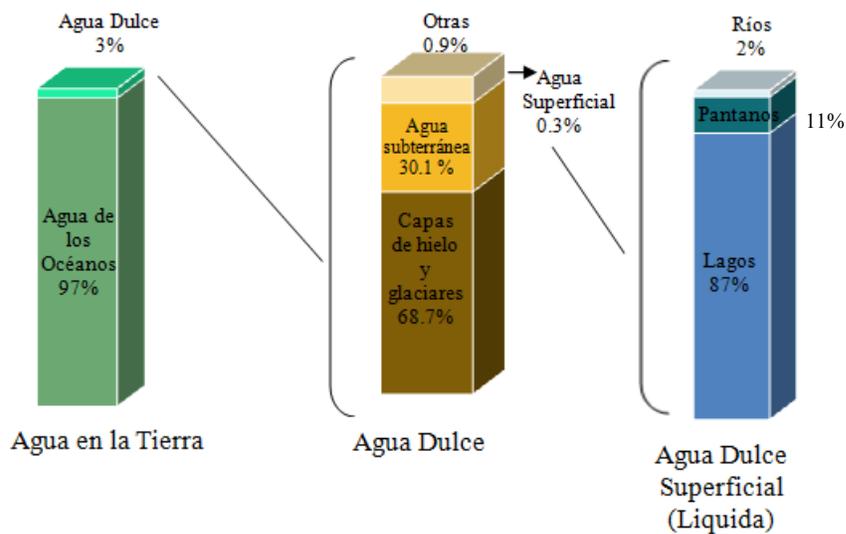


Figura 1. 1 Distribución del agua en planeta

El agua es un recurso renovable, gracias al ciclo hidrológico, se recupera parte del agua que se ha utilizado para nuestras actividades cotidianas; la precipitación es la fuente principal por la que se puede renovar tanto para el consumo humano como para preservar la vida de los diferentes ecosistemas.²

Durante el último siglo, el consumo de agua ha aumentado a un ritmo dos veces mayor que la población mundial. La escasez afecta al 40% de los habitantes del planeta, mientras que los pronósticos indican que para el año 2025, 1800 millones de personas vivirán en países o regiones con una drástica falta de agua y dos tercios de la población se podrían ver enfrentados por la escasez del vital líquido.³ En México, se tiene una disponibilidad natural media de agua de 474 mil 637 hm³ al año, por lo que se ubica a nivel mundial como uno de los países con baja disponibilidad de agua.⁴ Por lo tanto, es importante proteger la integridad de los recursos hídricos, ya que éste es uno de los problemas ambientales más significativos del siglo XXI. Una actividad importante es el sector agrícola, fuente principal de suministro de alimentos. Durante el desarrollo de esta actividad a nivel mundial se utiliza 70 % del agua dulce total procedente de los lagos y acuíferos (Figura 1.2)⁵. Se estima que el consumo de agua para la agricultura, aumente 14 % en los siguientes 30 años. En países en desarrollo como México, las actividades agropecuarias consumen aproximadamente el 76% del agua dulce.⁶



Un factor importante para el aumento de la actividad agrícola es el aumento de la población, la cual ha crecido de 1.5 billones de habitantes al inicio de siglo XX a 6.8 billones de habitantes aproximadamente en el siglo XXI, además, se prevé que durante los próximos 50 años la población aumente más de 9 billones, creando un aumento en el consumo de productos agrícolas, lo que ocasionará un desplazamiento de la agricultura tradicional por lo mecánico, es decir el uso de maquinaria para abastecer las necesidades de la población, el uso de tierras marginales, uso de productos genéticamente modificados, y principalmente el uso de pesticidas para obtener un mayor rendimiento de los cultivos.⁷

El uso de pesticidas en América Latina es una práctica común. En México por ejemplo, aunque la producción de plaguicidas ha disminuido gradualmente, el consumo aparente de estos compuestos durante 1999 excedió las 6700 toneladas.⁸

El ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D) y la Atrazina (ATZ), presentes en una gran variedad de pesticidas, como es el caso de la Hierbamina[®] (2,4-D) y el Gesaprim[®] 90 WG (ATZ), son de los herbicidas más ampliamente utilizados en

México para el control de la maleza en innumerables cultivos como el maíz, frijol y sorgo; que de acuerdo al Instituto Nacional de Geografía y Estadística (INEGI) son los productos más consumidos en nuestro País.⁹ El 2,4-D y la ATZ son utilizados para eliminar la mala hierba que impide el desarrollo satisfactorio de dichos plantíos.⁸

Debido a que estos contaminantes son persistentes, tóxicos y no biodegradables, tienden a bioacumularse y causar problemas tanto en la salud como en el medio ambiente, por lo que la Norma Oficial Mexicana (NOM), establece un límite máximo permisible de 50 mg/L para el 2,4-D.¹⁰ Sin embargo, la ATZ no se encuentra reportada en la NOM, pero en Estados Unidos la Agencia de Protección Ambiental (EPA) establece un límite de 0.003 mg/L en el agua potable.¹¹

A nivel local, en el estado de Nuevo León, alrededor del 6% del territorio se utiliza como terreno para la agricultura, los municipios que se dedican a esta actividad son: Juárez, Linares, Montemorelos, Pesquería, Santiago, Hidalgo, Cadereyta Jiménez, China, Doctor Arroyo y Galeana, siendo los cultivos principales el maíz, frijol, sorgo, etc.¹² Estas actividades agrícolas son necesarias para llevar a cabo la producción de alimentos, por lo que los habitantes se auxilian de diferentes medios, entre ellos el ácido 2,4-D (Figura 1.3) y la ATZ (Figura 1.4), los cuales se utilizan para combatir las malezas que pueden impedir el desarrollo o bien acabar con el cultivo.¹³

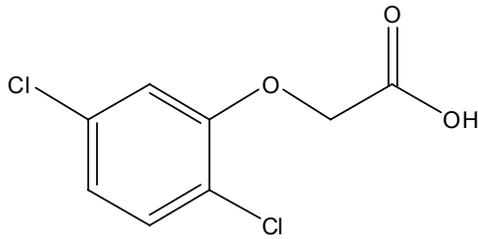


Figura 1. 4 Estructura del Ácido 2,4 - Diclorofenoxiacético (2,4-D).

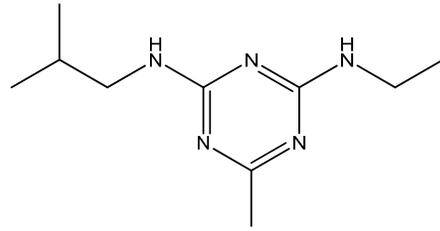


Figura 1. 3 Estructura de atrazina (ATZ).

1.2 Propiedades de los herbicidas

El 2,4-D y la ATZ llegan al ambiente cuando los cultivos son fumigados con algún producto comercial que los contiene, por ejemplo el producto Hierbamina® y el Gesaprim® 90 WG. Estos herbicidas llegan a los mantos acuíferos a través de la lixiviación y la volatilización, debido a sus características físicas y químicas.^{14,15}

1.2.1 Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (Hierbamina ®)

El ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D), es un herbicida selectivo, altamente tóxico para las plantas de hoja ancha, su mecanismo de acción consiste en inhibir el crecimiento de la planta mediante el desequilibrio del sistema de citoquininas-auxina, rompiendo así el equilibrio hormonal y la síntesis de proteínas;¹⁶ tiene un tiempo de vida media de 20-200 días, es fácilmente absorbido por el organismo, ya que éste puede unirse a las proteínas y a los aminoácidos (Figura 1.5).

En altas concentraciones el 2,4-D, puede causar daños en el hígado, riñones y en el sistema nervioso central de los seres humanos, el máximo nivel probado en el cual no se observan efectos tóxicos (NOAEL) es 1.0 mg/kg-día.¹⁷ Durante la producción y degradación del 2,4-D se forman muchos compuestos altamente tóxicos, como los clorofenoles y las dioxinas.¹⁸

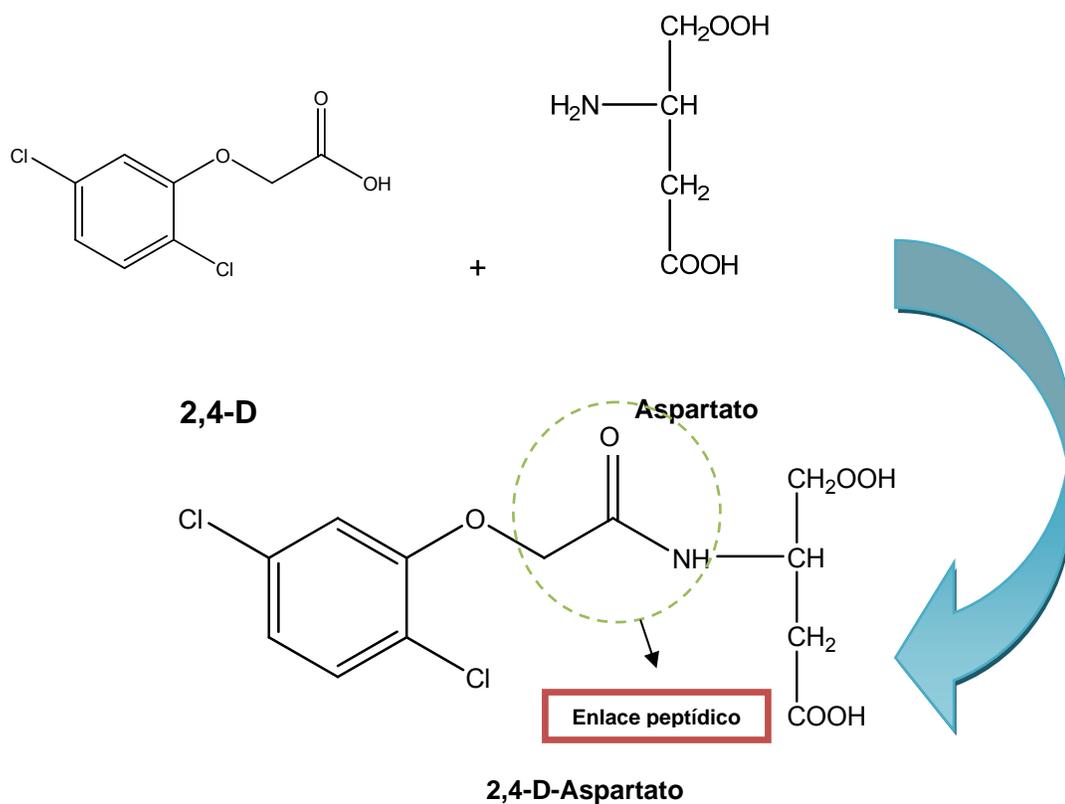


Figura 1. 5 Mecanismo de acción 2,4-D en plantas.

1.2.2 Atrazina (Gesaprim[®] 90 WG)

La ATZ ha sido usada para el control de la maleza durante varias décadas, pertenece al grupo de las s-triazinas; este herbicida evita el crecimiento de la mala hierba a través de la inhibición de la transferencia fotosintética de electrones,

ocasionando la inhibición de la síntesis de ATP y NADPH; como resultado de esta inhibición se genera una incapacidad para la fijación de CO₂ y estrés oxidativo, creando daños celulares mortales para la planta.¹⁹ Debido a su baja solubilidad, es altamente persistente en suelo, aire y agua por grandes periodos. En una investigación realizada por Thornton y col. 2000, encontraron que después de 70 días, del 100% de la ATZ solo el 1% de ésta se degradó completamente en agua, mientras que el 80% permaneció intacta y el 19% restante se transformó en otros productos clorados,²⁰ estos residuos permanecen por más de un año en condiciones de baja humedad y temperaturas frías, por lo que su movilidad varía de moderada a alta, sobre todo en suelos de zonas lluviosas con bajo contenido de arcilla y materia orgánica.²¹ Debido a su débil adsorción a las partículas y su larga vida media (mayor a 100 días) representa un riesgo elevado de contaminación para las aguas subterráneas.²²

La EPA, a través del Safe Drinking Water Act monitorea el nivel máximo del contaminante que es de 3.0 ppb en agua para beber. La exposición a la ATZ causa daños a la salud como pérdida de peso, daño cardiovascular, degeneración suprarrenal, retinal, algunas veces espasmos musculares y la exposición a niveles máximos de ATZ puede causar cáncer de mama.²³

Numerosas investigaciones han demostrado que estos compuestos pueden entrar en el medio ambiente, dispersarse y persistir durante largos periodos de tiempo, ya que pueden combinarse con otras sustancias, transformándose en mezclas complejas difíciles de degradar.²⁴ La mayoría de los productos formulados son mezclas de dos o más ingredientes activos. Las mezclas aumentan la fitotoxicidad de las malezas que se desean controlar (Ej. 2,4-D + ATZ).²⁵ Generalmente, la ATZ y el 2,4 D se aplican como una sola disolución en una relación 5:9. Estos productos

contienen tensoactivos, surfactantes u otros componentes, que aseguran buenas características de almacenaje, además de facilitar su mezcla con el agua, también ayudan a la retención de los compuestos sobre la maleza, y en determinadas condiciones climáticas se puede aumentar la acción del herbicida.²⁶

Ante este panorama, la necesidad de generar estrategias para fomentar la conservación, el uso racional del agua, así como la generación de nuevas estrategias para el tratamiento de aguas contaminadas, se ha vuelto un tema prioritario y común a todos los sectores de la sociedad.

Por tal razón, hoy en día se desarrollan diferentes métodos para la degradación de contaminantes orgánicos en el agua, como es el caso de los herbicidas. Estos compuestos pueden ser degradados mediante tratamientos biológicos y químicos.²⁷

En el tratamiento biológico se utilizan microorganismos o enzimas, este tratamiento es considerado como un método amigable para el medio ambiente, sin embargo, existen diversos factores que limitan su eficiencia, como por ejemplo el tiempo largo de adaptación del microorganismo al ambiente tóxico,²⁸ en el cual muchas veces el microorganismo es inactivado por estos compuestos tóxicos, por lo que su eficiencia disminuye, en tales casos se ha buscado un tratamiento previo para oxidar estos compuestos tóxicos y hacerlos más biodegradables. Por otro lado, se han desarrollado diversos tratamientos químicos que involucran tecnologías oxidativas para la eliminación de contaminantes como los pesticidas en efluentes acuosos. Estos sistemas se basan en la generación de intermediarios altamente reactivos que desencadenan una serie de reacciones que favorecen la eliminación y remoción de los contaminantes, estos sistemas son llamados Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs).²⁹

1.3 Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs)

Los PAOs establecen que la degradación de los contaminantes se realiza por medio de una especie altamente oxidante conocida como radical libre hidroxilo ($\bullet\text{OH}$),³⁰ su potencial de oxidación es 2.8 V, por lo cual es capaz de realizar oxidaciones no específicas de la mayoría de los compuestos orgánicos, e incluso algunas especies inorgánicas. Cuando se genera una concentración suficiente de radicales libres hidroxilo, los compuestos orgánicos llegan a ser degradados en compuestos no dañinos para el medio ambiente, como el agua y dióxido de carbono (CO_2), lo que se conoce como mineralización.³¹ Es importante mencionar que el radical $\bullet\text{OH}$ puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, como por ejemplo ondas de ultrasonido de alta frecuencia, rayos γ o electrones de alta energía, fotocatalisis con Dióxido de Titanio (TiO_2) y luz ultravioleta, la reacción Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), foto-Fenton y varias combinaciones de estos procesos.³² (Figura 1.6)

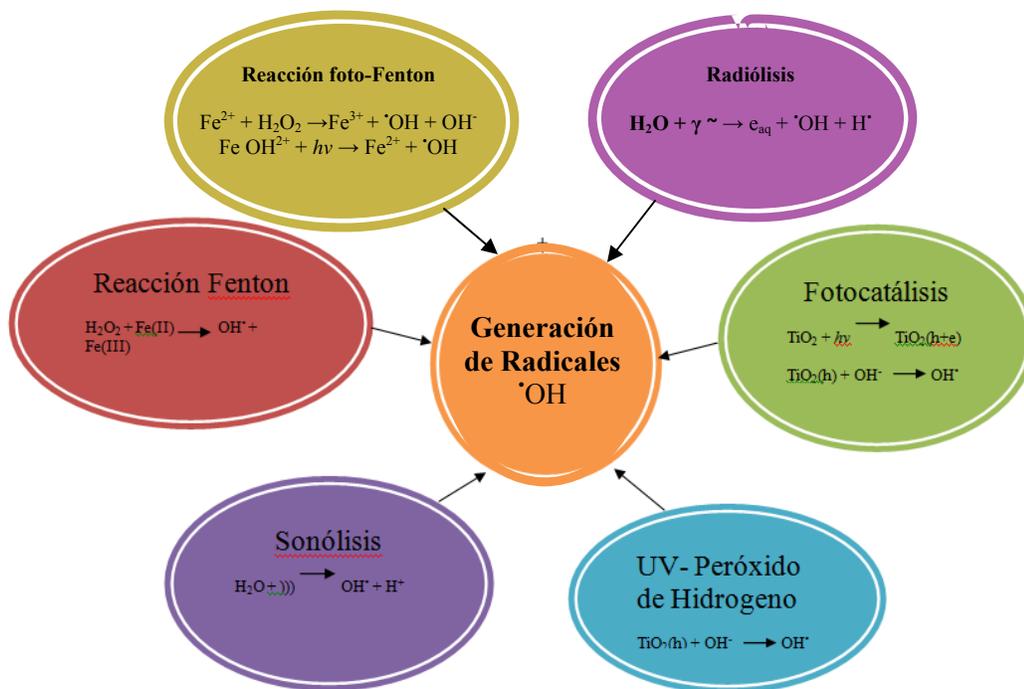


Figura 1. 6 Procesos Avanzados de Oxidación

Una vez formados los radicales libres, estos reaccionan con los sustratos orgánicos por medio de las siguientes reacciones.³³

A) Abstracción de hidrógeno.



B) Reacciones de adición.



C) Transferencia electrónica.



1.3.1 Sistema Fenton.

El sistema Fenton es uno de los sistemas de oxidación avanzada más utilizado para el tratamiento de compuestos orgánicos en solución acuosa, el cual se lleva a cabo a través de una mezcla de sales ferrosas (Fe^{2+}) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), lo cual resulta en la generación de los radicales libres $\bullet OH$ de acuerdo con las siguiente reacción:³⁴



Una de las ventajas que ofrece este sistema de tratamiento es que no requiere de fuentes adicionales de energía, ya que se lleva a cabo en condiciones ambientales de temperatura y presión.³⁵ Además, es un método económico a cuyos reactivos se puede tener fácil acceso. También se ha encontrado que la velocidad de degradación de compuestos orgánicos mediante el sistema Fenton se mejora considerablemente al complementar el proceso con radiación Ultravioleta (UV), llamándose entonces a este sistema foto-Fenton.

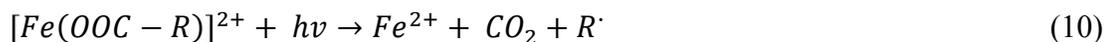
1.3.2 Sistema foto-Fenton

El sistema foto-Fenton se basa en la regeneración fotoquímica de los iones ferroso a través de la fotoreducción de los iones férrico:³⁶



El primer paso para llevar a cabo la fotoreducción es disociar el ion férrico, el cual está reaccionando como un ligando-metal con transferencia de carga (Ligand-to-

metal charge-transfer (LMCT)). Una vez que el complejo se ha disociado, el ligando puede ser cualquier base de Lewis capaz de formar un complejo con el ion férrico como se observa en la ecuación 7 (OH^- , H_2O , HO_2^- , Cl^- , R-COO^- , R-OH , R) y dependiendo con quién reaccione el ligando puede generar radicales hidroxilo como lo muestran las ecuaciones 8 y 9, o bien formar otro radical derivado del ligando, por ejemplo la formación de un radical a través de la oxidación directa de un ligando orgánico (Ec.10) como el $[\text{Fe}(\text{COO-R})]^{2+}$ formado durante la reacción foto-Fenton, el cual es oxidado generando un nuevo radical.³⁷



Dependiendo del ligando que se una al complejo férrico, éste tiene diferentes propiedades de absorción de luz, por lo tanto el rendimiento cuántico y la longitud de onda de la reacción (Ec.7) tienden a ser diferentes para cada reacción. Otro factor importante en el sistema foto-Fenton es el pH, el cual debe fijarse entre 2.8 y 3, ya que a pH más altos, el Fe (III) tiende a precipitar como hidróxido, mientras que a pH de 2.8-3 la especie dominante es el complejo $[\text{Fe}(\text{HO})]^{2+}$. Esta especie es más fotoactiva, ya que absorbe luz a una longitud de onda arriba de 410 nm, por lo que la reacción puede llevarse a cabo eficientemente a longitudes de onda mayores, en comparación con otros PAOs como (Ozono/UV) o (H_2O_2 /UV) los cuales requieren de una radiación de activación de ~ 300 nm.³⁸

Como se puede apreciar, los procesos avanzados de oxidación y especialmente el sistema foto-Fenton, son una alternativa atractiva para el tratamiento de aguas superficiales y subterráneas que estén contaminadas con sustancias antropogénicas de difícil biodegradación como lo son los herbicidas. Sin embargo, es importante señalar que el éxito de la aplicación de los procesos avanzados de oxidación depende en gran medida de la carga de contaminante que contenga el agua a tratar.³⁹

1.4 Antecedentes

Huston y Pignatello (1999),⁴⁰ evaluaron la eficiencia del sistema foto-Fenton sobre la degradación de 14 plaguicidas partiendo de ingredientes puros y utilizando concentraciones bajas (2×10^{-4} M), sentando el precedente de que este tipo de compuestos pueden ser degradados eficientemente mediante esta reacción puesto que el tiempo de tratamiento está por debajo de 60 minutos. También en 1999, Fallmann y colaboradores,⁴¹ aplicaron con éxito el sistema foto-Fenton para degradar una mezcla de diez pesticidas disponibles comercialmente, que sirvieron como un modelo para proponer una planta para reciclar las botellas que contienen dichos pesticidas. Si bien los experimentos que se realizaron con estos pesticidas revelaron que todos se pueden degradar con este método, también encontraron que hay diferencias notables en cuanto a la velocidad de la reacción de degradación para cada compuesto. Cabe señalar que dicho tratamiento se llevó a cabo utilizando luz solar, observando que la velocidad de degradación se incrementa considerablemente, por lo que también se ve afectado el nivel de mineralización de los compuestos. En el año 2000, Parra y col.,⁴² propusieron el desarrollo de un sistema acoplado entre los procesos UV/TiO₂,

