



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

**ELIMINACIÓN DE ATRAZINA ACUOSA MEDIANTE FOTOCATÁLISIS
HETEROGÉNEA SOLAR**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

VICTOR MARTIN TREJO ARREDONDO

Asesor: Dr. Julio César Morales Mejía
Co-Asesora: Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez

Cuautitlán Izcalli, Estado de México, 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES**

ASUNTO: VOTO APROBATORIO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: I.A. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Eliminación de atrazina acuosa mediante fotocatalisis heterogénea solar.

Que presenta el pasante: Víctor Martín Trejo Arredondo
Con número de cuenta: 411001360 para obtener el Título de la carrera: Ingeniería Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a de de 2017.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

| | NOMBRE | FIRMA |
|----------------------|---|-------|
| PRESIDENTE | Dr. Ricardo Paramont Hernández García | |
| VOCAL | I.Q. Paula Álvarez Fernández | |
| SECRETARIO | Dr. Julio César Morales Mejía | |
| 1er. SUPLENTE | M. E. María Teresa Ylizaliturri Gómez Palacio | |
| 2do. SUPLENTE | Dr. Martín Rogelio Cruz Díaz | |

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

LMCF/cga*

¡Oh Universidad!
Escucha con qué ardor
Entonan hoy tus hijos
Este himno en tu honor
Al darte la victoria
Honramos tus laureles
Conservando tú historia
Que es toda tradición
Unidos venceremos
Y el triunfo alcanzaremos
Luchando con tesón
Por ti Universidad
Universitarios,
Icemos siempre airosos
El pendón victorioso
De la Universidad
Por su azul y oro
Lucharemos sin cesar
Cubriendo así de gloria
Su nombre inmortal
¡¡México, Pumas, Universidad!!

“Luis Pérez Rubio, Alfonso De
Garay, Gloria Vicens, Ángel
Vidal, Fernando Guadarrama
y Ismael Valdez”

Dedicatorias

A mi padre, madre y hermana por haberme apoyado en todo momento por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, pero más que nada, por su amor. Por el valor mostrado para salir adelante.

Por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, en toda mi educación, tanto académica, como de la vida, por su incondicional apoyo perfectamente mantenido a través del tiempo.

A mis amigos y compañeros que nos apoyamos mutuamente en nuestra formación profesional y que sin ellos no habría podido llegar hasta aquí.

Agradecimientos

A mi asesor Dr. Julio César Morales Mejía a quien admiro por su labor y dedicación que tiene con la universidad y sobre todo por apoyar y transmitir sus conocimientos, sus orientaciones, su manera de trabajar, su persistencia, su paciencia. Las cuales han sido motivaciones fundamentales para mi formación.

Investigación realizada gracias al Programa UNAM-DGAPA-PAPIIT IA106216 (RA106216), Tratamiento fotocatalítico solar de agua con contaminantes no biodegradables tipo ECP encontrados en México.

Contenido

| | |
|---|----|
| Introducción..... | 1 |
| Objetivo general | 2 |
| Objetivo específico | 2 |
| Justificación..... | 2 |
| Capítulo 1 Antecedentes..... | 3 |
| 1.-Antecedentes..... | 4 |
| 1.1 Situación del agua en México | 4 |
| 1.2 Uso del agua en México..... | 4 |
| 1.3 Infraestructura hidrológica para la agricultura en México | 5 |
| 1.4 Contaminación del agua en México..... | 7 |
| 1.5 Principales contaminantes del agua | 8 |
| 1.6 Evaluación y calidad del agua | 9 |
| 1.7 Sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales | 9 |
| 1.8 Contaminantes de preocupación emergente | 10 |
| 1.9 Plaguicidas | 11 |
| 1.10 Plaguicidas en México..... | 15 |
| 1.11 Atrazina | 16 |
| 1.12 Procesos avanzados de oxidación..... | 18 |
| 1.13 Radiación solar..... | 19 |
| 1.14 Fotocatálisis heterogénea..... | 20 |
| 1.15 Mecanismo y cinética de la fotocatálisis heterogénea..... | 22 |
| 1.16 Parámetros importantes en la oxidación por fotocatálisis heterogénea | 22 |
| 1.17 Fotorreactores | 28 |
| Capítulo 2 Desarrollo experimental..... | 30 |
| 2.- Desarrollo experimental..... | 31 |
| 2.1 Diseño colector parabólico compuesto | 31 |
| 2.2 Equipo experimental..... | 33 |
| 2.3 Soluciones y reactivos..... | 35 |
| 2.4 Desarrollo experimental | 36 |
| Capítulo 3 Análisis y discusión de resultados..... | 38 |
| Análisis y discusión de resultados..... | 39 |
| Pruebas no fotocatalíticas | 40 |

| | |
|--|----|
| Fotocatálisis sin agente oxidante..... | 42 |
| Fotocatálisis heterogénea con agente oxidante..... | 44 |
| Análisis de Varianza (ANOVA)..... | 49 |
| Capítulo 4 Conclusiones | 53 |
| Conclusiones..... | 54 |
| Referencias | 55 |
| Apéndices | 58 |
| Apéndice A. Modelos cinéticos de catálisis heterogénea y de Langmuir – Hinshelwood para fotocátalisis heterogénea..... | 59 |
| Apéndice B. Cálculo de Reynolds..... | 61 |
| Apéndice C Calculo de dosis de energía recibida en el CPC. | 63 |
| Apéndice D Eficiencia de remoción de atrazina | 65 |
| Apéndice E Constante cinética K_{app} | 69 |

Introducción

La continua necesidad de producir más alimentos para una población que presenta un rápido crecimiento ha hecho que el uso de los plaguicidas en su mayoría sintéticos, tengan un papel fundamental para garantizar la protección y la calidad de los diferentes cultivos; en la actualidad no puede concebirse una agricultura productiva de altos rendimientos sin el uso de los plaguicidas orgánicos sintéticos.

Como consecuencia, el uso de plaguicidas sintéticos sigue ocasionando grandes daños a los suelos y ecosistemas como el acuático. Amenazan a especies vitales para la producción de alimentos como los polinizadores, y a la salud de las personas debido a la alta toxicidad de las sustancias que se emplean en las tierras de cultivo y en los lugares de almacenamiento. Por si fuera poco, algunas de estas sustancias además pueden ser altamente persistentes en los sistemas biológicos, es decir que permanecen y se transportan a través del ambiente aún después de su aplicación (Greenpeace, 2016).

Tan solo en México, según la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO por sus siglas en inglés), se usaron en promedio 4.55 toneladas de plaguicidas (fungicidas, herbicidas e insecticidas) por cada 1000 hectáreas entre el año 2009 y 2010, y solo en 2013 se emplearon 37,455 toneladas de insecticidas; 31,195 toneladas de herbicidas y 42,223 toneladas de fungicidas. Sin embargo, debido a la falta de regulación y monitoreo en el país, no se tiene información detallada sobre el uso de estas sustancias y cuáles son. De hecho, únicamente se cuenta con el catálogo oficial de plaguicidas que no ha sido actualizado en más de una década, y excluye información sobre los recientes descubrimientos de la peligrosidad de estos tóxicos; El catálogo oficial de plaguicidas, es un documento oficial elaborado por las Secretarías que Integran a la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST), su última actualización es del año 2004 y su regulación está a cargo de la Comisión Federal para la Protección contra los Riesgos Sanitarios (COFEPRIS) (Greenpeace, 2016).

Uno de los plaguicidas que más interés ha despertado en el mundo es la atrazina, debido por el tiempo que lleva aplicándose en los campos agrícolas y por el incremento de las áreas agrícolas donde se utiliza. Su molécula base está compuesta de un ciclo aromático de seis miembros con tres átomos de nitrógeno. La atrazina es un herbicida que se aplica en cultivos y en áreas donde se requiere controlar a la maleza, presenta variable velocidad de degradación biológica y una relativa elevada toxicidad crónica y potencial de acumularse como sustancia recalcitrante en agua superficial y subterránea (Raymundo, 2008).

En los últimos años se han llevado a cabo varios experimentos mediante tecnologías de oxidación avanzada, obteniendo resultados alentadores en la degradación y mineralización de compuestos orgánicos, especialmente plaguicidas. El uso de fotorreactores ha evolucionado, mejorando la captación de energía y aumentando la eficiencia. Una de las formas de efectuar oxidación avanzada es con el proceso de fotocatalisis heterogénea. Para llevar a cabo los diversos tipos de reacción fotocatalítica con pesticidas organoclorados, organofosforados y triazinas se han construido diferentes tipos de fotorreactores modificando el modo de aplicación del catalizador: fijo, magnética o mecánicamente agitado, lechadas, partículas de catalizador anclados en las paredes de la fotorreactor o en las membranas, en cuentas de vidrio o en fibra de vidrio, en pequeñas bolitas esféricas, de igual forma varios dispositivos se han desarrollado como fotorreactores tubulares revestidos, anulares, espirales y de película descendente (Herrmann, 1995). En este trabajo se analizará la posibilidad de eliminación de la atrazina por medio de fotocatalisis heterogénea solar con dióxido de Titanio (TiO₂) como fotocatalizador, en un fotorreactor con colector parabólico compuesto (CPC). Esto se realizara variando el tiempo de residencia y añadiendo diferentes concentraciones de un agente oxidante.

Objetivo general

- Oxidar y remover atrazina en fase acuosa mediante fotocatalisis heterogénea solar en un fotorreactor tipo colector parabólico compuesto (CPC)

Objetivo específico

- Construir un colector parabólico compuesto
- Optimizar el tiempo de residencia hidráulico en el fotorreactor
- Incrementar la eficiencia de remoción con la presencia de un oxidante

Justificación

La agricultura es una de las principales actividades en México, la cual utiliza un sin fin de agroquímicos para optimizar la producción, entre los que destacan los plaguicidas para el control de insectos, hierbas, hongos, etc. El uso indiscriminado de plaguicidas ocasiona un grave problema para el medio ambiente y para los seres vivos, ya que estos compuestos son en su mayoría persistentes y tóxicos, provocando una contaminación en suelos y en mantos acuíferos, en este último existiendo un mayor riesgo de propagación debido al consumo y uso de agua. Actualmente en nuestro país se fabrican, comercializan y usan plaguicidas que en varias partes del mundo, como Europa y Estados Unidos, están prohibidos desde hace años, provocando un riesgo latente para nuestro medio ambiente y para la población. Es por eso que en el entorno científico se han buscado soluciones para eliminar estos contaminantes de preocupación emergente del agua, siendo los procesos de oxidación avanzada de tipo fotoquímico una respuesta muy prometedora para este problema, esto es debido a que no solo los separa del agua, sino que los mineraliza, inhibiendo su peligrosidad y toxicidad.

Capítulo 1

Antecedentes

1.-Antecedentes

1.1 Situación del agua en México

Aualmente México recibe alrededor de 1 449 471 millones de metros cúbicos de agua en forma de precipitación. Se estima que el 72.5% se evapotranspira y regresa a la atmósfera. El 21.2% escurre por ríos y arroyos, donde adicionalmente se tienen entradas y salidas con los países vecinos. El 6.4% restante se infiltra y recarga los acuíferos. Tomando en cuenta las entradas y salidas de agua con países vecinos, se cuenta con 447 260 millones de metros cúbicos de agua dulce renovable al año. Al dividirse entre la población proyectada por Consejo Nacional de Población (CONAPO) para el año 2014, se tiene que el agua renovable per cápita disponible a nivel nacional es de 3736 m³/hab/año. Empleando los valores de referencia del cálculo de agua renovable al 2014, como resultado del crecimiento de la población, el agua renovable per cápita a nivel nacional disminuirá de 3736 metros cúbicos por habitante, en dicho año, a 3253 en el año 2030 (CONAGUA, 2015).

La disponibilidad de agua en México es variada dependiendo la zona del país. En México existe una gran variedad de climas, la zona noroeste y centro del país, cubriendo dos terceras partes del territorio, se considera árida o semiárida, con precipitaciones anuales menores a los 500 milímetros, mientras que el sureste es húmedo con precipitaciones promedio que superan los 2 000 milímetros por año. En general la parte sur del país presenta condiciones de humedad atmosférica y de factores climáticos de viento, temperatura y presión atmosférica que favorecen la precipitación pluvial. Los tipos prevalentes de lluvia en esa zona son la convectiva, ocasionada por el calentamiento del aire en la zona de interfaz con el suelo en presencia de humedad y vapor de agua; y la ciclónica, por el movimiento de masas de aire desde regiones de alta presión a regiones de baja presión. La parte norte, en contraste, presenta masas de aire continental seco y combinaciones de factores climáticos que no favorecen la precipitación pluvial (CONAGUA, 2015).

En la actualidad el desabasto de agua se está volviendo un problema crítico; la disponibilidad de agua ha ido disminuyendo. En México hay una población total de 112, 300,000 habitantes. La cobertura promedio a nivel nacional del servicio de agua potable fue del 92.3%, que corresponde al 95.4% en zonas urbanas y 81.6% en zonas rurales. En cuanto al alcantarillado, la cobertura nacional promedio fue del 90.9%, que corresponde al 96.7% en las zonas urbanas y 71.2% en las zonas rurales (CONAGUA, 2014).

Las entidades federativas con mayores rezagos en cobertura de agua potable son: Guerrero, Oaxaca y Chiapas; mientras que en términos de alcantarillado los mayores rezagos se encuentran en: Guerrero, Oaxaca y Yucatán (CONAGUA, 2014). Las zonas que presentan un rezago en la cobertura de ambos servicios, es debido a:

- Gran dispersión,
- Ubicación geográfica y topográfica desfavorable
- Recursos económicos insuficientes.

Estos factores, así como la idiosincrasia de la población, dificultan el suministro de este servicio básico (CONAGUA, 2014).

1.2Uso del agua en México

El agua es empleada de diversas formas en todas las actividades humanas, ya sea para subsistir o producir e intercambiar bienes y servicios.

En México el principal uso del agua, es en el sector primario utilizada mayoritariamente para la agricultura, en segundo puesto se encuentra el abastecimiento público que es la distribución de agua potable a domicilios industrias, en tercer lugar se encuentra la industria autoabastecida que son aquellas que toman el agua directamente de los ríos, lagos y mantos acuíferos del país. Y por último tenemos las termoeléctricas.

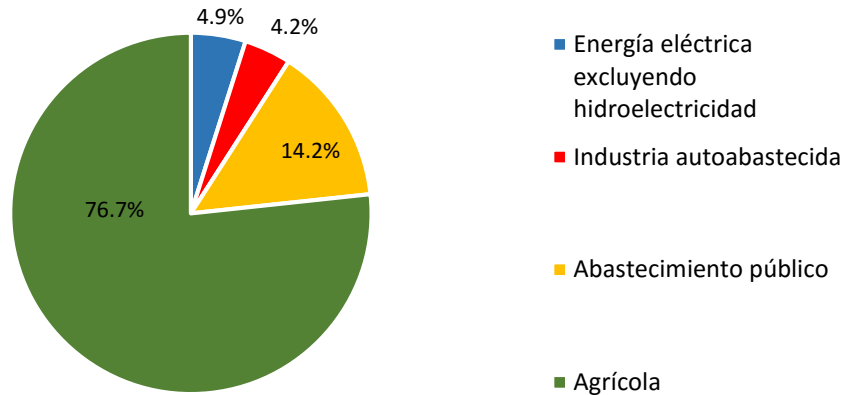


Figura 1. Estadísticas del uso del agua en México (CONAGUA, 2015)

Como se muestra en la figura 1 el mayor uso del agua en México es el agrícola. Con base en el VII Censo Agrícola, Ganadero y Forestal 2007 (el último disponible a nivel nacional), la superficie en unidades agrícolas de producción fue de 30.2 millones de hectáreas, de las cuales 18% era de riego y el resto tenía régimen de temporal. Conforme a la Encuesta Nacional de Ocupación y Empleo (ENOE), la población ocupada en este sector de actividades primarias (agricultura, ganadería, silvicultura, caza y pesca) al cuarto trimestre del 2013 fue de 7.0 millones de personas, lo que representa el 13.9% de la población ocupada. (CONAGUA, 2014).

1.3 Infraestructura hidrológica para la agricultura en México

México ocupa el sexto lugar mundial en términos de superficie con infraestructura de riego con 6.4 millones de hectáreas, de las cuales 3.4 millones corresponden a 85 distritos de riego (DR) y las tres millones restantes a más de 39 mil unidades de riego (UR).

Los Distritos de Riego (DR) son proyectos de irrigación desarrollados por el gobierno federal desde 1926, año de creación de la Comisión Nacional de Irrigación, e incluyen diversas obras, tales como vasos de almacenamiento, derivaciones directas, plantas de bombeo, pozos, canales y caminos, entre otros.

Las unidades de riego (UR), también llamadas Urderales, son operadas por ejidatarios y pequeños propietarios, que en algunos casos se encuentran organizados en las unidades. El 33.6% del agua concesionada para uso agrupado agrícola es de origen subterráneo (CONAGUA, 2014). En la figura 2 se muestran las áreas en el país donde se encuentra el uso consuntivo del agua. Siendo la agricultura la principal en todo el país.

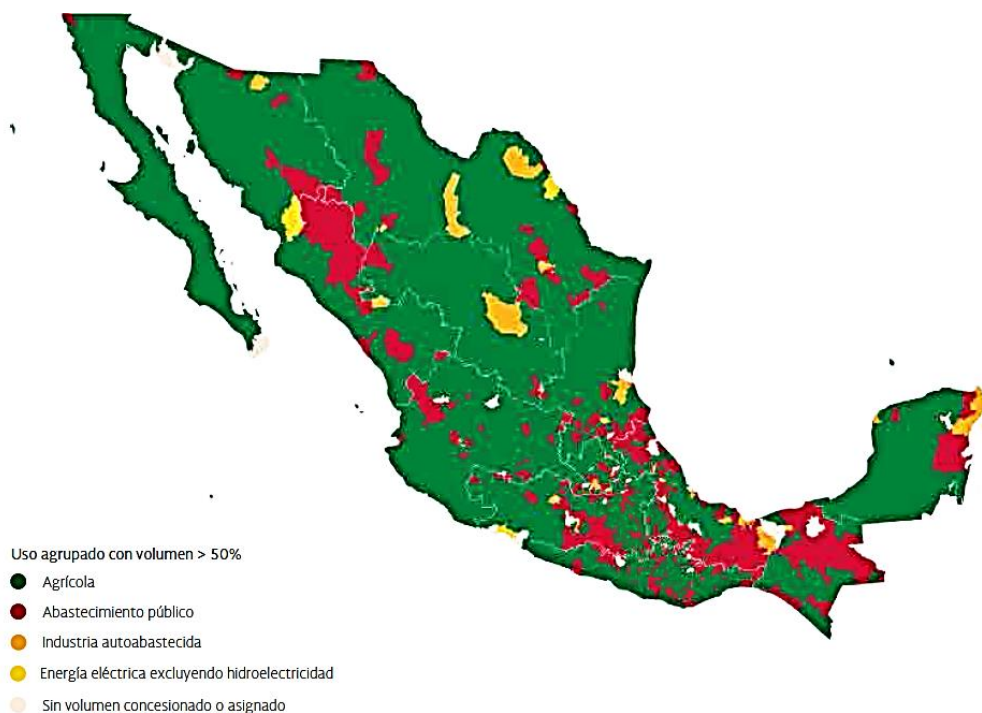


Figura 2. Uso agrupado consuptivo predominante (CONAGUA, 2014)

1.3.1 Origen del agua para riego

La agricultura en México usa diversas fuentes hidrológicas, esto depende de la accesibilidad, costo, infraestructura, etc. En la figura 3 se muestra el porcentaje de dichas fuentes hidrológicas utilizadas en el campo mexicano que se dio a conocer en la última encuesta nacional agropecuaria (ENA) (SAGARPA, 2015).

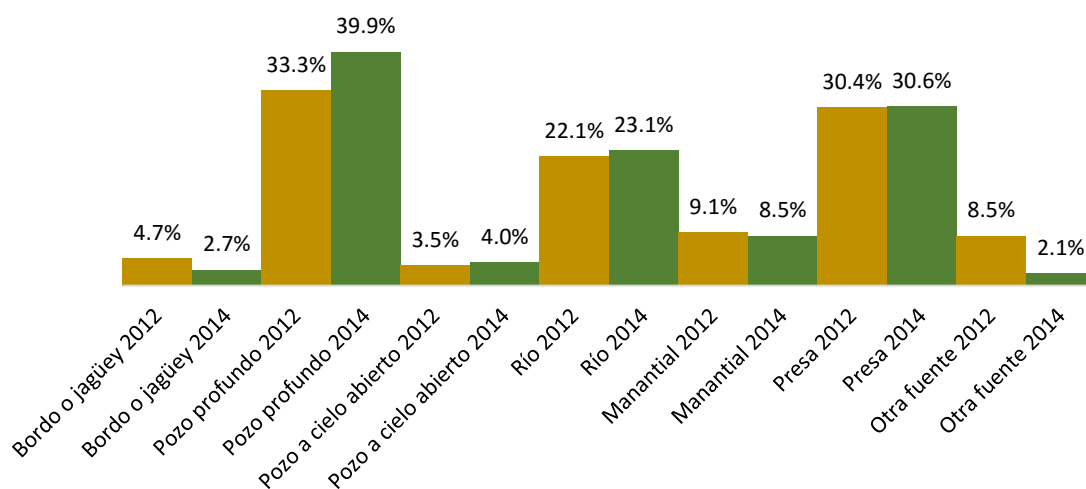


Figura 3. Origen de agua para riego (SAGARPA, 2015)

Dentro del origen de los mantos acuíferos para riego existen diferentes tipos de agua entre las que destacan aguas negras, tratadas, blancas, salobres, siendo el agua blanca el tipo de agua más utilizada en la agricultura en México (figura 4).

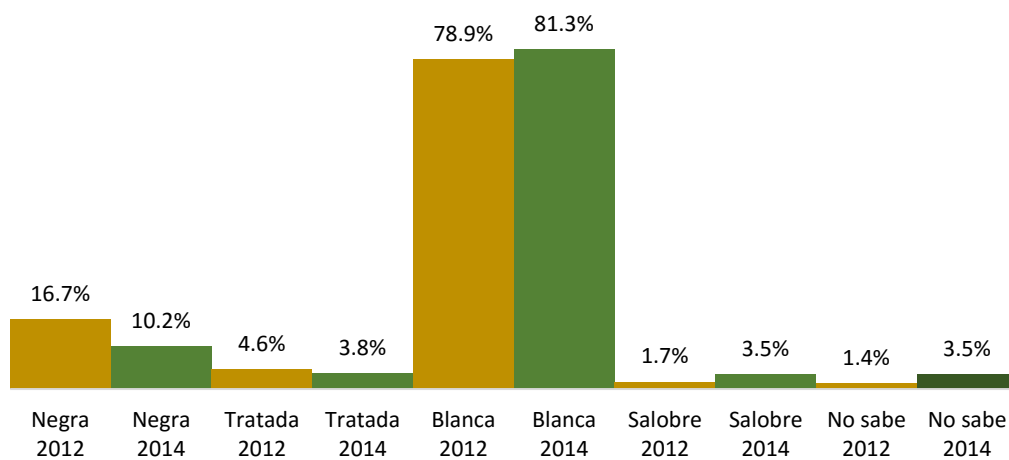


Figura 4. Tipos de agua utilizados para riego (SAGARPA, 2015)

1.4 Contaminación del agua en México

Se puede definir contaminación del agua como la introducción por el hombre en el ambiente acuático (mares, ríos y lagos) de elementos abióticos o bióticos que causen efecto dañinos o tóxicos, perjudiquen los recursos vivos, constituyan un peligro para la salud humana, obstaculicen las actividades marítimas, menoscaben la calidad del agua o disminuyan los valores estéticos y de recreación (Orta, 2002).

Las descargas de aguas residuales se clasifican en municipales e industriales. Las municipales corresponden a las que son manejadas en los sistemas de alcantarillado urbanos y rurales, en tanto que las segundas son aquellas descargadas directamente a los cuerpos receptores de propiedad nacional, como es el caso de la industria autoabastecida (CONAGUA, 2014).

En México el flujo total de aguas residuales municipales es de 7.26 millones de $\text{hm}^3/\text{año}$, de los cuales solo se tratan cerca de 3.34 millones de $\text{hm}^3/\text{año}$. Mientras la cantidad de aguas residuales no municipales incluyendo a la industria es de 6.63 millones de $\text{hm}^3/\text{año}$, de los cuales solo se tratan 1.91 millones de $\text{hm}^3/\text{año}$ (CONAGUA, 2014).

1.5 Principales contaminantes del agua

En el agua podemos encontrar una infinidad de compuestos los cuales pueden provocar alteraciones en su composición, y en algunos casos consiguen perjudicar la calidad del agua; incluso haciendo inservible para los diversos usos y sobre todo para el consumo, los cuales se pueden clasificar en grupos.

Microorganismos patógenos:

Son los diferentes tipos de bacterias, virus, protozoos y otros organismos que transmiten enfermedades como el cólera, tifus, gastroenteritis diversas, hepatitis, etc. Estos llegan al agua en las heces y otros restos orgánicos que producen las personas infectadas (Fewtrell, Bartram, 2001).

Sólidos orgánicos:

Son el conjunto de residuos orgánicos producidos por los seres humanos, ganado, etc. Incluyen heces y otros materiales que pueden ser descompuestos por bacterias aeróbicas, es decir en procesos con consumo de oxígeno. Cuando este tipo de desechos se encuentran en exceso, la proliferación de bacterias agota el oxígeno, y ya no pueden vivir en estas aguas peces y otros seres vivos que necesitan oxígeno (Fewtrell, Bartram, 2001).

Sustancias químicas inorgánicas:

En este grupo están incluidos ácidos, sales y metales tóxicos como el mercurio y el plomo. Si están en cantidades altas pueden causar graves daños a los seres vivos, disminuir los rendimientos agrícolas y corroer los equipos que se usan para trabajar con el agua (Fewtrell, Bartram, 2001).

Nutrientes vegetales inorgánicos:

Nitratos y fosfatos son sustancias solubles en agua que las plantas necesitan para su desarrollo, pero si se encuentran en cantidad excesiva inducen el crecimiento desmesurado de algas y otros organismos provocando la eutrofización de las aguas. Cuando estas algas y otros vegetales mueren, al ser descompuestos por los microorganismos, se agota el oxígeno y se hace imposible la vida de otros seres vivos. El resultado es un agua maloliente e inutilizable (Fewtrell, Bartram, 2001).

Compuestos orgánicos:

Muchas moléculas orgánicas como petróleo, gasolina, plásticos, plaguicidas, disolventes, detergentes, etc. acaban en el agua y permanecen, en algunos casos, largos períodos de tiempo, porque, al ser productos fabricados por el hombre, tienen estructuras moleculares complejas difíciles de degradar por los microorganismos (Fewtrell, Bartram, 2001).