UV/TiO₂/H₂O₂, Fe³⁺/H₂O₂, UV/Fe³⁺/H₂O₂ y biológico, para llevar a cabo el tratamiento de dos herbicidas biorecalcitrantes (metobromuron e isoproturon), encontrando que la velocidad de degradación siempre fue más alta con el sistema foto-Fenton que con las reacciones con UV/TiO₂ y UV/TiO₂/H₂O₂. Con base en esta información, establecieron entonces las concentraciones óptimas de Fe³⁺ y H₂O₂ para favorecer la disminución de ambos herbicidas con el sistema foto-Fenton. Cuando acoplaron el sistema foto-Fenton y biológico, encontraron que el porcentaje de mineralización del isoproturon fue 95%. Los ensayos también se desarrollaron con luz solar y demostraron que el tratamiento es eficaz para la depuración de agua contaminada con dichos herbicidas. Chiron y colaboradores (2000),⁴³ publicaron una revisión sobre el estado del arte para el tratamiento de pesticidas mediante sistemas de oxidación química, en el cual reportan que la fotocatalisis heterogénea con TiO₂, la ozonización y el sistema foto-Fenton fueron los procesos más investigados. Para el 2002, Malato y col.,⁴⁴ evaluaron la viabilidad técnica en cuanto a la degradación de cuatro pesticidas solubles en agua (diuron, imidacloprid, formetanato y metomil) mediante el sistema foto-Fenton y Fotocatálisis, con el objetivo de comparar la desaparición y nivel de mineralización en el acoplamiento de ambos sistemas, los cuales se desarrollaron en una planta piloto solar con tecnología de colectores cilíndrico parabólicos (CPC). Las concentraciones iniciales que probaron fueron 50.0 mg L⁻¹ para el imidacloprid, formetanato y metomil y 30.0 mg L⁻¹ para el diuron. La degradación de los tres primeros componentes fue de 90% al igual que el nivel de la mineralización, pero en el caso del metomil, éste resultó ser más difícil de degradar y mineralizar aún con ambos sistemas. Un trabajo similar fue realizado por Rubio y col. (2006),⁴⁵ en donde emplearon seis diferentes pesticidas: Alaclor, ATZ, Clorfenvinfos,

Diuron, Isoproturon y Pentaclorofenol; se varió la concentración de Fe (II) de 2.0 mg/L y 1.0 mg/L de pesticidas, obteniendo 90% de mineralización y evaluaron el efecto de la variación de esos parámetros. Ese mismo año, Hincapié y col.⁴⁶ realizaron la degradación de tres pesticidas: alaclor, ATZ y diuron grado reactivo (50:25:30 mgL⁻¹) bajo cuatro diferentes PAOs: fotocátalisis heterogénea usando TiO₂, fotocátalisis heterogénea añadiendo S₂O₈²⁻ y foto-Fenton usando Fe²⁺ y Fe³⁺ con diferentes concentraciones (2.0, 10.0, 55.0 mg L⁻¹). Todos estos procesos se llevaron a cabo en una planta piloto solar (CPC), los pesticidas se mineralizaron un 90% en 155 min con el sistema foto-Fenton usando Fe²⁺ y Fe³⁺ y no observaron diferencia al usar Fe²⁺ y Fe³⁺ ya que el hierro Fe³⁺ es fotoreducido a Fe²⁺, siendo el sistema foto-Fenton el que mineraliza más rápido que la fotocátalisis con TiO₂.⁴⁶

Por otra parte, Lapertot y col. (2008)⁴⁷ realizaron la degradación de cuatro pesticidas: alaclor, ATZ, clorfenvinfos, diuron, isoproturon y pentaclorofenol. Utilizaron una concentración inicial de 50 mgL⁻¹ y aplicaron el sistema foto-Fenton y la fotocátalisis con TiO₂; evaluaron la toxicidad mediante el test Microtox[®] el cual utiliza *Vibrio Fisheri* y la biodegradabilidad mediante Zahn-Wellens. Observaron que la biodegradabilidad aumentó significativamente después del tratamiento con foto-Fenton mientras que la toxicidad disminuyó en un tiempo 3.75 h.

Kassinis y col. (2008)⁴⁸ realizaron un trabajo en donde compararon la eficiencia del sistema Fenton y foto-Fenton para degradar una mezcla de cuatro pesticidas (ATZ, Fenitrotion, 4-cloro-2-ácido metilfenoxiacético y el 4-ácido clorofenoxiacético), en un intervalo de pH 3.0 a 3.5 y probando diferentes concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno. En general, reportaron que la disminución de carbono orgánico total (COT) se favorece con el incremento de la concentración del H₂O₂,

mientras que la concentración del catalizador no muestra efecto considerable en el proceso. La irradiación UV mejoró la velocidad de la reacción Fenton de manera substancial, por ejemplo, en el caso del Fenitrotin el nivel de mineralización (COT) se logró después de 120 minutos con una concentración de 33.2 mM de H₂O₂ y 0.45 mM de Fe²⁺. Kassinos y col (2009)⁴⁹ realizaron también la degradación de la mezcla de herbicidas ATZ y fenitrothion, por medio del sistema Fenton y foto-Fenton con una lámpara UV 125 W Osram (HQV) con un rango de 315-400 nm donde obtuvieron 74% de mineralización en 2 h de irradiación, además observaron que la cinética de la degradación de la mezcla de herbicidas está relacionada con la oxidación de la ATZ.

1.5 Análisis Crítico de la literatura

Debido a que la agricultura es una práctica necesaria para el abastecimiento de alimentos, entre otros insumos, es necesario disponer de agentes xenobióticos como los herbicidas para el cuidado y buen desarrollo de éstos. Sin embargo, este tipo de compuestos al poseer carácter elevadamente tóxico, se vuelven agentes potencialmente contaminantes del agua debido a que en la mayoría de los casos sus coeficientes de adsorción en suelo son bajos y por lo tanto fácilmente lixiviables hacia los mantos freáticos. En este sentido y como se ha analizado anteriormente, el sistema foto-Fenton es una opción atractiva, viable y económica para la degradación de dichos compuestos. Dicho proceso ha sido evaluado por diferentes grupos, los cuales han llevado a cabo la degradación de una gran variedad de principios activos presentes en formulaciones de pesticidas, variando diferentes parámetros como son la concentración de reactivos, pH y tiempo de reacción, todo esto en busca de las

mejores condiciones de tratamiento. Sin embargo, no se han encontrado reportes en los cuales se haya estudiado la degradación de la mezcla de pesticidas comerciales para determinar qué tan eficiente puede llegar a ser el sistema foto-Fenton. En este contexto, se derivó el presente proyecto proponiendo la utilización del proceso foto-Fenton a nivel de planta piloto solar, de tal forma que, utilizando un colector parabólico compuesto se favorezca la degradación de los contaminantes orgánicos en el medio. La aplicación de este proceso con luz solar reduce el costo de operación y disminuye las emisiones al medio ambiente cuando se lleva a cabo la degradación de una mezcla de herbicidas comerciales (Hierbamina® y Gesaprim® 90 WG). Se evaluaron las condiciones de reacción como la concentración inicial de herbicidas, la concentración de Fe^{2+} y H_2O_2 , además se realizaron pruebas de biodegradabilidad y toxicidad para evaluar la efectividad del tratamiento.

1.6 Hipótesis

La aplicación del sistema foto-Fenton cuando se lleva a cabo en una planta piloto solar, promueve la degradación eficiente de una mezcla de herbicidas comerciales (**Hierbamina[®]** y **Gesaprim[®] 90 WG**).

1.7 Objetivo General

Degradar una mezcla de herbicidas comerciales (**Hierbamina[®]** - **Gesaprim 90 WG[®]**) presentes en solución acuosa, mediante el sistema foto-Fenton en una planta piloto solar.

1.8 Objetivos específicos

1. Realizar pruebas preliminares a nivel laboratorio de las degradaciones de la mezcla de herbicidas mediante el sistema foto-Fenton.
2. Demostrar la viabilidad del proceso, establecer las variables de operación de la planta piloto solar durante el tratamiento de una mezcla de herbicidas comerciales en proporción 5:9 (2,4-D: ATZ) en solución acuosa mediante el sistema foto-Fenton.
3. Evaluar la influencia de los parámetros del proceso tales como la concentración de catalizador (Fe^{2+}) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2).
4. Evaluar la degradación de la mezcla de herbicidas mediante las técnicas analíticas: Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR), Carbono Orgánico Total (COT) y espectroscopia UV-Vis.

5. Realizar pruebas de ecotoxicidad y biodegradabilidad al agua tratada a diferentes etapas del tratamiento fotoasistido, para evaluar la factibilidad del sistema foto-Fenton.

2 Materiales y métodos

2.1 Materiales

Tabla 1. Materiales utilizados durante la degradación.

Compuestos	Pureza (%)	Marca
Estándar ATZ	99 %	Sigma-Aldrich
Estándar 2,4-D	99 %	Sigma-Aldrich
Hierbamina [®]	Pesticidas comerciales	Anexo
Gesaprim 90 WG [®]	Pesticidas comerciales	Anexo
H ₂ SO ₄	96%	Panreac
FeSO ₄ . 7 H ₂ O		Panreac
H ₂ O ₂	30%	Panreac
ACN	Grado analítico	Sigma-Aldrich
Ácido Acético	96%	Merck
Fenantrolinio clorohidrato		Merck
Acetato de amonio	99%	Sigma-Aldrich
Ácido Ascórbico	99%	Fluka
Metavanadato de amonio	99%	Sigma-Aldrich
Acetato de Sodio	99%	JT Baker
Metavanadato de amonio	99%	Sigma-Aldrich
AlilTiourea	98%	Sigma-Aldrich
Acetato de Sodio	99%	JT Baker
Ácido Fórmico	887%	Fermont
Ácido Acético	97.7%	Fermont
Ácido Tartárico	Grado analítico	Fermont
KH ₂ PO ₄	Grado analítico	PQM

2.2 Métodos

La preparación de los experimentos para el tratamiento foto-Fenton se dividió en dos etapas. Los ensayos de la primera etapa se realizaron a nivel laboratorio en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León; esta etapa consistió en realizar la degradación de la mezcla de herbicidas estableciendo las condiciones analíticas que permitieron evaluar la degradación de dicha mezcla por espectroscopia UV-Vis, Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR) con detector UV-VIS y determinación de Carbono Orgánico Total (COT).

Una vez establecidas las condiciones analíticas, se procedió a realizar ensayos con el sistema Fenton, que consistieron en degradar 500 mL de la mezcla de herbicidas comerciales en una relación 5:9 Hierbamina[®]-Gesaprim90WG[®] respectivamente, con diferentes concentraciones de sulfato ferroso (FeSO_4) (0.1, 0.2, 0.3 mM) y de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (3.0, 4.0 y 5.8 mM), siguiendo la concentración de cada compuesto mediante CLAR con detector UV-VIS.

Posteriormente, se llevaron a cabo ensayos con el sistema foto-Fenton los cuales consistieron en la degradación de la mezcla de manera similar al Fenton, con la diferencia de que se irradió con una lámpara Spectroline Modelo XX-15N que emite luz de $\lambda = 365$ nm para promover el proceso foto-Fenton.

En ambos procesos se tomaron alícuotas de 2.0 mL cada 5 min durante 30 min, y después cada 10 min durante 60 min.

A partir de los resultados obtenidos en los ensayos anteriores, se eligieron las condiciones de Fe^{2+} y H_2O_2 más favorables (0.3 mM Fe^{2+} con 4 mM de H_2O_2) para la

degradación de la mezcla, y se realizaron pruebas con diferentes sistemas de reacción para demostrar la efectividad del proceso foto-Fenton. Dichas pruebas fueron: reacción Fenton (Fe^{2+} y H_2O_2), Fotólisis ($h\nu$), Fotólisis con peróxido de hidrógeno ($h\nu/\text{H}_2\text{O}_2$), y Oxidación con peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

La segunda etapa consistió en degradar la mezcla de herbicidas en la planta piloto solar, donde se trataron 35L y 160L de agua contaminada con los herbicidas a dos concentraciones: 50:90 y 100:180 mg L^{-1} (Hierbamina-Gesaprim) con radiación solar, a un flujo continuo que permitió la homogeneidad de la mezcla. Dichos ensayos se realizaron en la Plataforma Solar de Almería (PSA), España; ubicada en el desierto de Tabernas-Almería, en los meses de octubre-diciembre del 2009.

Los ensayos consistieron en degradar la mezcla de herbicidas de ATZ (Gesaprim[®] 90 WG) y 2,4-D (Hierbamina[®]). Esta mezcla se trató con 0.1, 0.2, 0.3 mM FeSO_4 y con 5.8 mM de H_2O_2 , se tomaron alícuotas cada 10 minutos durante 30 min, después cada 15 min durante 30 min y finalmente cada 30 min hasta observar constante el Carbono Orgánico Total (COT), durante estos ensayos se evaluó la disminución de la concentración de los compuestos mediante CLAR con detector UV-VIS. Por espectrofotometría UV-VIS se cuantificó la concentración de hierro total (Fe^{2+}), y la de H_2O_2 , la mineralización de la mezcla se siguió mediante determinaciones del abatimiento del COT. Además, se evaluó la dosificación de peróxido de hidrógeno, la evolución de cloruros generados y la Demanda Química de Oxígeno total (DQO_t).

Una vez que se obtuvieron las condiciones favorables para la degradación de los herbicidas en la planta piloto solar, se evaluó la eficiencia de la reacción tratando la mezcla de alta concentración (180:100 mg L^{-1}) en un volumen total de 135 L.

Durante este proceso se realizaron ensayos para determinar la toxicidad y biodegradabilidad mediante las técnicas de *Vibrio Fischeri* y Respirometría.

2.2.1 Espectrofotometría Ultravioleta-Visible.

Mediante esta técnica analítica se determinó la longitud de onda máxima para cada uno de los herbicidas, se evaluó la concentración hierro total y Fe^{2+} y la concentración del H_2O_2 , se utilizó un espectrofotómetro ATI, UNICAM modelo UV/VIS UV2-100, de doble haz con arreglo de diodos (Apéndice. 1).

2.2.2 Medición de Hierro Total y Fe^{2+}

El método para la medición del Fe^{2+} se basa en la formación de un complejo coloreado con Fe^{2+} y 1,10-fenantrolina (Figura 2.1). La absorción de este complejo a 510 nm es proporcional a la concentración de hierro, y la medición del hierro total puede ser determinada después de la reducción del Fe^{3+} con ácido ascórbico a Fe^{2+} .⁵⁰

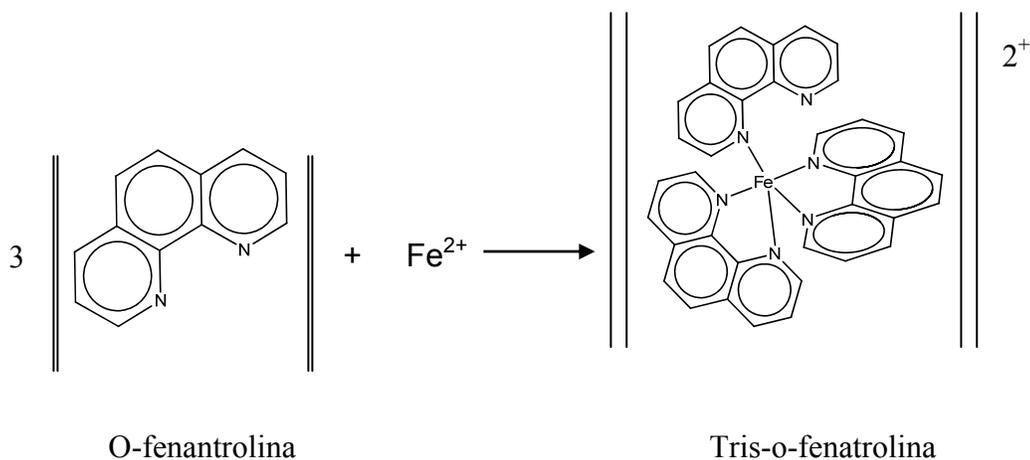


Figura 2. 1 Formación de un complejo coloreado con Fe^{2+} y 1,10-Fenantrolina.

2.2.2.1 Ensayo para medir Hierro Total y Fe^{2+} .

Se prepararon tubos de ensaye con 1 ml de solución de ácido acético/buffer de Acetatos y 1.0 ml de 1,10- Fenantrolina mas la muestra. El volumen de muestra se tomó dependiendo de la concentración de Fe^{2+} :

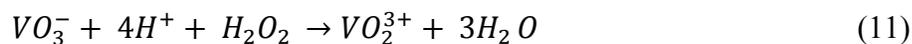
- 1) De muestras que contenían 0.1 mM de Fe^{2+} se tomaron 4.0 ml de solución.
- 2) De muestras que contenían 0.2 mM de Fe^{2+} se tomaron 2.0 ml de solución.
- 3) De muestras que contenían 0.4 mM de Fe^{2+} se tomaron 1.0 ml de solución.

Una vez que se agrega la muestra se agita y se espera un minuto antes de medir la absorbancia a una longitud de onda de 510nm, para ajustar a cero el espectrofotómetro.

Para medir el hierro total se realizó el mismo procedimiento, sólo que a los tubos de ensaye se les agregaron 0.05g de ácido ascórbico. Después de haber registrado las absorbancias para cada muestra, la concentración se calculó a partir de una recta de calibración de 0-10 mg L⁻¹ (Anexo 3).

2.2.3 Determinación de H_2O_2

El método para la determinación del peróxido de hidrógeno se basa en la reacción de este compuesto con el metavanadato de amonio (NH_4VO_3) en medio ácido, lo que resulta en la formación del catión peroxovanadio observando una coloración rojo-anaranjado (Ec. 11), el cual absorbe a $\lambda=450$ nm.⁵¹



2.2.3.1 Ensayo para cuantificar la concentración de H₂O₂

Se preparó una solución de metavanadato de amonio en medio ácido, se colocaron 1030 µL de esta solución más 4.0 mL de muestra y se aforó a 10.0 mL. El espectrofotómetro se ajustó a cero con una solución de NH₄VO₃ mas agua destilada y la solución se leyó a una longitud onda de 450 nm; después se prosiguió a leer cada una de las muestras. La concentración se evaluó con una recta de calibración que tiene un coeficiente de correlación de 0.999 (Anexo 4).

2.2.4 Medición de la concentración de los herbicidas mediante Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR).

Para fines de este estudio se utilizó un cromatógrafo con fase reversa y detector UV-VIS. Este método sirve para llevar a cabo la separación y cuantificación de los componentes químicos de mezclas complejas. La cromatografía de líquidos se compone de una fase móvil líquida y una fase estacionaria (Apéndice 2).

El equipo utilizado para los ensayos a nivel laboratorio fue un cromatógrafo Waters 2695 equipado con un detector UV-Vis con arreglo de diodos 2996.

Cada alícuota (2 mL) fue mezclada con 400µL de Acetonitrilo (ACN) y aforada con agua destilada a 10 mL, para posteriormente pasarla por un filtro de nylon de 0.45µm. Las condiciones cromatográficas establecidas se indican en la Tabla 2

Tabla 2 Condiciones para la separación y medición de compuestos de la mezcla de herbicidas a nivel laboratorio.

Fase móvil	Acetonitrilo: Agua: Ácido acético 0.2% (60:38:2)
Tipo de Elución	Isocrática
Velocidad de flujo	1 mL min ⁻¹
Longitud de onda	$\lambda_{ATZ} = 223 \text{ nm}$ T.R. = 5.5 min. $\lambda_{2,4-D} = 202 \text{ nm}$ T.R. = 3.2 min
Volumen de inyección	20 μ L
Columna	C18 phenomenex
Detector	UV-Vis con arreglo de diodos

El equipo utilizado para la medición de la concentración de los herbicidas en la planta piloto solar de Almería, España, fue un Cromatógrafo Agilent 1100, No. de serie DE03017137, columna phenomenex C18 Gemini 150 x 3mm de 5 μ L. La preparación de la muestra consistió en disolver 2 mL de muestra y aforar a 10 mL con la fase móvil, esto fue para las concentraciones iniciales; después de 40 min de reacción se tomaron solo 5 mL de muestra y se aforaron también a 10 mL ya que la concentración de los herbicidas había disminuido del 50%, las condiciones se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3 Condiciones cromatográficas para la medición de la concentración y separación de los herbicidas en el planta piloto solar CPC.

Fase móvil	Acetonitrilo: Ácido acético 0.2% (55:45)
Tipo de Elución	Isocrática.
Velocidad de flujo	0.5 mL min ⁻¹
Longitud de onda	$\lambda_{ATZ} = 223 \text{ nm}$ T.R. = 5 min. $\lambda_{2,4-D} = 202 \text{ nm}$ T.R. = 10 min.
Volumen de inyección	20 μ L
Columna	C18
Detector	UV-Vis con arreglo de diodos

2.2.5 Cromatografía Iónica

Se realizó la cuantificación de los iones presentes en el agua potable, así como la cuantificación de los iones Cl⁻ durante la degradación de la mezcla por medio de cromatografía iónica (Apéndice 3).

La cromatografía iónica se utiliza para separar especies cargadas positiva o negativamente. Actualmente se utilizan dos tipos de cromatografía iónica: la que se basa en el empleo de supresores y la que utiliza una sola columna, para este trabajo de investigación se utilizó un cromatógrafo iónico Dionex IonPac AS11-HC, detector

UV-VIS con arreglo de diodos y una columna supresora. Las condiciones se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4 Condiciones para la separación y medición de los iones.

Fase móvil	<ol style="list-style-type: none"> 1. Tiempo de equilibrio: 5 min con 20 mM de NaOH. 2. Tiempo de Inyección: 8 min con 20 mM de NaOH y 7 min con 35 mM de NaOH.
Tipo de Elución	Con gradiente
Velocidad de flujo	1.5 mL min ⁻¹
Volumen de inyección	10 mL
Columna	Supresora ASRS-ULTRA: 4 mm x 250 mm
Detector	UV-Vis con arreglo de diodos

2.2.5.1 Ensayo para la cuantificación e identificación de los iones.

Se tomaron 10 mL de muestra, se pasaron a través de un filtro de nylon (45 µm) y se colocaron en un vial en el automuestreador para su posterior análisis con CI.

2.2.6 Carbono Orgánico Total (COT)

Con el objetivo de dar seguimiento a la mineralización de la mezcla de herbicidas comerciales se analizó el Carbono orgánico Total (COT).

El COT es un complemento para el análisis de la contaminación del agua o de la carga contaminante de vertidos. Mediante este método se puede medir la materia orgánica total de una muestra, ya que es independiente del estado de oxidación de la materia orgánica y no mide otros compuestos que pueden contribuir al requerimiento de oxígeno (parámetro que miden tanto la DBO como la DQO y oxidabilidad). El analizador de COT utilizado fue un Shimadzu 5050A instalado en el laboratorio de la PSA (Apéndice 4).



Figura 2. 2 Analizador de Carbono Orgánico Total Shimadzu 5050.

2.2.6.1 Ensayo para determinar el COT

1. Se tomaron 10 mL de muestra, se colocaron en un vial y se añadieron 30 μ L de bisulfito para detener la reacción, posteriormente se colocó el vial en el auto-muestreador del analizador del COT.