Sustancias radiactivas:

Isótopos radiactivos solubles pueden estar presentes en el agua y, a veces, se pueden ir acumulando a lo largo de las cadenas tróficas, alcanzando concentraciones considerablemente más altas en algunos tejidos vivos que las que tenían en el agua (Fewtrell, Bartram, 2001).

1.6 Evaluación y calidad del agua

Un agua de consumo humano será salubre y limpia, cuando no contenga ningún tipo de microorganismo, parásito o sustancia, en una cantidad o concentración que pueda suponer un riesgo para la salud humana, y cumpla con los requisitos especificados en las normas de cada región

Para que el agua de consumo humano sea aceptable se deben de controlar parámetros, los cuales pueden variar dependiendo de la región del planeta. Los parámetros deben estar bajo un control riguroso para garantizar a la población que no existirá ningún riesgo al hacer uso de la misma. En México, estos parámetros se pueden clasificar en: parámetros indicadores, radiactividad, químicos y microbiológicos (CONAGUA, 2014).

- a) Parámetros indicadores: dentro de este grupo podemos encontrar pruebas organolépticas, color, olor, sabor, otras pruebas son el pH, turbidez, conductividad, alcalinidad, dureza.
- b) Parámetros radiactivos: en este grupo se incluyen pruebas a isótopos de distintos elementos
- c) Parámetros químicos: en este grupo se encuentran cerca de 27 elementos entre los cuales se distinguen los metales, así como los compuestos inorgánicos, hidrocarburos, nitratos, aceites, compuestos aromáticos, plaguicidas, etc.
- d) Parámetros microbiológicos: en estos tipos de parámetro existe un gran problema ya que al haber una gran variedad de microorganismos, virus, hongos, protozoos. Algas, bacterias, se dificulta hacer pruebas particulares o específicas. Es por eso que desde hace años existen parámetros admitidos mundialmente como indicadores de contaminación microbiana que suelen ser otros microorganismos y que a su vez deben cumplir con ciertas cualidades:
 - i. Estar presente cuando existan los microorganismos patógenos.
 - ii. Estar presente cuando haya riesgo para la salud por la presencia de patógenos.
 - iii. Estar en cantidades mayores que la de los microorganismos patógenos para proporcionar un margen de seguridad.
 - iv. Sobrevivir en el ambiente tanto tiempo como los patógenos potenciales.
 - v. Ser fácil de detectar e identificar, sin importar que otros organismos estén presentes en la muestra.
 - vi. Crecer rápidamente sobre medios relativamente simples.
 - vii. Crecer en un medio artificial de manera independiente a la presencia de cualquier otro organismo y no ser inhibido por éste.
 - viii. Ser aplicable a todo tipo de agua.

1.7 Sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales

El tratamiento de aguas residuales en los últimos años ha sido de gran importancia en México y en el mundo; el interés y la profundización del tema en investigaciones y experimentos han logrado un gran auge en nuevas técnicas y alta eficiencia en el tratamiento y purificación incluso en la potabilización del agua residual. Los tratamientos para las aguas de desecho, pueden reconocerse en base a su ubicación en el proceso de tratamiento; como primarios, secundarios y terciarios los cuales se explicaran brevemente a continuación.

Tratamiento primario

En el tratamiento primario el objetivo es la eliminación de materia o sólidos suspendidos a través de métodos físicos, los más utilizados son la filtración y la sedimentación por su eficiencia y bajo costo en su operación y mantenimiento. Otro

contaminante que se debe eliminar para evitar daños en las bombas, obstruir tubería por su viscosidad son los aceites y las grasas. Para su eliminación se instalan trampas de aceites, que consisten en tubos horizontales o mamparas colocados en la parte superior, con el propósito de captar la capa de grasa que flota en el agua (Campos, 2003).

Tratamiento secundario

El tratamiento secundario tiene como objetivo eliminar la materia orgánica existente en el agua. Hay métodos mecánicos y biológicos. En este proceso las cantidades de DBO y DQO disminuyen notablemente a comparación del afluente, otros compuestos que son removidos son los fosfatos, los nitritos y nitratos. Existen diversos sistemas y cada uno tiene sus variables así como sus ventajas y desventajas. Para la elegir la mejor opción es necesario hacer un muestreo del agua a tratar y medir las concentraciones de la demanda bioquímica de oxígeno, alcalinidad, dureza, oxígeno disuelto, demanda química de oxígeno principalmente (Campos, 2003).

Tratamiento terciario

Tiene el objetivo de remover contaminantes específicos, usualmente tóxicos o compuestos no biodegradables o aún la remoción complementaria de contaminantes no suficientemente removidos en el tratamiento secundario (Costa, Cervera, Cunill, Esplugas, 2004). El tratamiento terciario remueve cantidades adicionales de sólidos suspendidos o nutrientes. La eliminación de sólidos se realiza mediante filtros; mientras que la remoción de nutrientes como fósforo, nitrógeno, se puede realizar mediante la combinación de procesos fisicoquímicos (Campos, 2003).

Manejo de lodos

El “lodo” es un subproducto de la mayoría de los tratamientos de aguas residuales, cuya eliminación se realiza vertiéndolo a la tierra, mediante el entierro, incineración o la digestión aerobia/anaerobia. El lodo proveniente del tratamiento de aguas residuales es valioso como fuente de nutrientes y puede usarse como fertilizante en la agricultura o en estanques empleados en acuicultura, siempre que se tomen las debidas precauciones y no se tengan metales pesados (Baca, Cruz, Cristóbal, Gutierrez, Pacheco, Rivera, Obregón, 2014).

1.8 Contaminantes de preocupación emergente

El siglo pasado fue testigo de una expansión masiva de la industria química, con el desarrollo de una amplia gama de nuevas entidades químicas de gran importancia tecnológica y beneficiar a la humanidad. Estos químicos incluyen compuestos usados como agentes terapéuticos en humanos y medicina veterinaria, los productos químicos utilizados para la protección de la salud pública y de los agroquímicos utilizados para el control de plagas o para aumentar el rendimiento del cultivo. La segunda Guerra Mundial proporcionó un nuevo impulso para el líder de investigación al descubrimiento y síntesis de nuevas entidades químicas con antibióticos o pesticidas (Smith, Gangolli, 2002).

El creciente número de comunidades están ocasionando que las fuentes de agua se repongan directa o indirectamente por efluentes de aguas residuales, lo que lleva a la creciente preocupación de que los compuestos químicos sintéticos pueden contaminar los ecosistemas, la superficie y el agua potable. La atención reciente se ha dirigido a productos farmacéuticos, productos de cuidado personal y una variedad de compuestos disruptores endocrinos que son biológicamente activas, pero todavía no regulados comúnmente. Estos productos químicos se conocen colectivamente como emergentes contaminantes orgánicos, (ECP) *Emerging Concern Pollutants* (Pal, Yew-Hoong, Yu-Chen, Reinhard, 2010).

Con el desarrollo de la tecnología se han producido muchos compuestos químicos sintéticos, lo que ha generado un incremento en el número de contaminantes que son considerados un potencial amenazador para el ambiente y todo organismo vivo. Hoy en día se habla de contaminantes de preocupación emergente y se refiere a productos farmacéuticos, del cuidado personal, surfactantes, aditivos industriales, plastificantes, plaguicidas y una gran variedad de compuestos químicos que alteran las funciones endocrinas. Estos compuestos se encuentran en bajas concentraciones (generalmente en partes por millón o por trillón) y la mayoría siguen sin estar regulados o reglamentados por la mayoría de los países (Gómez, Moroyoqui, Drogui, 2011).

El término de contaminante de preocupación emergente generalmente se utiliza para referirse a compuestos de distintos orígenes y naturaleza química, cuya presencia en el medio ambiente no se considera significativa en términos de distribución y/o concentración por lo que pasan inadvertidos, no obstante ahora están siendo ampliamente detectados y tienen el potencial de acarrear un impacto ecológico, así como efectos adversos sobre la salud (Gil, Soto, Usuma, Gutiérrez, 2012).

Con los rápidos avances en las técnicas de análisis, nuevos contaminantes de preocupación emergente se han descubierto a un ritmo cada vez más rápido. La importancia ambiental de estos productos químicos, sigue siendo poco comprendida y hay una escasez de información sobre su destino en el medio ambiente (Pal, Yew-Hoong Gin, Yu-Chen Lin, Reinhard, 2010).

1.9 Plaguicidas

El surgimiento y la aplicación de los plaguicidas coinciden con la llamada era química, que ha transformado la sociedad desde la década de 1950. Según la base de datos de la American Chemical Society, en 1993 se habían identificado más de trece millones de productos químicos a los que se le suman cada año 500 000 compuestos (Orta, 2002).

Los plaguicidas son sustancias o mezclas que se usan con la intención de mitigar, reducir o eliminar el impacto de las plagas en la producción agropecuaria, entre otros. Dada su naturaleza tóxica, estos productos tienen el potencial de ejercer efectos adversos a la salud humana y al medio ambiente. El uso y manejo incorrecto de los plaguicidas es peligroso para el hombre, lo cual se puede manifestar por intoxicaciones de grado diverso y por efectos nocivos que pueden presentarse a mediano o largo plazo, tales como carcinogénesis, teratogénesis, esterilidad, mutagénesis y otros (CICOPLAFEST, 2004).

Los plaguicidas se pueden clasificar de varias maneras. A continuación se presentan las más utilizadas:

Organismos que controlan

- I. Insecticida: Control de insectos
- II. Acaricida: Control de ácaros
- III. Fungicida: Control de hongos y levaduras
- IV. Bactericida: Control de bacterias
- V. Antibiótico: Control de bacterias
- VI. Herbicida: Control de hierba y maleza
- VII. Rodenticida: Control de roedores
- VIII. Molusquicida: Control de moluscos

Modo de acción

- I. De contacto: Actúa principalmente al ser absorbido por los tejidos externos de la plaga
- II. De ingestión: Debe ser ingerido por la plaga para su acción efectiva.
- III. Sistémico: Al aplicarse en plantas o animales, se absorbe y traslada por su sistema vascular a puntos remotos del lugar en que se aplica y en los cuales actúa.
- IV. Fumigante: Se difunde en estado gaseoso o de vapor y penetra por todas las vías de absorción.
- V. Repelente: Impide que las plagas ataquen.
- VI. Defoliante: Causa la caída del follaje de las plantas.

Composición química

a) Compuestos inorgánicos: Estos son compuestos que carecen de carbono. En este catálogo sólo se consideran los derivados de cobre, azufre, zinc y aluminio.

b) Compuestos orgánicos: Son aquellos que contienen átomos de carbono en su estructura química, la mayoría son de origen sintético, fabricados a partir de compuestos químicos básicos; algunos son extraídos de plantas, por lo que se conocen como botánicos. Los compuestos orgánicos sintéticos utilizados como plaguicidas pertenecen a distintos grupos o familias químicas. Cada uno de estos grupos tiene algunas características comunes y en cualquiera de ellos puede haber insecticidas, acaricidas, herbicidas, fungicidas u otros tipos de plaguicidas. Los pesticidas se pueden clasificar según a la familia química a la que pertenezcan. Las más importantes son:

- I. Organoclorados
- II. Fosforados
- III. Carbamatos
- IV. Triazinas

c) Plaguicidas biológicos: Se llama así a los virus, microorganismos o sus metabolitos, formulados como insumos, que pueden controlar a una plaga en particular.

Uso al que se destinan

- I. Agrícolas: Uso en diversas extensiones, en sistemas de producción agrícola y en productos y subproductos de origen vegetal.
- II. Forestales: Uso en bosques y maderas
- III. Urbanos: Uso exclusivo en áreas urbanas, industriales, áreas no cultivadas, drenes, canales de riego, lagos, presas, lagunas y vías de comunicación.
- IV. Jardinería: Uso en jardines y plantas de ornato.
- V. Pecuarios: Uso en animales o instalaciones de producción intensiva o extensiva cuyo producto será destinado al consumo humano o a usos industriales. Incluye el uso en animales domésticos.
- VI. Domésticos: Uso en el interior del hogar.
- VII. Industriales: Se utiliza como materia prima en el proceso industrial para la formulación de plaguicidas o productos de uso directo

Formulaciones por su estado físico (CICOPLAFEST, 2004)

- I. Sólido técnico gránulo fino técnico
- II. Polvo técnico gránulo soluble
- III. Polvo pasta sólida
- IV. Polvo humectable perdigones o comprimidos
- V. Polvo micronizado, micro-encapsulados
- VI. Polvo soluble, cebo envenenado
- VII. Tabletas o pastillas, bloque parafinado
- VIII. Gránulo técnico, collares
- IX. Gránulo dispersable, jabón
- X. Aretes

1.9.1 Efectos ambientales de los plaguicidas

Los plaguicidas se desplazan por la superficie terrestre o penetran en el suelo, arrastrados por el agua y el viento. Estos contaminantes consiguen abrirse paso hasta las aguas subterráneas, ríos, lagos y finalmente hasta los océanos en forma de sedimentos y cargas químicas transportadas por ríos. Las aguas que fluyen sobre la superficie de la tierra, ya sean por lluvias, irrigación u otras fuentes y que corren hacia zonas bajas, en su avance disuelven los plaguicidas presentes en el suelo. Por otra parte, en su movimiento tanto en el agua como en el viento erosionan los suelos y arrastran consigo partículas, las cuales pueden llevar plaguicidas absorbidos. Los efectos indeseables de los plaguicidas sobre el ambiente se pueden agrupar en aquellos que ocurren a corto plazo en el ambiente cercano, a largo plazo en el ambiente cercano y a largo plazo en el ambiente lejano (Orta, 2002).

Efectos a corto plazo en el ambiente cercano

Los plaguicidas actúan a corto plazo sobre el ambiente cercano al lugar donde se aplican. Esto causa, por un lado, la contaminación inmediata del ambiente abiótico suelos, aguas superficiales y subterráneas y aire y por otro, la muerte de diversos organismos sensibles a los que no se deseaba afectar, como los insectos que son enemigos naturales de las plagas o los que el hombre considera como benéficos. A corto plazo, los plaguicidas causan también la muerte de los organismos susceptibles entre los que constituyen la plaga y afectan momentáneamente el equilibrio fisiológico de todos los organismos expuestos a ellos, incluidos los seres humanos (Botello, Rendón, Gold, Agraz, 2006).

Efectos a largo plazo en el ambiente cercano

Cuando los plaguicidas son persistentes o permanentes y se utilizan con frecuencia, el problema se complica, pues con cada aplicación, además del daño inmediato, se agregan al ambiente, nuevos contaminantes que requerirán años para degradarse. Así, aunque el producto deje de usarse en un lugar determinado, por sus características de persistencia o las de sus productos de transformación, isómeros o impurezas contaminan los suelos, los sedimentos y los mantos freáticos, los que permanecerán así hasta que se tomen medidas drásticas. Uno de los efectos más importantes por sus repercusiones a largo plazo es la exposición indirecta de la población a los plaguicidas, por la ingestión continua de alimentos contaminados con residuos. Esto puede suceder, por ejemplo, cuando sin considerar los efectos a largo plazo, se establecen cuencas lecheras o productoras de alimentos para animales, en regiones que previamente han sido contaminadas con residuos de sustancias permanentes y persistentes. Otro efecto a largo plazo en el ambiente cercano es el desarrollo de resistencia en los organismos plaga y la aparición de nuevas plagas (plagas emergentes) o de plagas

secundarias. También cabe mencionar la posibilidad de que ocurra una contaminación irreversible de los suelos y los mantos freáticos, pues en la mayoría de los países existen zonas en donde el agua para consumo humano se obtiene principalmente de pozos. Otros de los efectos es la reducción de la diversidad biológica en algunas zonas y la bioacumulación y biomagnificación de los residuos de plaguicidas persistentes, por las cuales estos productos llegan, a los niveles superiores de las cadenas tróficas, a los alimentos y, eventualmente, a los seres humanos (Botello, Rendón, Gold, Agraz, 2006).

Efectos a largo plazo en el ambiente lejano

Paradójicamente, estos fueron los primeros efectos indeseables que se conocieron de los plaguicidas, puesto que los primeros plaguicidas sintéticos, o sea los organoclorados, son muy persistentes y de esto se deriva su capacidad para movilizarse en el ambiente, llegar a sitios remotos al de su uso inicial y causar alteraciones en organismos que no se intentaba afectar. Estos efectos requieren que el plaguicida, o alguno de sus productos de transformación o de sus contaminantes, sean persistentes. Entre ellos está la presencia de residuos de plaguicidas en los polos de la tierra (Botello, Rendón, Gold, Agraz, 2006).

Efectos sobre el ambiente abiótico

- I. Aire: El aire es una ruta importante para el transporte y la distribución de plaguicidas a sitios muy diversos y distantes de aquél donde se aplicaron originalmente. Los residuos de plaguicidas pueden encontrarse en el aire en forma de vapor, como aerosoles o bien, asociados con partículas sólidas. Una vez en el aire, están sujetos a transformaciones químicas y fotoquímicas debido a la presencia de agentes oxidantes y catalíticos, a la luz solar y a la de otros reactivos. Así, los plaguicidas y sus productos de transformación se suman al elevado número de sustancias que contaminan el aire.
- II. Agua: Muchos plaguicidas organoclorados o sus productos de transformación que se encuentran en el aire y el suelo, llegan eventualmente a los ecosistemas acuáticos. Una vez en ellos, pueden ser degradados parcial o totalmente, permanecer sin cambios, regresar a la atmósfera por volatilización, o bioconcentrarse en los organismos de dichos ecosistemas. Los efectos adversos de los plaguicidas en los ecosistemas acuáticos dependen no sólo de las características del tóxico y de su concentración, sino también de la naturaleza del ecosistema. Los principales efectos ocurren sobre el agua, el sedimento y la biota del sistema.
- III. Suelo: Los factores que influyen en el comportamiento y destino de los plaguicidas en el suelo se clasifican en:
 - a) Dependientes del suelo (tipo de suelo, humedad, pH, temperatura, capacidad de adsorción, etc.)
 - b) Dependientes del plaguicida (naturaleza química y estabilidad ante la degradación química, microbiológica y fotoquímica) (Botello, Rendón, Gold, Agraz, 2006).

Efectos en aves y mamíferos

Se sabe que los plaguicidas son capaces de causar efectos adversos en diversas especies animales, aunque los mecanismos y los detalles sobre dichos efectos no se conocen bien. En general la sensibilidad de las aves es mayor que la de los mamíferos. Los efectos sobre las aves son variados, se ha determinado que la exposición a plaguicidas puede causar desde daños sistémicos hasta la mortalidad. La mayor parte de los estudios de efectos de plaguicidas en aves se ha enfocado a determinar daños reproductivos encontrando entre otros: desarrollo anormal de órganos reproductivos, disminución de la fecundidad o adelgazamiento del cascarón del huevo. En el mismo sentido, se ha reportado efectos sobre los mamíferos. Los estudios, al igual que para las aves, se centran en

los efectos reproductivos donde se ha determinado en animales expuestos: una disminución de las hembras preñadas, una alteración en la morfología, tamaño y funcionalidad de los órganos reproductivos, disminución en la cuenta espermática y decremento en la fertilidad. (Botello, Rendón, Gold, Agraz, 2006).

1.10 Plaguicidas en México

Actualmente en México el área que se utiliza para la agricultura abarca 30.2 millones de hectáreas, de las cuales 18% son de riego y el resto tiene régimen de temporal (CONAGUA, 2014), en estas extensiones de terreno se realizan varios cultivos, entre los principales se encuentran maíz, frijol, sorgo, trigo, cebada, papa y productos hortícolas (SAGARPA, 2014). En México, la utilización de plaguicidas es una práctica frecuente, la cantidad real de plaguicidas que se aplican en los cultivos no se conoce con certeza. En el compendio de estadísticas ambientales 2011 de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) se presentan los datos de “Producción de Insecticidas y Plaguicidas”, tanto en forma líquida como sólida. A partir de esta información, con fines de análisis y estandarización se sumaron las producciones de los diferentes plaguicidas para obtener la producción anual total de plaguicidas para el periodo comprendido entre 1992 a 2008 (figura 5).

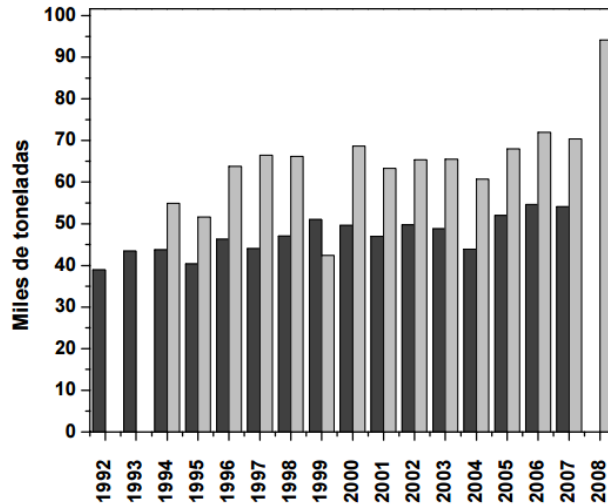


Figura 5. Producción y Consumo aparente de plaguicidas en la República Mexicana de 1992-2008 (SEMARNAT, 2011)

No hay datos precisos sobre la cantidad de plaguicidas que se usa actualmente en el país. El consumo aproximado de ingredientes activos en el año 2000 fue de 50 000 toneladas anuales, con un valor de mercado entre 400 y 600 millones de dólares americanos; sin embargo, es posible que este valor subestime la realidad. En México, el uso de plaguicidas tiene una fuerte concentración en algunas regiones y cultivos. Los estados con mayor uso de plaguicidas son Sinaloa, Chiapas, Veracruz, Jalisco, Nayarit, Colima, Sonora, Baja California, Tamaulipas, Michoacán, Tabasco, Estado de México, Puebla y Oaxaca. Se calcula que en ellos se aplica 80 % del total de plaguicidas usados en el país (SEMARNAT, 2011). En la tabla 1 muestra un resumen del volumen de producción de fertilizantes, insecticidas y plaguicidas.

Tabla 1. Volumen de producción de fertilizantes, insecticidas y plaguicidas por tipo de producto, 2005 a 2014 (Toneladas)

| Productos | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 | 2014 |
|-----------------------------------|---------|---------|---------|---------|--------|
| Fertilizantes nitrogenados | 531184 | 502670 | 557784 | 714807 | 455104 |
| Sulfato de amonio | 531184 | 502670 | 558784 | 714807 | 455104 |
| Fertilizantes fosfatados | 1201991 | 1154037 | 1165041 | 1112544 | 868642 |
| Superfosfatados | 1201991 | 1154037 | 1165041 | 1112544 | 868642 |
| Insecticidas | 26671 | 20823 | 37501 | 37455 | 31464 |
| Agrícola líquido | 18279 | 20251 | 21723 | 22140 | 15389 |
| Agrícola en polvo | 8392 | 10572 | 15778 | 15315 | 16075 |
| Herbicidas y defoliantes | 31878 | 34735 | 37684 | 31195 | 19705 |

Para 2010: INEGI. El Sector Alimentario en México, Varios años. Aguascalientes, Ags., 2012.

Para 2011: INEGI. Boletín de Información Oportuna del Sector Alimentario, Diciembre 2012. Aguascalientes, Ags., 2013.

Para 2012: INEGI. Boletín de Información Oportuna del Sector Alimentario, Marzo 2013. Aguascalientes, Ags., 2013.

Para 2013 y 2014: INEGI. Boletín de Información Oportuna del Sector Alimentario, No. 347 octubre 2014. Aguascalientes, Ags., 2015.

Cabe mencionar que sin contar con información clara y transparente sobre el uso de estas sustancias y sin un catálogo actualizado, se complica aún más el monitoreo y el impacto en la salud de las personas, comunidades y en el medio ambiente sin embargo se han realizado estudios en los cuales se muestran algunos datos sobre la situación de atrazina en México.

1.11 Atrazina

La atrazina es uno de los plaguicidas más usados, está autorizado por la SEMARNAT, es un herbicida selectivo pre y post-emergente ampliamente utilizado en cultivos agrícolas como coliflor, maíz, sorgo y caña de azúcar. Tiene efecto residual prolongado, dependiendo de la textura del suelo, el clima y dosis. Requiere de buena humedad para ejercer un buen control de las malezas, la atrazina inhibe la fotosíntesis bloqueando el transporte de electrones (Fan, Alexeeff, 1999). La atrazina puede entrar en los recursos hídricos a través del punto origen o descargas de fuentes no puntuales. Los vertidos de fuente puntual son generalmente debido a accidentes durante el almacenamiento, mezcla, disposición y aplicación. Las descargas no puntuales se producen cuando los químicos lixiviados atraviesan el perfil del suelo o se realiza con el escurrimiento superficial antes de que se degrade (Ribaudó, Bouzaher, 1994).

La vida media de la atrazina en suelos limosos va desde 60 a 150 días. Sin embargo, cuando las condiciones en los suelos se cambian de aeróbico a anaeróbico, la velocidad de degradación ralentiza considerablemente (vida media de alrededor de 660 días en sedimentos de arcilla arenosa anaeróbicamente incubadas). Además, la atrazina se degrada muy lentamente una vez que entra a la columna de agua. La vida media en depósitos puede ser de 1 a 2 años (Goalsby, 1993). Esta desaceleración de la tasa de degradación tiene consecuencias importantes, cuando el agua que contiene residuos de atrazina se mueve hacia abajo a través del perfil del suelo y lejos de la zona de la raíz de donde el oxígeno se vuelve menos disponible, y se espera que la persistencia de la atrazina aumente (Ribaudó, Bouzaher, 1994).

Lo preocupante del destino que sigue la atrazina en el ambiente es el riesgo tóxico potencial a la salud humana y al ambiente. En los humanos puede provocar alteraciones del hígado y del corazón así como posibles efectos endocrinos y teratógenos (Raymundo, 2008).

Los efectos que produce una intoxicación aguda son irritación severa de ojos, piel (dermatitis), nariz y garganta. Por otro lado, los efectos crónicos que producen son alteraciones en las funciones del corazón, hígado y riñón, además de problemas en la reproducción debido a que altera los niveles de hormonas relacionadas con la ovulación. También

provoca defectos de nacimiento en humanos; por ejemplo, piernas reducidas y otras malformaciones congénitas (Cortés, 2016). La *Environmental Protection Agency* (EPA) de los Estados Unidos estableció una concentración máxima permisible en agua potable de $3\mu\text{g/L}$ y restringió su uso desde 1993. Por su parte, la Comunidad Europea estableció un límite máximo de $0.1\mu\text{g/L}$, la Organización Mundial de la Salud un límite máximo de $5.0\mu\text{g/L}$, mientras que en nuestro país por medio de las normas de agua de uso humano NOM-127 y NOM-010 establecen un límite máximo de $2.0\mu\text{g/L}$ y $10.0\mu\text{g/L}$ (Cortés, 2016). A continuación se muestra en la tabla 2 la ficha técnica de la atrazina donde se especifica varios datos físicos y químicos, así mismo se observa en la figura 6 la estructura de la molécula

| Tabla 2. Ficha Técnica Atrazina (MSDS Sigma Aldrich, 2015) | |
|--|---|
| Nombre químico: | 6-cloro-N ² -etil-N ⁴ -isopropil-1, 3, 5-triazina-2, 4- diamina |
| Grupo químico: | Triazina |
| Tipo toxicológico: | IV |
| Formula: | C ₈ H ₁₄ ClN ₅ |
| Peso molecular: | 298g/mol |
| Punto de fusión: | 175-177°C |
| Presión de vapor | 3×10^{-7} mm de Hg a 20°C |
| pK_a | 1.7 a 21°C |

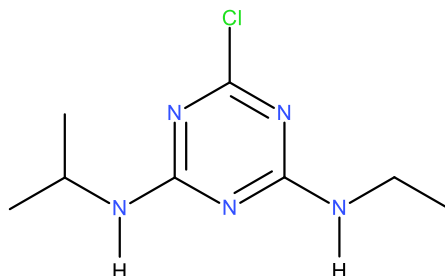


Figura 6. Estructura Molecular Atrazina (MSDS, Sigma Aldrich, 2015)

En 1989 se estimó que el río Mississippi transportó hacia el Golfo de México, 430 toneladas de atrazina, a partir de los campos de cultivo de maíz ubicados cerca de la zona (Carvalho, 1998). En México, el uso de atrazina no está regulado y es de amplia aplicación en zonas de cultivo. Dado que en cuerpos de agua superficial y subterránea se han encontrado concentraciones del herbicida que rebasan los límites para agua de consumo humano (Hanse, Treviño, Márquez, Villada, González, Guillén, Hernández, 2013).

En 1995, en la agricultura mexicana se utilizaron 54,579 toneladas métricas de plaguicidas, correspondiendo el 28.7% de este volumen a herbicidas. De este total de herbicidas, el ingrediente activo atrazina constituyó el 12.8%, y se colocó en ese año como el tercer plaguicida más usado en México. Los estudios de monitoreo de atrazina tanto en el suelo como en las aguas superficiales o subterráneas son escasos en México. Se realizó un estudio de la persistencia de atrazina en el suelo y el movimiento de atrazina vía aguas superficiales en un luvisol de Chiapas. Un segundo estudio fue realizado en Colima en 2001 evaluando el efecto de un abono verde sobre la degradación de atrazina (Raymundo, 2008).

Un estudio más reciente realizado en el Distrito de Riego 063 (DR 063) de Guasave, Sinaloa, ubicado en la Cuenca Hidrológica Pacífico Norte y en una zona agrícola de referencia (ZAR), se realizaron inventarios de uso de plaguicidas en las zonas agrícolas, así como muestreos y evaluación de plaguicidas en agua y sedimentos. El análisis de plaguicidas en muestras de agua demostró la presencia de plaguicidas en agua de ríos en la ZAR, donde se encontraron concentraciones de atrazina y un metabolito, desetilatrizona, que exceden los límites de la Guía canadiense. Asimismo,

en tres norias se encontró el metabolito desetilatrazina en concentraciones que excedieron el límite establecido por la Organización Mundial de la Salud para agua de uso y consumo humano (Hernández, Hansen, 2011).

1.12 Procesos avanzados de oxidación

Dentro de las tecnologías de oxidación, la fotoxidación mediante luz ultravioleta, ha pasado de ser una investigación básica a escala de laboratorio a un proceso industrial en desarrollo y de grandes perspectivas en el campo de la depuración de aguas contaminadas por compuestos de alta toxicidad, o simplemente de difícil eliminación por otros procedimientos (Cabello, 2000).

Los procesos avanzados de oxidación están fundamentados en la oxidación por una especie química muy oxidante. Este tipo de procesos involucra la generación de especies oxidantes, principalmente la formación de radicales hidroxilo (OH^\bullet) altamente reactivos por su elevado potencial de oxidación, que reaccionan rápidamente y pueden oxidar la materia orgánica, hasta mineralizarla (Castells, 2010).

| Oxidante | Potencial E(V) |
|-----------------------|----------------|
| Flúor | 3.03 |
| Radical Hidroxilo | 2.8 |
| Oxígeno | 2.42 |
| Ozono | 2.42 |
| Peróxido de Hidrogeno | 1.78 |
| Radical Perhidroxilo | 1.7 |
| Permanganato | 1.68 |
| Dióxido de Cloro | 1.57 |
| Ácido Hipoclorito | 1.45 |
| Cloro | 1.36 |
| Bromo | 1.09 |
| Yodo | 0.54 |

Como se muestra en la tabla 3 los procesos avanzados de oxidación (PAO); utilizan los oxidantes con mayor potencial como son el radical hidroxilo, oxígeno, ozono; por ese motivo la eficacia de depuración es mayor ya que si se compara con los métodos tradicionales como la cloración se puede observar la diferencia de potenciales.

Los procesos avanzados de oxidación están divididos en dos grupos en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos. Los procesos avanzados de oxidación no fotoquímicos más utilizados son:

- I. Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)
- II. Ozonización con peróxido de hidrogeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)
- III. Procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)
- IV. Plasma no térmico
- V. Radiolisis y tratamiento con haces de electrones

Algunos de los procesos avanzados de oxidación fotoquímicos se enlistan a continuación:

- I. Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
- II. UV/ peróxido de hidrogeno
- III. UV/Ozono(O₃)
- IV. Foto-Feton
- V. Fotocatálisis heterogénea (Domènech, 2012)

1.13 Radiación solar

El sol es la estrella más cercana a la tierra, y su energía radiante es prácticamente la única fuente de energía que influye en los movimientos atmosféricos. El sol es un cuerpo completamente gaseoso compuesto principalmente de hidrógeno. Su estructura física es compleja y se puede considerar que se compone de varias regiones: el núcleo, el interior, la zona de convección, la fotosfera, la capa inversora, la cromósfera y la corona. (Gueymard, Myers, 2008).

La energía que emite el Sol llega a la Tierra en forma de ondas electromagnéticas que se desplazan por el espacio en todas las direcciones. Este efecto se llama radiación y hace referencia a un fenómeno físico vibratorio que se representa en forma de ondas. La cantidad de energía transportada por las ondas electromagnéticas es proporcional a su frecuencia, que es el número de veces que la onda se repite completamente por unidad de tiempo. Cuando mayor es la frecuencia, mayor es la energía que transporta toda la onda. (Martínez, 2010).

De la radiación solar, que llega a la atmósfera de la tierra, una parte es reflejada hacia el espacio, una parte es absorbida por el vapor de agua y aire; otra parte es dispersada por moléculas de aire, vapor de agua, aerosoles y partículas de polvo. La parte de la radiación solar que llega a la superficie de la tierra sin esencialmente ningún cambio de dirección se llama radiación directa. La radiación dispersada que llega a la superficie de la tierra de varias direcciones es la llamada radiación difusa. La radiación global es la suma de la radiación directiva y difusa sobre una superficie horizontal. (Salgado, 2007).

1.13.1 Constante solar

La constante solar es la tasa de la energía solar total en absoluto longitudes de onda incidente en una unidad de área expuesta normalmente a los rayos del sol en una unidad astronómica. No es una verdadera constante pero parece cambiar ligeramente, unas pocas décimas de un por ciento durante períodos de años. Tal vez debería ser llamado "factor solar." El valor de la constante solar de la NASA se basa en un promedio ponderado de varios valores y es de 1353 W/m², lo que equivale a 4871 KJ/m² h. El error estimado en este valor es de ± 21 W/ m² o cerca de 2% (Gueymard, Myers, 2008). La radiación solar se compone de la radiación electromagnética emitida por el Sol en las regiones espectrales que van desde los rayos X a las ondas de radio. En la figura 7 se muestra la gráfica de la radiación solar la cual tiene un rango espectral de alrededor de 300nm hasta 4,000 nm (Gueymard, Myers, 2008). Es importante establecer que para la activación del TiO₂ como fotocatalizador, se requieren fotones de longitudes de onda inferiores a 387 nm, los cuales pueden obtenerse a partir del Sol.

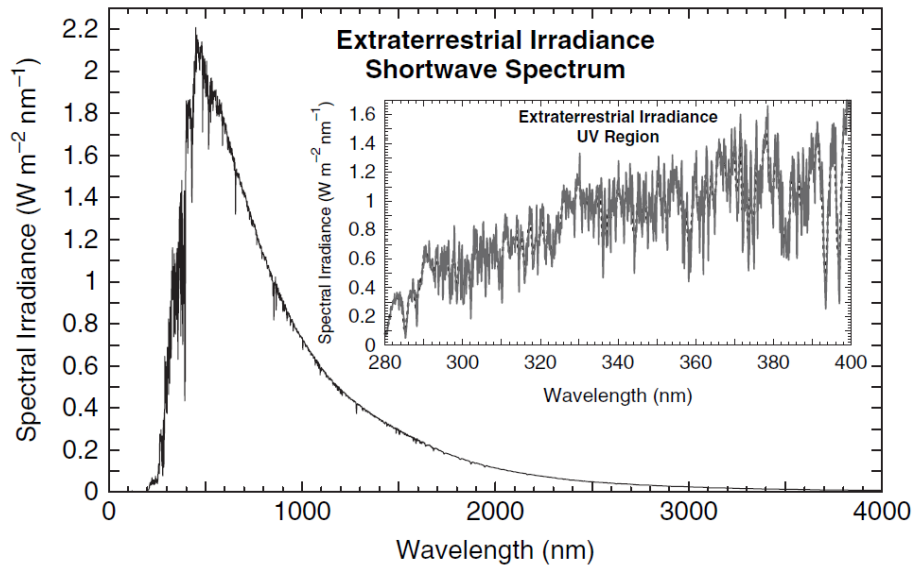


Figura 7. Espectro solar extraterrestre (Gueymard, Myers, 2008)

1.14 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea, es una tecnología de oxidación avanzada, la cual se basa en la absorción directa o indirecta de un sólido, que normalmente es un semiconductor, con energía suficiente, igual o superior a la energía del gap del semiconductor. Las reacciones de oxidación o reducción se presentan en la superficie del sólido excitado o en la región interfacial entre el sólido excitado y la solución, sin que el catalizador (el sólido) sufra cambios químicos. En esta interfase hay una densidad local de carga diferente a la del seno de ambas fases, produciéndose un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga. La interfase semiconductor (solución acuosa) tiene como rasgo distintivo que la redistribución de carga se extiende significativamente tanto del lado de la solución como del lado del semiconductor. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas; por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso, o por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador (fotosensibilizadores), las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor (Marín, Montoya, Monsalve, Granada, Ríos, Restrepo, 2007).

Los semiconductores presentan la característica de ser a temperaturas bajas aislantes y a temperaturas elevadas o con cualquier otro método de aporte energético externo comportarse como conductores. Si la energía aportada ha sido lo suficientemente importante (igual o superior al "gap" o intervalo entre las bandas de conducción y valencia) el electrón habrá pasado de la banda de valencia a la banda de conducción, saltando la distancia energética que las separaban y que no es otra que la de la banda prohibida (E_g), creando así una vacante electrónica o hueco en la banda de valencia (Cabello, 2000).

La diferencia más destacable entre un metal y un semiconductor es que la "vacante" dejada por el electrón liberado como consecuencia de la energía recibida, se comporta como si fuera una nueva partícula libre con una carga positiva y una masa comparable a la del electrón. Esta pseudo-partícula recibe el nombre de hueco (Cabello, 2000).

A diferencia de los metales, algunos semiconductores estabilizan los pares "electrón-hueco". Esto asegura a los pares un tiempo de vida lo suficiente largo como para permitir que estas especies participen en la transferencia electrónica

interfacial. Además, la fotoexcitación genera usualmente pares e^-/h^+ (ecuación 1) equilibrados en los bordes de las bandas de conducción y valencia. Los componentes de estos pares activados, cuando son transferidos a través de la interfaz heterogénea, son capaces, respectivamente, de reducir y oxidar a un sustrato adsorbido (ecuación 2 y 3) (Cabello, 2000).

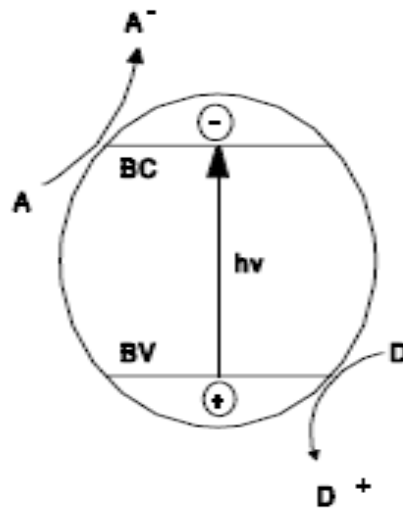
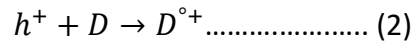
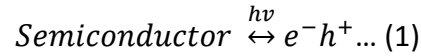


Figura 8. Esquema de posible mecanismo de transferencia de electrón/hueco (Cabello, 2000)

En la figura 8 se observa un hueco alcanza la superficie del semiconductor puede reaccionar con un sustrato adsorbido por transferencia interfacial de electrones. De este modo, un donante de electrones adsorbido, puede ser oxidado por transferencia de un electrón a un hueco fotogenerado en la superficie. Y un aceptor adsorbido puede ser reducido por aceptación de un electrón desde la superficie. El atrapamiento de huecos genera radicales catiónicos D^+ y el de electrones radicales aniónicos A^- .

Estos radicales iónicos pueden participar a través de diversos mecanismos:

- Pueden reaccionar consigo mismo o con otros adsorbatos
- Pueden volver a recombinarse por transferencia electrónica para formar estados excitados de algunos de los reactivos, o perder la excitación energética por un camino diferente del de la irradiación.
- Pueden difundirse desde la superficie del semiconductor y provocar reacciones químicas en el interior del volumen del disolvente (Cabello, 2000)

1.15 Mecanismo y cinética de la fotocatalisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea obedece al mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, en la mayoría de los casos con la velocidad de reacción que se elige como la expresión de la actividad catalítica (Hermann, 2010).

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k(KC)}{1+KC} \dots \dots \dots (4)$$

$$k_{app} = kK \dots \dots \dots (5)$$

Sustituyendo (5) en (4) e integrando la ecuación (4) con respecto al tiempo de reacción se tiene:

$$-\ln \frac{C}{C_0} = k_{app} * t \dots \dots \dots (6)$$

La descripción más detallada de la ecuación cinética se encuentra en el Apéndice A

1.16 Parámetros importantes en la oxidación por fotocatalisis heterogénea

La energía necesaria para activar el catalizador puede ser suministrada por medio de lámparas o luz solar, el espectro energético en el cual los electrones interactúan es cerca del espectro visible y ultravioleta (UV) que van desde los 240nm hasta 700nm.

1.16.1 Catalizador

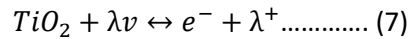
El catalizador juega un papel muy importante en proceso; es por eso que se debe de emplear un catalizador con ciertos criterios para una óptima reacción y, por ende, una alta eficiencia. Los criterios a alcanzar son los siguientes:

- Debe ser un semiconductor
- Inercia química: resistencia a la foto-corrosión, al ataque de los reactivos e insolubilidad en agua
- Potencial redox de la banda de conducción suficientemente positivo para oxidar los hidroxilos o el contaminante directamente y potencial redox de la banda de valencia suficientemente negativo para reducir el oxígeno o la especie que se desee reducir
- Ancho de la banda que permita la activación con luz solar, es decir, con radiación visible o UVA.
- Baja toxicidad
- Fácil acceso

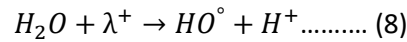
Para que se efectúe la fotocatalisis heterogénea, ambos, luz y catalizador, son necesarios para alcanzar o acelerar una reacción química. “Así, la fotocatalisis puede ser definida como la aceleración de una fotoreacción mediante un catalizador” (Herrmann, 2005). En el caso de la fotocatalisis heterogénea, se emplean semiconductores (sólidos en suspensión acuosa o gaseosa). Existen múltiples de estos fotosensibilizadores tales como: Al₂O₃, ZnO, Fe₂O₃ y TiO₂, CeO₂, ZrO₂, SnO₂, Sb₂O₄, CdS, ZnS.

Cuando un semiconductor está en contacto con un electrolito conteniendo un par redox, la transferencia de cargas ocurre a través de la interfase sólido/liquido (heterogénea), como consecuencia de la diferencia de potencial entre las dos fases. Se forma un campo eléctrico en la superficie del semiconductor y las bandas se curvan con la forma del campo eléctrico desde el interior del semiconductor hasta la superficie.

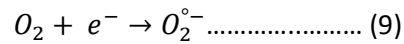
La reacción que se lleva al inicio en la superficie es la activación del catalizador



Una vez que se lleva la primera reacción fotocatalítica (ecuación 13) el agua y los grupos funcionales OH^- reaccionan formando radicales de hidroxilo OH° (ecuación 8).



Los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido (ecuación 9) (Saber, Rasul, Brown, Hashib, 2010).



1.16.2 Concentración del catalizador

Un número de estudios han indicado que la velocidad de degradación fotocatalítica aumenta inicialmente con la carga del catalizador y luego disminuye a valores altos a causa de la dispersión de luz y los efectos de apantallamiento. La tendencia a la aglomeración (interacción de partícula de las partículas) también aumenta a alta concentración de sólidos, lo que resulta en una reducción en el área superficie del catalizador disponible para absorción de la luz y por lo tanto una caída en la tasa de degradación fotocatalítica. Aunque el número de sitios activos en la solución aumentará con la carga del catalizador, un punto parece ser alcanzado donde la penetración de la luz se ve comprometida debido a la concentración de partículas excesiva. El equilibrio entre estos dos fenómenos opuestos resultados en una carga de catalizador óptimo para la reacción fotocatalítica. Un aumento adicional de la carga del catalizador más allá de la óptima dará lugar a la distribución de intensidad de la luz no uniforme, de modo que la velocidad de reacción sería de hecho inferior con aumento de la dosis catalizador (Saber, Rasul, Brown, Hashib, 2010).

1.16.3 Tipo de contaminante

La aplicación exitosa de la oxidación fotocatalítica requiere sistema de investigación en la dependencia de la velocidad de degradación fotocatalítica en la concentración de sustrato (C_o). En la tabla 4 se resume una variedad de pesticidas y compuestos fenólicos estudiados bajo diversas concentraciones iniciales (Saber, Rasul, Brown, Hashib, 2010).

Tabla4. Concentración inicial del contaminante en la de degradación por fotocatalisis heterogénea (Saber, Rasul, Brown, Hashib, 2011)

| Contaminante | Fuente de Luz | Fotocatalizador | C ₀ Rango (mM) | C ₀ Optima (mM) | Referencia |
|-------------------------|---------------|---------------------|--|----------------------------|--------------------------------|
| Fosfamidon | UV | TiO ₂ | 0.1-0.6 | 0.45 | Rahman and Muneer, 2005b |
| Acefato | UV | TiO ₂ | 0.7-1.0 | 1 | Rahman et al. 2006 |
| Difenamida | UV | TiO ₂ | 0.1-0.6 | 0.6 | Rahman et al. 2003 |
| Fenol | Solar | ZnO | 0.027-0.32 | 0.027 | Pardeshi and Patil, 2008 |
| 2,4-Dinitrofenol | UV | ZnO | 0.05-0.09 | 0.09 | Vora et al., 2009 |
| Carbofuran | UV | TiO ₂ | 0.023-0.113 | 0.09 | Mahalakshimi et al. 2007 |
| Thiram | Solar | TiO ₂ | 4.2X10 ⁻⁴ -16.6X10 ⁻⁴ | 4.2X10 ⁻⁴ | Kaneco et al. 2009 |
| Indole-3-ácido acético | UV | TiO ₂ | 0.2-0.6 | 0.3 | Qamar and Muneer, 2005 |
| Indole-3-ácido buterico | UV | TiO ₂ | 0.18-0.6 | 0.3 | Qamar and Muneer, 2005 |
| Lindano | Visible | N-TiO ₂ | 3.45X10 ⁻⁵ -2.07X10 ⁻⁴ | 3.45X10 ⁻⁵ | Senthilnathan and Philip, 2010 |
| Dimetoato | UV | TiO ₂ | 0.0195-0.49 | 0.0195 | Chen et al. 2006 |
| Isoproturon | Solar | TiO ₂ | 0.25-0.75 | 0.75 | Haque and Muneer, 2003 |
| Triclopyr | UV | TiO ₂ | 0.25-1.0 | 0.75 | Qamar et al. 2006 |
| Daminozid | UV | TiO ₂ | 0.50-1.5 | 0.75 | Qamar et al. 2006 |
| Diazinon | UV | ZnO | 0.003-0.005 | 0.003 | Daneshvar |
| Metamidofos | UV | Re-TiO ₂ | 0.1-0.5 | 0.1 | Zhang et al. 2007 |
| 2-clorofenol | UV | Co-TiO ₂ | 0.097-0.583 | 0.097 | Barakat et al. 2005 |
| Resorcinol | Solar | ZnO | 0.05-0.272 | 0.05 | Pardeshi and Patil, 2008 |
| Erioglaucina | UV | TiO ₂ | 0.006-0.02 | 0.006 | Daneshvar |
| Bentazon | UV | TiO ₂ | 0.02-0.062 | 0.02 | Pourata et al. 2009 |
| Profam | UV | TiO ₂ | 0.25-1.3 | 0.75 | Muneer et al. 2005 |
| Propacloro | UV | TiO ₂ | 0.2-1.35 | 1.35 | Muneer et al. 2005 |
| Tebuthionon | UV | TiO ₂ | 0.25-1.5 | 1 | Muneer et al. 2005 |

Se ha indicado en varias investigaciones que a medida que la concentración de los contaminantes aumenta, más y más moléculas del compuesto se adsorben en la superficie del fotocatalizador. Por lo tanto, las especies reactivas (OH y O₂⁻) requerido para la degradación del contaminante también aumenta. Sin embargo, la formación de OH y O₂⁻ en la superficie del catalizador se mantiene constante por una intensidad de luz dada, la cantidad de catalizador y la duración de la irradiación. Por lo tanto, los radicales OH disponibles son inadecuadas para la degradación de contaminantes en concentraciones más altas. En consecuencia, la tasa de degradación de contaminantes disminuye a medida que aumenta la concentración. Además, un aumento en la concentración de sustrato puede conducir a la generación de productos intermedios, que pueden adsorber en la superficie del catalizador. La difusión lenta de los productos intermedios generados a partir de la superficie del catalizador puede dar lugar a la desactivación de los sitios activos sobre el fotocatalizador y el resultado en una reducción en la tasa de degradación En contraste, a bajas concentraciones, el número de sitios catalíticos no será el factor limitante y la tasa de degradación será proporcional a la concentración de sustrato, de acuerdo con aparentes cinética de primer orden (Herrmann, 1995).

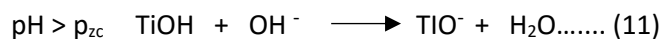
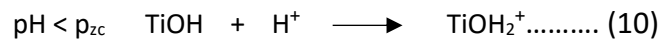
1.16.4 Irradiancia

La intensidad de luz determina la extensión de la absorción de luz por el catalizador semiconductor a una longitud de onda dada. La velocidad de iniciación de la fotocatálisis, para la formación de agujeros de electrones en la reacción fotoquímica es fuertemente dependiente de la intensidad de la luz. La distribución de la intensidad de luz dentro del reactor invariablemente determina la conversión global de contaminantes y la eficiencia de la degradación. A alta intensidad, la velocidad de reacción es independiente de la intensidad de la luz (Saber, Rasul, Brown, Hashib, 2010).

1.16.5 pH

Las características de los contaminantes orgánicos en aguas residuales son muy diferentes en varios parámetros, en particular su comportamiento ya sea, solubilidad en agua y la hidrofobicidad. Mientras que algunos compuestos no tienen carga a pH's en condiciones típicas de agua natural o aguas residuales, otros compuestos presentan una amplia variación en la especiación (o carga) y propiedades físico-químicas. A pH por debajo de su valor de pKa, un compuesto orgánico se encuentra en un estado neutral. Por encima de este valor de pKa, el compuesto orgánico alcanza una carga negativa. Algunos compuestos pueden existir en formas positivas, neutras y negativas en soluciones acuosas. Esta variación también puede influir significativamente su comportamiento de degradación fotocatalítica. El pH varía en aguas residuales de manera significativa y puede desempeñar un papel importante en la fotocatalítico la degradación de contaminantes orgánicos (Saber, Rasul, Brown, Hashib, 2010).

La carga de la superficie del fotocatalizador y la ionización o la especiación (pKa) de un contaminante orgánico puede ser profundamente afectada por el pH de la solución. A veces los productos protonados son más estables en la radiación UV que sus principales estructuras. Por tanto, el pH de la solución puede desempeñar un papel clave en la adsorción y oxidación fotocatalítica de los contaminantes. El estado de ionización de la superficie del fotocatalizador también puede estar protonado y desprotonado en condiciones ácidas y alcalinas, respectivamente, como se muestra en las siguientes reacciones:



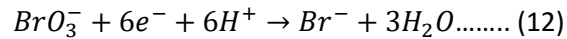
El punto de carga cero (P_{zc}) del TiO_2 (Degussa P25) es ampliamente investigado y esta reportado aproximadamente a un pH de 6.25. Mientras que en condiciones ácidas la carga positiva de la superficie de TiO_2 aumenta, a medida que disminuye el pH; por encima de pH 6.25 la carga negativa en la superficie del TiO_2 aumenta con el aumento de pH. Por otra parte, el pH de la solución afecta a la formación de radicales hidroxilo por la reacción entre los iones de hidróxido y agujeros foto-inducida en la superficie de TiO_2 . Los agujeros positivos son considerados como las principales etapas de oxidación a pH bajo, mientras que los radicales hidroxilo se consideran como las especies predominantes en los niveles de pH neutro o alto (Saber, Rasul, Brown, Hashib, 2010).

1.16.6 Oxidantes (aceptores de electrones)

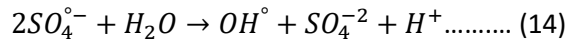
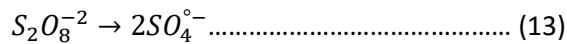
La recombinación electrón- agujero es uno de los principales inconvenientes en la aplicación de TiO_2 en la fotocatálisis ya que causa pérdida de energía. En ausencia de aceptores de electrones o donantes adecuados, la etapa de recombinación es predominante y por lo tanto limita el rendimiento cuántico. Por lo tanto, es crucial para evitar la recombinación de electrones-agujero para asegurar que la fotocatálisis sea eficiente, el oxígeno molecular se utiliza

generalmente como un aceptor de electrones en las reacciones fotocatalíticas heterogéneas. La adición de oxidante externo aceptores de electrones en una suspensión de semiconductores se ha demostrado que mejora la degradación fotocatalítica de los contaminantes orgánicos mediante: (1) la eliminación de la recombinación electrón-agujero mediante la aceptación de la banda de conducción de electrones; (2) el aumento de la tasa de concentración y la oxidación de radicales hidroxilo del compuesto intermedio; y (3) que generan más radicales y otras especies oxidantes para acelerar la eficiencia de degradación de los compuestos intermedios. Desde radicales hidroxilo parecen jugar un papel importante en la degradación fotocatalítica, se ha investigado el efecto de la adición de receptores de electrones tales como H_2O_2 , $KBrO_3$ y $Na_2S_2O_8$ en la degradación fotocatalítica de diversos plaguicidas y herbicidas para mejorar la formación de radicales hidroxilo, así como para inhibir electrón-agujero. En todos los casos la adición de oxidantes ha dado lugar a mayores tasas de degradación de contaminantes en comparación con el oxígeno molecular (Saber, Rasul, Brown, Hashib, 2010).