2. Se programó la secuencia del análisis en el equipo, así como el rango de medida que se requería a través de las curvas de calibración seleccionadas previamente. El carbono orgánico total se calculó con la diferencia del Carbón Total (TC) y el carbono inorgánico (IC) de la muestra inyectada.

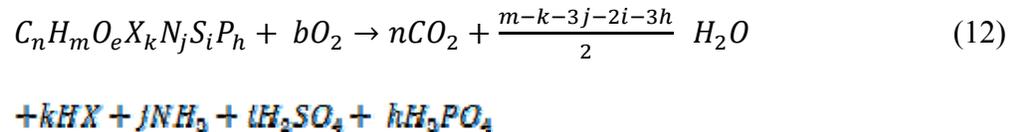
2.2.7 Determinación de la Demanda Química de Oxígeno.

Se entiende por demanda química de oxígeno (DQO), la cantidad de materia orgánica e inorgánica en un cuerpo de agua susceptible de ser oxidada por un oxidante fuerte.⁵² La DQO se determinó mediante un test en cubetas (Spectroquant[®], Merck) este método involucra el uso dicromato potásico ($K_2Cr_2O_7$) e indica la cantidad de oxígeno procedente de $K_2Cr_2O_7$ que, bajo las condiciones de trabajo del procedimiento indicado, reacciona con las sustancias oxidables contenidas en 1 L de agua.

2.2.7.1 Ensayo para determinar la DQO

Se oxidaron 3 ml de muestra con una solución sulfúrica caliente de dicromato potásico ($K_2Cr_2O_7$) y sulfato de plata (Ag_2SO_4) como catalizador. Se agregó sulfato de mercurio ($HgSO_4$) para evitar que los cloruros interfirieran y después se determinó fotométricamente la concentración de los iones $Cr_2O_7^{-2}$ no consumidos. La concentración se evaluó con una recta de calibración (Anexo 5). Sin embargo el $K_2Cr_2O_7$ no es capaz de oxidar ciertas estructuras heterocíclicas compuestas de nitrógeno cuaternario e hidrocarburos, por lo que fue necesario calcular la Demanda Química Teórica (DQOT). LA DQOT estequiométricamente es la cantidad de

oxígeno requerido para oxidar los compuestos en CO₂. Para calcularlo se asume que el nitrógeno orgánico es convertido a NH₃ y la oxidación del compuesto en estudio es completa es decir a C, P, S lo cual se representa por medio de la siguiente ecuación (Ec.12).⁵³



Donde X representa los halógenos:

$$b = n + \frac{m-k-3j-2i-3h}{4} - \frac{e}{2} + 2i + 2h$$

El término b es igual a 7.5 que es el oxígeno faltante para cada molécula de ATZ y con este dato se calculó la DQO teórica (Ec. 13):

$$DQO_t = \left(\frac{C_{ATZ}}{215} \right) * (7.5 * 32) \quad (13)$$

Tomando en cuenta que la DQO remanente está dada por la ATZ, se realizaron mediciones con un estándar de 25 mg L⁻¹ de ATZ para determinar la cantidad mínima de detección del test, y resultó que solo mide el 65% de la concentración de ATZ, faltando un 35%, éste faltante fue calculado por medio de las ecuaciones 14 y 15, tanto para 90 mg L⁻¹ y 180 mg L⁻¹ de ATZ respectivamente, finalmente este valor fue agregado a cada valor de DQO medido.

$$DQO_t = DQO_{medida} + \left(\left(\frac{90}{215} \right) * (7.5 * 32 * 0.35) \right) = DQO_{medida} + 35 \quad (14)$$

$$DQO_t = DQO_{medida} + \left(\frac{180}{213} \right) * (7.5 * 32 * 0.35) = DQO_{medida} + 52 \quad (15)$$

2.2.8 Respirometría por medio del analizador BM-T: Determinación de Biodegradabilidad y Toxicidad.

La respirometría utilizando el analizador BM-T (Figura 2.3) se fundamenta en el consumo de oxígeno por parte de los microorganismos contenidos en el lodo activo tomado del reactor biológico de una estación depuradora de aguas residuales (EDAR).

Su funcionamiento se basa en un sistema batch de circuito cerrado por medio de medidas en régimen continuo del oxígeno disuelto del lodo activo, la mezcla formada por el lodo y la muestra a analizar en un mismo vaso reactor. Este oxígeno disuelto es el resultante de la respiración de los microorganismos del lodo activo en su proceso de metabolización de la materia orgánica y su propio consumo. Este consumo de oxígeno se mide principalmente bajo dos variantes:

- Velocidad de consumo de oxígeno = Tasa de Respiración (Rs, OUR)
- Cantidad total de oxígeno consumido para degradar una muestra durante un determinado período de tiempo = Demanda Bioquímica de Oxígeno de período corto (DBOst).

Con la respirometría es posible evaluar la Actividad Biológica del lodo activo en relación con la biomasa, el nivel de contaminación del agua residual, la nitrificación y la toxicidad.



Figura 2. 3 Respirómetro BM-T

La biodegradabilidad con respirometría es el resultado de la degradación de los compuestos químicos por la acción de los microorganismos presentes en un lodo activo en condiciones endógenas, este es un valor importante para el tratamiento de aguas residuales ya que nos indica si el efluente puede ser tratado por este método sin afectar a los microorganismos presentes en los lodos activos.⁵⁴ La biodegradabilidad realizada con Respirometría por lodos activos, es el resultado de la relación entre la DQOb y la DQOT.

2.2.8.1 Medición de biodegradabilidad:

- a) Para la determinación de la DQO biodegradable (DQOb) se utilizaron lodos activos de la depuradora de Almería; para cada ensayo se utilizó 1 L de lodo activo, sin carga orgánica, en fase endógena, libre de

sólidos gruesos, además para evitar la nitrificación del lodo se le agregó Allyl Thiourea (ATU) en la proporción de 3 mg ATU por gramo de VSS (Sólidos Volátiles Suspendedos), el lodo activo se colocó en el respirómetro (Figura 2.4 inciso a) y se inyectó aire hasta que se generaron 5.5 mg/L de O_2 (Figura 2.5).

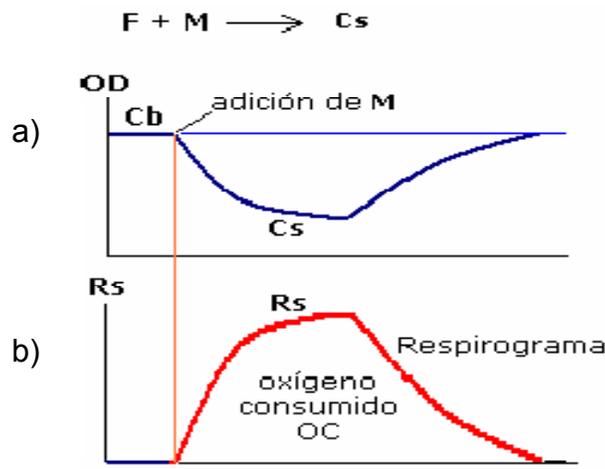


Figura 2. 5 a) Respirogramas al adicionar la muestra, b) respirograma final del tratamiento

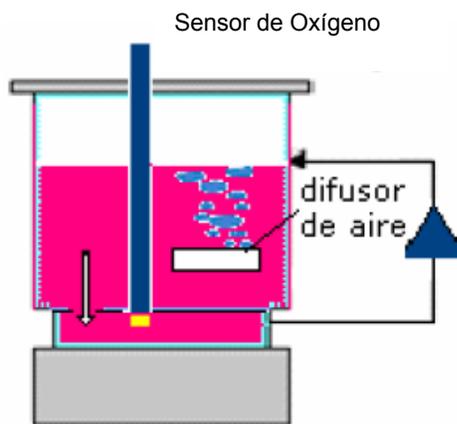


Figura 2. 4 Reactor Batch del Respirómetro.

b) En el software se registran los siguientes parámetros del lodo activo: 88.8 % de Volátiles, 1.43 g volátiles/L de VSS, 54.23 de COT y 5.5 mg/L oxígeno base.

c) Se añadieron 30 mL de acetato de sodio al lodo activo como referencia ya que se conoce la demanda de oxígeno necesaria para su oxidación total.

d) Para la medición de las muestras se procedió como los incisos antes mencionados (a y b) y se añadieron 30 mL de muestra problema al lodo activo y se genera el respirograma (Figura 2.4 inciso b) del cual se obtiene la R_s máxima que es el área bajo la curva del oxígeno consumido.

e) A partir de los datos anteriores se generarán los siguientes parámetros:

R_s (mg O_2 /L.h)
 R_{sp} (mg O_2 /g VSS.h)
OC (mg O_2 /L)
DQOb (mg O_2 /L)

f) Con la relación $DQOb/DQO_T$ (sección 2.2.7.1) se calcula la biodegradabilidad, una muestra se considera biodegradable cuando esa la relación es mayor a 0.1.

g) Para la medición de la biodegradabilidad de las alícuotas tomadas durante la degradación de la mezcla por medio del proceso foto-Fenton, se siguen los pasos del inciso a al e.

2.2.8.2 Medición de la Toxicidad con fangos activos:

Se analizó el posible efecto tóxico que el agua residual provocaría en un lodo activo específico. Este ensayo tiene la finalidad de determinar la relación dosis-respuesta, es decir, se determinó en cual etapa del tratamiento por foto-Fenton se formaron intermediarios que causaron la muerte del 50% de los microorganismos, por lo que este valor está referido a la actividad biológica de este fango activo y se representó como porcentaje de inhibición.

- a) Se realizó un ensayo con lodos activados similar al realizado para la determinación de biodegradabilidad (sección 2.2.8.1). En este caso se añadieron 800 mL de lodo activo, con 200 mL de acetato de sodio (0.5 g/g VSS), esta muestra se dejó hasta que alcanzó su respiración máxima (Rs Max.) este valor se tomó como referencia para calcular la toxicidad.
- b) Para la medición de la muestra se procedió a tratarla de la siguiente manera: se suministró aire a 800 mL de fango y se agregaron 200 mL de muestra, a este volumen se le añadieron previamente 0.572 g de Acetato de Sodio (sustrato). Este ensayo se realizó hasta que el fango alcanzó su RsMax en un tiempo igual o superior al RsMax de referencia (Figura 2.6).
- c) El porcentaje de inhibición se calcula con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Inhibición} = 100 * (\text{RsMax}_{\text{Ref}} - \text{RsMax}_{\text{mta}} / \text{RsMax}_{\text{Ref}}) \quad (16)$$

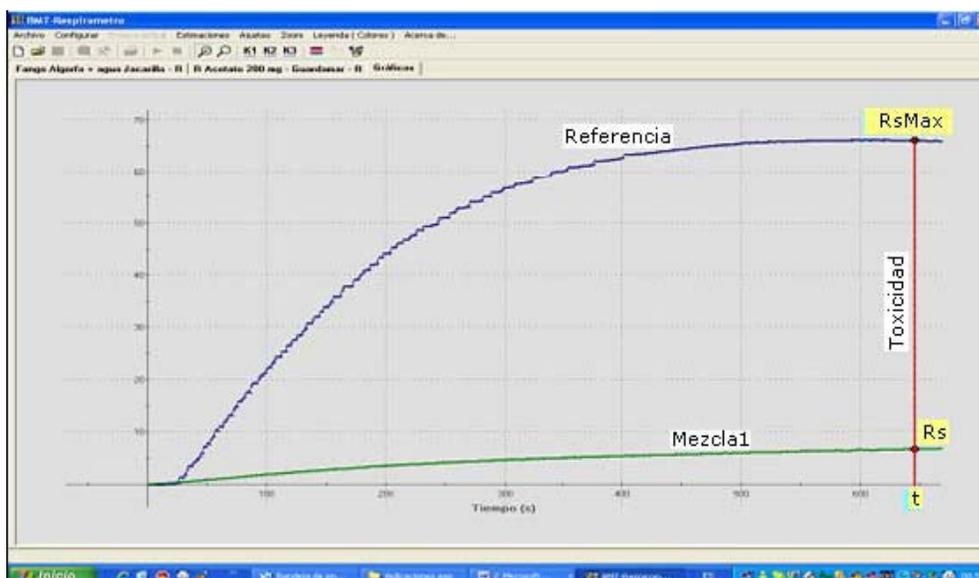


Figura 2. 6 Determinación de la Toxicidad.

2.2.9 Toxicidad con *Vibrio Fischeri* mediante el “BioTox luminometric toxicity tests”

El método de Biofix: Lumi-10 mide la toxicidad de compuestos químicos y efluentes por medio de la fotobacteria *Vibrio fischeri* mediante la inhibición de la luz emitida por la bacteria (ISO 11348-3: Water quality - Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (luminescent bacteria test)).

La luz emitida por la bacteria es el resultado de la interacción de la enzima luciferasa, la cual reduce flavin y cadenas largas de aldehídos en presencia de

oxígeno, mediante el sistema de transporte de electrones. La energía generada por el metabolismo químico es convertida a luz visible; este camino metabólico es intrínsecamente como la respiración celular, la interrupción de este mecanismo causa la disminución de la luz. Finalmente la toxicidad (EC₅₀) está determinada como la concentración de una muestra que causa la reducción del 50% de la luz.

2.2.9.1 Tratamiento de la muestra para el ensayo con *Vibrio fischeri*:

1. Se agregó a cada muestra 500 µL de dilución de 100 ppm de Catalasa.
2. Se ajustó el pH a 6-8.
3. Se diluyó la muestra 1:4
4. Se le agregó a cada muestra 0.2 g de NaCl.

2.2.9.2 Preparación de la bacteria *Vibrio fischeri*:

Se regeneró la bacteria liofilizada con 11 mL de disolución regeneradora, se dejó 30 min en el refrigerador.

2.2.9.3 Ensayo para la determinación de la toxicidad con *Vibrio fischeri*.

1. En tubos de 13 x 100 mL, se añadieron 500 µL de la solución que contiene las bacterias regeneradas. Se dejó un tubo control, solo con bacteria y 500 µL de solución salina que se incubó por 15 min a 15°C.
2. Se realizaron las lecturas iniciales de los tubos solo con las bacterias en un luminómetro con fotomultiplicador equipado con control de temperatura, posteriormente se procedió a añadir 500 µL de solución salina para el control y 500µL de muestra para el resto de los tubos.

3. Cuando se añadió la primera muestra al tubo que contenía la bacteria se comenzó a contar los 5 min, por lo que el luminómetro registra el valor inicial y expresa el % de inhibición comparado con los valores de cada muestra inicial, considerando también el control.
4. Se midió el % de inhibición a los 5, 15 y 30 min. de incubación (muestra + bacteria).

2.2.10 Planta Piloto Solar

2.2.10.1 Colector Solar Compuesto

La planta piloto solar consiste en un colector parabólico compuesto (CPC) expuesto a la luz del sol, un reservorio o tanque, una bomba de recirculación y tubos conectores que operan de modo batch, el CPC está montado en una plataforma con una inclinación de 37° (altitud local) (ver figura 2.7).

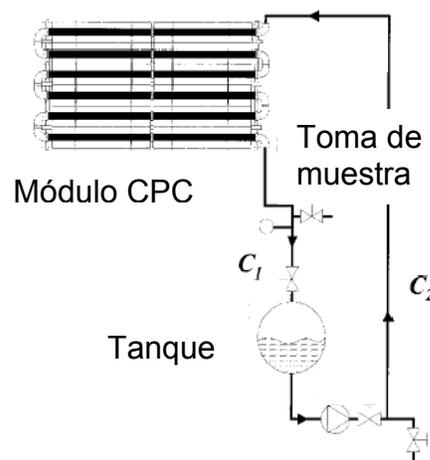


Figura 2. 7 Esquema de la planta piloto solar (módulo CPC, válvula de toma de muestra, tanque de recirculación y tanque o depósito).

EL CPC es un colector estático, se compone de un reactor tubular que une dos reflectores como lo muestra la figura 2.8, este diseño permite la captación de la radiación solar directa y difusa, lo que favorece la captación de los rayos solares tanto en días nublados como en días soleados, los reflectores tiene un factor de concentración igual a 1, este factor depende del ángulo medio θ , del ancho de la abertura del reflector y del radio del tubo absorbedor r . El ángulo medio del reflector es de 90° por lo que toda la luz que entra en la apertura es reflejada hacia el interior del tubo absorbedor (Ec. 23).

$$C_{CPC} = \frac{1}{\sin \theta_m} = \frac{a}{2\pi r} \quad (23)$$

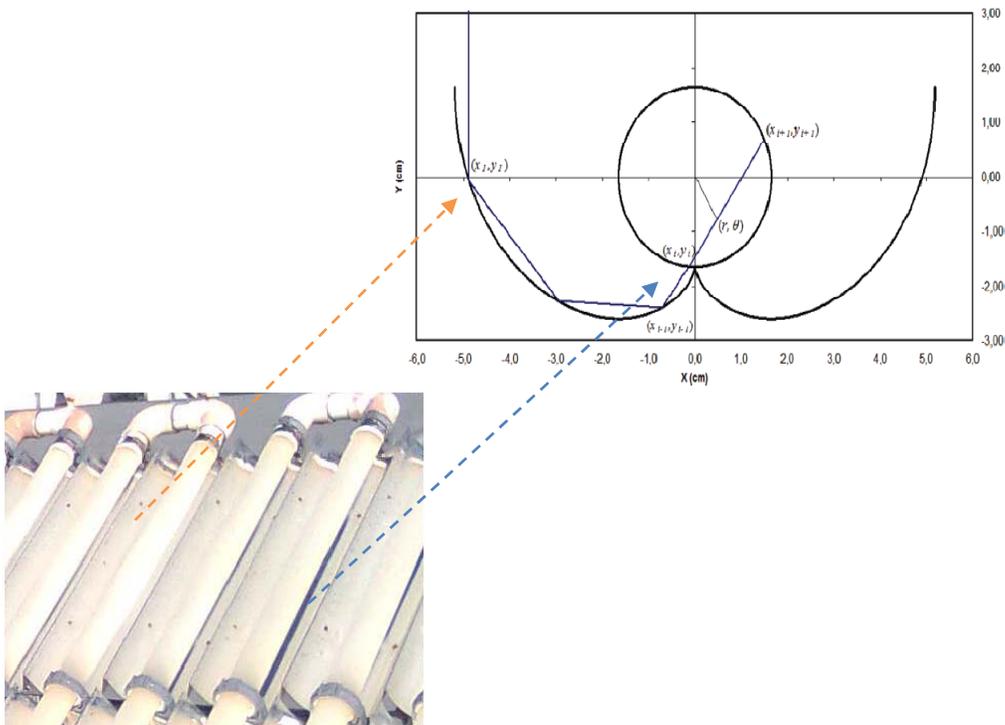


Figura 2. 8 Trayectoria del rayo reflejado en el CPC.

Estos reflectores están hechos de aluminio pulido altamente anodizado en forma parabólica, mientras que los reactores tubulares, están hechos de vidrio de borosilicato con una transmitancia de 0.999 y una baja absorbancia, lo que permite la concentración máxima de los fotones para ser aprovechados en la reacción foto-Fenton.

El CPC es una de las mejores opciones para la realización de reacciones fotocalíticas, debido a su bajo costo, eficiencia, operación y diseño. La planta piloto solar está equipada con un radiómetro cosíne difuser KIPP&ZONEN modelo CUV 3 montada en un plataforma inclinada a 37° (Figura 2.11), el cual expresa los datos en términos de incidencia UV (W/m^2), estos datos nos da una idea de la energía que alcanza el CPC en cualquier lado de la superficie con respecto a la posición del sol.



Figura 2. 9 Radiómetro cosíne difuser KIPP&ZONEN modelo CUV 3 montada en un plataforma inclinada a 37° .

Para calcular el tiempo de radiación (t_{30W}) de cada experimento se usa la siguiente fórmula (Ec.17):

$$t_{30W} = t_n - t_0 = \frac{UV \cdot t_n}{30 \text{ W/m}^2} \quad (17)$$

Donde t_n es el tiempo experimental para cada muestra, UV es la cantidad de radiación solar ultravioleta medida durante Δt_n y t_{30W} es el “tiempo de iluminación normalizada”, 30 W/m^2 es una constante solar de un día soleado típico, este cálculo permite la comparación de los experimentos realizados en diferentes días.

2.2.10.2 Ensayos en la planta piloto solar CPC

Los ensayos con foto-Fenton iniciaron con la preparación la mezcla de herbicidas, (volúmenes de 35 L y 160 L) esta mezcla se agregó al tanque y se dejó recircular por el CPC durante 20 min para homogenizarla, ésta mezcla tenía un aspecto de emulsión, debido a la solubilidad de los compuestos. Posteriormente, se tomó una muestra inicial al tiempo $t_{30W} = 0$ y se midió la concentración inicial por medio de CLAR; además se midió el pH, temperatura y COT, se ajustó el pH a 2.7 con ácido sulfúrico 0.2 N se tomó muestra, se midieron los parámetros antes mencionados y nuevamente se dejó recircular la mezcla durante 15 min. Una vez que se ajustó el pH se añade la sal de hierro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) se dejó recircular por 15 min se tomó muestra y se midió la concentración de Hierro, nuevamente se midió pH en la mezcla, la concentración de los herbicidas, así como la temperatura. Finalmente se añadió el peróxido de hidrogeno y se descubrió el colector, se toman muestras cada

10 min durante 30 min, después cada 15 min por 30 min y finalmente cada 30 min. En el momento que el colector es descubierto la reacción foto-Fenton comenzó (Figura 2.10). Las condiciones del reactor se muestran en la tabla 5.

Tabla 5 Características de cada prototipo de fotorreactor CPC para aplicaciones de fotocátalisis solar.

Prototipo del fotorreactor CPC (PSA)	
Número total de tubos	24
Longitud total de cada tubo	1502 mm
Longitud irradiada en cada tubo	1415 mm
Diámetro exterior de cada tubo	32 mm
Diámetro interno de cada tubo	28 mm
Transmisividad de cada tubo	$0.900 \leq T \leq 0.915$ ($\lambda \geq 350$ nm)
Reflectividad media (300-390 nm)	0.895
Área total irradiada en el reactor	3,0168 m ²
Volumen total de cada reactor	40 L
Volumen total irradiado en cada reactor	22 L
Caudal	22 L min ⁻¹

3 Resultados y discusión.

3.1 Degradación de la mezcla de herbicidas a nivel laboratorio

Se registró un espectro de absorción para determinar la longitud de onda máxima de cada compuesto en estudio. En la Figura 3.1 se observa que el 2,4-D (Hierbamina) tiene una longitud onda máxima de 202 nm, mientras que para la ATZ (Gesaprim) es de 223nm.