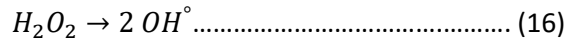
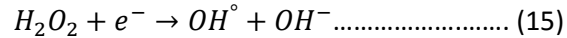
En presencia de $KBrO_3$ la reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



En presencia de $Na_2S_2O_8$ la reacción que se lleva a cabo es:



En presencia de H_2O_2 la reacción que se lleva a cabo es:



1.16.7 Modo de aplicación del fotocatalizador

La eficiencia de los catalizadores de TiO_2 en suspensión se ha demostrado ser superior en comparación con los mismos catalizadores inmovilizados sobre un sustrato (Herrmann, 2005). Esto se puede atribuir al transporte de masa mejorada en forma suspendida. Sin embargo, el costo incurrido para la recuperación del catalizador hace que el sistema de suspensión sea poco práctico. En contraste, el catalizador inmovilizado sería más fácil de manejar, pero probablemente será más costoso debido al ensuciamiento y la desactivación. Las razones para la desactivación incluyen (a) la generación de la reacción por los productos que causan la pérdida de sitios activos sobre la superficie, y (b) el ensuciamiento que cambia la superficie del catalizador mediante el bloqueo de los poros. La estabilidad y de la fotorreactividad del catalizador son fuertemente influenciado por la cantidad de grupos hidroxilo; como la reacción del producto, la densidad de grupos hidroxilo en la superficie del catalizador disminuye, por consiguiente, la actividad del catalizador disminuye. Los resultados experimentales indicaron que los productos intermedios ocupan los sitios activos sobre la superficie del catalizador y condujo a la pérdida de la actividad fotocatalítica. Por lo tanto, mayores esfuerzos deben centrarse en la eliminación de los intermediarios que ocupan los sitios activos del catalizador y regeneran los radicales hidroxilos (Saber, Rasul, Brown, Hashib, 2010).

1.16.8 Modificaciones en la composición y estructura del catalizador

La luz que el catalizador TiO_2 puede utilizar está limitado a la fracción UV de todo el espectro solar. Un número de enfoques se han sugerido para mejorar la actividad fotocatalítica de TiO_2 en la región de la luz visible. Esto es modificando la superficie de TiO_2 , puede ser una de las vías prometedoras para permitir la sensibilidad TiO_2 a la luz visible para su uso en purificación de agua. Los iones metales y no metales pueden ser una alternativa al mejorar la excitación de electrones en la banda de conducción en la superficie minimizando así la recombinación de portadores de carga. Un Dopaje exitoso puede resultar en una mayor eficacia del sistema de fotocatalizador. Varios dopantes por ejemplo utilizado, Sn, Ag, Pb, Re, Bi_3^+ , V^{5+} , Mo^{6+} , Th^{4+} , Pt^{6+} ayudan a mejorar la actividad fotocatalítica sustancialmente para los sistemas examinados. Sin embargo, la fotoactividad del fotocatalizador TiO_2 dopado con metales depende significativamente del dopante, la naturaleza y la concentración de iones, el método de preparación y condiciones de funcionamiento (Saber, Rasul, Brown, Hashib, 2010).

Tanto los resultados positivos y negativos se han registrado en el dopaje con iones metálicos. Se desea que la deposición de los iones metálicos en TiO_2 puede modificar las propiedades fotoconductoras mediante el aumento de la separación de cargas eficiencia entre los electrones y agujeros, y también al actuar como una trampa para los electrones, la inhibición de volumen y recombinaciones superficiales de electrones y huecos que reducen la eficiencia de fotos del fotocatalizador TiO_2 . El aumento en la eficiencia de separación de carga mejorará la formación de ambos radicales libres, hidroxilo y especies de oxígeno activo. En contraste, la actividad fotocatalítica del dopaje de metal se ve afectada por la inestabilidad térmica y la recombinación de electrones y huecos fotogenerados. Las cantidades de concentración de dopaje junto con un resumen de los pesticidas degradados usando un catalizador dopado se muestran en la tabla 5 (Saber, Rasul, Brown, Hashib, 2010).

Tabla 5. Influencia de un dopante al fotocatalizador (Saber, Rasul, Brown, Hashib, 2011)

| Contaminante | Fuente de Luz | Fotocatalizador | % Dopaje | % Dopaje Optimo | Referencia |
|-------------------|---------------|-----------------------------------|-----------|-----------------|--------------------------------|
| Diuron | UV | Pt- TiO_2 | 0-2 | 0.2 | Katsumata et al. 2009 |
| Monocorotofos | Solar | La-ZnO | 0-1 | 0.8 | Anandan et al. 2007 |
| 2,4-DCAA | Visible | CeO ₂ - TiO_2 | 0-10 | 5 | Galindo et al. 2008 |
| Metilparation | UV | Bi^{3+} - TiO_2 | 0-2 | 1.5 | Rengaraj et al. 2005 |
| 4-clorofenol | Visible | N- TiO_2 | 0.21-0.45 | 0.45 | Sun et al. 2009 |
| Clopyralid | Visible | Fe^{3+} - TiO_2 | 0.13-1.48 | 1.27 | Sojic et al. 2010 |
| Mecoprop, MCPP | Visible | Fe^{3+} - TiO_2 | 0.13-1.48 | 0.13 | Sojic et al. 2010 |
| o-cresol | Visible | Pt- TiO_2 | 0-1 | 0.5 | Chen et al. 2006 |
| Lindano | Visible | Ag- TiO_2 | 0-2.5 | 1.5 | Senthilnathan and Philip, 2010 |
| Lindano | Visible | Cr- TiO_2 | 0-2.5 | 2 | Senthilnathan and Philip, 2010 |
| Beta-Cypermethrin | UV | RuO ₂ - TiO_2 | 0.1-0.8 | 0.3 | Yao et al. 2007 |
| Metamidofos | UV | Re- TiO_2 | 0.2-1.0 | 5 | Zhang et al. 2009 |
| Oryzalin | Solar | Th- TiO_2 | 0-0.1 | 0.06 | Devi and Murthy, 2009 |
| Acetamiprid | UV | Ag- TiO_2 | 0-0.12 | 0.75 | Cao et al. 2008 |
| Chlorsulfuron | UV | Sn- TiO_2 | 0-0.2 | 0.11 | Fresno et al. 2006 |
| Phenol | UV | Ag- TiO_2 | 0-1 | 0.75 | Liqiang et al. 2006 |
| Phenol | UV | Pd- TiO_2 | 0-1 | 0.5 | Liqiang et al. 2006 |

1.17 Fotorreactores

La energía proporcionada por el Sol es abundante en cuanto a espacio irradiado en muchas zonas de nuestro planeta, aunque la energía que nos llega al nivel de la tierra es de muy baja densidad, en México la irradiancia solar promedio es del orden de $E_s = 850 \text{ W/m}^2$; debido a esto las aplicaciones de la energía solar que se pueden lograr sin concentrar la irradiancia solar son muy pocas. El uso de concentradores solares nos brinda la oportunidad de aplicar la energía solar en diversas tecnologías y como ejemplos se tienen: la cocción de alimentos, el calentamiento de agua, fotorreactores, la generación de vapor que luego sería usado en generación de energía eléctrica, entre otras (Tapia, del Rio, 2009).

Un fotorreactor es un dispositivo en el cual tanto los fotones como los reactantes están en contacto con el fotocatalizador y una vez transcurrida la reacción dentro de este reactor, este permita recoger el agua tratada, Los fotorreactores difieren de los reactores químicos convencionales principalmente en su geometría; ya que de esta depende en gran medida que los fotones se introduzcan y utilicen de forma eficiente (Tejero, Castrillo, Rodríguez, 2012). En los últimos años ha tenido lugar un importante desarrollo en el diseño de reactores para procesos fotocatalíticos de tratamiento de aguas. En la tabla 6 se enlistan algunos de los fotorreactores. Este desarrollo puede considerarse particularmente notable en el caso de dispositivos para usar la luz solar (Cassano, Alfano, 2000).

En esta situación, toda la radiación solar disponible en el plano de apertura se refleja y se concentra sobre el tubo absorbedor que se encuentra en la línea focal geométrico del cilindro parabólico (Malato, Blanco, Alarcón, Maldonado, Ibáñez, Gernjak, 2007). Los sistemas de concentración se pueden clasificar en tres grupos:

- Colectores de imagen, que enfocan directamente al Sol durante toda la trayectoria diaria. Por lo tanto, en la mayoría de las aplicaciones usan un sistema de seguimiento del disco solar, y se obtienen altas concentraciones de energía solar ($20 < C \approx 14\ 500$).
- Los concentradores de no imagen (entre los que se encuentra el CPC), con la gran virtud de lograr la concentración de energía solar sin el uso de un sistema de seguimiento, disminuyendo el costo del sistema de concentración de energía solar, lo cual hace muy atractivos a estos equipos en diversas aplicaciones solares. En el caso de los concentradores tipo CPC, se pueden lograr concentraciones entre ($1.1 < C \approx 45\ 300$), al ajustar en el diseño el ángulo de apertura.
- Los híbridos enfoque-no imagen, con los que se puede obtener concentraciones hasta del orden de ($C \approx 45\ 300$), aprovechando las bondades de los dos primeros sistemas de concentración. Estos concentradores se integran por una etapa o dos etapas de concentración solar de imagen, seguida de una concentración final de no imagen (Tapia, del Rio, 2009).

Tabla 6. Características de Colectores (Grijalva, 2008)

| Seguimiento | Tipo de Colector | Tipo de Absorbente | Rango de Temperatura (°C) |
|--------------|----------------------|--------------------|---------------------------|
| Estacionario | Plano | Plano | 30-80 |
| | Tubo Evacuado | Plano | 50-200 |
| | Parabólico Compuesto | Tubular | 60-240 |
| En un eje | Reflectores Fresnel | Tubular | 60-250 |
| | Cilindro Parabólico | Tubular | 60-300 |
| | Cilindro Parabólico | Tubular | 60-301 |
| En dos ejes | Disco Parabólico | Focal | 100-500 |
| | Helióstato | Focal | 150-2000 |

1.17.1 Colectores parabólicos compuestos

En la figura 9 se muestra un colector solar el cual consiste en un receptor y un concentrador. El receptor es el elemento donde la radiación es absorbida. El concentrador o también llamado sistema óptico es la parte del colector solar que refleja la radiación incidente sobre su superficie al receptor. La apertura del concentrador es el área a través de la cual la radiación solar entra al concentrador. En un colector solar la razón de concentración geométrica se define como la razón del área de apertura entre el área del absorbedor o receptor (Salgado, 2007).

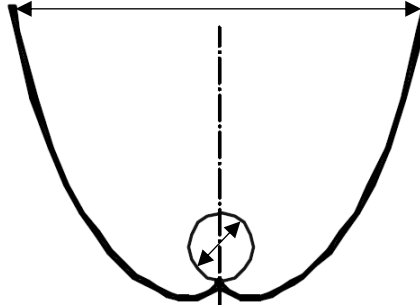


Figura 9. Colector Parabólico Compuesto (CPC) (Salgado, 2007)

El colector parabólico compuesto con receptor tubular está formado por dos secciones distintas, una sección de involuta en la parte cercana al receptor y un segmento en forma de una parábola. Los concentradores CPC son estacionarios y captan tanto la radiación directa como una fracción de radiación difusa (Salgado, 2007).

Capítulo 2

Desarrollo experimental

2.- Desarrollo experimental

En este capítulo se describe las técnicas de desarrollo que se utilizaron para la realización del colector parabólico compuesto, los detalles de ingeniería del reactor. La descripción de los equipos utilizados para la experimentación, la preparación de las soluciones, así como los datos generales de los reactivos.

2.1 Diseño colector parabólico compuesto

La fabricación del colector parabólico compuesto fue la primera etapa del experimento, la cual consistió en obtener el perfil del CPC con base a una razón de concentración geométrica ($CR= 1$), con un radio del receptor de 0.025 m, debido a que la $CR=1$, se utilizaron las ecuaciones (18 y 19) que son respectivamente para la involuta (Baum, 1984).

$$CR = \frac{1}{\text{sen}(\theta_{max})} \dots\dots\dots (17)$$

$$x = r(\text{sen}\varphi - \varphi\text{cos}\varphi) \dots\dots\dots (18)$$

$$y = r(-\text{cos}\varphi - \varphi\text{sen}\varphi) \dots\dots\dots (19)$$

Donde

$$0 \leq \varphi \leq \frac{\pi}{2} + \theta_{max} \dots\dots\dots (20)$$

La impresión 3D fue una buena opción para la fabricación del perfil, que fue construido con ácido poli-láctico (PLA, con una precisión de 0.1 mm) por lo que redujo el margen de error. El perfil del CPC en tres dimensiones fue realizado en AutoCAD 2012.

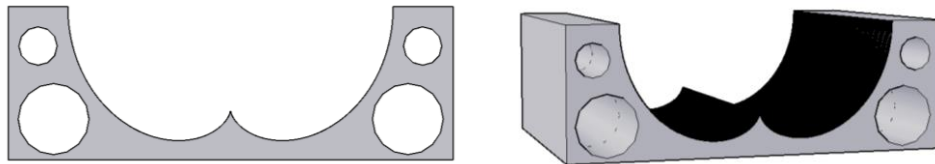


Figura 10. Perfil del colector CPC

Una vez adquiridos los perfiles se comenzó con la elaboración del fotorreactor (figura 10), que consistió de un tanque de cloruro de poli-vinilo con capacidad de 1.0 L, conectado a un conjunto de tubos (foto-reactor) de vidrio boro-silicato mediante tubing flexible de 0.5 pulgadas de diámetro nominal, e impulsado por una bomba de drenado de 127 V de CA, 35 Watts y con capacidad nominal de 20 L/min. La regulación del valor del Número de Reynolds (Re) se realizó tanto con una válvula de esfera de 0.5 pulgadas de diámetro que fue colocada en serie entre la bomba y el conjunto de tubos, y con un control de velocidad para cargas eléctricas rotatorias de bajo consumo, que controló las revoluciones de la bomba de agua. Los tubos del fotorreactor son 4, miden 0.2 m de longitud útil (con terminación tipo oliva de 0.05 m de longitud por lado, para conectar con tubing flexible) y 0.025 m de diámetro externo (espesor de pared de 1.5 mm) dispuestos en serie y colocados en el foco de un colector de parábola compuesta (CPC) con relación de concentración geométrica de valor unitaria.

Los espejos del CPC fueron de aluminio electro-pulido en film auto-adherible (MirrorFilm; Reflectech, USA) colocado sobre perfiles y para una mejor adherencia se elaboraron unos perfiles de madera de 1.5cm de grosor los cuales fueron colocados en cada extremo de cada perfil.

Todo el sistema estuvo dispuesto en una estructura de aluminio provista de ruedas, de forma que todos los componentes del reactor estuvieran contenidos en la estructura y ésta pudo transportarse muy fácilmente. Los conectores de PVC y el tubing estuvieron recubiertos de lámina de aluminio para minimizar el deterioro de estos componentes por la acción del intemperismo. Se colocó un termómetro de carátula analógico tipo termopar (Metron, de 0 a 120 °C; Infra, México). La temperatura en el reactor no fue controlada, siendo que no se utilizó aislamiento alguno se consideró solo un incremento pequeño en la temperatura global del agua en su interior.



Figura 11. Reactor fotocatalítico

El volumen irradiado en los 4 tubos en conjunto fue de 0.315 L, por lo que la $(\text{volumen total}) / (\text{volumen irradiado}) = 3.17$ para todas las pruebas efectuadas. Dentro del reactor, el agua en tratamiento circuló desde el tanque hasta los tubos de los colectores CPC y de ahí de nuevo al tanque de forma cíclica durante el tiempo de cada prueba, de forma que la operación fue de forma discontinua o por lotes. El reactor fotocatalítico se colocó con los tubos y sus CPC de manera horizontal debido a que el estudio se realizó en verano y en esta época la irradiancia UVA horizontal es mayor que aquella sobre una superficie inclinada y orientada hacia el sur en la Ciudad de México (Morales-Mejía y Almanza, 2014).

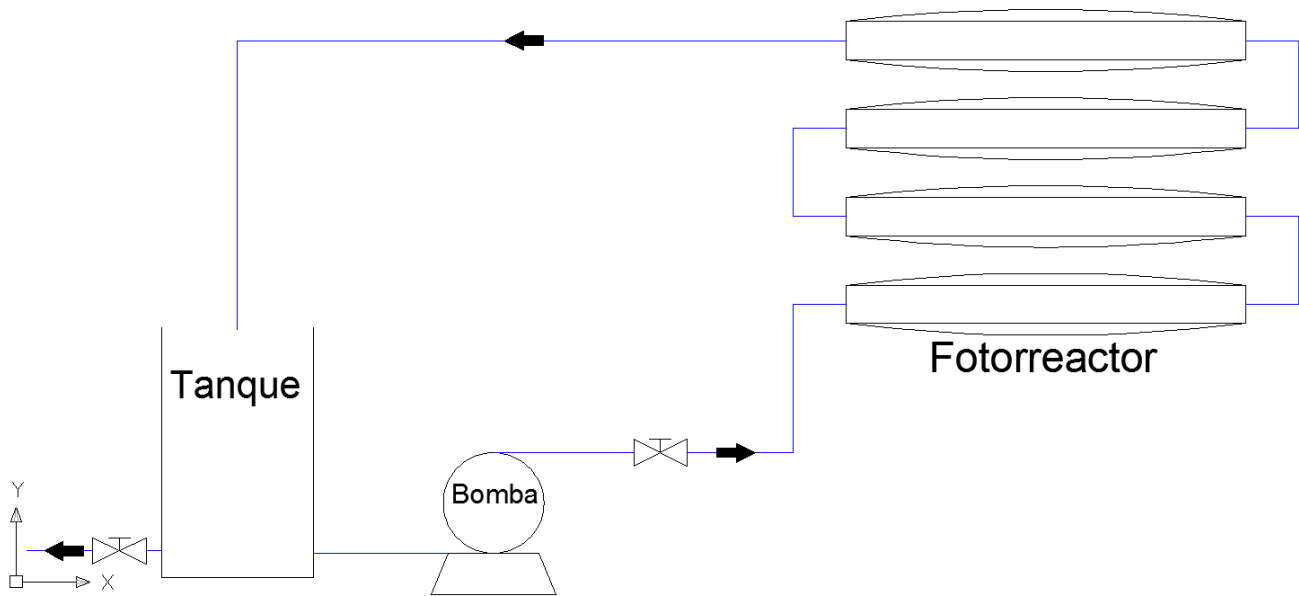


Figura 12. Diagrama de flujo

Como se observa en la figura 12 el diagrama de flujo, los colectores parabólicos compuestos se conectaron en serie, y dependiendo de la prueba se colocó una bomba o dos bombas de igual forma colocada en serie para aumentar el flujo volumétrico dentro del sistema.

2.2 Equipo experimental

Balanza analítica

Para la acción de pesado se llevó a cabo en una balanza analítica, marca OHAUS de la serie PIONNER, con una capacidad de 210 g y una legibilidad de lectura de 0.0001 g.



Figura 13. Balanza Analítica

Filtros de membrana

Los filtros fueron utilizados para separar el TiO_2 de la muestra ya que el TiO_2 genera interferencias al momento de hacer el barrido de absorbancias. El filtro de membrana esta hecho de polipropileno con un tamaño de poro de $0.50 \mu\text{m}$ y un diámetro de 13mm.



Figura 14. Filtro de membrana

Espectrofotómetro UV-visible

Para poder observar la evolución de la absorbancia del contaminante en solución acuosa, se utilizó un espectrofotómetro de marca Shimadzu modelo UV1601. El espectrofotómetro cuenta con dos lámparas, las cuales cubren el rango de 190nm hasta 1100nm lo cual abarca la región del ultravioleta y la región visible. Para llevar a cabo la lectura de las absorbancias la muestra se colocó en una celda de cuarzo para evitar interferencias. La operación del espectrofotómetro fue de barrido con una velocidad media.



Figura 15. Espectrofotómetro Shimadzu UV-1601

Medidor de irradiancia ultravioleta

Para la medición de la radiación ultravioleta contenida en el espectro solar, se utilizó un radiómetro Lutron, modelo YK-35UV el cual nos da la radiación en mW/cm^2 .



Figura 16. Radiómetro YK 35UV

2.3 Soluciones y reactivos

Atrazina

Las soluciones de atrazina fueron efectuadas en agua destilada a pH natural ya que el pH no tiene ningún efecto en la degradación de atrazina (Khan, 2014). La atrazina es marca Sigma-Aldrich (pureza de 99%), para facilitar el pesado y un menor margen de error se preparó un volumen de 10 L con una concentración de 5 ppm de atrazina



Figura 17. Frasco de atrazina

Agente oxidante

El persulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) con 98% de pureza (Reasol S.A. de C.V., México), fue el agente oxidante utilizado, tiene un aspecto cristalino blanco con un peso molecular de 283.03 g/mol.



Figura 18. Agente oxidante ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)

Fotocatalizador

El dióxido de Titanio (TiO_2) se ocupó como fotocatalizador. Tiene una apariencia blanca y es un polvo nanométrico marca Evonik (Aerosil P25) con un peso molecular de 79.86 g/mol.



Figura 19. Fotocatalizador TiO_2

2.4 Desarrollo experimental

La experimentación se basó en diferentes tipos de prueba; las no fotocatalíticas y las fotocatalíticas; algunas pruebas experimentales se realizaron por duplicado o triplicado. Cada una permitió encontrar las condiciones óptimas para una eficiencia elevada en la oxidación de la atrazina por fotocatalisis heterogénea solar; los procesos no fotocatalíticos que se llevaron a cabo fueron: hidrólisis, fotólisis y termólisis. Mientras, en las pruebas fotocatalíticas se modificaron variables, como la concentración del agente oxidante y el tiempo de residencia hidráulico.

La necesidad de estudiar conjuntamente varios factores obedeció a la posibilidad de que el efecto de un factor cambie en los niveles de otros factores, esto es, que los factores interactúen. Si se investiga un factor por separado, el resultado puede ser diferente al estudio conjunto y es mucho más difícil describir el comportamiento general del proceso o encontrar el óptimo. Como se muestra en la tabla 7, se utilizó un arreglo factorial de dos bloques; esto favoreció a encontrar la combinación de niveles de los factores que producen un valor óptimo de la variable dependiente.

| Tabla 7. Diseño experimental factorial de bloques (a, b, c: repeticiones) | | | |
|---|-----------|------------|----------|
| Agente oxidante C_0 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) | Re 5515.4 | Re 11030.8 | Re 14850 |
| 0 M | a, b, c | a, b, c | a, b, c |
| 1×10^{-5} M | NE | a, b | NE |
| 1×10^{-4} M | NE | a, b, c | NE |
| 0.75×10^{-3} M | a, b, c | NE | NE |
| 1×10^{-3} M | a, b, c | a, b, c | a, b, c |
| 1.25×10^{-3} M | a, b, c | NE | NE |
| 5×10^{-3} M | NE | NE | a, b, c |

2.4.1 Hidrólisis

La hidrólisis se realizó en un frasco ámbar con un volumen de 250 mL de solución de atrazina con una concentración de 5 ppm, la solución se almaceno a temperatura ambiente y en un lugar oscuro. Esta prueba se inició desde el comienzo de las pruebas y finalizo hasta la última prueba realizada, lo que suma un lapso aproximado de 7 meses, cada determinado tiempo se tomaba una muestra para observar su comportamiento.

2.4.2 Termólisis

La termólisis se llevó a cabo para valorar la molécula de atrazina y verificar si sufre algún cambio con relación a la temperatura. El volumen utilizado fue de 100 mL de solución de atrazina con una concentración de 5ppm durante un tiempo de 15 min a una temperatura constante de $70^{\circ}\text{C}\pm 2$. Cada dos minutos se tomó una muestra.

2.4.3 Fotólisis

Esta prueba se realizó para evaluar si la energía solar era capaz de degradar la atrazina. La fotólisis consistió en tomar 1 L de solución de atrazina de concentración de 5 ppm, se hizo circular en el fotorreactor durante 3 horas. Durante los primeros treinta minutos se tomaron muestras cada 10 minutos, después cada 20 minutos hasta completar el tiempo señalado. Comenzando la prueba y cada 10 minutos se tomó lectura de la radiación solar.

2.4.4 Fotocatálisis

Para esta prueba se agregó 0.1 g de TiO_2 a 1 L de solución de atrazina de concentración de 5 ppm, se hizo circular por el fotorreactor durante 2 horas. Durante los primeros treinta se tomaron muestras cada 10 minutos, después cada 20 minutos, para poder hacer el barrido en el espectrofotómetro se tuvo que filtrar la muestra para evitar interferencias. Cada 10 minutos se tomó lectura de la radiación solar.

2.4.5 Fotocatálisis con agente oxidante

Para conocer el efecto del oxidante se añadió $1 \times 10^{-3}\text{M}$, $1 \times 10^{-4}\text{M}$, $1 \times 10^{-5}\text{M}$, $5 \times 10^{-3}\text{M}$, $1.25 \times 10^{-3}\text{M}$ y $0.75 \times 10^{-3}\text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (dependiendo de la prueba) mas 0.1 g de TiO_2 a 1 L de solución de atrazina de concentración de 5 ppm se hizo circular por el fotorreactor durante 2 horas. Durante los primeros treinta se tomaron muestras cada 10 minutos, después cada 20 minutos, para poder hacer el barrido en el espectrofotómetro se tuvo que filtrar la muestra para evitar interferencias. Cada 10 minutos se tomó lectura de la radiación solar.

Capítulo 3

Análisis y discusión de resultados

Análisis y discusión de resultados

Existe una serie de métodos de análisis cinéticos en los que se mide una propiedad física del sistema reaccionante a distintos intervalos de tiempo en el transcurso de la reacción. El método espectrofotométrico es una técnica muy utilizada, si una sustancia en solución obedece a la Ley de Lambert-Beer, que establece que la absorbancia de un reactivo o producto es proporcional a su concentración. Por tanto, eligiendo una región del espectro en que la absorbancia corresponda a un solo componente de la mezcla reaccionante, se puede seguir el desarrollo general de la reacción espectrofotométricamente, mediante la medida de la absorbancia a una determinada longitud de onda en función del tiempo (Avery, 2002).