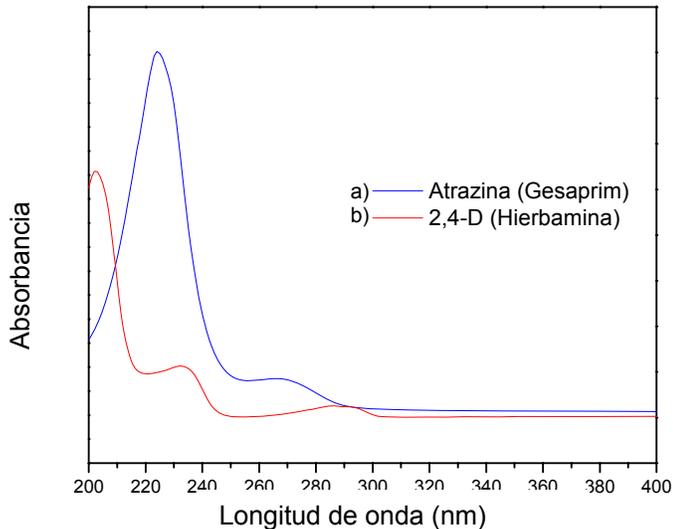


Figura 3. 1 Espectros de absorción de los herbicidas: a)ATZ, b) 2,4-D.

Una vez que se establecieron las longitudes de onda máxima, se procedió a preparar las condiciones para seguir la concentración de la mezcla de herbicidas por medio de cromatografía de líquidos de alta resolución; se siguió la concentración a una sola longitud de onda (223nm) y en el cromatograma (Figura 3.2) se muestra la separación de las señales de cada compuesto, donde la ATZ tiene un tiempo de retención de 5.5 min , mientras que para el 2, 4-D es de 3.2 min.

Se realizó una curva de calibración mediante la inyección de una serie de estándares de 1.0, 2.5, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0 y 30.0 mg L⁻¹, a partir de las cuales se siguió la concentración de cada uno de los herbicidas en estudio.

Al preparar la mezcla de herbicidas en un volumen de 500 mL se observó la formación de una emulsión de color crema, esto se debe a la diferente solubilidad de los compuestos, ya que la ATZ tiene una baja solubilidad en agua (30 mg L⁻¹ a temperatura ambiente) mientras que el 2,4-D es ligeramente soluble en agua (900 mg L⁻¹ a 25 °C como ácido).

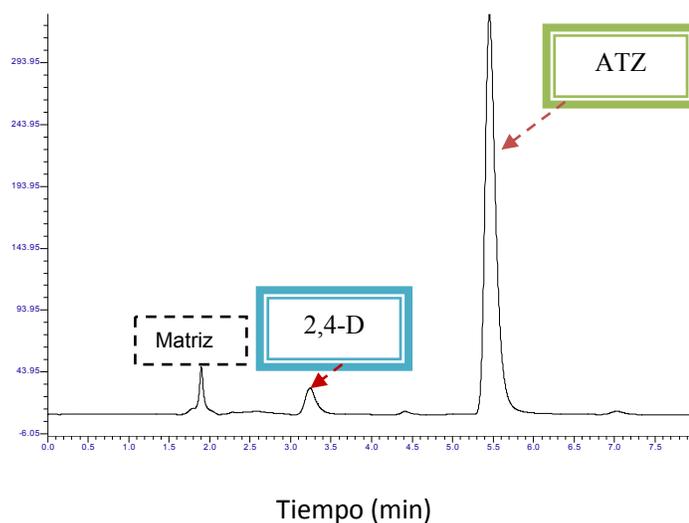


Figura 3. 2 Cromatograma de la mezcla de herbicidas, 50 mg L⁻¹ 2,4-D TR= 3.2, 90 mg L⁻¹ ATZ TR= 5.5, fase móvil: ACN/H₂O/Acido acético 0.2% (60:38:2), flujo de 1 mL min⁻¹. Fase estacionaria: C18.

3.1.1 Fenton.

Se realizó la degradación de la mezcla de herbicidas con el sistema Fenton bajo diferentes condiciones: con 0.1, 0.2 y 0.3 mM de Fe²⁺ y 3.0, 4.0 y 5.8 mM de H₂O₂. En la Tabla 6 se muestran los resultados obtenidos con cada tratamiento. En dicha tabla se observa que con 0.1 mM de Fe²⁺ la concentración inicial del 2,4-D

disminuye al aumentar la concentración de H_2O_2 , siendo la de 5.8 mM más eficiente ya que degrada 53 % el 2,4-D en 80 min, sin embargo, en la ATZ sólo un 30 % del compuesto se degrada con respecto a la concentración inicial.

Cuando se realizó la degradación de la mezcla con 0.2 mM de Fe^{2+} , la Tabla 6 muestra que con bajas concentraciones de H_2O_2 (3 mM) la reacción se ve favorecida disminuyendo la concentración en 83% para el 2,4-D (Hierbamina), y 36 % para la ATZ (Gesaprim), con estos resultados se muestra que conforme aumenta la concentración de H_2O_2 la reacción se ve afectada en cuanto a la eficiencia, ya que ésta disminuye. Pignatello y col. 1999,³⁵ han demostrado que a altas concentraciones de H_2O_2 , el hierro forma complejos con éste, siendo el complejo Hierro (III) peroxo ($\text{Fe}-(\text{O}_2\text{H})^{2+}$) el más predominante, esta especie secuestra tanto los radicales libres como el catalizador.

Al realizar la degradación de la mezcla con 0.3 mM de Fe^{2+} con diferentes concentraciones de H_2O_2 por medio del sistema Fenton, se obtuvo que con la concentración de 4 mM de H_2O_2 la disminución de la concentración de ambos herbicidas es favorable, degradando un 84 % al 2,4-D en un tiempo de 80 min, mientras que la ATZ se degradó un 51 % en un tiempo de 80 min. Kassinos y col. 2009,⁴⁹ lograron degradar una concentración de 30 mg L^{-1} en un tiempo de 5 min de irradiación con lámparas negras de 125 W Osram que emiten una radiación de 315-400 nm, sin embargo el hacer uso de las lámpara conlleva un gasto de energía eléctrica por lo que el costo del tratamiento será mayor.

Tabla 6 Degradación de mezcla herbicidas por medio del sistema Fenton a nivel Laboratorio

[Fe ²⁺]	[H ₂ O ₂]	[2,4-D]	[ATZ]	Tiempo
0.1 mM	3.0 mM H ₂ O ₂	60%	10%	80 min.
	4.0 mM H ₂ O ₂	66%	20%	80 min.
	5.8 mM H ₂ O ₂	53 %	30%	80 min.
0.2 mM	3.0 mM H ₂ O ₂	85%	36%	80 min
	4.0 mM H ₂ O ₂	63%	---	80 min.
	5.8 mM H ₂ O ₂	45%	---	80 min.
0.3 mM	3.0 mM H ₂ O ₂	43%	26%	80 min.
	4.0 mM H₂O₂	84%	51%	80 min
	5.8 mM H ₂ O ₂	40%	51%	80 min

»n

En la Figura 3.3 se observa el cromatograma de muestras tomadas a los 40 min a diferentes condiciones de reacción del sistema Fenton, a este tiempo comienzan a formarse intermediarios resultados de la degradación de los herbicidas, los cuales migran a un tiempo de retención similar al del 2,4-D (Hierbamina).

Con estos ensayos se evaluó el sistema Fenton, donde la reacción se ve afectada por la dosis de los reactivos, las especies formadas que puedan formar complejos con el hierro y el peróxido de hidrógeno, las características del contaminante, así como la generación de radicales libres hidroxilo generados; este último punto es muy importante ya que en la reacción Fenton se forman radicales $\cdot\text{OH}$ de una forma más lenta (Ec. 18) los cuales degradan la materia orgánica que se encuentra en el medio acuoso o bien reaccionan nuevamente con un ion ferroso, generando el ion férrico (Ec. 19). Cuando los iones ferroso son remplazados por los iones férrico a la reacción se le llama “tipo” Fenton, donde los iones férrico catalizan la descomposición del H_2O_2 , O_2 y del H_2O por medio de las reacciones 20 - 25. En esta cadena de reacciones se regenera el Fe^{2+} (Ec. 21), sin embargo, esta reacción es más lenta, y los radicales generados son menos reactivos, como el hidroxiperoso (potencial de oxidación $V= 1.7$), por lo que bajo estas condiciones de reacción no se observó la eliminación de los contaminantes en estudio.





Pignatello y col.,³⁶ han reportado que la reacción se ve favorecida cuando se hace uso de la radiación, la cual puede ser artificial o bien la luz solar, ya que los fotones ayudan a la formación de los $\cdot OH$ por medio de la fotoregeneración de los iones ferroso así como las fotoreacciones del H_2O_2 , las cuales se dan a una longitud de onda menor a 360 nm; con base en estos datos se prosiguió a evaluar la degradación de la mezcla de herbicidas mediante el sistema foto-Fenton.

3.1.2 Foto-Fenton

Los ensayos foto-Fenton, consistieron en la degradación de la mezcla manteniendo la relación 5:9 Hierbamina[®]-Gesaprim[®] 90 WG respectivamente, en un volumen de 500 mL, a esta mezcla se le ajustó el pH a 3 con H_2SO_4 0.75 M, se adicionó a diferentes concentraciones de $FeSO_4$ (0.1, 0.2 y 0.3 mM,) y de H_2O_2 (3.0, 4.0, 5.8 mM). Se homogenizaron los componentes mediante una agitación constante (4.5 RPM) la cual se mantuvo durante todo el ensayo, la reacción fotocatalítica homogénea foto-Fenton, se realizó con una lámpara Spectroline Modelo XX-15N de $\lambda = 365$ nm.

La reacción se llevó a cabo durante 90 minutos, tomando muestras de la disolución en intervalos de 10 minutos. La disminución de la concentración de los

pesticidas se siguió mediante Cromatografía Líquida de Alta Resolución (CLAR). Las muestras se analizaron a longitudes de onda de 223 y 202 nm. La degradación de los compuestos con 0.1 mM de Fe^{2+} bajo diferentes concentraciones de peróxido se muestra en la Figura 3.4 y 3.5, donde se grafica la concentración normalizada contra tiempo, y se observa que conforme se aumenta la relación de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ la degradación de los compuestos se ve favorecida, siendo la de 0.1 mM Fe^{2+} con 5.8 mM H_2O_2 las condiciones más favorables, degradando el 100 % el 2,4-D en 10 min, y a la ATZ en 80 min.

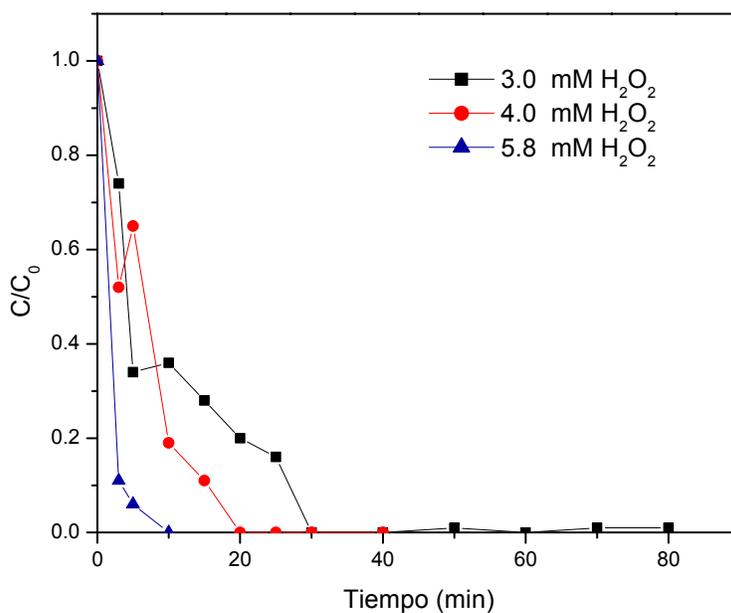


Figura 3. 4 Degradación de 2,4-D (Hierbamina) con el sistema foto-Fenton 0.1 mM de Fe^{2+} con diferentes concentraciones de H_2O_2 (3, 4 y 5.8 mM).

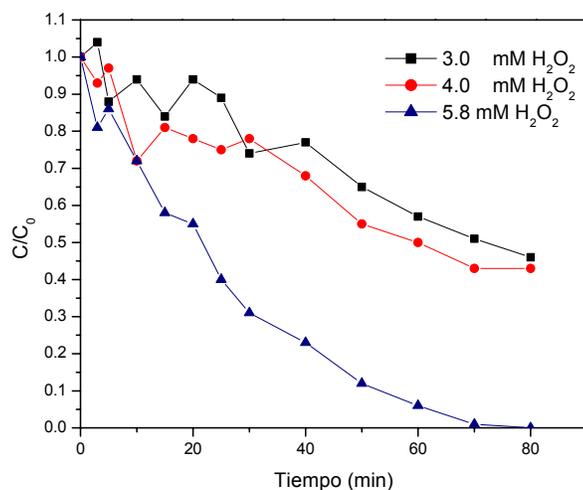


Figura 3. 5 Degradación de ATZ con el sistema foto-Fenton 0.1 mM de Fe²⁺ con diferentes concentraciones de H₂O₂ (3, 4 y 5.8 mM).

Cuando la mezcla de herbicidas se trató con 0.2 mM de Fe²⁺ se observó que el 2,4-D fue eliminado por completo en 3 min (Figura. 3.6) con las diferentes concentraciones de peróxido; en la Figura 3.7 se muestra que la ATZ se degrada totalmente hasta los 80 min con 3.0 y 4.0 mM de H₂O₂.

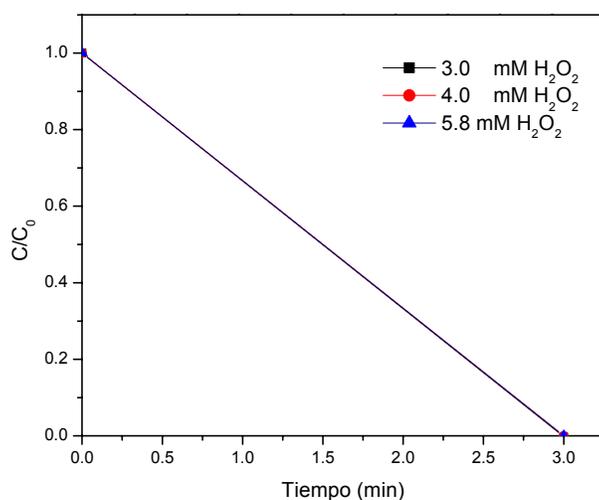


Figura 3. 6 Degradación de 2,4-D (Hierbamina) con el sistema foto-Fenton 0.2 mM de Fe²⁺ con diferentes concentraciones de H₂O₂ (3, 4 y 5.8 mM).

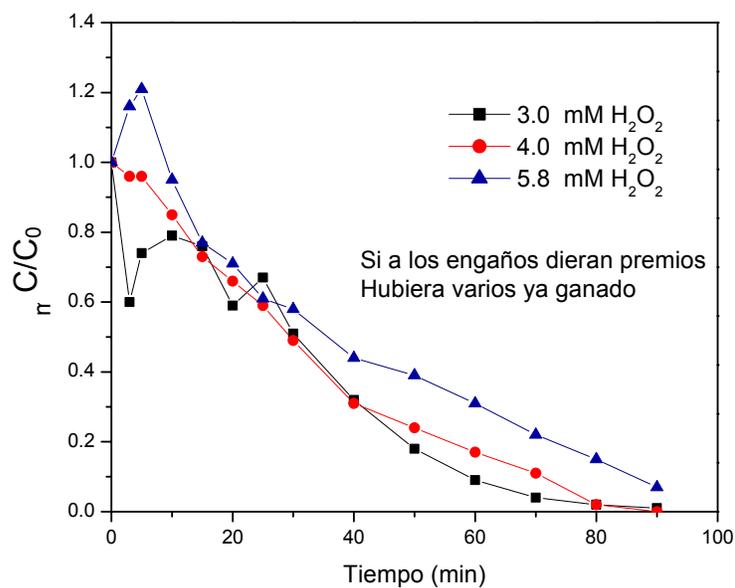


Figura 3. 7 Degradación de ATZ con el sistema foto-Fenton 0.2 mM de Fe²⁺ con diferentes concentraciones de H₂O₂ (3, 4 y 5.8 mM).

Por otra parte, los ensayos realizados con 0.3 mM de Fe²⁺ muestran que el 2,4-D se degrada igualmente en tres minutos con las diferentes concentraciones de H₂O₂ (Figura 3.8); sin embargo, la degradación de la ATZ (Gesaprim) se lleva a cabo en 20 min con 0.3 mM de Fe²⁺ y con 4 mM de H₂O₂. En la figura 3.9 se puede observar que a mayor concentración de Fe²⁺ muestra comportamiento muy irregular en la variación de la concentración. Esto puede deberse a que la relación 0.3 mM de Fe²⁺ con respecto al H₂O₂ (4 mM) da como resultado menos cantidad de peróxido respecto al hierro para llevar a cabo la producción de radicales •OH eficientemente. Cuando el hierro está en mayor concentración, éste puede actuar como secuestrador de radicales libres de acuerdo a la ecuación 19.

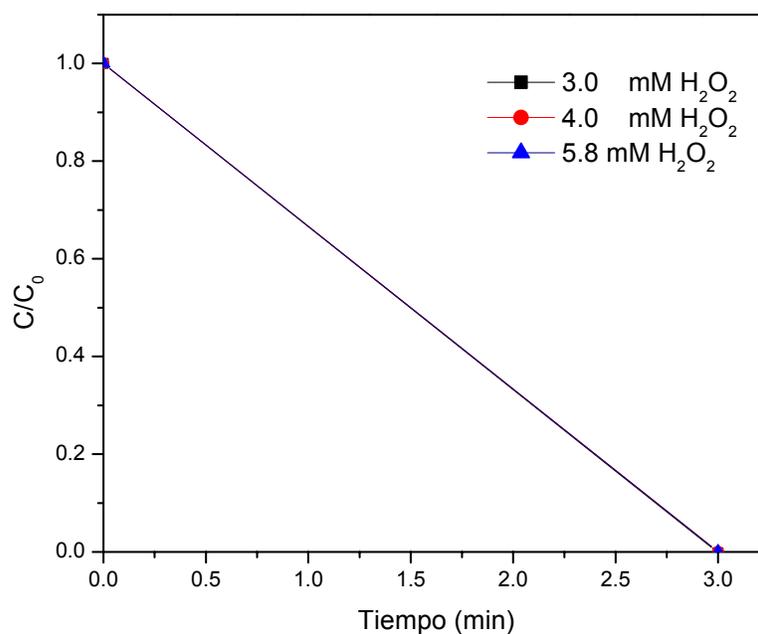


Figura 3. 8 Degradación de 2,4-D (Hierbamina) con el sistema foto-Fenton 0.3 mM de Fe²⁺ con diferentes concentraciones de H₂O₂ (3, 4 y 5.8 mM).

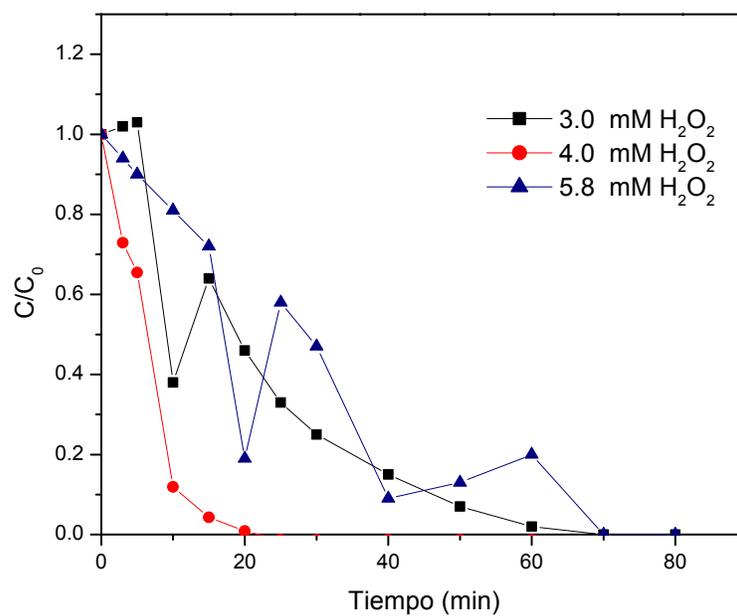


Figura 3. 9 Degradación de ATZ (Gesaprim) con el sistema foto-Fenton 0.3 mM de Fe²⁺ con diferentes concentraciones de H₂O₂ (3, 4 y 5.8 mM).

3.1.3 Pruebas con diferentes sistemas de Reacción

Se realizaron ensayos control a nivel laboratorio para demostrar la efectividad del proceso foto-Fenton, estos ensayos consistieron en la degradación de la mezcla de herbicidas manteniendo la relación 5:9 bajo los siguientes sistemas de reacción: con 0.3 mM de Fe^{2+} y 4 mM de H_2O_2 para la reacción Fenton, radiación de 365nm para la fotólisis, 4mM de H_2O_2 con luz (para fotólisis del peróxido) y la oxidación solamente con peróxido sin luz.

Los resultados obtenidos (Figura 3.10), indican que el sistema foto-Fenton elimina el 100% del 2,4-D en 3 min, mientras que la ATZ (Fig. 3.11) se degrada en 20 min; sin embargo, con Fenton se degrada 80% el 2,4-D y 50% la ATZ en 60 min. Los otros sistemas de reacción degradan a los compuestos menos del 20% en 80 min.

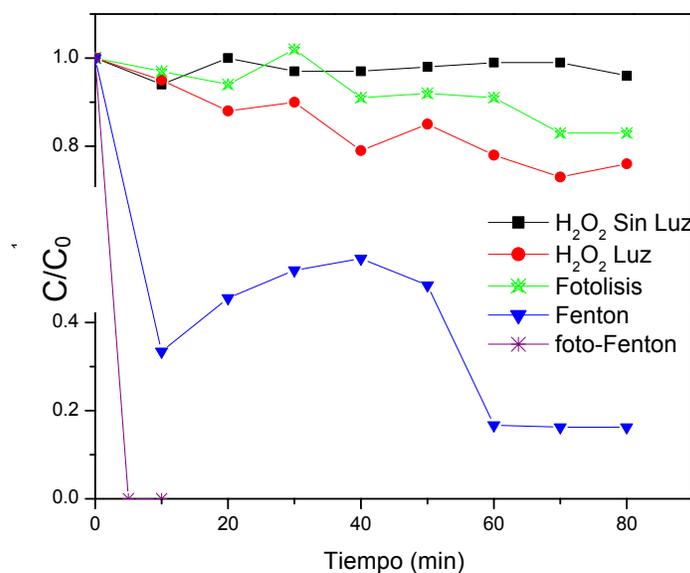


Figura 3. 10 Degradación 2,4-D (Hierbamina) bajo diferentes condiciones de reacción. 50:90 (Hierbamina:Gesaprim). $[\text{Fe}^{2+}] = 0.3$ mM de Hierro con 4 mM de H_2O_2 . pH 2.7.