El espectro de absorción de la atrazina presenta un pico máximo en 220 nm (longitud de onda) basado en la literatura (Parra, 2004). Como se puede observar con la gráfica de literatura (figura 20) y la gráfica experimental (figura 21) el pico espectral se encuentra en el mismo rango de longitud de onda.

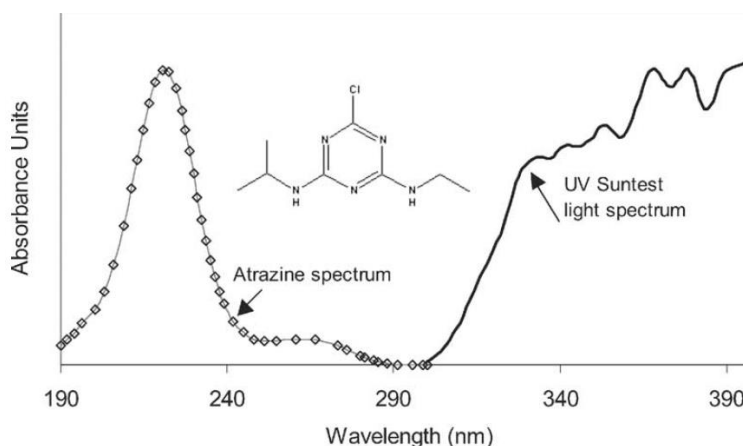


Figura 20. Espectro UV reportado de la estructura de atrazina (Parra, 2004).

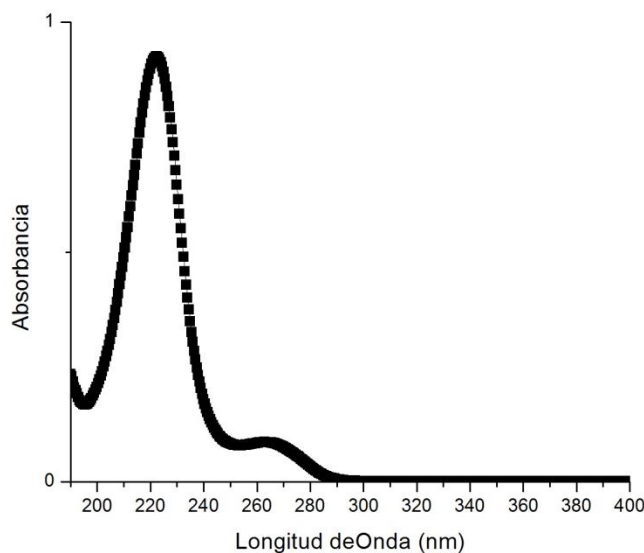


Figura 21. Espectro UV de atrazina determinado experimentalmente en este trabajo

Pruebas no fotocatalíticas

Hidrólisis

Se define como la descomposición de sustancias orgánicas e inorgánicas complejas en otras más sencillas por acción del agua. La prueba de hidrólisis duró 195 días, en los cuales se tomaron muestras periódicamente a razón de 1 muestra semanal. Los resultados de la hidrólisis se presentan en la figura 22, donde se puede observar que las absorbancias se mantuvieron constantes, lo que es congruente con lo reportado ya que los herbicidas triazínicos son considerados estables a temperatura ambiente, a la oscuridad y a pH neutro (Prosen, Zupancic-Kralj, 2005).

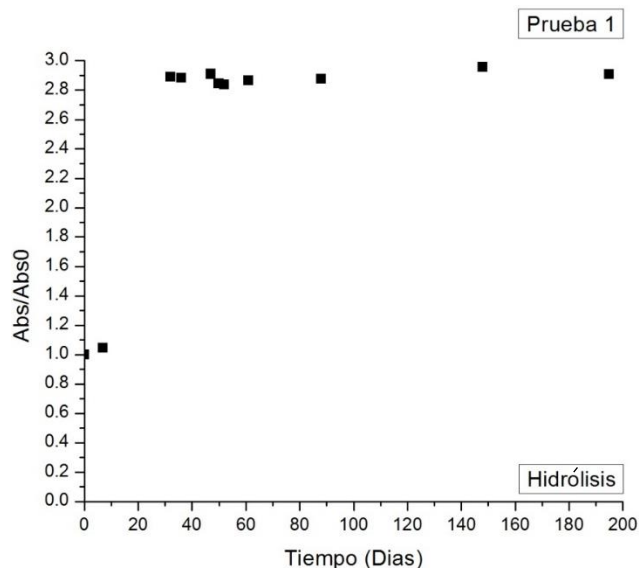


Figura 22. Hidrólisis

Termólisis

Como se observa en la figura 23 el comportamiento de la atrazina bajo condiciones de temperaturas de $70^{\circ}\text{C}\pm 2$ se mantuvo constante esto debido a que la atrazina no sufre ningún cambio en su estructura principalmente en el anillo aromático. Incluso la concentración se incrementó, esto puede ser debido a la evaporación del agua

Fotólisis

La fotólisis se basa en la absorción de un fotón de luz de suficiente energía para conducir una molécula a un estado electrónico excitado, donde quizá sea más probable originar una reacción química que en el estado electrónico fundamental (González, 2001). Esta reacción puede terminar con cualquiera de las siguientes posibilidades: la desaparición de esa molécula o su conversión a un estado excitado (Salazar, 1971).

Se realizaron dos pruebas de fotólisis, como se muestra en la figura 24 el comportamiento de la atrazina vario un poco entre cada prueba esto podría ser porque se ha reportado que a 254 nm UV puede excitar el anillo aromático y por lo tanto, la atrazina podría ser excitado y degradado por UV-254 nm directamente, (Khan, 2014). A partir de estas comparaciones, se puede concluir que a la luz solar, sólo la fracción de irradiación por debajo de 290 nm es responsable de la fotólisis directa de atrazina, lo que confirma los resultados reportados por (Comber, 1999) y (Khan, 2014).

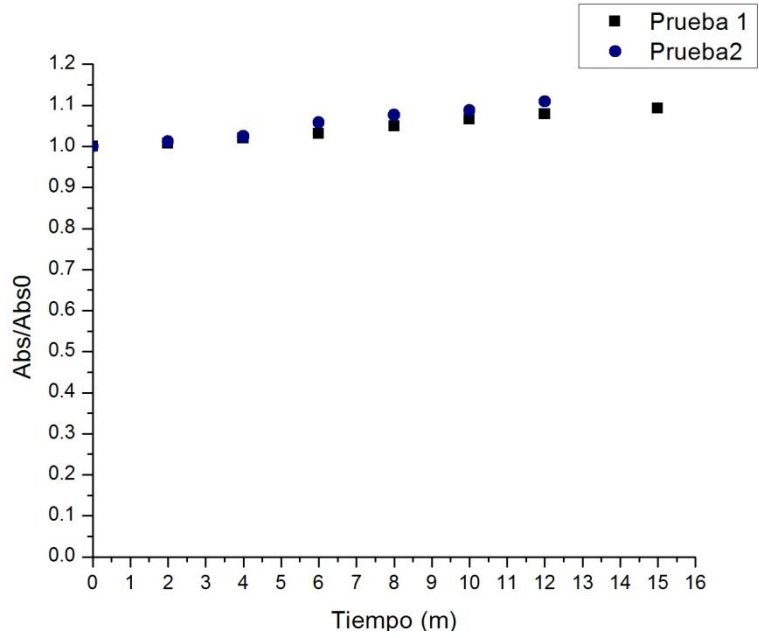


Figura 23. Termólisis

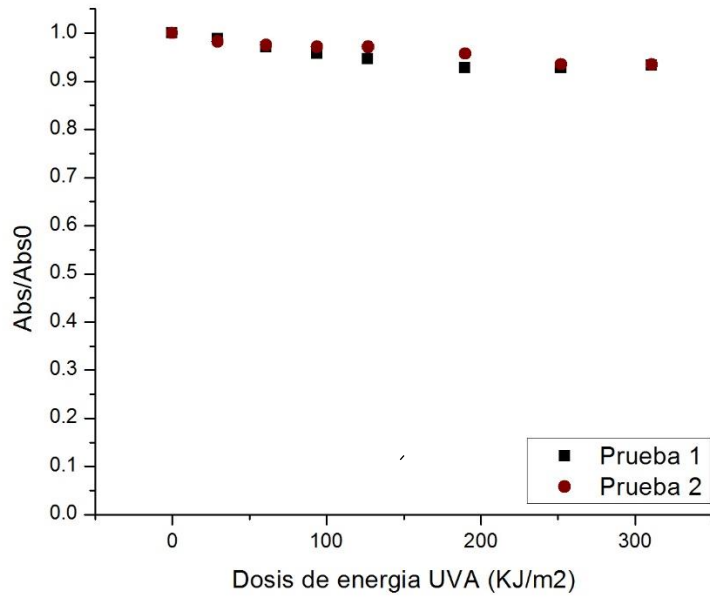


Figura 24. Fotólisis

Fotocatálisis sin agente oxidante

En estas pruebas fotocatalíticas se evaluó el efecto del TiO_2 en la degradación de atrazina a diferente tiempo hidráulico de residencia. En procesos fotocatalíticos donde el catalizador está en suspensión, la cantidad es un parámetro importante que puede afectar la tasa de degradación de los compuestos orgánicos. Las concentraciones óptimas de catalizador descritas en la literatura para TiO_2 Degussa P25 oscilan entre 0.1-5.0 g/L, (Parra, 2004) dependiendo de la naturaleza de los compuestos y de la geometría del fotorreactor.

En las figuras 25, 26 y 27 se muestran los gráficos de la oxidación fotocatalítica de la atrazina, durante una dosis de energía de 350-800 KJ/m^2 y los resultados indican que la fotodegradación de atrazina usando TiO_2 incrementa significativamente a comparación de la fotólisis (figura 25)

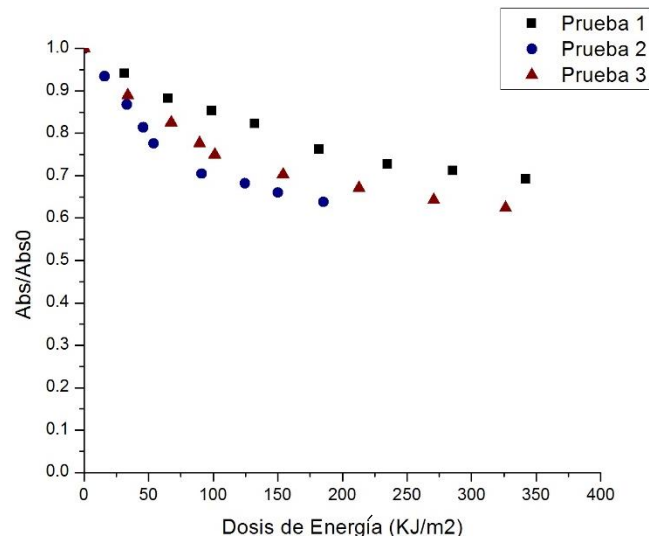


Figura 25. Eficiencia de oxidación de atrazina ($\text{Re}=5515.4$, $[\text{TiO}_2]=0.1\text{g/L}$)

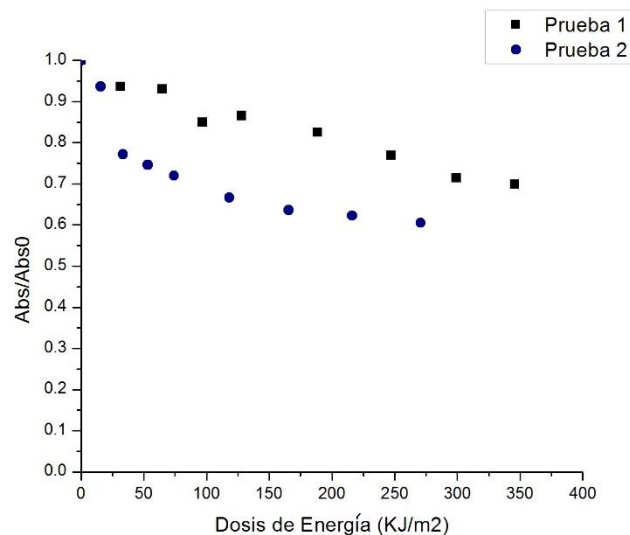


Figura 26. Eficiencia de oxidación de atrazina ($\text{Re}=14,850$ $[\text{TiO}_2]=0.1\text{g/L}$)

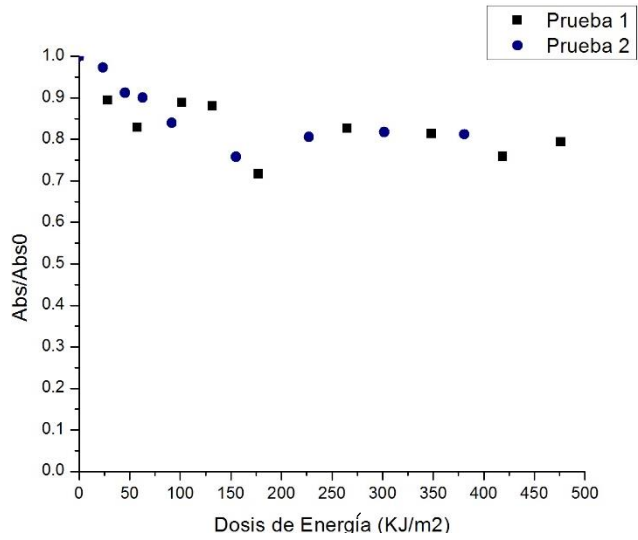


Figura 27. Eficiencia de oxidación de atrazina (Re=11,030.8 [TiO₂]=0.1g/L)

La variable de tiempo de residencia hidráulico se modificó en tres tiempos, 2.6s, 3.5s y 7s. Con los datos de diámetro, densidad, viscosidad, etc., se calculó el Reynolds (Apéndice B) respectivamente para cada tiempo. En cada prueba diferente de Reynolds se realizaron distintas pruebas fotocatalíticas con y sin oxidante, en las gráficas se puede observar que el comportamiento es semejante entre los tiempos hidráulicos de residencia con un porcentaje de remoción de entre el 30 %; para obtener estos valores de remoción se hizo un corte a una cierta dosis de energía la cual fue de 150 KJ/m². También se realizó un estudio estadístico (ANOVA) para comprobar si realmente hubo diferencias entre cada tiempo de residencia hidráulico

Para cada valor de Reynolds se realizaron pruebas con TiO₂ sin agente oxidante. Generalmente, la cinética para la oxidación de contaminantes orgánicos mediante fotocatalisis heterogénea sigue un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood, como aparece en el capítulo anterior, llegando a la (ecuación 21).

$$-\ln \frac{Abs_t}{Abs_0} = k * t \dots\dots\dots(21)$$

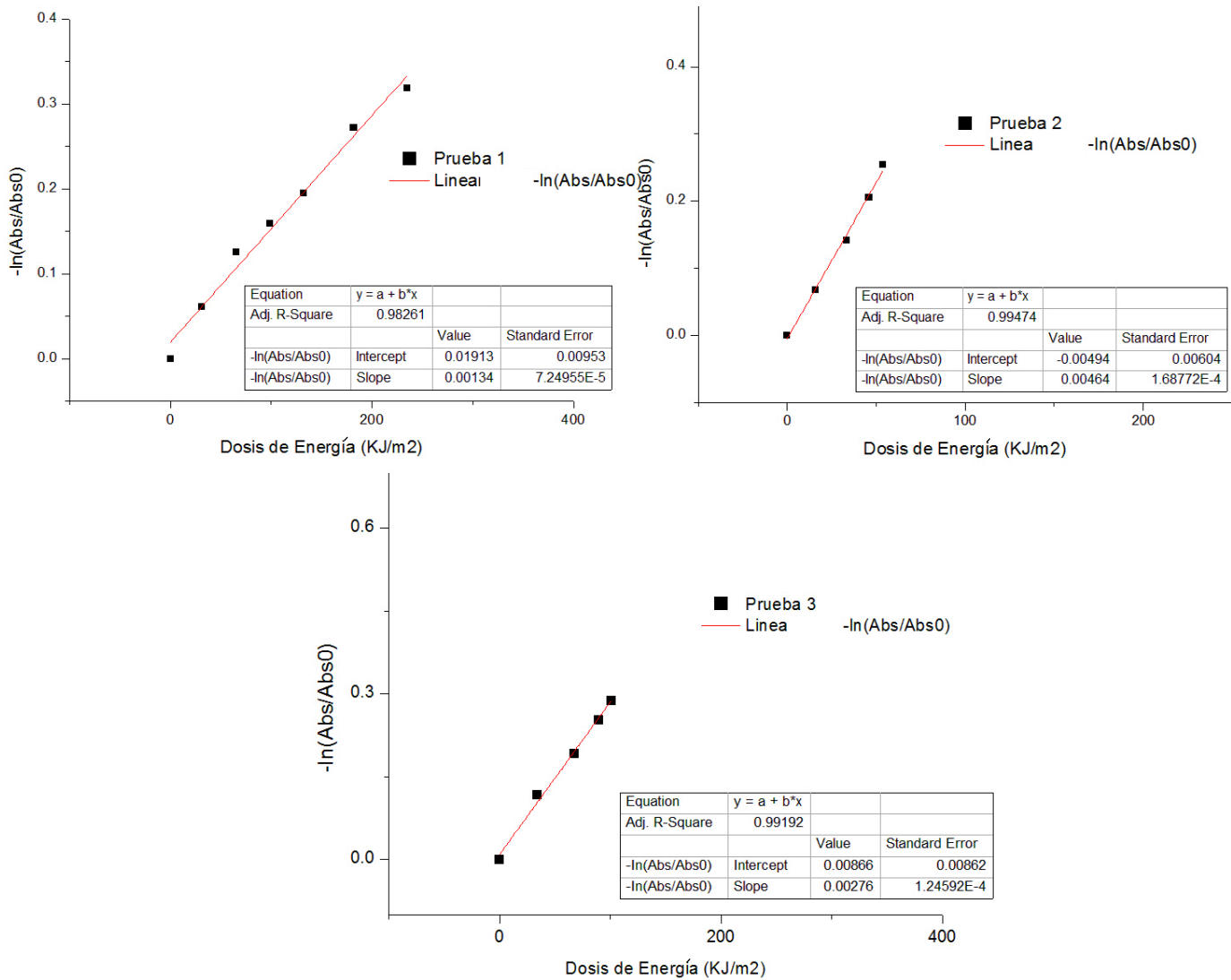


Figura 28. Constante cinética aparente para la oxidación de atrazina $\text{Re} = 5,515.4$ $[\text{TiO}_2] = 0.1 \text{g/L}$.

Como se observa en la figura 28, 31, 32, 34 las gráficas indican un buen ajuste a una cinética de primer orden, la cual se ajustó a la reacción de descomposición de atrazina, ya que r^2 de las tres pruebas son cercanas a la unidad. El valor de la pendiente corresponde al valor de la K_{app} .

Fotocatálisis heterogénea con agente oxidante

Debido a los bajos valores de eficiencia en la degradación de atrazina por fotólisis y fotocatalisis heterogénea, se promovió una adición de oxidante fuerte para que éste interactúe con el electrón foto-generado. El persulfato de sodio tiene un potencial redox de $E_0 = 2.60 \text{ V}$ (Matzek, 2016) y una mayor persistencia en comparación con los oxidantes convencionales usados como el ozono (O_3), el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y el permanganato (MnO_4^-) (Ji, 2014). Las concentraciones utilizadas en las pruebas experimentales se fueron modificando, dependiendo del resultado obtenido en las primeras experiencias, y se valoró el aumentar o disminuir la concentración inicial de persulfato de sodio en las pruebas.

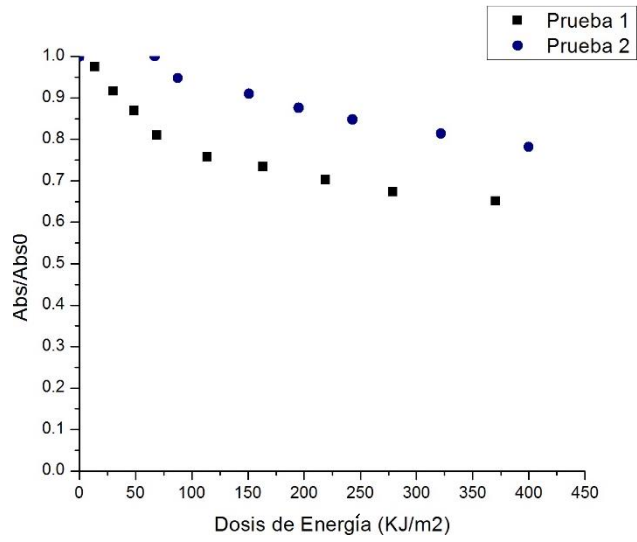


Figura 29. Eficiencia de oxidación de atrazina (Re=11030.8 [TiO₂]=0.1g/L, [Na₂S₂O₈]=1x10⁻⁵M)

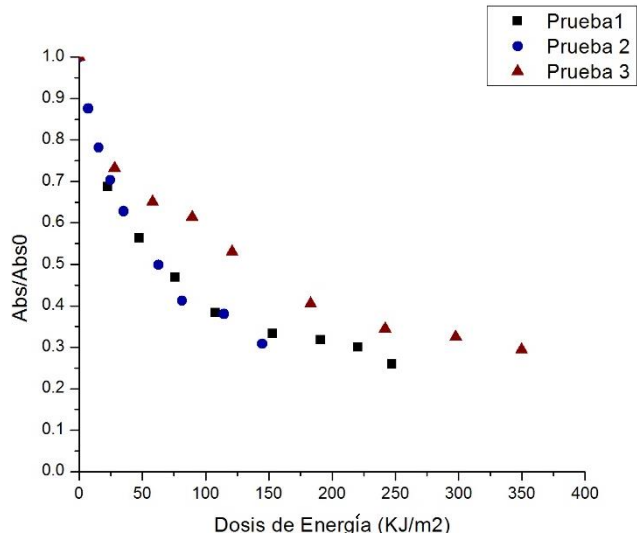


Figura 30. Eficiencia de oxidación de atrazina (Re=14850 [TiO₂]=0.1g/L, [Na₂S₂O₈]=1x10⁻³M)

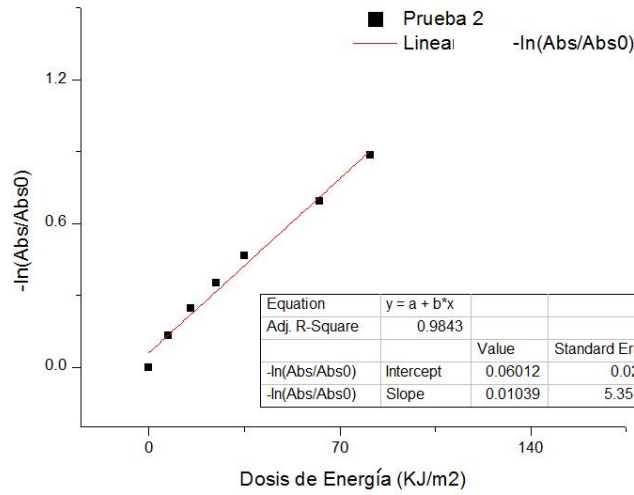


Figura 31. Constante cinética aparente para la oxidación de atrazina [Na₂S₂O₈]=1x10⁻³M, Re=14850.

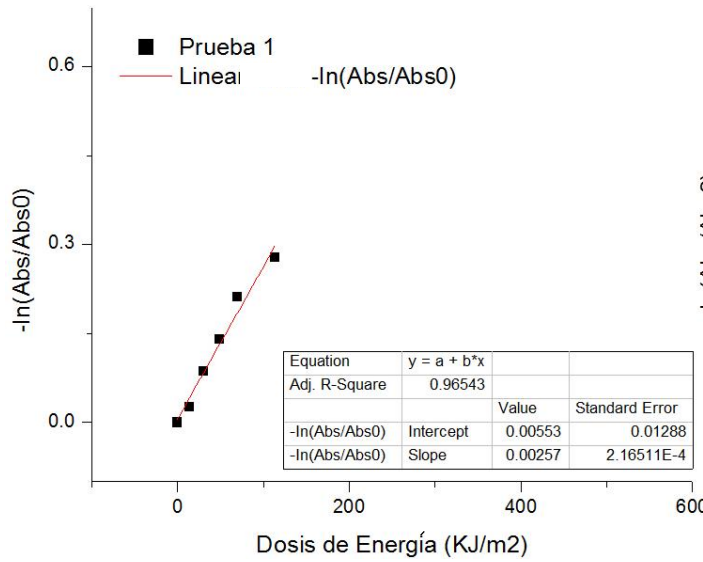
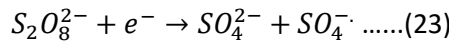
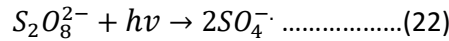


Figura 32. Constante cinética aparente para la oxidación de atrazina [Na₂S₂O₈]=1x10⁻⁵M, Re=11030.8.

En presencia de persulfato la atrazina el rendimiento de remoción se elevó considerablemente esto se debe a que en el medio existen más radicales generados por el TiO₂ y el S₂O₈²⁻.



Esto es porque, el S₂O₈²⁻ puede ser activado por dos vías: una es suministrando energía radiante (ecuación 22) y la otra vía es por medio de un electrón fotogenerado en el fotocatalizador TiO₂, (ecuación 23). En este trabajo, las concentraciones de persulfato variaron de 1x10⁻⁵M a 5x10⁻³M, para una dosis de 1x10⁻³M, como se observa en la (figura 30) la remoción de atrazina es 70% en promedio. En tanto con una dosis de

1x10⁻⁵M el rendimiento de remoción fue muy bajo (figura 29), obteniendo un 28.5 % en promedio. Mientras, para la dosis de 5x10⁻³M de oxidante, se obtuvo un rendimiento también demasiado bajo, como se muestra en la figura 33; esto puede ser debido a que la reacción es inhibida por el exceso de persulfato con radicales sulfato (como se observa en la ecuación 24 (Matzek, 2016), reduciendo la eficacia de la oxidación orgánica).

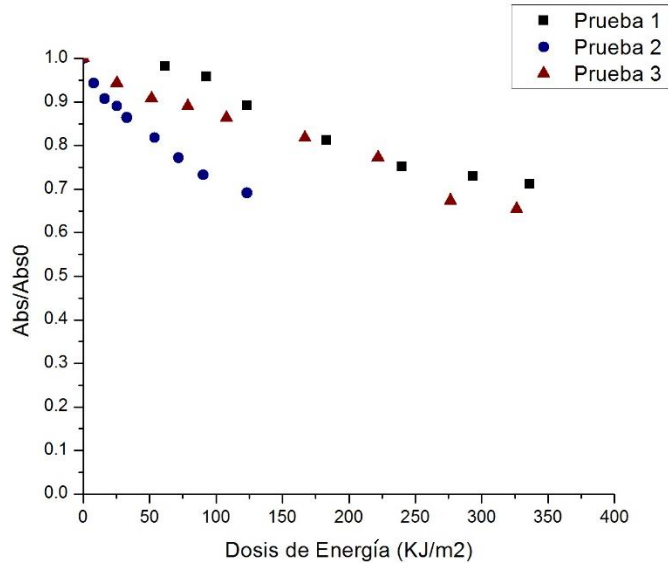
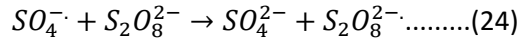


Figura 33. Eficiencia de oxidación de atrazina (Re=14850 [TiO2]=0.1g/L, [Na2S2O8]=5x10⁻³M)

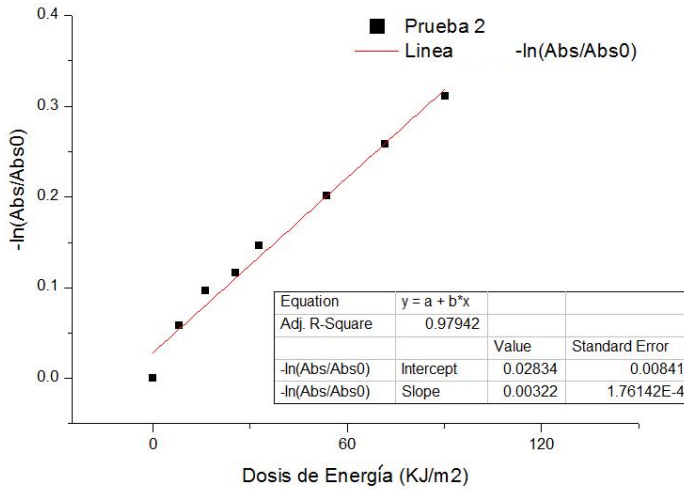


Figura 34 Constante cinética aparente para la oxidación de atrazina [Na2S2O8]=5x10⁻³M, Re=14850.

Es importante establecer que, para comparar adecuadamente todas las pruebas realizadas, se hizo un corte en las reacciones a una misma dosis de energía recibida, la cual fue de 150 KJ/m^2 , para tener un punto de referencia en común.

El efecto de la concentración inicial del agente oxidante sobre el porcentaje de oxidación fotocatalítica se muestra en la tabla 8. La eficiencia aumento considerablemente al incrementar la dosis de persulfato, siendo $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ la concentración optima en los diferentes tiempos de residencia hidráulicos, sin embargo con una dosis de $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ la eficiencia disminuyo considerablemente. En un estudio de activación por UV de persulfato con concentración de $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ y concentración de atrazina $4.64 \times 10^{-6} \text{ M}$ obtuvieron una remoción del 50% (Khan, 2014)

Tabla 8. Oxidación de atrazina a una dosis de energía de 150 KJ/m^2

| Agente Oxidante C_0 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) | Re 5515.4 | Re 11030.8 | Re 14850 |
|---|---------------------|---------------------|--------------------|
| 0 M | 27.43 % \pm 0.071 | 21.56% \pm 0.035 | 24.60% \pm 0.145 |
| $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ | NE | 17.83% \pm 0.124 | NE |
| $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ | NE | 30.43% \pm 0.146 | NE |
| $0.75 \times 10^{-3} \text{ M}$ | 35.38% \pm 0.100 | NE | NE |
| $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ | 50.45% \pm 0.184 | 64.73% \pm 0.0923 | 63.81% \pm 0.077 |
| $1.25 \times 10^{-3} \text{ M}$ | 50.85% \pm 0.073 | NE | |
| $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ | NE | NE | 20.15% \pm 0.092 |

NE- No se experimentó

La constante de rapidez se define como la rapidez de cambio de la concentración de reactivo o producto con el tiempo para una reacción en la cual todos los reactivos se hallan a una concentración unitaria (Latham, 1980). En la figura 35 se puede observar las constantes de rapidez en las distintas pruebas de oxidación de atrazina. Las k_{app} tuvieron una variación lo que significa que la concentración de persulfato si afecta la rapidez con la que la atrazina es oxidada. Siendo la concentración de $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ la que presenta la constante más alta para la degradación. Yola (2014) reporto para una constante de rapidez un valor de 2.22×10^{-2} con unas condiciones de C_0 de atrazina de 5ppm y una C_0 de TiO_2 de 1.5 g/L. Como se observa a medida que se incrementa la concentración de persulfato la k_{app} aumenta, hasta llegar a una dosis de $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ superando esta concentración la k_{app} disminuye esto es resultado de la recombinación del mismo persulfato (ecuación 24).

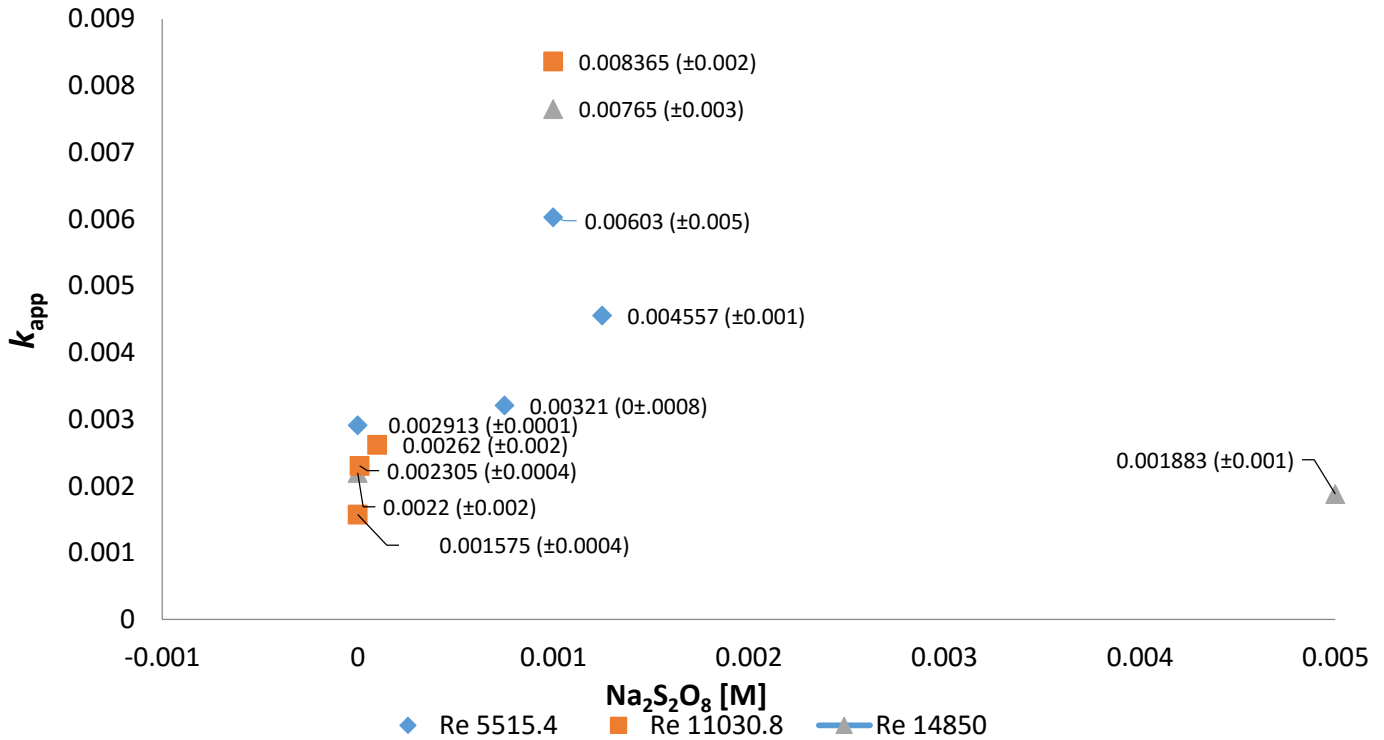


Figura 35. Efecto de la concentración inicial de persulfato de sodio sobre la constante cinética (k_{app}).

Análisis de Varianza (ANOVA)

Con esta información, se realizó la prueba de igualdad de medias para determinar si existe, estadísticamente sustentado una diferencia en los promedios de eficiencia de oxidación y de las constantes cinéticas k_{app} . El análisis de varianza (ANOVA) es un método de prueba de igualdad de tres o más medias poblacionales, por medio del análisis de las varianzas muestrales, de manera que una hipótesis nula típica sería $H_0: \mu_1 = \mu_2$, en tanto que la hipótesis alternativa sería la afirmación de que al menos una media es diferente de la otra (Triola, 2004). En las tablas 9 y 10 se muestran los principales resultados de las pruebas de igualdad de medias realizadas a la eficiencia y a k_{app} , con respecto a los factores Reynolds y persulfato iniciales, para la eficiencia en 150 kJ/m^2 y para la constante k_{app} , respectivamente. Este ANOVA se realizó mediante el software Origin Pro v. 8, de Origin Lab.

Tabla 9. Datos Generales de análisis de varianza con respecto a la eficiencia

| | GL | Suma de cuadrados | Media de cuadrados | Valor F | Valor P |
|---|----|-------------------|--------------------|----------|-----------------------|
| Factor A (Valor de Reynolds) | 2 | 0.00863 | 0.00431 | 0.34233 | 0.71742 |
| Factor B (Concentración inicial de persulfato) | 1 | 0.49363 | 0.49363 | 39.18297 | 6.17X10 ⁻⁵ |
| Interacción | 2 | 0.03246 | 0.01623 | 1.28847 | 0.31423 |
| Modelo | 5 | 0.55562 | 0.11112 | 8.82071 | 0.00141 |
| Error | 11 | 0.13858 | 0.0126 | -- | -- |
| Total | 16 | 0.6942 | -- | -- | -- |

En la tabla 9 se observan los dos factores Reynolds y concentración inicial de persulfato para el factor A (Número de Reynolds) se observa un valor de "F" 0.34233 y un valor de "P" 0.71742, lo que quiere decir que para la variable Reynolds no hay una diferencia significativa en los valores medios, mientras que para el factor B (persulfato inicial) el valor de F es demasiado grande a comparación de P, lo que significa que claramente hay diferencia significativa entre las concentraciones iniciales del oxidante.

Tabla 10. Datos Generales de análisis de varianza con respecto a la k_{app}

| | GL | Suma de cuadrados | Media de cuadrados | Valor F | Valor P |
|--------------------------------|----|-------------------------|-------------------------|----------|---------|
| Factor A (Re) | 2 | 8.6264X10 ⁻⁷ | 4.3132X10 ⁻⁷ | 0.05382 | 0.94785 |
| Factor B(C₀) | 1 | 1.0481X10 ⁻⁴ | 1.0481X10 ⁻⁴ | 13.07749 | 0.00405 |
| Interacción | 2 | 9.8329X10 ⁻⁶ | 4.9164X10 ⁻⁶ | 0.61344 | 0.55902 |
| Modelo | 5 | 1.1977X10 ⁻⁴ | 2.3955X10 ⁻⁵ | 2.98888 | 0.0605 |
| Error | 11 | 8.8186X10 ⁻⁵ | 8.0146X10 ⁻⁶ | 0.94785 | -- |
| Total | 16 | 2.0793X10 ⁻⁴ | -- | -- | -- |

El estadístico F del ANOVA únicamente nos permite contrastar la hipótesis general de que los promedios comparados son iguales. Al rechazar esta hipótesis, sabemos que las medias poblacionales comparadas no son iguales, pero no sabemos dónde, exactamente, se encuentran las diferencias. Por ese motivo se ocupan las pruebas a posteriori o *post hoc*, que no es otra que la comparación de las medias entre cada par de grupos, para poder identificar dónde se producen las diferencias significativas

A continuación en la tabla 11 se resumen los resultados de test posteriori, en la cual aparecen todas las posibles combinaciones dos a dos entre Reynolds; en todas las combinaciones posibles en ninguna se mostró una diferencia significativa, esto se confirma por los valores 0 de la columna Sig. la cual indica el nivel de significancia (denotado por α) que es la probabilidad de que el estadístico de prueba caiga en la región crítica, cuando la hipótesis nula es verdadera. Si el estadístico de prueba cae en la región crítica, rechazaremos la hipótesis nula, de modo que α es la probabilidad de cometer el error de rechazar la hipótesis nula cuando es verdadera (Haber, 1973), (Triola, 2004). Esto quiere decir que si el valor de Sig. es 0 la hipótesis donde las varianzas son iguales (hipótesis nula) se acepta, mientras que si el valor es 1 la hipótesis nula se rechaza

Tabla 11. Test Bonferroni para eficiencias con respecto Reynolds

| Valores de Re contrastados | Diferencia de medias | SEM | Distribución t | Probabilidad | Sig | LCL | UCL |
|----------------------------|----------------------|---------|----------------|--------------|-----|-----------|---------|
| 11030 vs 5515.4 | 0.11398 | 0.0648 | 1.75893 | 0.31901 | 0 | -0.06876 | 0.29673 |
| 5515 vs 14850 | 0.09183 | 0.06797 | -1.35108 | 0.61141 | 0 | -0.09984 | 0.28349 |
| 14850 vs 11030 | -0.02216 | 0.06797 | -0.326 | 1 | 0 | -0.21382- | 0.16951 |

En la tabla 12 se muestran los resultados de otro test posteriori comparando la concentración de persulfato 0 M contra 1×10^{-3} M. Solo se compararon estas dos concentraciones porque fueron las únicas que se realizaron en los tres Reynolds. Como se observa en la columna de Sig. el valor es 1, lo que expresa que si existe una diferencia significativa entre ambas concentraciones. Los límites del intervalo de confianza de las dos últimas columnas permiten estimar entre que limites se encuentra la verdadera diferencia entre las medias de los grupos (Triola, 2004).

Tabla 12. Test Bonferroni para eficiencias con respecto a la concentración

| Valores de C_0 (Na_2SO_8) M, contrastados | Diferencia de medias | SEM | Distribución t | Probabilidad | Sig | LCL | UCL |
|---|----------------------|---------|----------------|--------------|-----|---------|---------|
| 0 vs 1×10^{-3} | 0.35221 | 0.05531 | 6.36765 | 5.31326E-5 | 1 | 0.23047 | 0.47396 |

En el caso del Reynolds con un valor de 11030.8 se realizó el test Bonferroni para saber en concreto cuales son las concentraciones que tiene una diferencia entre ellas. La tabla 13 muestra los resultados obtenidos, como se observa las concentraciones que si difieren son 1×10^{-3} M vs 0 M, 1×10^{-4} M vs 1×10^{-3} M y 1×10^{-5} M vs 1×10^{-3} M esto es porque el valor de Sig es 1 en todas.

Tabla 13. Test Bonferroni para eficiencias con respecto concentraciones con un Re=11030.8

| Valores de C_0 (Na_2SO_8) M contrastados | Diferencia de medias | SEM | Distribución t | Probabilidad | Sig | LCL | UCL |
|--|----------------------|---------|----------------|--------------|-----|----------|----------|
| 1×10^{-3} vs 0 | 0.43165 | 0.10002 | 4.3155 | 0.01537 | 1 | 0.08368 | 0.77962 |
| 1×10^{-4} vs 0 | 0.08872 | 0.10002 | 0.88704 | 1 | 0 | -0.25924 | 0.43669 |
| 1×10^{-4} vs 1×10^{-3} | -0.34292 | 0.08167 | -4.19898 | 0.018 | 1 | -0.62704 | -0.05881 |
| 1×10^{-5} vs 0 | -0.03735 | 0.1155 | -0.32339 | 1 | 0 | -0.43915 | 0.36445 |
| 1×10^{-5} vs 1×10^{-3} | -0.469 | 0.10002 | -4.68891 | 0.00938 | 1 | -0.81697 | -0.12103 |
| 1×10^{-5} vs 1×10^{-4} | -0.12607 | 0.10002 | -1.26046 | 1 | 0 | -0.47404 | 0.22189 |

La tabla 14 muestra las combinaciones de concentraciones experimentadas con un Reynolds de 5515, la tabla de *test pos hoc* indica que en las combinaciones 1×10^{-3} M contra 0 M y 1.25×10^{-3} M contra 0 M hay diferencia de medias mientras para las demás combinaciones no hay una diferencia de medias.

Tabla 14. Test Bonferroni para eficiencias con respecto concentraciones con un Re=5515.4

| Valores de C_0 (Na_2SO_8) M contrastados | Diferencia de medias | SEM | Distribución t | Probabilidad | Sig | LCL | UCL |
|--|----------------------|---------|----------------|--------------|-----|----------|---------|
| 1×10^{-3} vs 0 | 0.23013 | 0.09563 | 2.40638 | 0.2565 | 1 | -0.10257 | 0.56283 |
| 0.75×10^{-3} vs 0 | 0.0795 | 0.09563 | 0.83129 | 1 | 0 | -0.2532 | 0.4122 |
| 0.75×10^{-3} vs 1×10^{-3} | -0.15063 | 0.09563 | -1.57509 | 0.9233 | 0 | -0.48333 | 0.18207 |
| 1.25×10^{-3} vs 0 | 0.23417 | 0.09563 | 2.44855 | 0.24016 | 1 | -0.09853 | 0.56687 |
| 1.25×10^{-3} vs 1×10^{-3} | 0.00403 | 0.09563 | 0.04217 | 1 | 0 | -0.32867 | 0.33673 |
| 1.25×10^{-5} vs 0.75×10^{-3} | 0.15467 | 0.09563 | 1.61726 | 0.86689 | 0 | -0.17803 | 0.48737 |

En un Reynolds de 14850 (tabla 15) el *test pos hoc* muestra que si hay diferencia de medias entre las concentraciones de 1×10^{-3} M contra 0 M y 5×10^{-3} M contra 1×10^{-3} M.

Tabla 15. Test Bonferroni para eficiencias con respecto concentraciones con un Re=14850

| Valores de C_0 (Na_2SO_8) M contrastados | Diferencia de medias | SEM | Distribución t | Probabilidad | Sig | LCL | UCL |
|--|----------------------|---------|----------------|--------------|-----|----------|----------|
| 1×10^{-3} vs 0 | 0.3921 | 0.09179 | 4.27154 | 0.02378 | 1 | 0.0677 | 0.7165 |
| 5×10^{-3} vs 0 | -0.04443 | 0.09179 | -0.48406 | 1 | 0 | -0.36883 | 0.27996 |
| 5×10^{-3} vs 1×10^{-3} | -0.43653 | 0.0821 | -5.31692 | 0.00944 | 1 | -0.72668 | -0.14638 |

Capítulo 4

Conclusiones

Conclusiones

- En este proyecto se logró desarrollar un fotorreactor eficaz, económico y con un bajo consumo de energía, en el cual se comprobó la eficiencia del fotorreactor en la oxidación de atrazina.
- La fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio y un agente oxidante (persulfato de sodio), resulto un proceso apropiado para oxidar compuestos recalcitrantes y persistentes, como fue el caso del herbicida atrazina.
- La rapidez y la eficiencia de degradación de atrazina aumentó al incrementar la concentración inicial del agente oxidante, aunque con una concentración $5 \times 10^{-3} \text{M}$ la eficiencia disminuye considerablemente.
- La concentración más eficiente fue $1 \times 10^{-3} \text{M}$, no obstante con un 25% más de agente oxidante se obtuvieron resultados semejantes, por lo tanto, $1 \times 10^{-3} \text{M}$ sigue siendo la más eficiente debido que con menos persulfato se obtuvieron efectos similares en la oxidación de atrazina.
- La variable del tiempo de residencia hidráulico no fue un factor que afecto significativamente en la degradación de atrazina ya que en los tres tiempos propuestos se obtuvieron resultados similares.
- De acuerdo con los análisis de varianza y las pruebas a posteriori, la eficiencia y la constante cinética, el tiempo de residencia hidráulico no afecto en el proceso de oxidación, en cambio la concentración inicial de persulfato si tuvo una influencia significativa, esto en los tres Reynolds analizados. Las combinaciones entre las concentraciones mostraron que sin persulfato la reacción de oxidación fotocatalítica es más lenta en comparación de la mayoría de pruebas con persulfato.

Referencias

- Avery H. (2002) Cinética Química básica y mecanismos de reacción. Barcelona. Ed. Reverte S.A. de C.V.
- Baca U., Cruz V., Cristóbal V., Gutiereaz M., Pacheco E., Rivera G., Obregón S. (2014). Introducción a la Ingeniería Industrial, Ed. Patria
- Baum H. y Gordon J. (1984). Geometric characteristics of ideal nonimaging (CPC) solar collectors with cylindrical absorber. Solar energy 33 (5), 455-458
- Botello A., Rendón J., Gold G. y Agraz C. (2006). Golfo de México: contaminación e impacto ambiental diagnóstico y tendencia (2 ed.). México.
- Cabello, S. (2000), Degradación fotocatalítica de fenol mediante TiO₂ modificado con metales de transición y sulfato. Tesis Doctoral. Universitas Malacitana
- Cassano A. y Alfano O. (2000) Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors. Catalysis Today. 58(2000), 167-197. Elsevier
- Castells E. (2010). Tratamiento y Valorización Energética de Residuos. Ed. Díaz de Santos. Madrid.
- Campos G. (2003), Saneamiento Ambiental, Ed. San José
- Carvalho, F., Nhan D., Zhong C., Tarares T. y Klaine S. (1998) Tracking Pesticides the Tropic, Químicos, Fitosanidad. 6 (3), 24-30
- CICOPLAFEST (2004) Comisión intersecretarial para el control del proceso y uso de plaguicidas, fertilizantes y sustancias tóxicas. Catálogo de Plaguicidas.
- CONAGUA, 2014. Situación del Subsector Agua Potable, Alcantarillando y Saneamiento. México.
- CONAGUA, 2015. Situación del Subsector Agua Potable, Alcantarillando y Saneamiento. México.
- Cortés H. (2016). Determinación simultánea de hidroxiatrazina, desetilatrazina y atrazina por medio de CLAR-UV-DAD en muestras de agua de las Lagunas de Montebello. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Costa L., Cervera M., Cunill G. y Esplugas V. (2004). Curso de Ingeniería Química: Introducción a los procesos, operaciones unitarias y los fenómenos de transportes, Ed. Reverté, España
- Crane, (1992). Flujo de fluidos en válvulas, accesorios y tuberías. México. McGraw-Hill
- Domènech X., Jardim W. y Litter M. (2012) Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes Recuperado el 17 de Septiembre del 2016 <http://www.estrucplan.com.ar/secciones/producciones/entrega.asp?IDEntrega=2948>
- Fan A., Alexeeff G. (1999). Public Health Goal for Atrazine In Drinking Water, in: E.P. Agency (Ed.) United State of America
- Fewtrell L. y Bartram J. (2001) Water Quality Guidelines, Standards and Health: Assessment of risk and risk management for water-related infectious disease, , Ed. World Health Organization
- Gil M., Soto A., Usma J. y Gutiérrez O. (2012) Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. Revista Producción más Limpia. 347 (2012), 4-72.
- Gómez C., Gortáres-Moroyoqui P. y Drogui P. (2011). Contaminantes emergentes: efectos y tratamiento de remoción. Revista Química Viva Número 2, año 10, agosto

- González U. (2001) Cinética química. Ed. Síntesis. España.
- Grijalva J. (2008). Estudio teórico y experimental de colector solar parabólico para generación de energía eléctrica. Tesis de Licenciatura. Universidad de Chile.
- Goolsby J. (1993), Occurrence and transport of agricultural chemicals in the Mississippi river basin. Science for a changing world July through August. U.S. geological survey circular 1120-C.
- Greenpeace México (2016) Huellas de los plaguicidas en México.
- Gueymard C. y Myers D. (2008) Modeling solar radiation at the earth's Surface, Springer
- Haber A. y Runyon R. (1973) Estadística general. México. Fondo educativo interamericano S.A. de C.V.
- Hanse A., Treviño L., Márquez H., Villada M., González L., Guillén R. y Hernández A. (2013). Atrazina: Un herbicida polémico (versión electrónica). Revista Internacional de Contaminación Ambiental. 29(Número especial de sobre plaguicidas), 65-84.
- Hernández A. y Hansen, A. (2011). Uso de plaguicidas en dos zonas agrícolas de México y evaluación de la contaminación de agua y sedimentos. Rev. Int. Contam. Ambie., 27, 2, 115-127.
- Herrmann, J. (1995). An emerging discipline involving multiphase systems. Catalysis Today 24 (1995) 157-164, Elsevier.
- Herrmann J. (2010), Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 216 (2010), 85-93 Science Direct.
- Izquierdo J., Cunill F., Tejero J., Iborra M. y Fité C. (2004). Cinética de las Reacciones Químicas, Ed. Universidad de Barcelona. España
- Ji Y., Dong C., Kong D., Lu J. y Zhou Q. (2014). Heat-activated persulfate oxidation of atrazine: Implications for remediation of groundwater contaminated by herbicides. Chemical Engineering Journal 263 (2015) 45-54. Science Direct.
- Khan, J., He X., Shah N., Khan H., Hapeshi E., Fatta-Kassinos D. y Dionysiou D. (2014). Kinetic and mechanism investigation on the photochemical degradation of atrazine with activated H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ and HSO_5^- . Chemical Engineering Journal 252 (2014) 393-403.
- Latham J. y Burgess A. (1980) Elementos de cinética de reacciones. México. Ed. El manual moderno S.A.
- Malato S. Blanco J., Alarcón D., Maldonado M., Fernández P. y Gernjak W. (2007) Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. Catalysis Today. 122(2007), 137-149. Science Direct.
- Marín J., Montoya J., Monsalve E., Granda C., Ríos L. y Restrepo G. (2007). Degradación de naranja de metilo en un nuevo fotorreactor solar de placa plana con superficie corrugada; Scientia et Technica, XIII (34), 435-440.
- Martínez P. (2010), Energía solar térmica: técnicas para su aprovechamiento, Barcelona, España. Recuperado el 20 de junio del 2016 https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=fllc3xuVIUYC&oi=fnd&pg=PA1&dq=Pedro+Rufes+Mart%C3%ADnez,+2010&ots=apGmcgABrI&sig=F6ZItNGuVXSZ8gbqauj2Q58C67g&redir_esc=y#v=onepage&q=Pedro%20Rufes%20Mart%C3%ADnez%2C%202010&f=false
- Matzek W. y Carter K. (2016). Activated persulfate for organic Chemical degradation: A review. Chemosphere. 151(2016), 178-188

- Morales-Mejía J. y Almanza R. (2014). Irradiancia uva solar sobre superficies inclinadas 19.4° y fijas en el sur de la ciudad de México. Memorias de la 38 Semana Nacional de Energía Solar, Querétaro, México
- Orta L. (2002) Contaminación de las Aguas por Plaguicidas. *Fitosanidad*. 6 (3), 55-62.
- Pal A., Yew-Hoong G., Yu-Chen L. y Reinhard M. (2010). Impacts of emerging contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of the total environment*, 408, 6062-6069, Elsevier.
- Parra S., Stanca S., Guasaquillo I. y Thampi K. (2004). Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* 51 (2004) 107–11
- Raymundo R. (2008) Parámetros de transporte de atrazina en un andosol y un vertisol de México. Tesis Doctoral. Instituto de Enseñanzas e Investigación en Ciencias Agrícolas.
- Ribaud M. y Bouzaher A. (1994) Atrazine: environmental characteristics and economics of management. Resources and technology división. Agricultural economic report number 699.
- Saber A., Rasul M., Brown R. y Hashib M. (2010). Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management*. 92(2011), 311-330. Science Direct.
- SAGARPA (2015), Encuesta Nacional Agropecuaria.
- Salazar S. (1971). Estudio fotoquímico de la pirazolina. Doctor en ciencias químicas. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Salgado I. (2007). Diseño de colectores solares parabólicos compuestos para estudio de fotocatalisis heterogénea. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Smith A. y Gangolli S. (2002). Organochlorine chemical in seafood: occurrence and Health concerns. *Food and Chemical Toxicology*, 40(2002), 767-779.
- Tapia S. y Del rio P. (2009) Concentrador parabólico compuesto: una descripción opto-geométrica, *Revista mexicana de física*, 55 (2) 141–153.
- Tejero J., Castrillo M., Rodríguez L. y Benguria P. (2012). Fotorreactor para tratamiento de aguas contaminadas. Organización mundial de la propiedad intelectual C02F 1/32 (2006.01)
- Triola F. (2004) Estadística. México Ed. Pearson educación.
- Vargas Y. y Obaya A. (in press. 2017). Cálculo de parámetros de rapidez en cinética química, cinética enzimática y catálisis heterogénea. 2 ed. Editorial FESC UNAM. México.
- Yola M., Eren T. y Atar N. (2014) A novel efficient photocatalyst base don TiO₂ nanoparticles involved boron enrichment waste for photocatalytic degradation of atrazine. *Chemical engineering journal* 250(2014), 288-294.