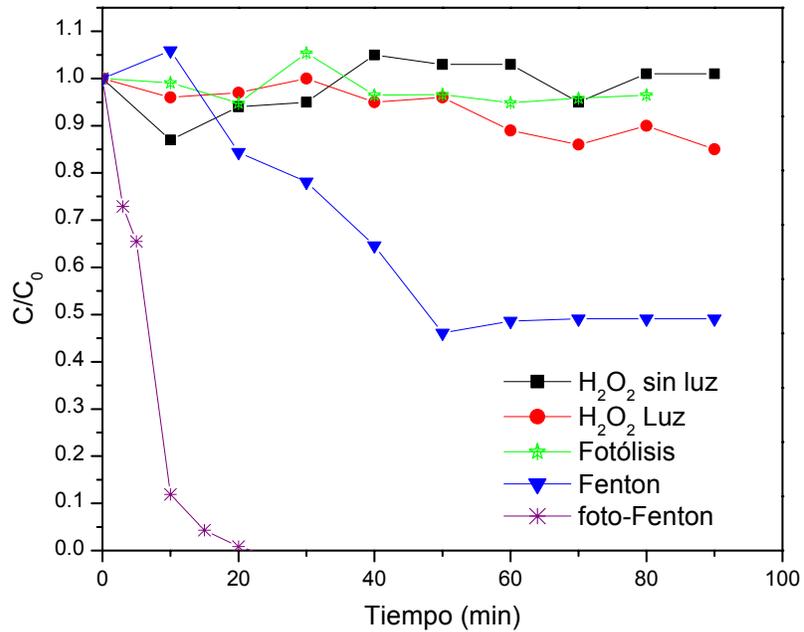


Figura 3. 11 Degradación ATZ (Gesaprim) bajo diferentes condiciones de reacción. 50:90 (Hierbamina:Gesaprim). $[Fe^{2+}] = 0.3$ mM de Hierro con 4 mM de H_2O_2 .

Como se describió en la sección 1.3.2, el conjunto de reacciones del proceso foto-Fenton favorecen una mayor producción de radicales $\cdot OH$ (Figura 3.12). El Fe^{2+} descompone al H_2O_2 generando los radicales libres y oxidándose a Fe^{3+} ; los fotones benefician la fotoreducción de éste ion, así como la oxidación del agua, favoreciendo la generación de más radicales y por lo tanto, el proceso de degradación de la materia orgánica se lleva a cabo más eficientemente.

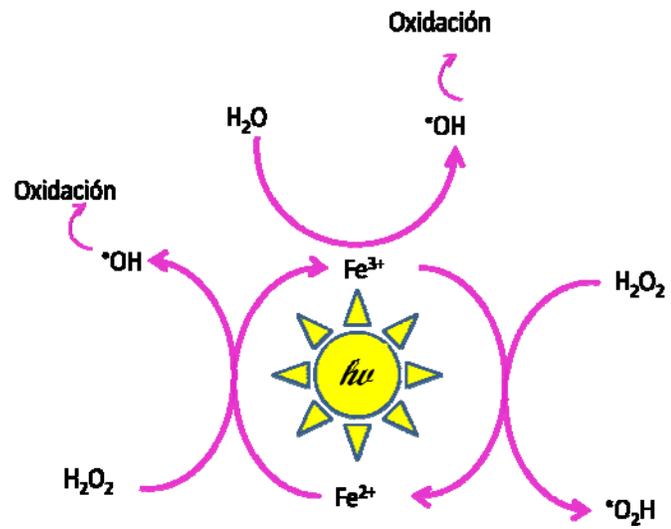


Figura 3. 12 Representación esquemática del sistema foto-Fenton

3.2 Tratamiento de una mezcla de pesticidas comerciales (Hierbamina[®] - Gesaprim[®] 90 wg) mediante el sistema foto-Fenton en una planta piloto solar.

Como se mencionó anteriormente, los ensayos a nivel planta piloto con Colector Parabólico Compuesto se realizaron en la Plataforma Solar de Almería (PSA)-España. La planta piloto solar se encuentra ubicada a una latitud de 37 °N y a una longitud 2.4 °O, el horario de trabajo fue de 10:00 am- 4:00 pm tiempo local durante los meses Octubre-Diciembre 2009. La planta opera en modo batch, se compone de dos módulos de CPCs con un total de 24 tubos, un tanque de depósito y una bomba que permite la recirculación de la mezcla. Cada colector está montado en una plataforma con un grado de inclinación de 37°; el flujo fue de 20 L min⁻¹. Se realizaron ensayos de la mezcla preparada tanto en agua destilada como en agua potable; con agua destilada para trabajar en condiciones estándar, es decir, sin la influencia de otro factor, y con agua potable para tener la mezcla en condiciones más reales. Se realizó el tratamiento de los herbicidas a diferentes concentraciones, 50:90 y 100:180 mg L⁻¹, manteniendo la relación 5:9 (2,4-D: ATZ). Una vez preparada la mezcla se añadió al tanque y se mantuvo en recirculación a un flujo de 22L min⁻¹ durante 20 min, después se ajustó el pH con H₂SO₄ 2 N y se esperó 15 min, se añadió el Fe²⁺, después de 15 min se agregó 5.8 mM de H₂O₂, y se procedió a descubrir el colector. Se tomaron muestras y se evaluó la disminución de la concentración inicial mediante CLAR, y mediante espectrofotometría UV-VIS se cuantificó la concentración de Hierro Total, Fe²⁺ y H₂O₂, cuantificación e identificación de los iones por medio de IC; también se siguió la mineralización de la mezcla mediante la medición del Carbono Orgánico Total.

En la mezcla 50:90 mg L⁻¹ la concentración inicial de Carbono Orgánico Total fue de 70-80 mg L⁻¹ que al compararlo con el TOC teórico (64 mg L⁻¹) se tiene un exceso de 20% debido a los aditivos que se encuentran presentes en la formulación comercial. La mezcla de herbicidas se trató con 0.1, 0.2 y 0.4 mM de FeSO₄ y con una concentración de 5.8 mM de H₂O₂. Los resultados obtenidos se graficaron contra tiempo de iluminación normalizada (t_{30W}).

3.2.1 Degradación de la mezcla de herbicidas preparada con agua destilada.

En la figura 3.13 se muestra que el 2,4-D se degrada 100% en un tiempo de iluminación (t_{30W}) menor a 6 min, estos resultados son semejantes a los obtenidos por Bandala y col. 2007, ya que ellos degradan 100% del 2,4-D en 5 min, utilizando 0.1 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ y 1 mmol L⁻¹ de H₂O₂ con luz solar en un CPC, demostrando que el uso de la radiación solar es favorable para la degradación mediante el proceso foto-Fenton.⁵⁵

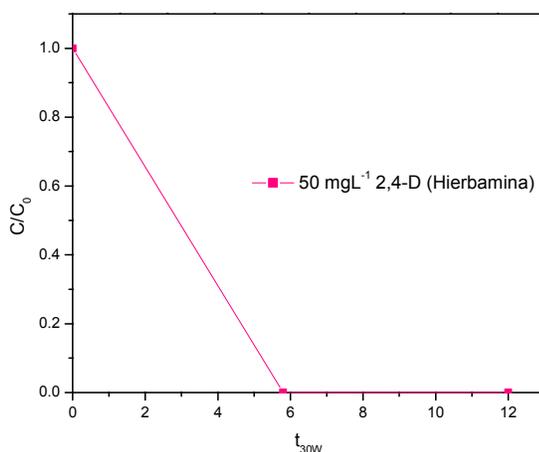


Figura 3. 13 Degradación de 50 mgL⁻¹ 2,4-D (Hierbamina), [H₂O₂]= 5.8 mM, volumen 35 L, flujo 22 L min⁻¹, pH 2.9.

La degradación de la ATZ se indica en la Figura 3.14, esta muestra que conforme se aumenta la concentración de Fe^{2+} la eliminación de la ATZ se ve favorecida, siendo la concentración de 0.2 y 0.4 mM Fe^{2+} las que requieren menor tiempo ($t_{30W}= 28$ y 27 min respectivamente).

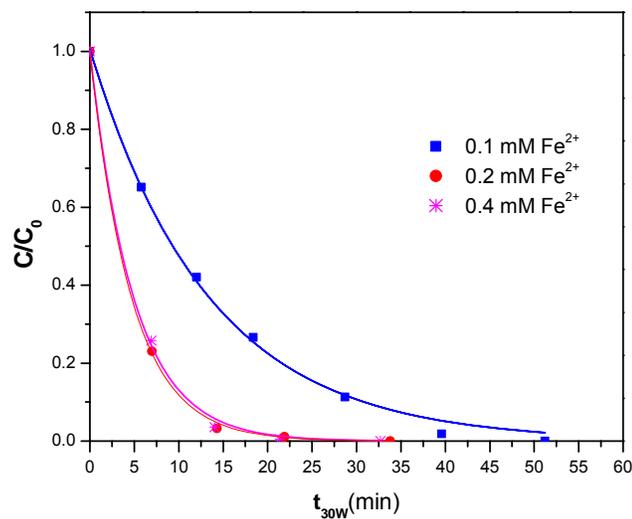


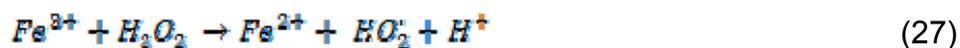
Figura 3. 14 Degradación de 90 mg L^{-1} ATZ (Gesaprim), $[\text{H}_2\text{O}_2]= 5.8 \text{ mM}$, volumen 35 L, flujo 22 L min^{-1} , pH 2.9.

La figura 3.15 muestra la mineralización (disminución del COT) de la mezcla, así como el consumo de H_2O_2 , se observa que conforme se aumenta la concentración de Fe^{2+} la degradación de la mezcla se favorece, siendo la concentración 0.4 mM de Fe^{2+} la que mineraliza un 67% en un t_{30W} de 116 min. En cuanto al consumo de peróxido, éste es mayor cuando se tiene una concentración alta de catalizador, Malato y col. 2009, han reportado que conforme se aumenta la

cantidad de Fe^{2+} , la reacción se ve favorecida, ya que al aumentar la concentración del catalizador los fotones incidentes serán aprovechados para la fotoregeneración de los iones ferroso, además siempre hay iones ferroso disponibles para reaccionar con las moléculas de H_2O_2 y así generar el radical $\cdot OH$, que atacará eficientemente la materia orgánica que se encuentra en el medio.⁵⁶ Sin embargo, cuando se tiene una concentración de 0.2 mM de Fe^{2+} se observa que consume una cantidad mayor de H_2O_2 es decir de 72.5 mM de H_2O_2 (relación: 1:29), esto es porque a menor cantidad de catalizador la reacción se limita y el H_2O_2 es consumido por reacciones que no favorecen la formación del radical $\cdot OH$ la como la que se muestra en la ecuación 26.⁵¹



Mientras que con la concentración de 0.1 mM de Fe^{2+} la reacción foto-Fenton es más lenta ya que mineraliza 60% en un t_{30w} de 231 min consumiendo 39 mM de H_2O_2 , debido a que en la relación H_2O_2/Fe^{2+} (1:58 respectivamente) se tiene una concentración baja de catalizador con respecto al oxidante por lo que el H_2O_2 se genera reacciones indeseables que consumen peróxido (Ec. 27)



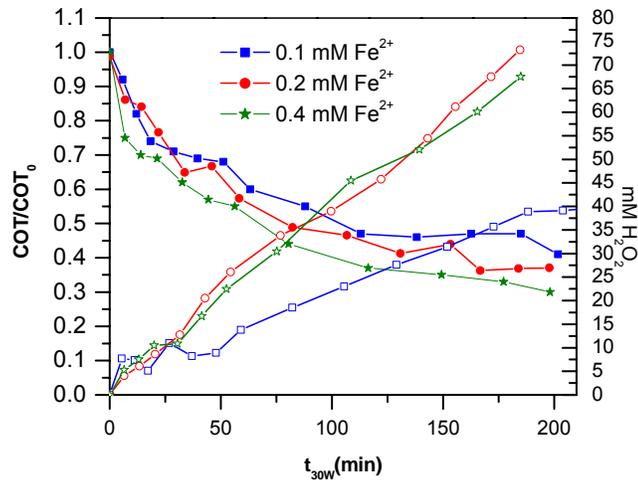


Figura 3. 15 Mineralización y consumo de H₂O₂ de la mezcla de herbicidas comerciales durante el tratamiento con foto-Fenton. Condiciones experimentales: COT_i = 70 mg L⁻¹, 90 mg L⁻¹ atrazina (Gesapim) : 50 mg L⁻¹ 2,4-D (Hierbamina), agua destilada, volumen 35 L, flujo 22L min⁻¹, pH 2.9.

La variación de la concentración del hierro durante la degradación de la mezcla se muestra en la Figura 3. 16, se observa que la concentración del hierro se mantiene constante con 0.1 y 0.4 mM de Fe²⁺, solo hay una pérdida de 0.1 mM para cada ensayo, sin embargo con 0.2 mM de Fe²⁺ el comportamiento de la concentración de Fe total asciende y desciende, debido a la formación de especies que actúan como secuestradores de Fe²⁺, (ver Ecs. 22-24) esto se observa claramente en el tiempo de 20 min donde la concentración de hierro total baja , sin embargo durante el proceso esas especies se degradan y nuevamente se disuelve el Fe²⁺ por lo que no afecta la mineralización.

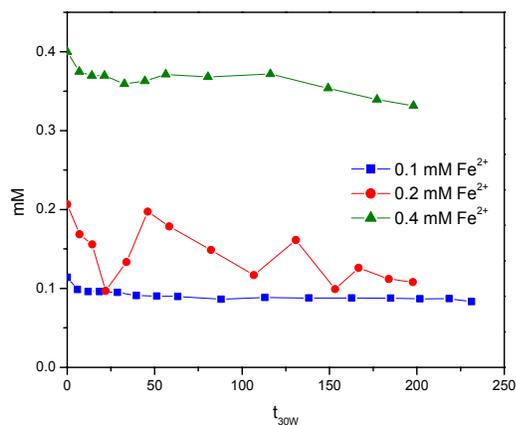


Figura 3. 16 Concentración de hierro total durante la degradación de la mezcla de herbicidas con agua destilada.

Como se mencionó anteriormente, el pH es otro factor importante en el proceso foto-Fenton, al inicio de la degradación se observó que el pH se mantiene entre 3.1-2.95, después de 10 min de reacción disminuyó a 2.8 y luego se mantiene en un rango de 2.7- 2.8 (Figura 3.17).

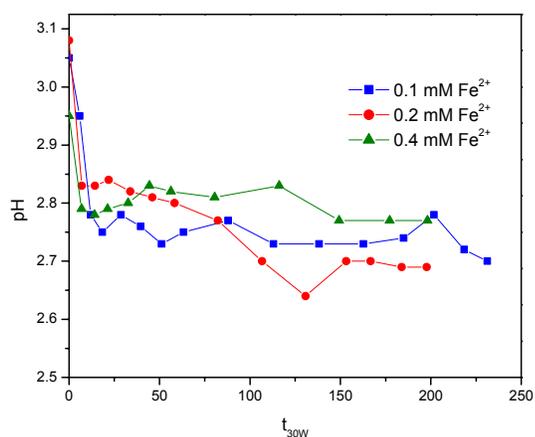


Figura 3. 17 pH durante la degradación de la mezcla de herbicidas bajo diferentes concentraciones de Fe²⁺ con agua destilada.

3.2.2 Degradaciones de la mezcla de herbicidas en mezcla de agua.

Se llevó a cabo la degradación de la mezcla de 50:90 mg L⁻¹ de 2,4-D: ATZ respectivamente, sin embargo, la mezcla de pesticidas fue preparada con 50% de agua destilada y 50% de agua potable dando un volumen total de 35 L. Antes de añadir la mezcla al tanque, se realizó la caracterización del agua utilizada, los datos se muestran en la Tabla 3, y después se prosiguió de la misma forma que en los ensayos con agua destilada (Sección 3.2).

Tabla 7 Caracterización del agua utilizada para la preparación de la mezcla de herbicidas

						Muestra Acidificada		
[mgL⁻¹]	Cl⁻	SO₄²⁻	Na⁺	Ca²⁺	Mg²⁺	TC	IC	DOC
Agua Potable	337	273	470	75	52	2.914	1.531	1.383
Agua Destilada	3.3055	0	2.6211	1.0289	0.1856	1.254	0.103	1.357
Mezcla de aguas (1:1)	186	158	247	43	24	2.796	1.415	1.381

Las Figuras 3.18 y 3.19 muestran los resultados obtenidos al realizar la degradación de la mezcla de herbicidas en mezcla de aguas, en donde se observa que el tiempo de degradación de los herbicidas es semejante a los obtenidos con agua destilada, para el 2,4-D de 4- 7 min y para la ATZ 25- 35 min, excepto para la concentración con 0.1 mM de Fe²⁺ con agua destilada, ya que en comparación con la mezcla realizada con agua destilada, se tarda 51 min para eliminar la ATZ, un tiempo mayor al realizado con la mezcla de aguas es decir 33 min, este comportamiento se le puede atribuir a la presencia de los iones que contiene la mezcla de agua con la que se

preparó la mezcla de herbicidas, ya que algunos iones tienen un potencial de oxidación que puede favorecer la mineralización de la mezcla. (Ver Ecs. 28 y 29).⁵⁷

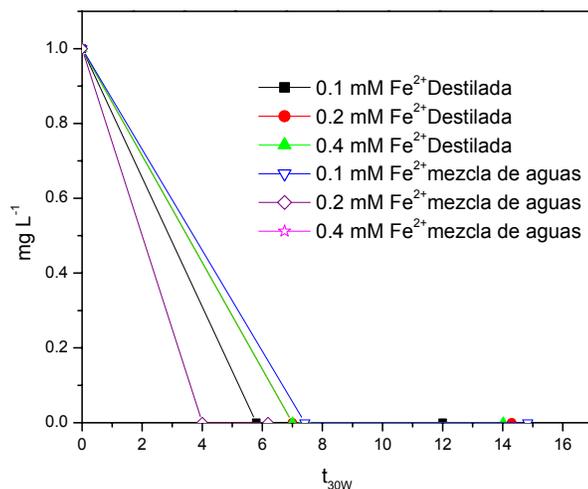


Figura 3. 18 Comparación de concentración del 2,4-D en degradación de la mezcla con agua destilada vs mezcla de aguas. Condiciones experimentales: 50 mgL⁻¹ 2,4-D: 90 mgL⁻¹ ATZ, volumen 35 L, flujo 22 L min⁻¹, pH 2.9.

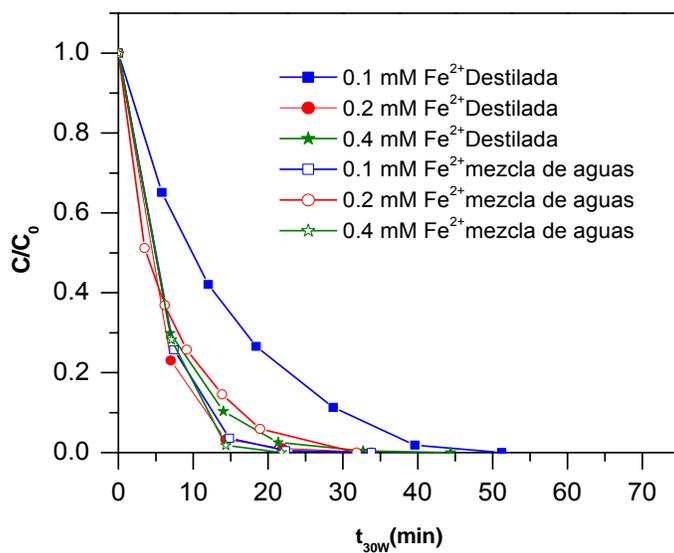


Figura 3. 19 Comparación de concentración de ATZ en degradación de la mezcla con agua destilada vs mezcla de aguas. Condiciones experimentales: 50 mgL⁻¹ 2,4-D: 90 mgL⁻¹ ATZ, volumen 35 L, flujo 22 L min⁻¹, pH 2.9.

En cuanto a la mineralización de la mezcla se observa (Figura 3.20) que en los ensayos realizados con 0.1 se mineraliza el 55% en un tiempo de 160, teniendo un consumo total de 32 mM de peróxido, mientras que el 0.2 mM de Fe^{2+} mineraliza un 60% en 115 min, teniendo un consumo de 46 mM de H_2O_2 , mientras que con 0.4 mM de Fe^{2+} se mineraliza un 67% consumiendo 60 mM de H_2O_2 en 135 min. En estos ensayos se observa también que conforme se aumenta la cantidad de catalizador el consumo de H_2O_2 va aumentando.

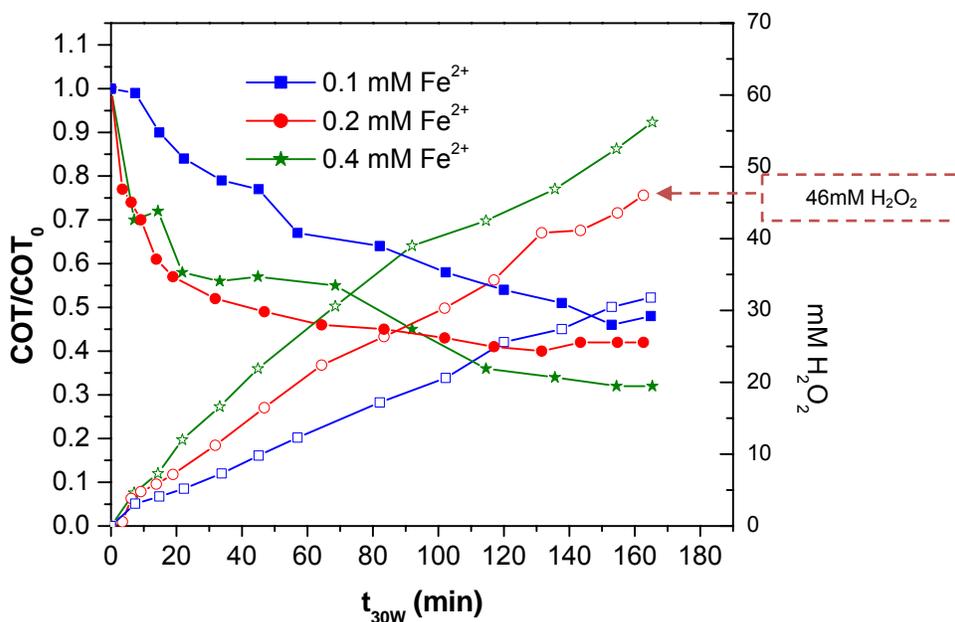


Figura 3. 20 Mineralización y consumo de H_2O_2 de la mezcla de herbicidas comerciales durante el tratamiento con foto-Fenton. Condiciones experimentales: mezcla de agua, 90 mg L^{-1} atrazina (Gesaprim) : 50 mg L^{-1} 2,4-D (Hierbamina), $\text{COT}_i = 70$, volumen 35 L, flujo 22 L min^{-1} , pH 2.9.