Apéndices

Apéndice A. Modelos cinéticos de catálisis heterogénea y de Langmuir – Hinshelwood para fotocatálisis heterogénea.

- Catálisis heterogénea

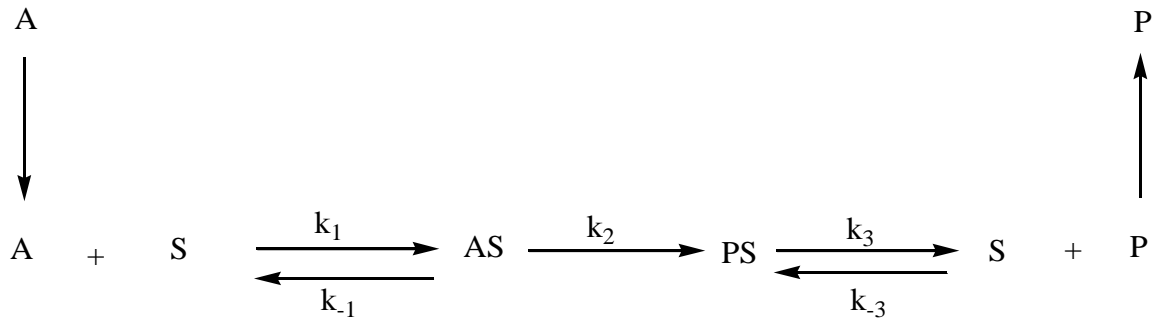


Figura 36. Mecanismo de la fotocatálisis heterogénea (Vargas, Obaya, 2017).

La rapidez de estas reacciones puede representarse como:

$$r = k_2 C_{AS} \quad (25)$$

Si se considera que:

$$C_{AS} = C_S \theta \quad (26)$$

Donde:

C_{AS} = "Concentración" de reactante A en los sitios activos de la superficie

C_S = Cantidad de sitios activos de la superficie por metro cuadrado de catalizador

θ = Fracción de los sitios activos ocupados por A

Y que, por otra parte, la concentración de sitios activos libres es

$$C_{SL} = C_S (1 - \theta) \quad (27)$$

Sustituyendo la expresión 26 en 25:

$$r = k_2 C_S \theta \quad (28)$$

En un momento determinado la cantidad de moléculas de A adsorbidas en la superficie se mantiene constante, generando un estado estacionario. Aplicando el principio de estado estacionario para la concentración de sitios activos ocupados por A:

$$\frac{dC_{AS}}{dt} = 0 = k_1 C_A C_{SL} - k_{-1} C_{AS} - k_2 C_{AS} \quad (29)$$

Expresando las concentraciones en función de las fracciones previamente definidas, C_{AS} y C_{SL} :

$$\frac{dC_{AS}}{dt} = 0 = k_1 C_A C_S (1 - \theta) - k_{-1} C_S \theta - k_2 C_S \theta \quad (30)$$

$$0 = k_1 C_A C_S - k_1 C_A C_S \theta - k_{-1} C_S \theta - k_2 C_S \theta \quad (31)$$

$$\theta = \frac{k_1 C_A C_S}{k_1 C_A C_S + k_{-1} C_S + k_2 C_S} \quad (32)$$

$$\theta = \frac{k_1 C_A}{k_1 C_A + k_{-1} + k_2} \quad (33)$$

Sustituyendo la ecuación anterior en 28:

$$r = \frac{k_1 k_2 C_S C_A}{k_1 C_A + k_{-1} + k_2} \quad (34)$$

Como se puede observar, el orden de reacción respecto a los sitios activos es de uno, sin embargo respecto al reactante es de orden complejo, por lo tanto es más adecuado estudiar la rapidez de las reacciones a través de sus condiciones límite.

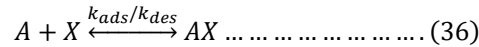
Aplicando la condición límite; si la rapidez de reacción es mucho mayor que las rapidez de adsorción y desorción, significa que $k_2 \gg (k_1 C_A + k_{-1})$, la ecuación 13, toma la siguiente forma:

$$r = k_1 C_S C_A \quad (35)$$

Donde r expresa la velocidad de la reacción, t es el tiempo de reacción, k_{app} es la constante cinética de la reacción para las condiciones experimentales, C_A es la concentración del reactante en un tiempo determinado y C_0 es la concentración inicial del reactante (Vargas, Obaya, 2017).

- Langmuir-Hinshelwood

(Izquierdo, Cunill, Tejero, Iborra, Fité, 2004) partieron de la siguiente expresión:



Rapidez de adsorción: $r_{ads} = k_{ads} C (1 - \theta) \dots \dots \dots (37)$

Rapidez de desorción: $r_{des} = k_{des} C \theta \dots \dots \dots (38)$

En el equilibrio: $r_{des} = r_{ads} = k_{ads} C (1 - \theta) = k_{des} \theta \dots \dots \dots (39)$

$$\theta = \frac{(k_{ads}/k_{des})C}{1+(k_{ads}/k_{des})C} \dots \dots \dots (40)$$

Se define:

$$K = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \dots \dots \dots (41)$$

$\theta =$ relaciona el espacio ocupado por el sorbato con la concentración del sustrato en la fase fluida

Sustituye la ecuación 41 en la 40

$$\theta = \frac{KC}{1+KC} \dots \dots \dots (42)$$

$$r = -\frac{dC}{dt} = k \theta \dots \dots \dots (43)$$

Sustituyendo la ecuación 42 en la 43

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k(KC)}{1+KC} \dots \dots \dots (44)$$

Apéndice B. Cálculo de Reynolds

El diámetro se calculó de la siguiente manera:

$$D_{int} = D_{ext} - \text{Espesor} \dots \dots \dots (45)$$

$$D = 0.025m - 3 \times 10^{-3}m = 0.022m$$

Para obtener la velocidad primero se calculó la longitud total; a partir del primer punto de radiación del fotorreactor hasta la parte final de radiación del mismo.

$$L_{total} = L_{tubos}(4) + L_{codos,olivas}(3) \dots \dots \dots (46)$$

$$L_{total} = (0.3m)(4) + (0.185m)(3) = 1.755m$$

Para calcular la velocidad:

$$v = \frac{L}{\theta} \dots \dots \dots (47)$$

$$v = \frac{1.755m}{2.6s} = 0.675 \text{ m/s}$$

| Tabla 16. Velocidades | |
|-----------------------|-----------------|
| Tiempo (s) | Velocidad (m/s) |
| 2.6 | 0.675 |
| 3.5 | 0.5014 |
| 7 | 0.2507 |

Para obtener del Reynolds los datos de densidad (ρ) y viscosidad (μ) se obtuvieron de tablas a la temperatura correspondiente (Crane, 1992)

$$Re = \frac{D v \rho}{\mu} \dots \dots \dots (48)$$

$$Re = \frac{(0.022m) (0.675 \frac{m}{s}) (1000 \frac{Kg}{m^3})}{0.001 (\frac{Kg}{m s})} = 14850$$

| Tabla 17. Reynolds | |
|--------------------|---------|
| Velocidad (m/s) | Re |
| 0.675 | 14850 |
| 0.5014 | 11030.8 |
| 0.2507 | 5515.4 |

Apéndice C Calculo de dosis de energía recibida en el CPC.

$$E = \int_{t_0}^{t_x} G dt \dots \dots \dots (49)$$

Donde G es la energía irradiada en un superficie (W/m^2). Mientras que E es la energía en una superficie (J/m^2) Debido a que la fuente de radiación es el Sol la energía no se mantiene constante. El tiempo (t) es proporcional a la energía (E) por lo tanto podemos utilizar indistintamente cualquiera de los dos pero para este trabajo resulta más conveniente la dosis de energía.

A partir de los datos obtenidos de la medición de irradiancia ultravioleta se obtuvo la dosis de energía acumulada, resolviendo la integral gráficamente con el programa Origin Pro 8

| Tabla 18 Dosis de Energía | | | |
|----------------------------------|------------|-------------------------|--------------------------------|
| Hora local | Tiempo (s) | Irradiancia (W/m^2) | Energía Acumulada (KJ/m^2) |
| 13:25 | 0 | 56.2 | 0 |
| 13:35 | 600 | 56.7 | 33.87 |
| 13:45 | 1200 | 55 | 67.38 |
| 13:55 | 1800 | 18.5 | 89.43 |
| 14:05 | 2400 | 20.8 | 101.22 |
| 14:15 | 3000 | 52.7 | 123.27 |
| 14:25 | 3600 | 50.2 | 154.14 |
| 14:35 | 4200 | 48.4 | 183.72 |
| 14:45 | 4800 | 48.6 | 212.82 |
| 14:55 | 5400 | 49 | 242.1 |
| 15:05 | 6000 | 46.8 | 270.84 |
| 15:15 | 6600 | 46.1 | 298.71 |
| 15:25 | 7200 | 46.1 | 326.37 |

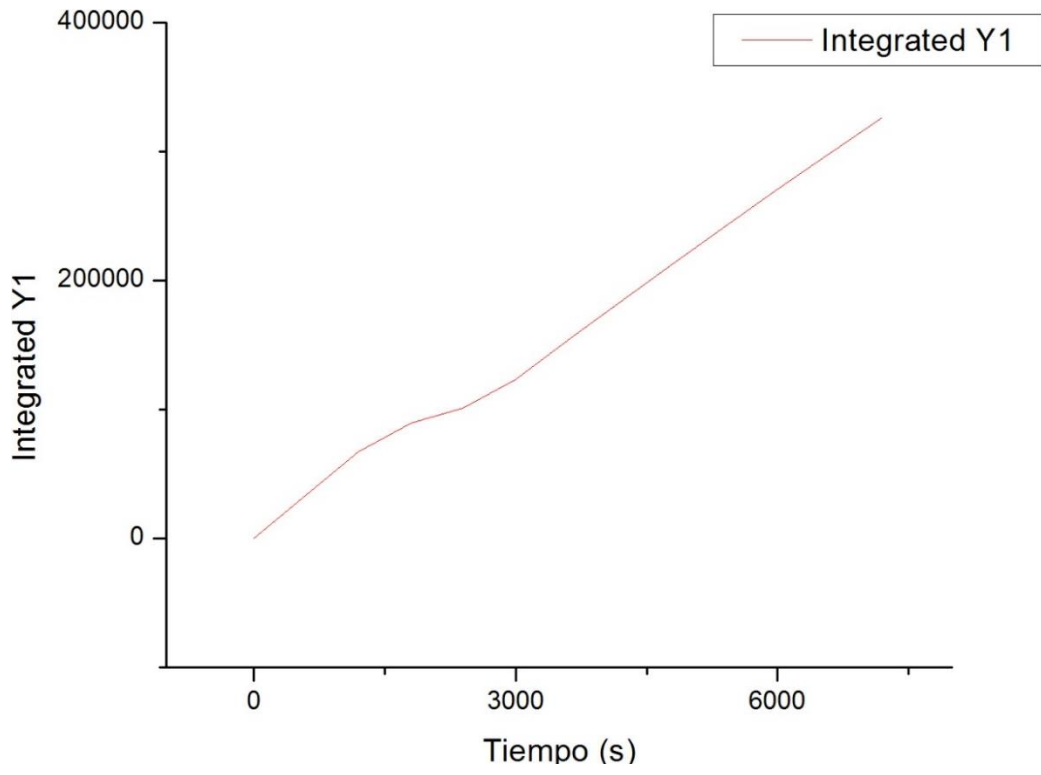


Figura 37. Grafica de los datos de la Integral

Apéndice D Eficiencia de remoción de atrazina

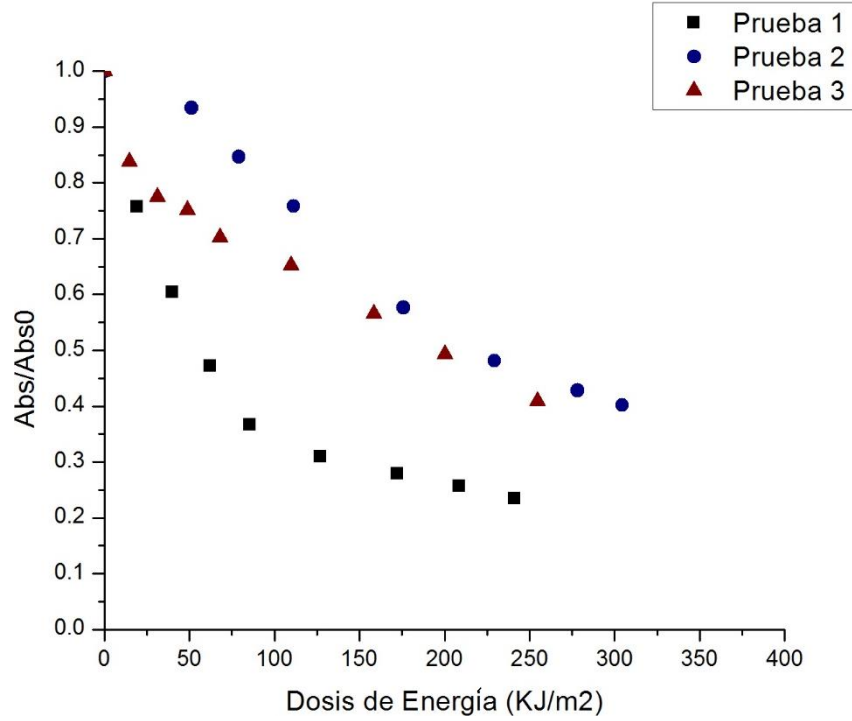


Figura 38. Eficiencia de oxidación de atrazina (Re=5514.5 [TiO₂]=0.1g/L [Na₂S₂O₈]=1x10⁻³M)

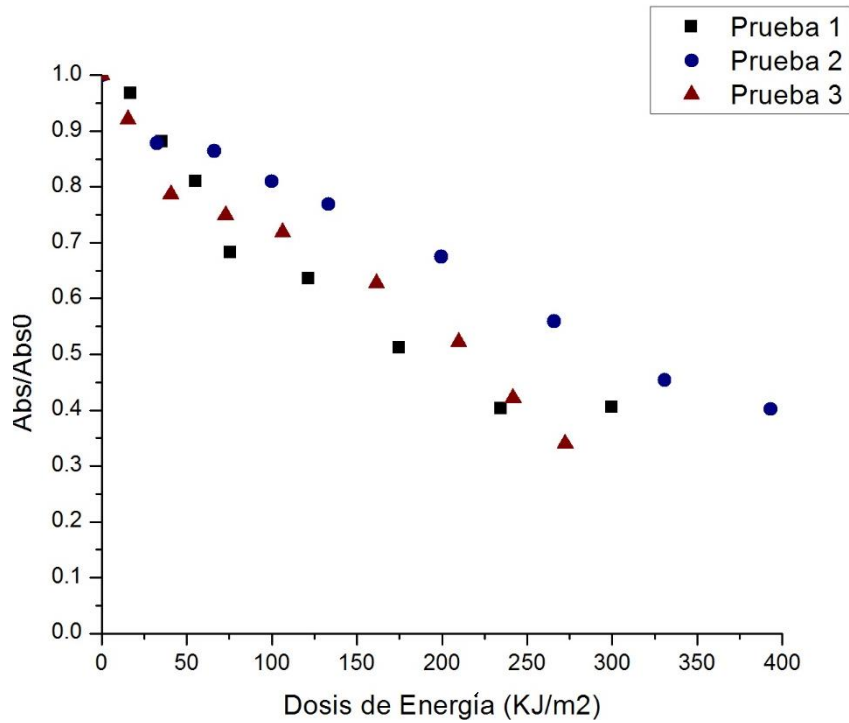


Figura 39. Eficiencia de oxidación de atrazina (Re=5514.5 [TiO₂]=0.1g/L [Na₂S₂O₈]=1.25x10⁻³M)

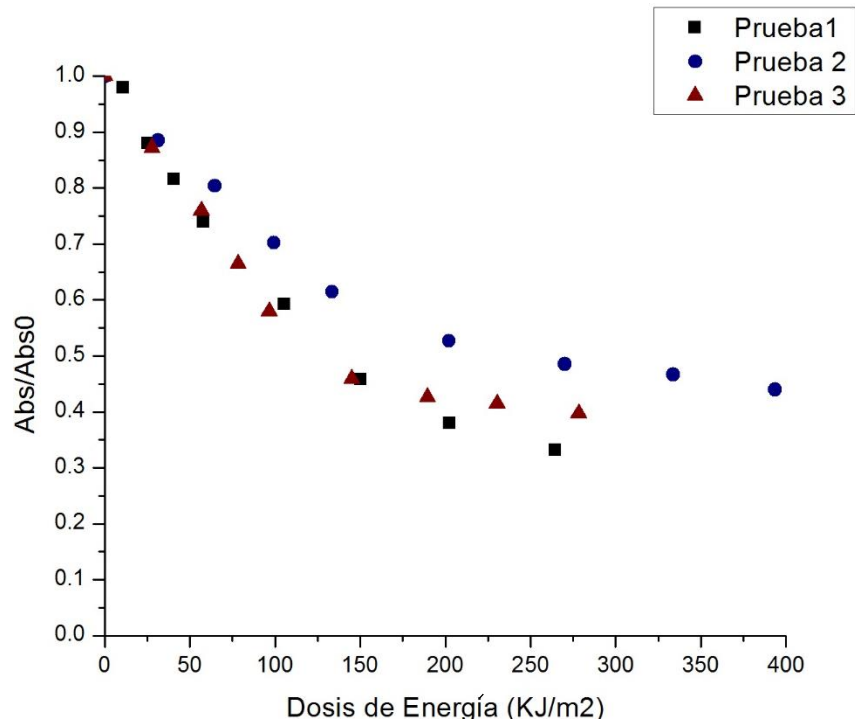


Figura 40. Eficiencia de oxidación de atrazina (Re=5514.5 [TiO₂]=0.1g/L [Na₂S₂O₈]=0.75x10⁻³M)

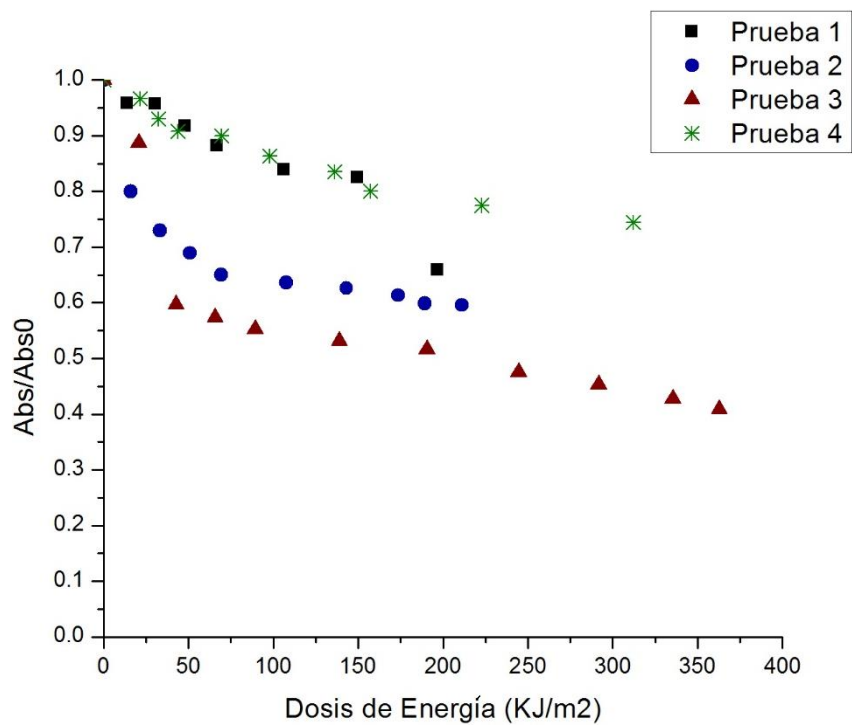


Figura 41. Eficiencia de oxidación de atrazina (Re=11030.8 [TiO₂]=0.1g/L [Na₂S₂O₈]=1x10⁻³M)

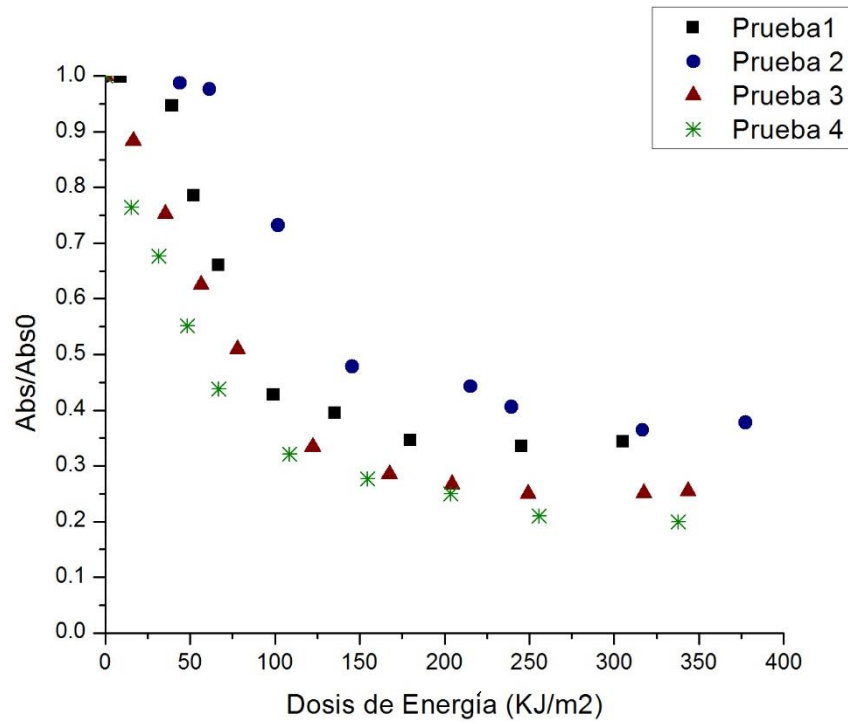


Figura 42. Eficiencia de oxidación de atrazina ($Re=11030.8$ $[TiO_2]=0.1g/L$ $[Na_2S_2O_8]=1 \times 10^{-4}M$)

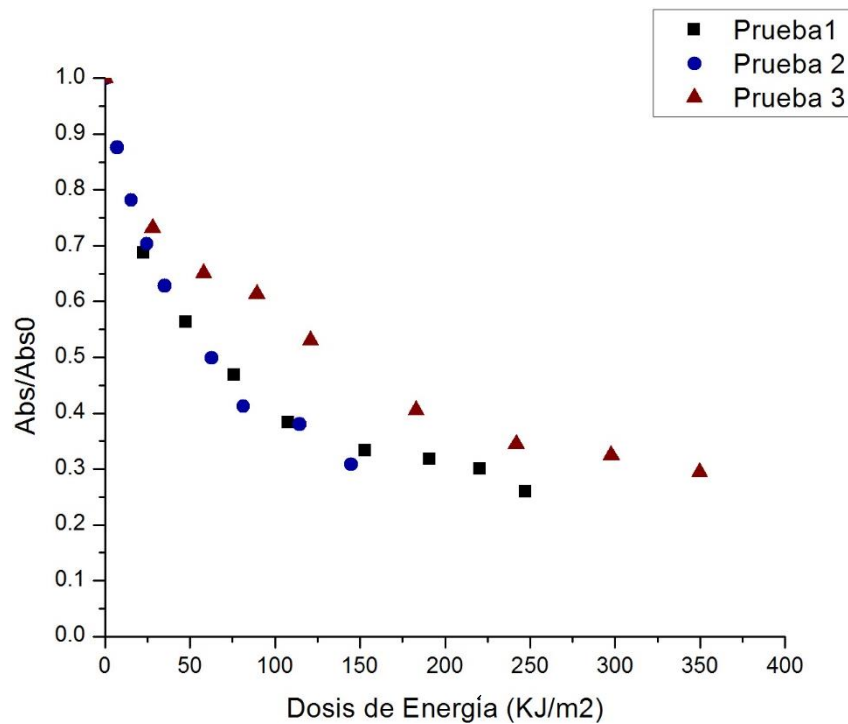


Figura 43. Eficiencia de oxidación de atrazina ($Re=11030.8$ $[TiO_2]=0.1g/L$ $[Na_2S_2O_8]=1 \times 10^{-5}M$)

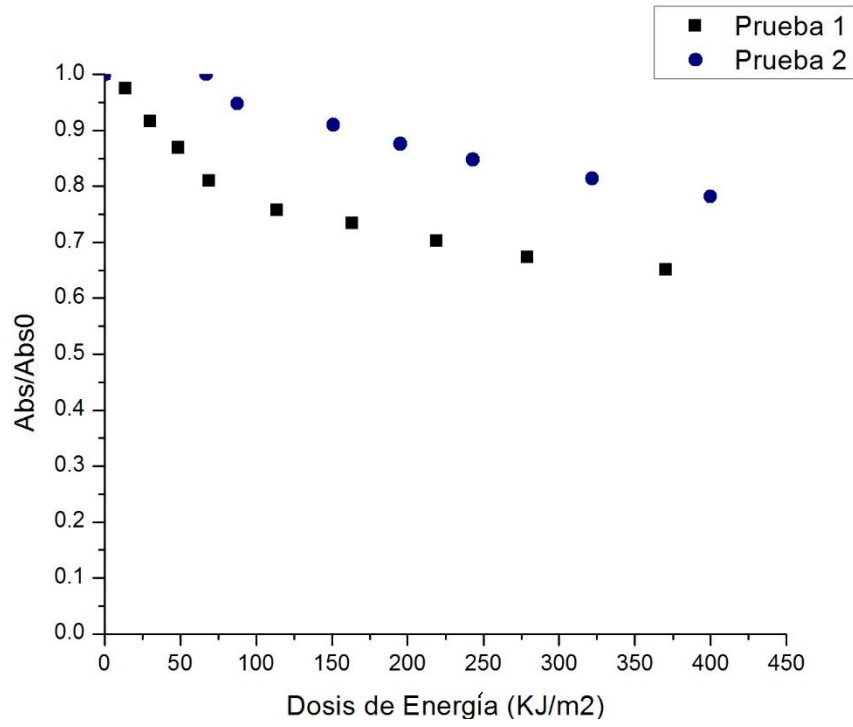


Figura 44. Eficiencia de oxidación de atrazina ($Re=14850$ $[TiO_2]=0.1g/L$ $[Na_2S_2O_8]=1 \times 10^{-3}M$)

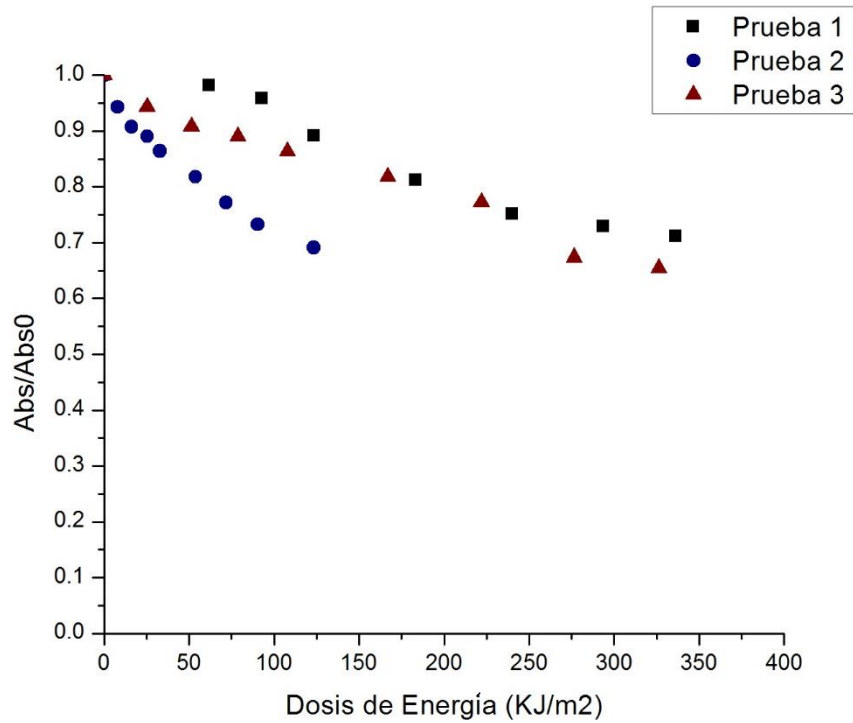


Figura 45. Eficiencia de oxidación de atrazina ($Re=14850$ $[TiO_2]=0.1g/L$ $[Na_2S_2O_8]=5 \times 10^{-3}M$)

Apéndice E Constante cinética K_{app}

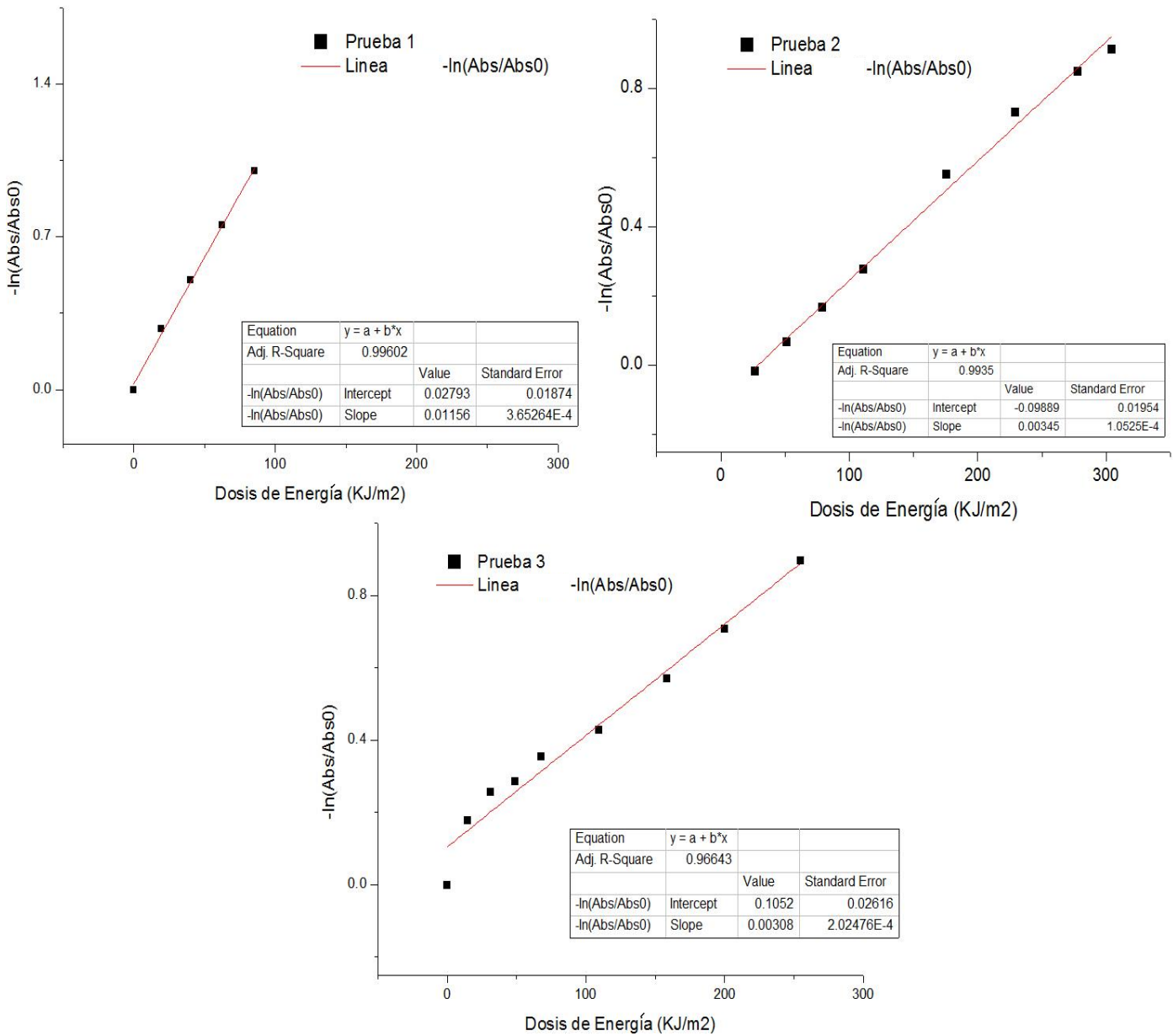


Figura 46. Constante cinética aparente para la oxidación de atrazina $Re=5515.4$ $[TiO_2]=0.1$ g/L $[Na_2S_2O_8]=1 \times 10^{-3}M$

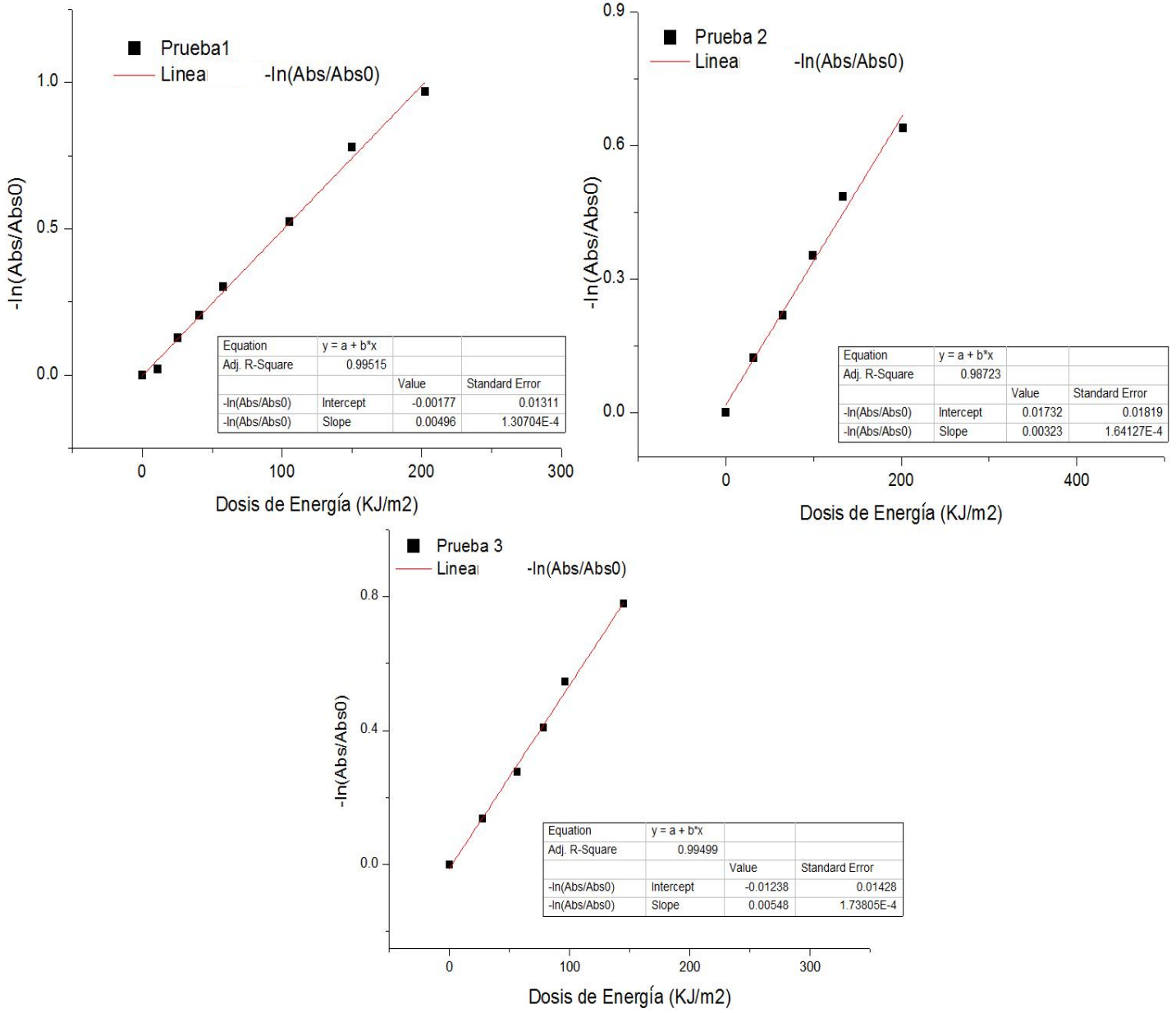


Figura 47. Constante cinética aparente para la oxidación de atrazina $Re=5515.4$ $[TiO_2]=0.1$ g/L $[Na_2S_2O_8]=1.25 \times 10^{-3}M$

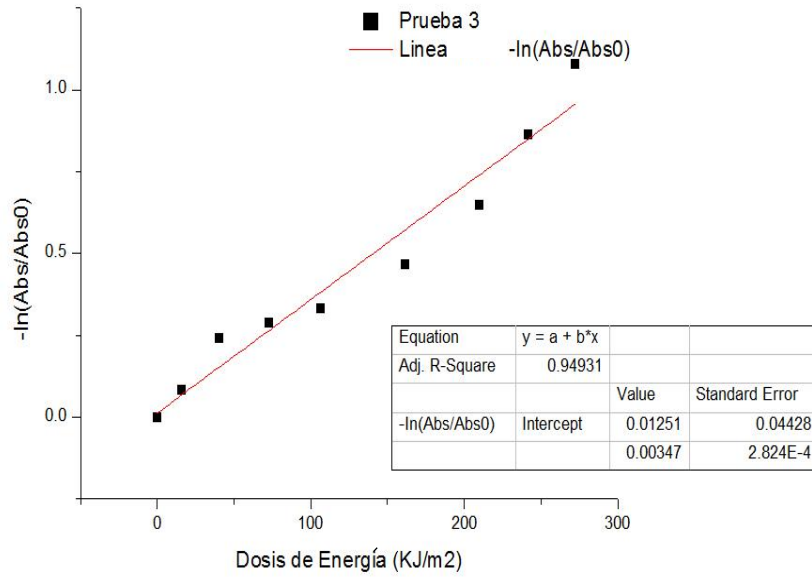
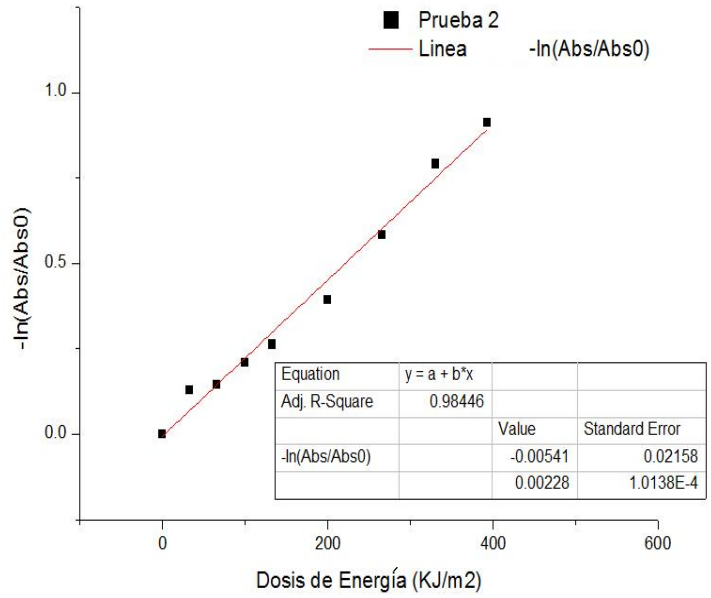
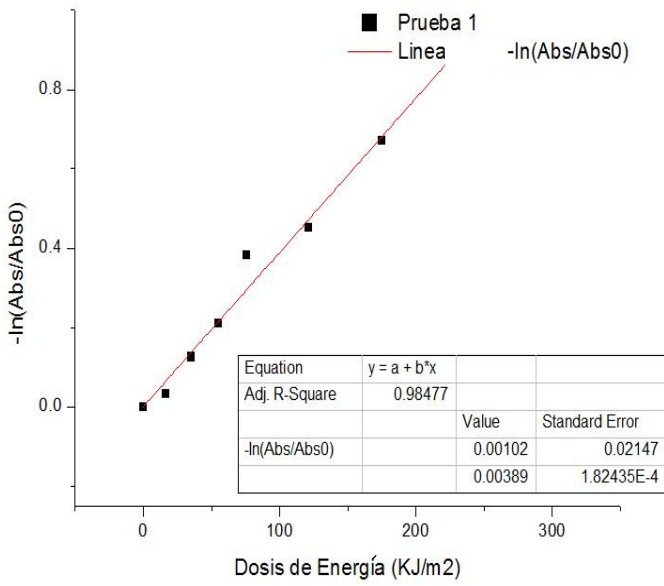


Figura 48. Constante cinética aparente para la oxidación de atrazina Re=5515.4 [TiO₂]=0.1 g/L [Na₂S₂O₈]=0.75x10⁻³M

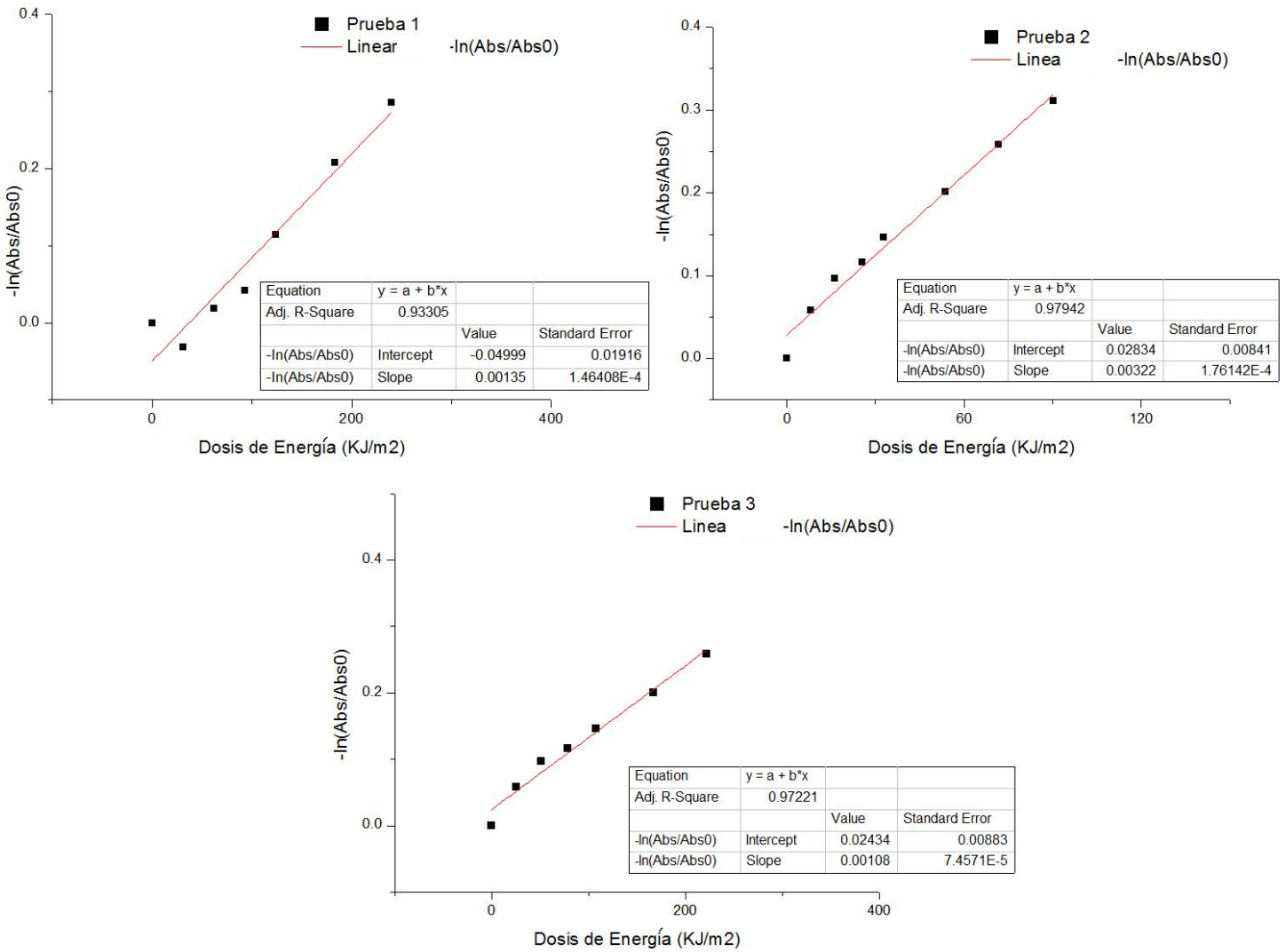


Figura 49. Constante cinética aparente para la oxidación de atrazina Re=14850 [TiO₂]=0.1 g/L [Na₂S₂O₈]=5x10⁻³M

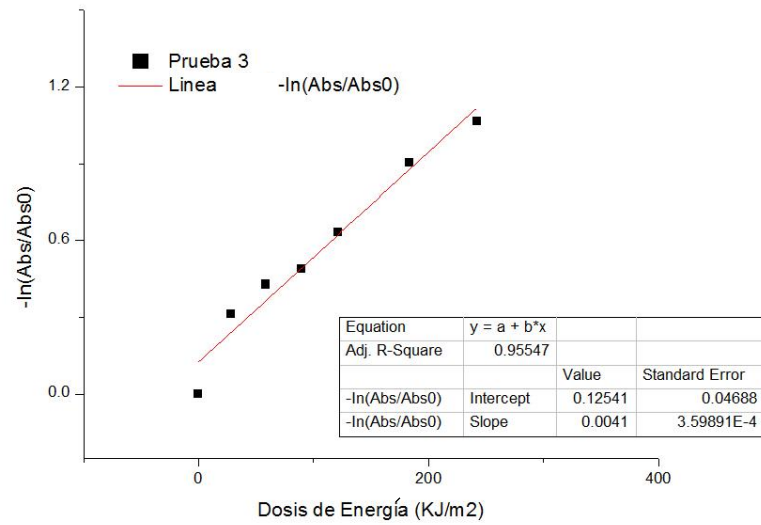
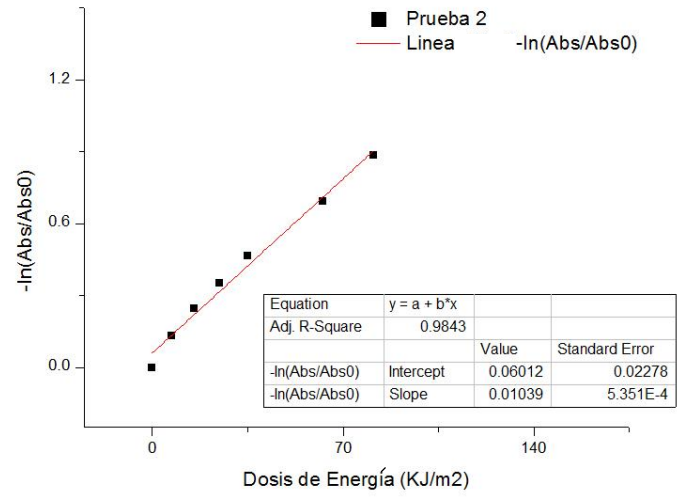
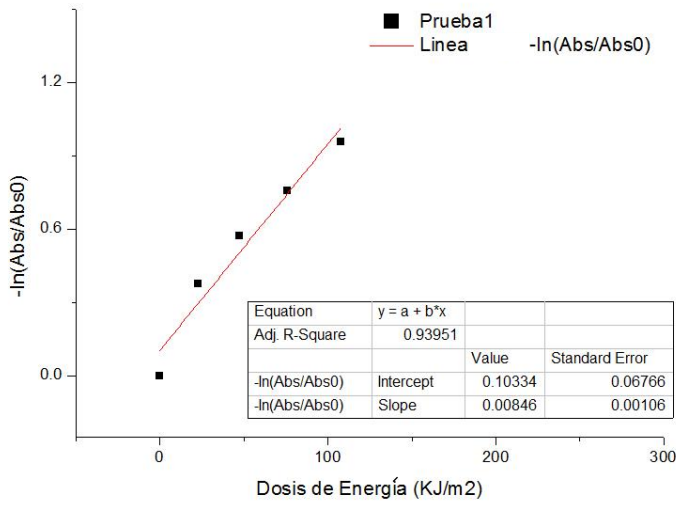


Figura 50. Constante cinética aparente para la oxidación de atrazina $Re=14850$ $[TiO_2]=0.1$ g/L $[Na_2S_2O_8]=1 \times 10^{-3}$ M

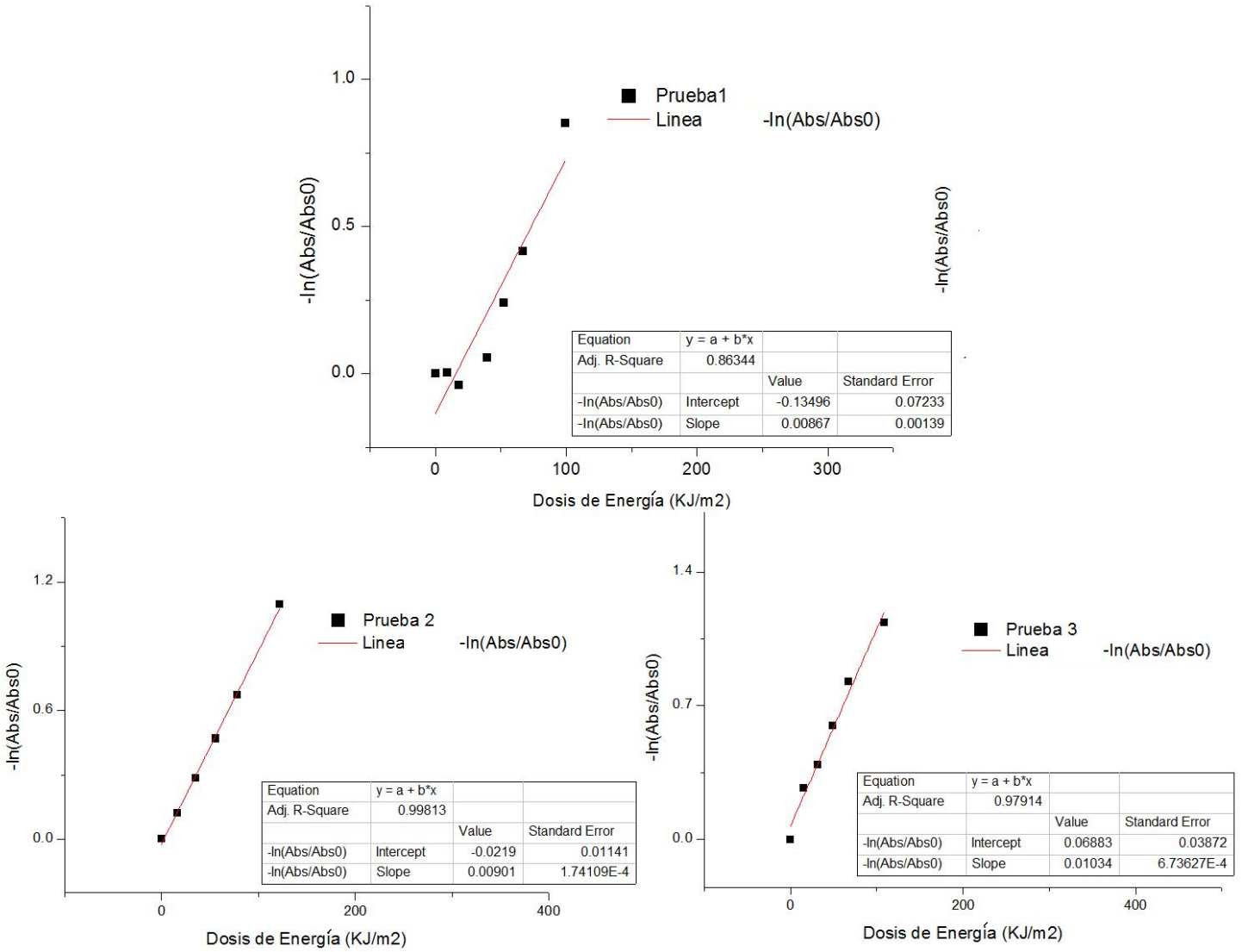


Figura 52. Constante cinética aparente para la oxidación de atrazina $\text{Re}=11030.8$ $[\text{TiO}_2]=0.1 \text{ g/L}$ $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]=1 \times 10^{-3} \text{ M}$