Barcardit y col. 2007, han demostrado que la velocidad de reacción Fenton y foto-Fenton se ve afectada por la presencia de algunos iones inorgánicos, ya que estos aniones pueden capturar los radicales produciendo especies radicalarias menos

reactivas que reaccionarán con el H_2O_2 como átomos de cloro (Cl^\bullet , $Cl_2^{\bullet-}$) como lo muestran las ecuaciones 28 y 29.⁵⁷



En presencia de iones cloruro, el Fe^{3+} forma complejos con ligandos unidentados debido a la absorción de los fotones, donde la especie indicada como $*Fe$ es una especie foto excitada; esto favorece la formación de radicales fotoactivos y estos a su vez mejoran la mineralización (Ec. 30).



Amicalcar y col. 2007⁵⁸ han demostrado que estos iones a altas concentraciones disminuyen la cinética de degradación, pero no afectan la mineralización de la mezcla, esto se observa en la Figura 3.21.

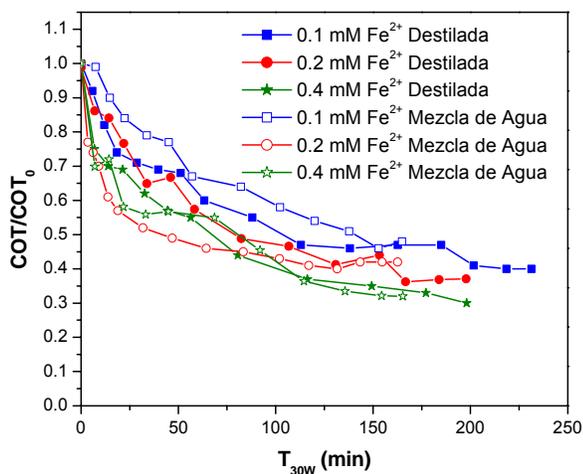


Figura 3. 21 Comparación de la mineralización de la mezcla de herbicidas comerciales durante el tratamiento con foto-Fenton. Condiciones experimentales: $COT_i = 70$ (90:50 mg L⁻¹ Hierbamina: Gesaprim) volumen 35 L, flujo 22L min⁻¹, pH 2.9.

También se evaluó la concentración del hierro total (Figura 3.22), donde se observa un comportamiento similar que con agua destilada.

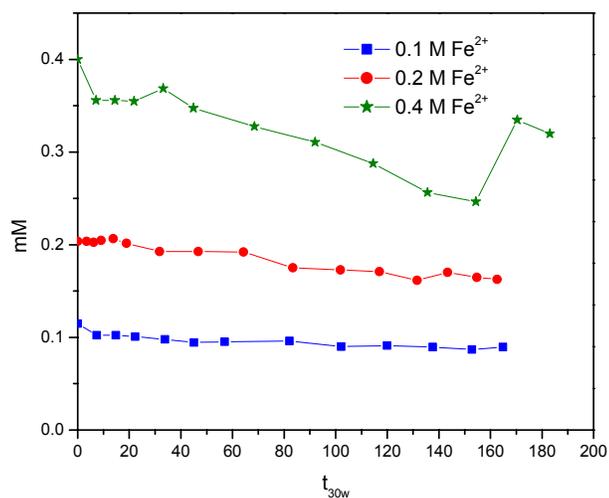


Figura 3. 22 Concentración de hierro total durante degradación de la mezcla de herbicidas con mezcla de aguas.

Un parámetro importante en la reacción foto-Fenton es el pH, como se mencionó anteriormente éste debe estar entre 2.7-3.0. Durante la degradación de la mezcla de herbicidas el pH se mantuvo en 2.7-2.9, si éste es muy bajo la especie fotocatalítica en la reacción foto-Fenton $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ reacciona lentamente con el H_2O_2 produciendo menos radicales $\cdot\text{OH}$, la ausencia de H^+ puede inhibir la producción de los $\cdot\text{OH}$; a pH cerca de 5, el H_2O_2 se descompone rápidamente a oxígeno y agua, el hierro también se ve afectado a pH altos ya que éste se desactiva formando hidróxidos insolubles⁵⁹. En la figura 3.23 se muestra la variación del pH a lo largo de la reacción, esto puede ser debido a los iones presentes en el medio que

pueden estar formado ácidos como HCl, en muy baja concentración, ya que al final del proceso se detecta una concentración de 21 mg L⁻¹ de iones cloruro.

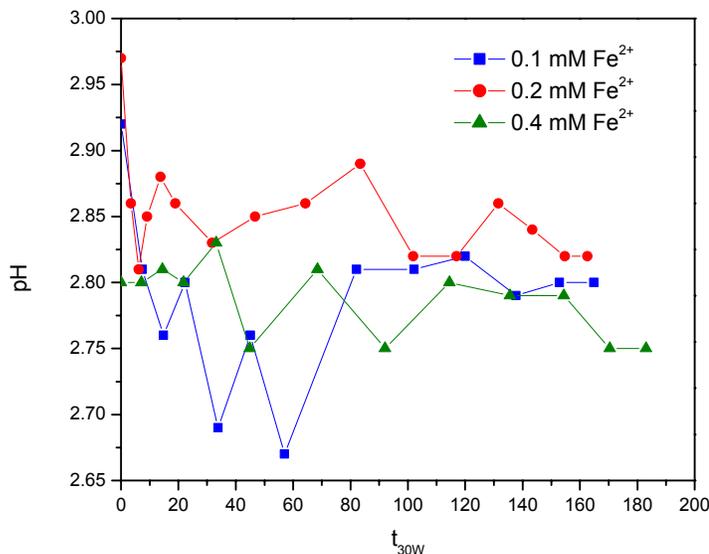


Figura 3. 23 pH durante la degradación de la mezcla de herbicidas bajo diferentes concentraciones de Fe²⁺ con agua destilada.

3.2.3 Degradación individual de los herbicidas

Con el objetivo de evaluar el comportamiento individual de los herbicidas y observar si había algún sinergismo o un antagonismo por estar en mezcla, se realizó la degradación de los compuestos individuales con 0.2 mM Fe²⁺ con una concentración de 5.8 mM de H₂O₂, estas condiciones mineralizaron la mezcla un 60 % en 115 min consumiendo en total 46 mM de H₂O₂. La relación H₂O₂ /Fe²⁺ (29:1) se eligió, ya que el catalizador bajo este medio no se observa que actué como secuestrador de radicales libres (ver Ec. 27); mientras que la concentración del oxidante en el medio favorece la reacción foto-Fenton, puesto que no se forman

especies que actúen como secuestradores de radicales libres que inhiban la reacción (Ver Ec. 26).

Se observó que el 2,4-D es el compuesto más fácil de eliminar, este requiere de un t_{30w} de 5 min, gastando solo 4.5 mg L^{-1} de H_2O_2 , mientras que la ATZ se degrada en un t_{30w} de 54 min. Se observa que cuando ambos compuestos están presentes la degradación de la ATZ es más rápido ($t_{30w}= 26 \text{ min}$), esto puede ser debido a la formación de especies radicalarias que favorecen la degradación de los herbicidas (Figura 3.24).

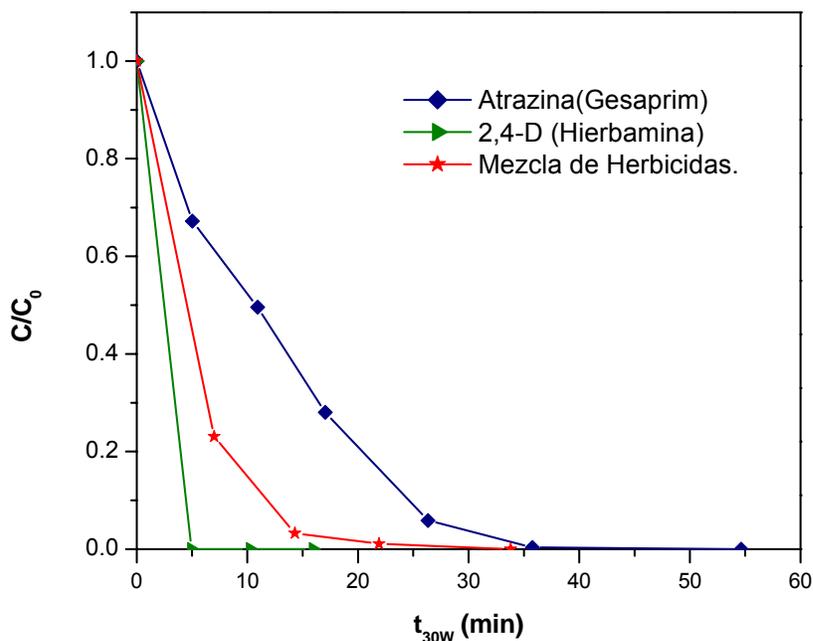


Figura 3. 24 Condiciones experimentales: agua destilada, 90 mg L^{-1} atrazina (Gesapim) : 50 mg L^{-1} 2,4-D (Hierbamina), $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{cte}} = 5.8 \text{ mM}$; volumen 35 L, flujo 22L min^{-1} , pH 2.9.

En cuanto a la mineralización de los compuestos (Figura 3.25.), está claro que el carbono orgánico total remanente en la solución es debido al anillo s-triazinínico de la atrazina ya que este no es degradado debido a su resistencia al ataque de los radicales,⁶⁰ además de la formación otros subproductos que se generan durante el tratamiento con el sistema foto-Fenton como los ácidos orgánicos de cadenas cortas.

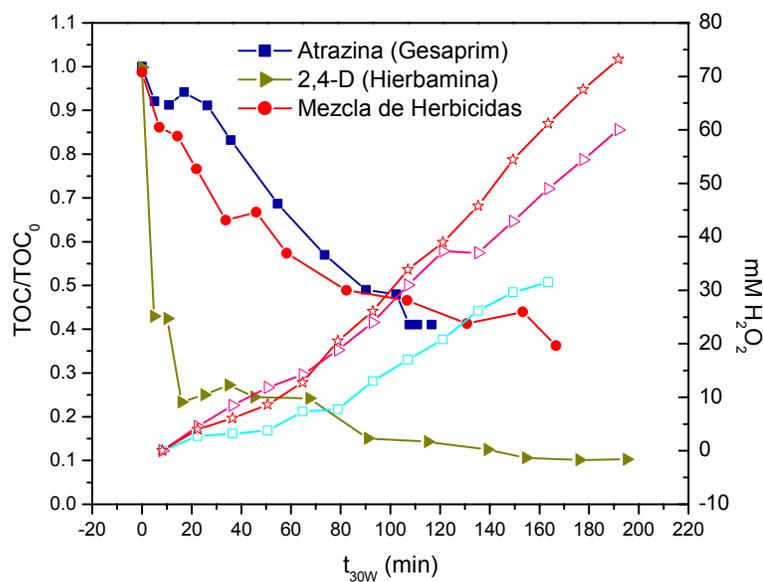


Figura 3. 25 Mineralización y consumo de H₂O₂ de los compuestos individuales y en mezcla. Agua destilada, 90 mgL⁻¹ atrazina (Gesaprim) : 50 mg L⁻¹ 2,4-D (Hierbamina), [Fe²⁺] = 0.2mM; [H₂O₂]_{cte.} = 5.8 mM; volumen 35 L, flujo 22L min⁻¹, pH 2.9.

3.2.4 Tratamiento de la mezcla de pesticidas comerciales con alta concentración (100 mg L⁻¹ de 2,4-D y 180 mg L⁻¹ de atrazina) mediante el sistema foto-fenton en la planta piloto solar.

En este ensayo, con el fin de evaluar la eficiencia de la reacción cuando se aumenta la concentración, se realizó la degradación de la mezcla manteniendo la relación 5:9, es decir, se inició con una concentración de 100 mg L⁻¹ de 2,4-D (Hierbamina) y 180 mg L⁻¹ de atrazina (Gesaprim). En la Figura 3.26 se observa que durante este experimento se mineraliza 55% de la mezcla en un t_{30W} de 200 min. Este resultado indica que el sistema foto-Fenton es eficiente aun con una mayor carga orgánica, requiriendo un mayor tiempo para llegar a una mineralización de 60% en comparación con la concentración baja de la mezcla (50:90 mg L⁻¹).

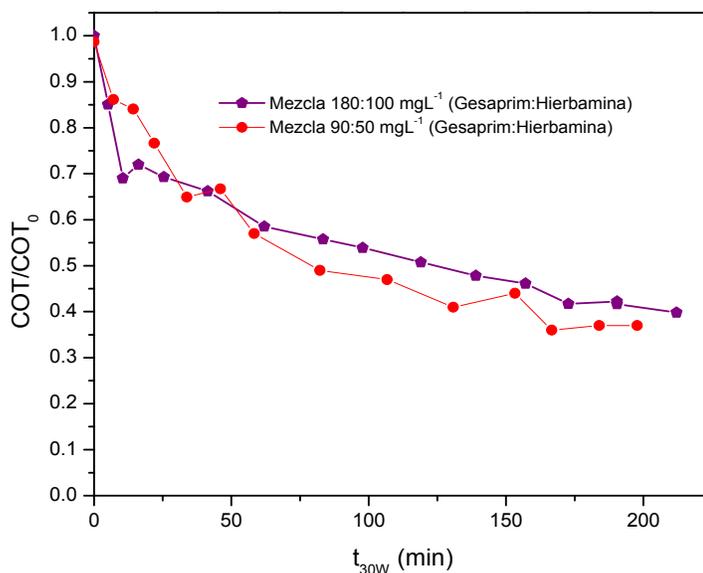


Figura 3. 26 Condiciones experimentales: COT₁= 70 (90:50), COT₁= 165 (180:100), agua destilada, [Fe²⁺] = 0.2mM; [H₂O₂]_{cte.} = 5.8 mM; volumen 35 L, flujo 22L min⁻¹, pH 2.9.

3.2.5 Degradación por foto-Fenton con dosificación de peróxido de hidrógeno

Para la evaluación de la biodegradabilidad y toxicidad se realizó la degradación de la mezcla mediante la dosificación de peróxido de hidrógeno. En este ensayo se trató un volumen de 160 L, con la concentración de 0.2 mM de Fe^{2+} . La cantidad de H_2O_2 que se añadió fue establecida tomando como referencia el peróxido consumido (46 mM) en la cinética con la que se logró llegar a una mineralización de 60% con 0.2 mM de Fe^{2+} (Figura. 3.20, sección 3.2.2). Se inició con una concentración 5.8mM de H_2O_2 y se fueron adicionando pequeñas cantidades cada vez que éste se agotaba. Se tomaron alícuotas de la mezcla a diferente tiempo y se cuantificó la disminución de la concentración de los herbicidas, la concentración de Hierro Total, la de Fe^{2+} , de H_2O_2 y la de Cl^- . También se siguió el abatimiento del COT, la demanda química de oxígeno (DQO), así como la toxicidad y biodegradabilidad en cada etapa de la reacción. La realización de la degradación de la mezcla mediante dosificación de peróxido, se hace con el fin de consumir todo el peróxido que se encuentre en el medio, para que después de tomar la muestra la reacción Fenton no siga una vez que se retiró de la luz, además, para no afectar el resultado de los bioensayos, ya que el peróxido presente puede ser tóxico para los microorganismos.

La eficiencia del proceso oxidativo se representa en la Figura 3.27 donde se observa que se alcanzó un 62% de mineralización en 250 min, consumiendo 47.4 mM H_2O_2 (Tabla. 8) cantidad similar a la consumida en el ensayo con 0.2 mM de Fe^{2+} durante la degradación de los herbicidas en mezcla de agua; además, conforme la muestra se va mineralizando ($\text{TOC}_{\text{inicial}} = 133.24 \text{ mg L}^{-1}$), la demanda bioquímica

también va descendiendo ($DQO_{\text{inicial}} = 318.3$). En esta misma figura se observa que no se llegó a la mineralización completa ya que el COT de la mezcla está regida por la oxidación de la ATZ, ya que como se ha reportado, uno de los productos finales es el ácido cianúrico, este compuesto es resistente al ataque de los radicales hidroxilo, se estabiliza por medio de tautomerización, por lo que el ácido cianúrico conserva 3 de los 8 carbonos de la ATZ, por lo que parte del COT remanente se le atribuye a este compuesto.⁶¹

Tabla 8 Consumo de H_2O_2

t_{30w}	mM de H_2O_2 consumido
0	0
5	1
16.24	4.4
41	7.7
50	9.3
62	11
83	13.2
119	17.6
139	22
172.5	30.8
190	39.1
250	47.4

La Figura 3.27 también muestra el Estado de Oxidación del Medio (EOM) durante la degradación. El aumento de este parámetro representa el grado de oxidación de la materia presente en el medio, una vez que se encuentra estable puede considerarse como un aumento en la biodegradabilidad. Este valor se calcula con la siguiente ecuación⁶² para los diferentes tiempos de reacción.

$$EOM = \frac{4(TOC-DQO)}{TVC} \quad (31)$$

Donde 4 es igual al estado más oxidado del C.

TOC= Carbono Orgánico Total

DQO= Demanda Química de Oxígeno.

Estos resultados muestran un EOM de 1.5 después del consumo de 47.4 mM de H₂O₂, esto significa que al comienzo de la fotocatalisis se están formando intermediarios que están siendo oxidados, lo cual indica de manera indirecta que el tratamiento está mejorando la biodegradabilidad, sin embargo, es necesario corroborarlo con la pruebas de toxicidad y biodegradabilidad.

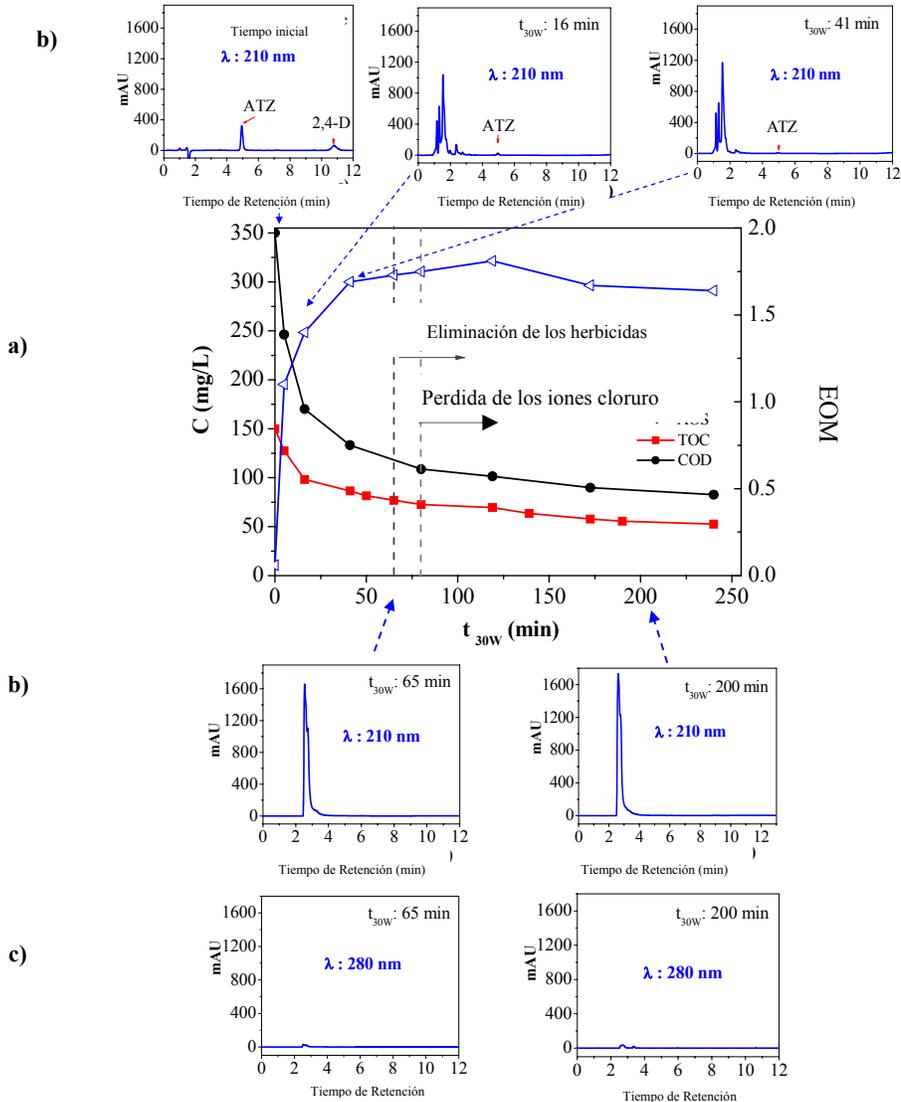


Figura 3.27. a) Evolución del COT, DQO, y EOM durante la degradación de la mezcla de herbicidas con 150 mg/L de DQO y 10 mg/L de Fe²⁺. b) Cromatogramas a λ = 210 nm (Ac. Orgánicos). c) Cromatogramas a λ = 280 nm (Compuestos aromáticos)

3.3 Biodegradabilidad y Toxicidad.

Para cada muestra tomada durante el tratamiento con el sistema foto-Fenton mencionado en la sección anterior cuando se dosificó el peróxido, se realizaron pruebas de toxicidad por medio de bioensayos con la bacteria *Vibrio Fischeri*

(Microtox) y respirometría con lodos activos. *V. Fischeri* es considerado como un indicador global capaz de dar información de la evolución de la biocompatibilidad del agua contaminada con compuestos orgánicos, ya que es una bacteria sensible al medio en el que se encuentre.

La medición de la toxicidad está representada como el porcentaje de inhibición de la luminiscencia. En la Figura 3.28 inicialmente se tiene 47% de inhibición por lo que representa 13% menor que el porcentaje inicial obtenido con los lodos activos (60% de inhibición). Esta diferencia se debe al mecanismo de acción de cada herbicida así como al tipo de microorganismo usados para la determinación de la toxicidad. La sensibilidad del método en la evaluación de toxicidad depende del mecanismo tóxico de los herbicidas a los que la bacteria se expone. *Vibrio Fischeri* mostró tener una baja sensibilidad a los herbicidas en estudio, ya que ésta no es una bacteria fotosintética, por lo tanto, no es sensible a los herbicidas que ejercen su toxicidad mediante el bloqueo de la fotosíntesis y el transporte de electrones en los tilacoides (no hay tilacoides en esas células bacterianas), además, no tiene sistema nervioso, lo que significa que no es sensible a los herbicidas que son neurotóxicos, como es el caso del 2,4-D y ATZ.⁴⁷

En la Figura 3.28 también se observa que al ser degradados los compuestos a los 50 min para atrazina (Gesaprim) y los 16 min para el 2,4-D (Hierbamina) la toxicidad baja, sin embargo, durante el proceso se observa que la toxicidad de la mezcla de pesticidas varía dependiendo de los intermediarios tales como 2-hydroxy-4,6-diamino-s-triazina, ácido cianúrico (2,4,6-trihidroxi-s-atrazina) y algunos ácidos orgánicos de bajo peso molecular que se estén formando durante el proceso.⁶³ Algunos de estos intermediarios pueden ser más tóxicos que los compuestos

iniciales, por lo cual a través de este ensayo se puede determinar en qué momento el tratamiento fotocatalítico puede detenerse según el grado de biodegradabilidad para que pueda acoplarse a un tratamiento biológico.

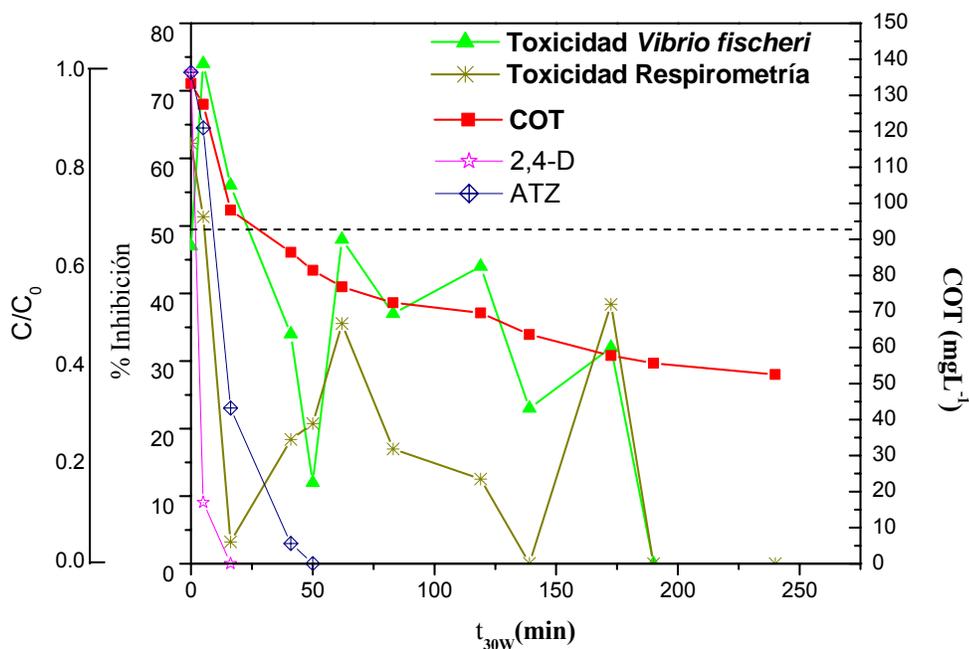


Figura 3. 28 Toxicidad de la mezcla herbicidas comerciales durante el tratamiento con foto-Fenton. Condiciones experimentales: agua destilada, 180 mg L⁻¹ atrazina (Gesapim) : 100 mg L⁻¹ 2,4-D (Hierbamina), [Fe²⁺] = 0.2mM; [H₂O₂] = Dosificación; volumen 35 L, flujo 22L min⁻¹, pH 2.9.

La biodegradabilidad se determinó como la relación de DQOb/DQO obteniendo el valor de la DQOb directo del respirómetro-BTM. Una muestra se considera biodegradable cuando la relación DQOb/DQO es mayor a 0.1, la Figura 3.29 muestra que la biodegradabilidad aumenta cuando se han eliminado los

compuestos iniciales, también podemos observar que se forman intermediarios que son biorecalcitrantes.⁴⁶

También se observa que a 240min de exposición la biodegradabilidad ha aumentado y la toxicidad ha disminuido, esto es cuando ha alcanzado un grado de mineralización del 53% con el consumo 47.4 de mM de H₂O₂ ; por lo tanto, en este tiempo podría detenerse la reacción y seguir con un tratamiento biológico.

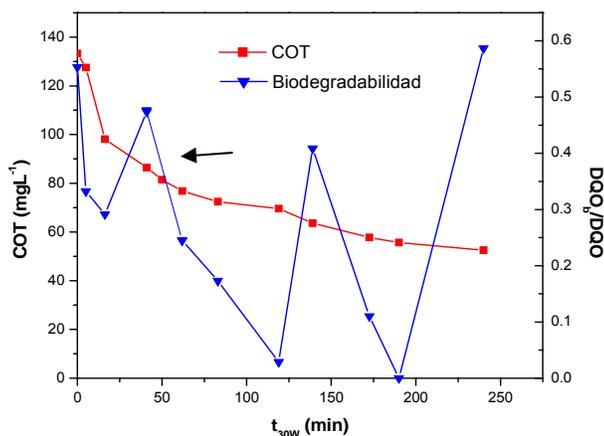


Figura 3. 29 . Biodegradabilidad de la mezcla herbicidas comerciales durante el tratamiento con foto-Fenton. Condiciones experimentales: agua destilada, 180 mg L⁻¹ atrazina (Gesaprim) : 100 mg L⁻¹ 2,4-D (Hierbamina), [Fe²⁺] = 0.2mM; [H₂O₂]= Dosificación; volumen 160 L, flujo 22L min⁻¹, pH 2.9.

3.4 Comparación económica del sistema foto-Fenton solar con lámparas UV.

Los colectores solares han sido diseñados para el tratamiento de 6,000 m³ de aguas contaminadas con pesticidas mediante el uso del proceso foto-Fenton, el costo de este tratamiento por 3,000 horas de operación por año es de \$ 157.00 pesos/m³, otro aspecto económico importante es debió a su diseño, los CPC captan los fotones solares eficientemente, los cuales son aprovechados por las reacciones fotoquímicas

ahorrando así un gasto de energía eléctrica, mientras que los fotones generados por lámparas ultravioleta para las degradaciones fotocatalíticas son menos eficientes y dependiendo del tipo de lámpara serán los fotones generados por estas, como por ejemplo las lámpara de mercurio (low-pressure 40 W mercurio) tienen un espectro de emisión de 313 y 340 nm y tienen una eficiencia estándar inicial de 25-35 % en producción de fotones, teniendo un tiempo de vida de 20,000 horas con un costo de \$0.825 pesos/kWh.

4 Conclusiones

Las pruebas preliminares a nivel laboratorio dieron como resultado que con Fenton se logró 84% de degradación para el 2,4-D y 51% para ATZ con 0.3 mM de Fe^{2+} y 0.4 mM de H_2O_2 . Bajo estas mismas condiciones con el proceso foto-Fenton fue posible la degradación total de los dos herbicidas en 3 min para 2,4-D y en 20 min para ATZ, lo cual demuestra la mayor eficiencia de éste proceso al irradiar con luz.

Aunque es muy efectivo el proceso foto-Fenton realizado a nivel laboratorio, genera un gasto de energía al llevarse a cabo con luz artificial proveniente de lámparas lo cual implica un costo adicional del tratamiento.

El proceso foto-Fenton llevado a cabo en la planta piloto solar fue eficiente para el tratamiento de altas y bajas concentraciones de la mezcla de herbicidas (50:90 y 100:180 mg L^{-1}), logrando en ambos casos una mineralización de 60 %, siendo 0.2 mM de Fe^{2+} y con 5.8 mM de H_2O_2 los parámetros más eficiente para la degradación de la mezcla de herbicidas.

Aunque no se alcanzó la mineralización completa en los ensayos con luz solar, las pruebas de toxicidad y biodegradabilidad indican que los subproductos remanentes no son tóxicos y que son biodegradables, de tal forma que este proceso puede acoplarse a un tratamiento biológico posterior.

Se demostró que el proceso foto-Fenton en la planta piloto solar es una tecnología viable para el tratamiento de efluentes acuosos ya que el CPC aprovecha los fotones que llegan de forma directa e indirecta aumentando la intensidad de energía, reduciendo el costo del tratamiento con respecto al mismo proceso llevado a cabo con lámparas.^{34, 64}

5 Referencias

-
- ¹ <http://ga.water.usgs.gov/edu/waterdistribution.html>.
Fecha de consulta 20 de Octubre 2008.
- ² Water for People, Water for Life - UN World Water Development Report (WWDR) ISBN: 92-3-103881-8 (2003).
- ³ <http://www.rlc.fao.org/es/tierra/agua07.htm>.
Fecha de consulta: 15 de Octubre de 2008_1
- ⁴ Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, México D.F. 22 de marzo de 2007. www.inegi.org.mx
- ⁵ Water for People, Water for Life - UN World Water Development Report (WWDR) ISBN: 92-3-103881-8 (2003)
- ⁶ www.inegi.org.mx. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, México D.F.
Fecha de Consulta: 22 de marzo de 2007.
- ⁷ V. Aneja, W. Schlesinger, W. Erisman (2009). Effects of agriculture upon the air quality and climate: research, policy, and regulations. Environ Sciences Tecnology Vol. 43, pp 4234–4240.
- ⁸ S. Cruz, E. Bandala, and L. G. Torres (2005). Chlorinated pesticides (2,4-D and DDT) biodegradation at high concentrations using immobilized pseudomonas Fluorescens. Journal of Environmental Sciences and Health. Part B. pp. 571-583.
- ⁹ Victor Medina Corona. Sector Alimentario en México, Ed. 2008, ISSN:0188-8374.
- ¹⁰ NOM-127-SSA1-1994, Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.
- ¹¹ http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts153.html.
Fecha de consulta 13 de septiembre 2009.
- ¹² http://www.nl.gob.mx/?P=nl_recursos_naturales.
Fecha de consulta: 1 de Septiembre 2008.
- ¹³ S. P. Kamble, S. P. Deosarkar, S. B. Sawant, J. A. Moulijn and V. G. Pangarkar (2004). Photocatalytic Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid using concentrated solar radiation: batch and continuous operation. Industrial Engineering Chemical Research. Vol. 43, pp 8178-8187.

-
- ¹⁴ <http://www.ine.gob.mx/dgicurg/plaguicidas/pdf/ATZ.pdf>.
Fecha de Consulta: 26 de Noviembre 2008
- ¹⁵ http://www.ine.gob.mx/dgicurg/plaguicidas/pdf/2_4_D.pdf.
Fecha de Consulta: 8 de Septiembre 2008
- ¹⁶ <http://plantandsoil.unl.edu/croptechology2005/UserFiles/Image/siteImages/ Fig28Large.gif>
Fecha de consulta: 30 de Noviembre 2008
- ¹⁷ <http://www.epa.gov/iris/subst/0150.htm#carcc>.
Fecha de consulta: 10 de Septiembre 2008
- ¹⁸ B. Bukowska (2006). Toxicity of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid– Molecular Mechanisms, Polish. J. of Environ. Stud. Vol. 15, No. 3, pp. 365-374.
- ¹⁹ <http://www.weeds.iastate.edu/reference/siteofaction.htm>.
Fecha de consulta: 30 Noviembre 2008.
- ²⁰ Thornton, Joe, Pandora's Poison. Chlorine, Health and a New Environmental Strategy, Cambridge, Massachusetts, London, England, MIT Press (2000) pp. 35 and 298-301 (http://www.caata.org/persistencia_y_bioacumulacin_de_plaguicidas.html)
- ²¹ P. Graebing, P. Frank and S. Chib. (2003). Soil photolysis of herbicides in a moisture- and temperature-controlled. Environment. Jornal Agriculture Food Chemical. Vol. 51, pp. 4331-4337.
- ²² <http://www.ine.gob.mx/dgicurg/plaguicidas/pdf/ATZ.pdf>
Fecha de Consulta: 26 de Noviembre 2008
- ²³ A. Pappas and C. Huang. Predicting atrazine levels in water utility intake water for MCL compliance (2008). Environmental Science & Technology. Vol. 42, pp. 7064-7068.
- ²⁴ J. Peller, O. Wiest and P. V. Kamat (2004). Hydroxyl Radical's Role in the Remediation of a Common Herbicide, 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D). Journal Physics Chemical. Vol. 108, pp. 10925-10933
- ²⁵ M. Purcell, J. F. Neault, H. Malonga, H. Arakawa, R. Carpentier and H. A. Tajmir-Riah (2002). Interactions of atrazine and 2,4-D with human serum albumin studied by gel and capillary electrophoresis, and FTIR spectroscopy. Biomol Struct Dyn. Vol. 6, pp. 1007-14.
- ²⁶ <http://www.fao.org/docrep/T1147S/t1147s0e.htm>.
Fecha de Consulta: 03 de Enero 2009.

-
- ²⁷ J. Peller, O. Wiest and P. V. Kamat (2004). Hydroxyl radical's role in the remediation of a common herbicide, 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D). *Journal Physics Chemical*. Vol. 108, pp. 10925-10933
- ²⁸ A. E. Smith, K. Mortensen, A. J. Aubin, and M. M. Molloy (1994). Degradation of MCPA, 2, 4-D, and Other Phenoxyalkanoic Acid Herbicides Using an Isolated Soil Bacterium. *The American Chemical Society*, Vol. 42, pp. 401-405.
- ²⁹ S. Chiron, A. Fernandez, A. Rodríguez and E. García (2000). Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. *Pesticide Chemical Oxidation. Water Research*. Vol. 34, pp.366-377.
- ³⁰ J. W. Park, S. E. Lee, I. K. Rhee, and J. E. Kim (2002). Transformation of the fungicide chlorothalonil by fenton reagent. *Journal Agricultural Food Chemistry*, Vol. 26, pp 7570–7575.
- ³¹ J. A. Arroyave, L. F. Garcés, A. F. Cruz (2007). Fotodegradación del pesticida Mertect empleando foto-Fenton con lámpara de luz ultravioleta. *Revista la Sallista de Investigación*, Vol. 3 No2, pág. 19-24.
- ³² J. Peller, O. Wiest and P. V. Kamat (2004). Hydroxyl Radical's Role in the remediation of a common herbicide, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). *Journal Physics Chemical* Vol. 108, pp. 10925-10933.
- ³³ J. M. Peralta-Hernández, M. I. Maldonado, Y. M. Vog, F. Rodríguez, L. A. Godínez, S. Malato (2007). Aplicación de procesos electroquímicos de oxidación avanzada para la degradación de compuestos orgánicos en efluentes acuosos. Editorial: CIEMAT ISBN: 978-84-7834-564-9 pp. 15, 16.
- ³⁴ J. Blanco y S. Malato (2003). Destoxificación Solar. Plataforma Solar de Almería. Ed. UNESCO, París Francia. ISBN 92-3-103916-4, pp 25-182
- ³⁵ J. J. Pignatello (1992). Fenton: Dark and Photoassisted Fe³⁺ Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide. *Environmental Sciences. Technology*, Vol. 26, No 5, pp. 944-951
- ³⁶ J.J. Pignaello, D. Liu y P. Huston (1999). Evidence for an Additional Oxidant in the Photoassisted Fenton Reaction . *Environ Sci. Technol*. Vol. 33, pp 1832-1839.
- ³⁷ S. Malato, F. Fernadez, M.I. Maldonado, J.Blanco, W.Gernjak (2009). Decontamination and disinfection of wáter by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, Vol. 147, pp. 1-59.

-
- ³⁸ P.L. Huston and J.J. Pignatello (1999). Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulation in water by the photo-assisted Fenton reaction. *Water Research*. Vol. 3, pp. 1238-1246.
- ³⁹ J. M. Peralta-Hernández, S. Mejía, L. A. Godínez and Y. M. Vong (2005). Fenton and electrochemical approaches for water purification technologies. Editorial: Palomar, *Applications of Analytical Chemistry in Environmental Research*. ISBN: 81-308-0057-8, pp. 101-130.
- ⁴⁰ P. L. Huston and J. J. Pignatello (1999). Degradation of select pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. *Water Research*. Vol. 33, pp. 1238-1296
- ⁴¹ H. Fallmann, T. Krutzler, R. Bauer, S. Malato, J. Blanco (1999). Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides. *Catalysis Today*, Vol. 54, pp. 191-377, pp. 309-31
- ⁴² S. Parra, V. Sarria, S. Malato, P. Péringier, C. Pulgarin (2000). Photochemical versus coupled photochemical–biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon. *Applied Catalysis. Environmental*, Vol. 27, pp. 153-208.
- ⁴³ S. Chiron, A. Fernandez-Alba, A. Rodriguez, E. Garcia-Calvo (2000). Pesticide Chemical Oxidation: state-of-the-art. *Water Research*. Vol. 34, p. 366-377, pp.359-708.
- ⁴⁴ S. Malato, J. Blanco, J. Caceres, A. R. Fernandez-Alba A, A. Aguera, A. Rodriguez, (2002). Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy. *Catalysis Today*, Vol. 76, pp. 209-220.
- ⁴⁵ M.I. Maldonado Rubio, W. Gernjak, I. Oller Alberola, J. Blanco Galvez, P. Fernandez-Ibanez, S. Rodriguez (2006). Photo-Fenton degradation of alachlor, atrazine, chlorfenvinphos, diuron, isoproturon and pentachlorophenol at solar pilot plant. *International Journal of Environment and Pollution*, Vol. 27, pp. 135-146.
- ⁴⁶ M. Hincapié, G. Pañuela, M.I. Maldonado, O. Malato, P. Fernandez, I.Oller, W. Gernjak, S. Malato (2006). Degradation of pesticides in wáter using solar advanced oxiadation processes. *Catalysis B: Environmental*, Vol 64, pp. 272-281.
- ⁴⁷ M. Lapertot, S. Ebrahimi, I. Oller, M. I. Maldonado, W. Gernjak, S. Malato, C. Pulgarín (2008). Evaluating Microtox[®] as a tool for biodegradability assesment of partially treated solutions of pesticides using Fe³⁺ and TiO₂ solar photo-assisted processes. *Ecotoxicology and Enviromental Safety*, Vol. 69, pp 546-555.
- ⁴⁸ Kassinos, Despo, Constantinou, Maria, Varnava, Nektaria, Papadopoulos, Achilleas; Vlachos, Savvas, Mantzavinos, Dionissios (2008). Oxidation of Pesticides

in Water by Fenton and Photo-Fenton Reactions. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, Vol. 11, pp. 246-253.

⁴⁹ D. Kassinos, N. Varnava, C. Michael, P. P. P. (2009). Homogeneous oxidation of aqueous solution of atrazine and fenitrothion through dark and photo-Fenton reaction. *Chemosphere*. Vol. 74, pp 866-872.

⁵⁰ M. R. A. Silva, A. G. Trovo, R. F. P. Nogueira (2007) Treatment of 1,10-phenanthroline laboratory wastewater using the solar photo-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 146, pp. 508–513.

⁵¹ R. F. P. Nogueira, M. C. Oliveira, W. C. Paterlini (2005). Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta* Vol. 66, pp. 86–91.

⁵² Water analysis, determination for chemical oxygen Demand in natural, wastewaters and wastewaters Treated - test method
<http://www.semarnat.gob.mx/leyesynormas/Normas%20Mexicanas%20vigentes/NM X-AA-030-SCFI-2001.pdf>

⁵³ J. R. Baker, M. W. Milke and J. R. Mihelcic (1999). Relationship between chemical and theoretical oxygen demand for specific classes of organic chemicals. *Water Research*. Vol. 33, pp. 327-334.

⁵⁴ http://www.americanchemistry.com/s_acc/sec_solvents.asp?CID=1522&DID=5762
Fecha de consulta: 17 de Julio 2010.

⁵⁵ E.R. Bandala, M. A. Peláez, D. D. Dionysious, S. Gelover, J. Garcia, D. Macías (2007). Degradation of 2,4-dichlorofenoxyacetic acid (2,4-D) using cobalt-peroxymonosulfate in Fenton-like process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Vol. 186 (2007) 357-363.

⁵⁶ A. Zapata, T. Velegraki, J.A. Sanchez-Pérez, D. Mantzavinos, M.I. Maldonado, S. Malato (2009). Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 88, pp. 448–454

⁵⁷ J. Bacardit, J. Stoitzner, E. Chamarro and S. Esplugas (2007). Effect of salinity on the photo-Fenton process. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 46, pp. 7615-7619

⁵⁸ A. Chulek, J. F. Moraes, C. Vautier-Giongo, C. A. Silverio, L. Friedrich, C. A. O. Nascimento, M. C. Gonzalez and F. Quina (2007). Abatement of the Inhibitory

Effect of Chloride Anions on the Photo-Fenton Process. *Environ Sciences Technology*, Vol. 41, pp. 8459–8463.

⁵⁹ A. Vermilyea and B. Voelker (2009). Photo-Fenton reaction at near neutral pH. *Environmental Science Technology*, Vol. 30, p.p 40.

⁶⁰ C.Y. Chan, S. Tao, R. Dawson, P.K. Wong (2004). Treatment of atrazine by integrating photocatalytic and biological processes. *Environmental Pollution*, Vol. 131, pp. 45-55

⁶¹ Troy A. Tetzalaff and William S. Jenks (1999). Stability of cyanuric acid to photocatalytic degradation. *Organic Letters*, Vol. 1, pp. 463-465.

⁶² C. Sirtori, A. Zapata, I. Oller, W. Gernjak, A. Aguera, S. Malato (2009). Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment. *Water Research*, Vol. 43, pp. 661 – 668

⁶³ Pelizzetti, E. Maurino, V. Minero, C. Carlin, V. Pramauro, E., Zerbinati, O, Tosato, Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides.(1990) *Environmental Science and Technology*, Vol. 24, pp. 1559-1565.

⁶⁴ H. Machado, P. Xavier, D Rodriguez, J. Miranda, M. Duarte a, R. Ruggiero, L. Oliveira, C. Sattler.(2004) Solar photo-Fenton treatment of chip board production waste water. *Solar Energy* Vol. 77, pp. 583–589.

RESUMEN AUTOBIOGRAFICO

Margarita Jiménez Tototzintle

Candidato para el Grado de

Maestro en Ciencias en Química Analítica Ambiental

Tesis: TRATAMIENTO DE UNA MEZCLA DE PESTICIDAS COMERCIALES
(HIERBAMINA[®]-GESAPRIM[®] 90 WG) MEDIANTE EL SISTEMA FOTO-FENTON EN
UNA PLANTA PILOTO SOLAR.

Campo de Estudio: Ciencias Químicas

Biografía:

Datos Personales: Nacido en el estado de Puebla el 3 de Agosto de 1984, hija de Fco.

Rafael Jiménez Rodríguez y Eva Yolanda Tototzintle.

Educación: Egresado de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado Obtenido

Químico Farmacéutico Biólogo en 2006.

Experiencia Profesional:

2008-2007 Supermercados Internacionales HEB San Pedro, Nuevo León.

Puesto desarrollado: Asistente Farmacéutico.

2007-2006 Laboratorio Central de Calidad de Aguas, Agua y Drenaje Monterrey, I.P.D.

Puesto desarrollado: Área de Microbiología.

APÉNDICES

Apéndice 1. Espectrofotometría Ultravioleta-Visible.

Las medidas de adsorción de radiación ultravioleta y visible tienen una gran aplicación en la identificación y determinación de una enorme cantidad de especies inorgánicas y orgánicas.

La absorción de la radiación ultravioleta o visible por una especie atómica molecular M se puede considerar como un proceso de dos etapas, la primera de ellas consiste en una excitación electrónica. (ec. 11)



El producto de la relajación entre M y el fotón $h\nu$ es una especie excitada electrónicamente simbolizada por M^* . La forma de relajación más común supone la conversión de la energía de excitación en calor, es decir (ec.12):



La relajación puede ocurrir también por la descomposición de M^* para dar lugar a nuevas especies; a dicho proceso se le denomina reacción fotoquímica.

La absorción de radiación ultravioleta o visible resulta de la excitación de los electrones de enlace o bien electrones no enlazantes; como consecuencia, los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlace de las especies en estudio.

Los electrones que contribuyen a la absorción por parte de una molécula orgánica son:

1. Aquellos que participan directamente en la formación del enlace entre átomos y, por lo tanto, se asocian con más de un átomo.

2. Electrones no enlazantes o electrones que no participan en ningún enlace, por lo general, estos electrones se encuentran localizados alrededor de los átomos (Ejemplo: halógenos azufre y nitrógeno).

Sin embargo, algunos aniones inorgánicos presentan picos de adsorción ultravioleta que son consecuencia de las transiciones $n \rightarrow \pi^*$.⁶²

Apéndice 2. Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR).

La cromatografía agrupa un conjunto importante de diversos métodos, que permite separar a los componentes estrechamente relacionados en mezclas complejas, lo que en muchas ocasiones resulta imposible por otros medios. En todas las separaciones cromatográficas, la muestra se desplaza con una fase móvil, que puede ser un gas, un líquido o un fluido super crítico. Esta fase móvil se hace pasar a través de una fase estacionaria con la que es inmisible y que se fija a una columna o una superficie sólida. Las dos fases se eligen de tal forma que los componentes que son fuertemente retenidos por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de la fase móvil y la fase estacionaria; por el contrario, los componentes que se unen débilmente a la fase estacionaria, se mueven con rapidez. Como consecuencia de la distinta movilidad, los componentes de la muestra se separan en bandas o zonas discretas que pueden analizarse cualitativa y/o cuantitativamente.

Los métodos cromatográficos se basan en el tipo de fase móvil y estacionaria y en la clase de equilibrios implicados en la transferencia de los solutos entre las fases; es así como se generan las tres clases generales de cromatografía: cromatografía de líquidos, cromatografía de gases y cromatografía de fluidos supercríticos.

Para fines de este estudio se utilizó la Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR) en fase reversa con detector UV-VIS. Este método sirve para la llevar a cabo la separación y determinación de los componentes químicos de mezclas complejas. La cromatografía de líquidos (CLAR) se compone de una fase móvil líquida y una fase estacionaria.⁶²



Cromatógrafo Agilent 1100, No. De serie DE0301713,
de la Plataforma Solar de Almería.

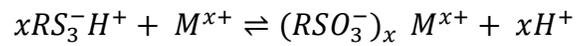
Apéndice 3. Cromatografía Iónica

La cromatografía iónica se basa en el uso de resinas de intercambio iónico, los procesos de intercambio iónico se basan en los equilibrios de intercambio entre los iones de una disolución y los iones del mismo signo que están en la superficie de un sólido de elevada masa molecular esencialmente insoluble. Los sitios activos más comunes en las resinas de intercambio catiónico son los grupos de ácido sulfónico $-\text{SO}_3\text{H}^+$, un ácido sulfónico un ácido fuerte y los grupos de ácido carboxílico $-\text{COOH}^+$, un ácido débil. Los intercambiadores aniónicos contienen grupos amino terciario $-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$ o grupos amino $-\text{NH}_3^+\text{OH}^-$, los primeros son bases fuertes y los últimos son bases débiles.



Cromatógrafo de intercambio iónico Dionex-120.

El cromatógrafo Dionex-120 se compone de una columna supresora, la cual está rellena con una segunda resina de intercambio iónico, que convierte eficazmente los iones del disolvente en especie moleculares poco ionizadas, sin alterar los iones del analito. Cuando un intercambiador aniónico de ácido sulfónico se pone en contacto con un disolvente acuoso contiene cationes M^{x+} se un equilibrio de intercambio que puede describirse por



Sólido disolución sólido disolución

Donde $RS_3^-H^+$ representa *uno* de los muchos grupos de ácidos sulfónico unidos a una gran molécula polimérica.⁶²

Apéndice 4. Carbono Orgánico Total (COT).

El analizador de COT utilizado fue un Shimadzu 5050A (Figura 2.2) su funcionamiento se basa en una oxidación por combustión catalítica y detección por infrarrojo no dispersivo. Los parámetros que pueden ser medidos por el analizador son Carbono Total (TC), Carbono Inorgánico (IC), Carbono Orgánico Total (COT).

La técnica consiste en un gas acarreador que fluye a 150 mL/min a través del tubo de combustión TC relleno con catalizador de platino soportado sobre unas esferas de alúmina y a una temperatura de 680° C. Cuando la muestra entra en el tubo todo el carbono es oxidado a CO₂. El gas que contiene los productos de la combustión fluye a través del recipiente de reacción IC, del deshumidificador, del removedor de halógenos y finalmente llega a la celda del detector infrarrojo no dispersivo (NDIR) que mide el contenido de CO₂. La señal (analógica) de salida del NDIR se presenta en forma de picos y las áreas de los picos son proporcionales a las concentraciones de carbono (mgL⁻¹); para determinar las concentraciones de carbono, fue necesario realizar curvas de calibración.

En cuanto a la calibración del equipo, la relación lineal existente entre el área calculada por el procesador de datos y la concentración correspondiente de CT y CIT permite una cuantificación basada en rectas de calibración internas. Estas rectas se elaboran utilizando disoluciones estándar preparadas en agua ultra pura (sistema Milli-Q), de hidrógeno biftalato de potasio para el CT (conteniendo unas gotas de ácido sulfúrico para evitar contaminación atmosférica de CO₂) y una disolución de carbonatos en la que la mitad de carbonos procede de carbonato sódico y la otra mitad de bicarbonato sódico para el CIT. Los rangos correspondientes a las cinco rectas de calibración realizadas para el CT

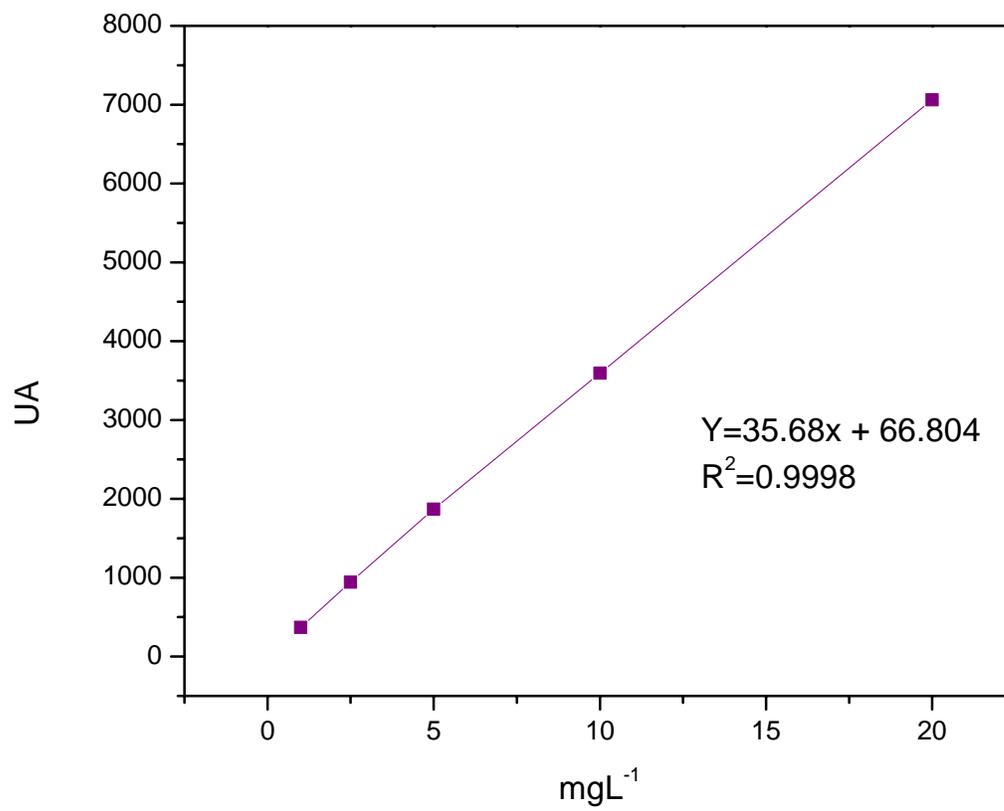
y el CIT respectivamente, son los siguientes: 1-10, 10-50, 50-250, 250-1.000 y 1.000-4.000 mg/L, y 0,5-2,5, 2,5-15, 15-75, 75-250 y 250-1.000 mg/L. Para todas ellas los coeficientes de regresión lineal obtenidos son próximos a 1. La desviación estándar del equipo es del 2%.⁶³



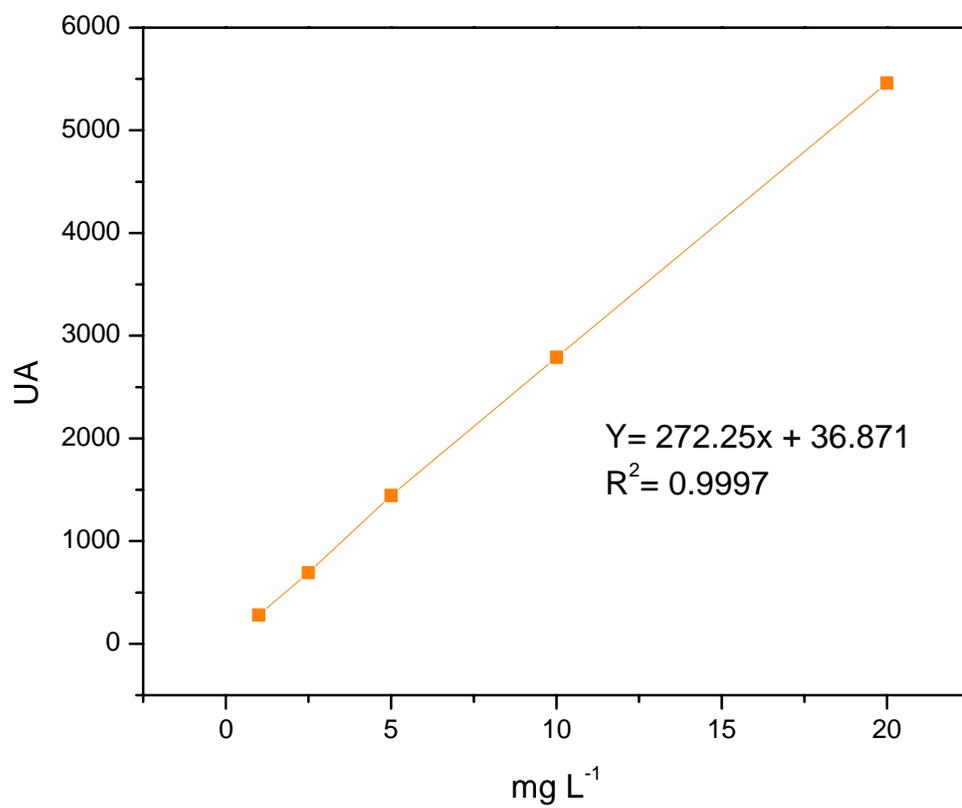
1 Analizador de Carbono Orgánico Total

Anexos

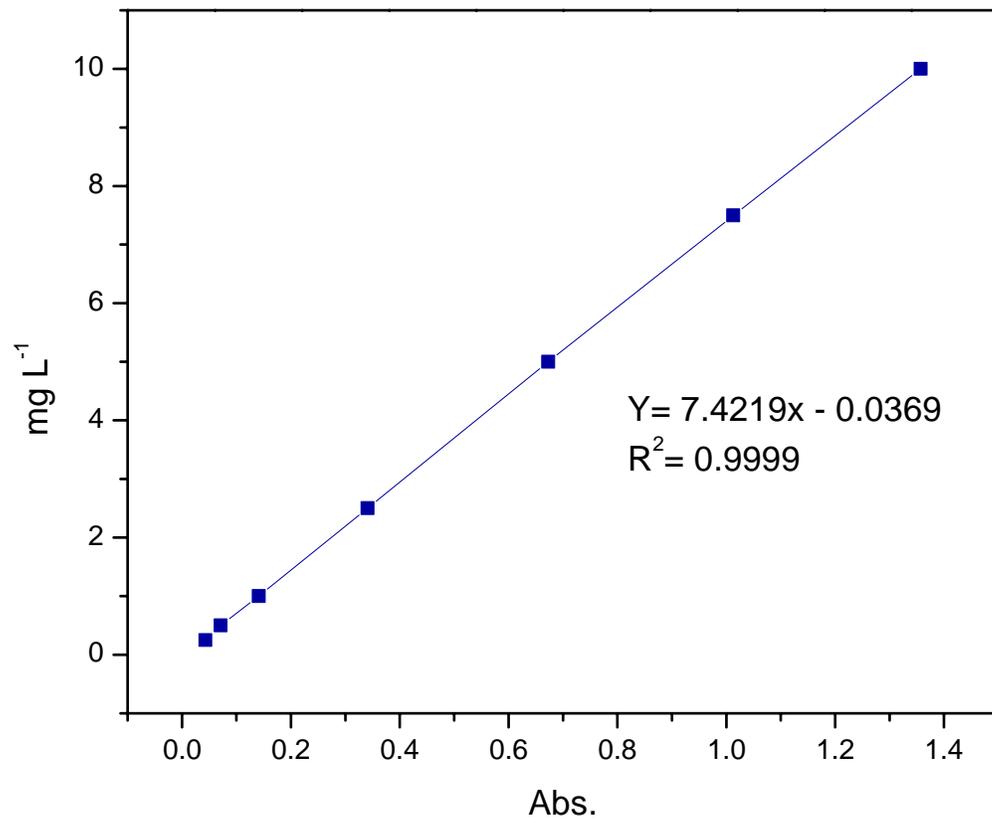
Anexo 1. Curva de Calibración del estándar de Atrazina.



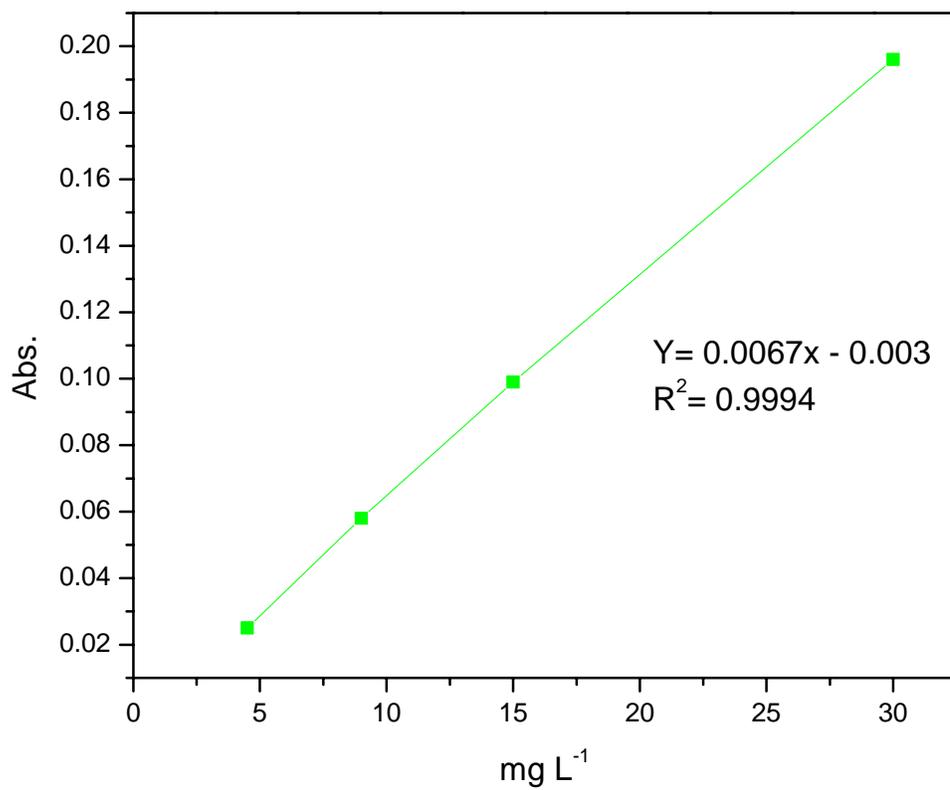
Anexo 2. Curva de Calibración del estándar del ácido 2,4-diclorofenoxiacético.



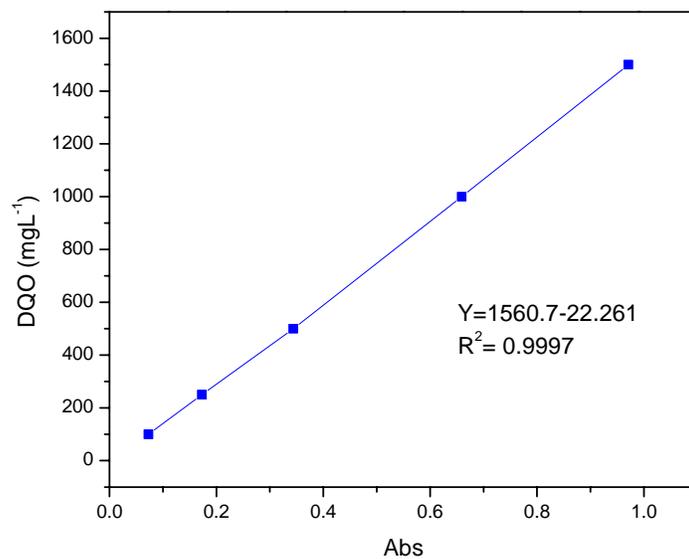
Anexo 3. Curva de Calibración del Hierro



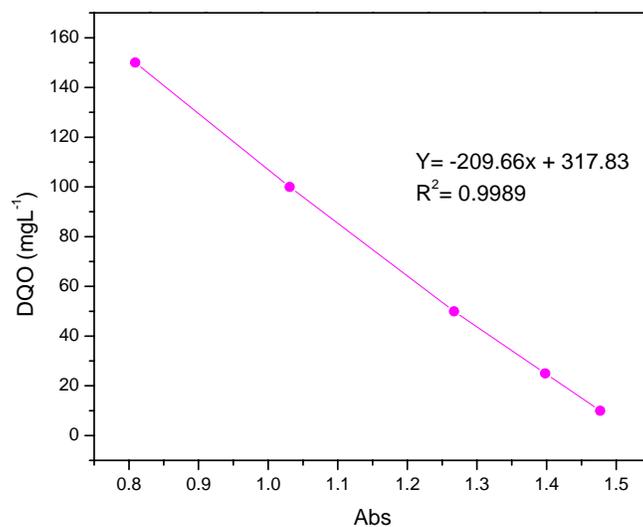
Anexo 4. Curva de Calibración del H₂O₂



Anexo 5. Curva de Calibrado de la Demanda Química de Oxígeno



Curva de Calibrado de la Demanda Química de Oxígeno de 10-150 mg L⁻¹.



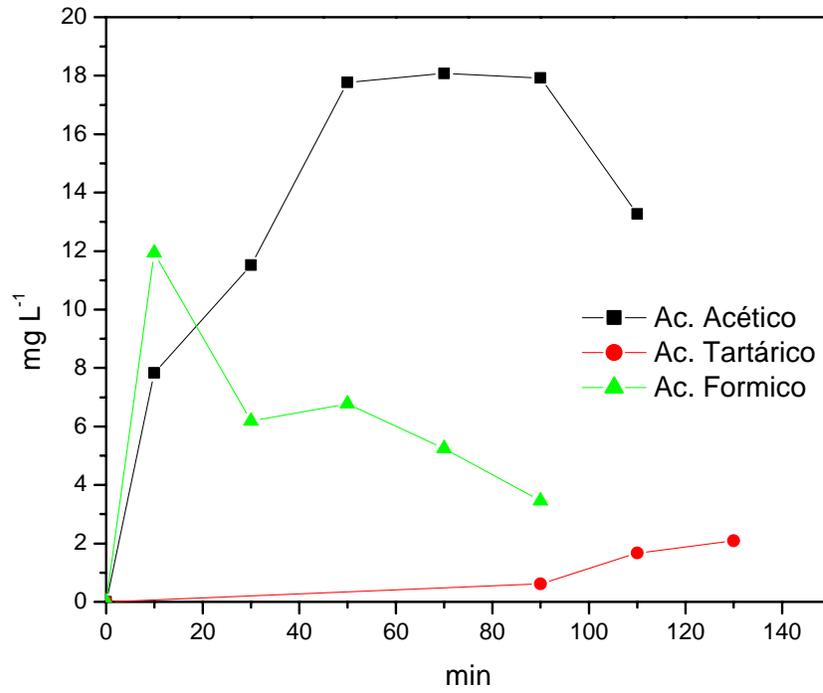
Curva de Calibrado de la Demanda Química de Oxígeno de mg L⁻¹.

Estándar Ac. Acético			
Tiempo	[mg L ⁻¹]	T.R	Área
min	200 ppm	5.954	168840.03
0	0	0	0
10	7.82815544	5.9	6608.53
30	11.5212607	5.955	9726.25
50	17.7684996	5.9	15000.17
70	18.0729297	5.928	15257.17
90	17.9185588	5.942	15126.85
110	13.2723265	5.957	11204.5

Estándar Ac. Tartárico			
Tiempo	[mg L ⁻¹]	T.R	Área
min	100ppm	3.472	241607.59
0	0	0	0
90	0.61874712	3.468	1494.94
110	1.66558923	3.478	4024.19
130	2.08332031	3.467	5033.46

Estándar Ac. Fórmico			
Tiempo	[mg L ⁻¹]	T.R	Área
	200ppm	3.737	315175.58
0	0	0	0
10	11.9427844	3.73	18820.37
30	6.18842995	3.73	9752.21
50	6.77624199	3.7	10678.53
70	5.24785581	3.7	8269.98
90	3.45788211	3.7	5449.2

Anexo 7. Ácidos Orgánicos Identificados



Anexo 8. Disposición de Residuos

Compuestos	Pureza (%)	Marca	Colector
Estándar Atrazina	99	Sigma-Aldrich	“E” orgánico
Estándar 2,4-D	99	Sigma-Aldrich	“E” orgánico
H ₂ SO ₄	96	Panreac	“A”
FeSO ₄ . 7 H ₂ O		Panreac	“A”
H ₂ O ₂	30%	Panreac	“Oxidantes”
ACN	Grado analítico	Sigma-Aldrich	“C”
Acido Acético	96%	Merck	“A”
Fenantrolinio clorohidrato		Merck	“E” orgánico
Acetato de amonio	99%	Sigma-Aldrich	“A”
Acido Ascorbico	99%	Fluka	“A”
Allyl Tiourea	98%	Sigma-Aldrich	
Acetato de Sodio	99%	JT Baker	
Metavanadato de amonio	99%	Sigma-Aldrich	“A”
Ac. Fórmico	887%	Fermont	“A”
Ac. Acético	97.7%	Fermont	“A”
Ac. Tartárico	Grado analítico	Femont	“A”
KH ₂ PO ₄	Grado analítico	PQM	“A”