

01177

19

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO



DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA FACULTAD
DE INGENIERIA CAMPUS MORELOS

ESTUDIOS DE FOTOCATALISIS EN LOS
COMPUESTOS ORGANICOS TOXICOS DBSNA Y
CARBARILO EN SOLUCION ACUOSA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA AMBIENTAL

P R E S E N T A :

ALBERTO ROMAN RODRIGUEZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. ANTONIO E. JIMENEZ GONZALEZ

201125



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.

ÍNDICE

	Página
RESUMEN.	V
LISTA DE FIGURAS.	VII
LISTA DE TABLAS.	X
NOMENCLATURA.	XI
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.	1
1.1. Disponibilidad del agua en México.	1
1.2. Contaminación del agua.	2
1.3. Principales compuestos orgánicos contaminantes.	4
1.4. Descomposición fotocatalítica.	5
1.5. Revisión bibliográfica.	9
1.6. Elección de contaminantes para el proceso de degradación fotocatalítica	11
1.7. Objetivos del trabajo.	14
CAPÍTULO 2. PRINCIPIOS DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA.	17
2.1. Radiación solar.	17
2.2. Catálisis heterogénea.	20
2.3. Fotocatálisis heterogénea.	23
2.4. Propiedades físicas y químicas del TiO_2	29
2.5. Producción de agentes oxidantes.	31
CAPÍTULO 3. ARREGLO EXPERIMENTAL.	39
3.1. Descripción del dispositivo concentrador DICEF.	39
3.2. Modo de operación continuo con recirculación.	41
3.3. Modo de operación por lotes.	43
3.4. Tiempos de exposición de la solución.	43
3.5. Metodología del proceso de degradación.	44
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES PARA EL CARBARILO.	51
4.1. Proceso de degradación en función del tiempo de exposición.	52
4.2. Proceso de degradación en función de la concentración del catalizador.	59
4.3. Proceso de degradación en función de la concentración del H_2O_2	62
4.4. Actividad fotocatalítica.	68
4.5. Velocidad de reacción.	70
4.6. Degradación fotocatalítica en función de la concentración de contaminante.	71
4.7. Proceso de degradación fotocatalítica en función de la temperatura.	73
4.8. Degradación fotocatalítica del carbarilo en función de la concentración del agente oxidante.	78
4.9. Degradación fotocatalítica en función de la densidad de flujos radiativos.	80
4.10. Comportamiento del pH durante el proceso de degradación.	81
4.11. Determinación de productos intermedios de reacción.	86

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIONES PARA EL DBSNa.	91
5.1. Proceso de degradación fotocatalítica en función del tiempo de exposición..	91
5.2. Proceso de degradación fotocatalítica en función de la concentración del catalizador de TiO_2	94
5.3. Proceso de degradación fotocatalítica en función de la concentración de agente oxidante.	96
5.4. Degradación fotocatalítica en función de la concentración del contaminante.	98
5.5. Degradación fotocatalítica del DBSNa en función de la concentración de agente oxidante.	100
5.6. Proceso de degradación fotocatalítica en función de la temperatura.	101
5.7. Determinación de los productos intermedios de reacción durante la degradación fotocatalítica del DBSNa.	103
5.8. Estudios comparativos de degradación fotocatalítica entre DBSNa y carbarilo.	107
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.	115
REFERENCIAS.	121
APÉNDICE A. ESPECTRO DE ABSORBANCIA DEL PLAGUICIDA CARBARILO. .	125

DEDICATORIA

A Dios por haberme permitido llegar al término de una meta más en mi vida.

Y con mucho amor a mi pequeña Mayra.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Centro de Investigación de Energía (CIE) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por el apoyo prestado en sus instalaciones y equipos para el desarrollo experimental de esta trabajo.

Al Dr. Antonio E. Jiménez González por su ayuda incondicional como director de tesis y por tener confianza en mi trabajo. Mil gracias.

Al Dr. Claudio A. Estrada Gasca por su valiosa ayuda en la revisión de esta tesis y por las facilidades prestadas para el uso del Dispositivo Concentrador para el Estudio de la Fotocatálisis, DICEF

Un agradecimiento especial al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), por los análisis realizados de carbón orgánico total, toxicidad, cromatografía de líquidos y espectrometría de masas.

A la M. C. María Teresa Leal por sus extensivos y acertados comentarios para la realización y revisión de esta tesis.

Al M. C. Erick Bandala por su ayuda prestada en los análisis de cromatografía de gases y espectrómetro de masas y en la revisión de esta tesis.

Al M. C. Evaristo Martínez por su apoyo en la revisión de esta tesis.

A la M. C. Antonieta Gómez por sus valiosos consejos académicos durante mis estudios.

A mis amigos y comunidad del CIE y de la DEPFI que con su apoyo y amistad desinteresada colaboraron para la realización de este trabajo.

Agradezco a la DGAPA-UNAM por la beca otorgada a través del proyecto No. IN-118398 para la realización de este trabajo de tesis.

RESUMEN

México, como muchas otras naciones, enfrenta el problema de ser un país muy pobre en recursos hidráulicos, debido a sus características climáticas y disposiciones geográficas tiene pocos ríos y lagos grandes naturales. Aunado al problema de escasez de agua, las últimas décadas han sido testigo de un aumento en los niveles de contaminación en las reservas de agua potable en México. Las aguas residuales y los desechos sólidos diluidos contienen altas concentraciones de organismos fecales, materia orgánica y compuestos de nitrógeno. Si se descargan o se infiltran al subsuelo, las aguas subterráneas y superficiales pueden contaminarse por patógenos bacteriales y virales, y por nitratos, amonios, detergentes, plaguicidas, y compuestos orgánicos peligrosos. Aun a muy bajas concentraciones, algunas de estas sustancias químicas son tóxicas, carcinogénicas o mutagénicas [Castro de Esparza, 1991].

En el Centro de Investigación en energía, de la Universidad Nacional Autónoma de México (CIE-UNAM), se plantea un método de eliminación de compuestos tóxicos en agua, por medio del proceso de desintoxicación solar (solar detoxification) mediante fotocatalisis. Los estudios de degradación fotocatalítica utilizan un concentrador solar llamado DICEF (Dispositivo Concentrador para el Estudio de la Fotocatalisis), el método consiste en hacer pasar el agua contaminada a través de un reactor instalado en el foco de un concentrador de canal parabólico; la energía solar ultravioleta concentrada en conjunción con un catalizador (TiO_2 , dióxido de titanio) y un oxidante (H_2O_2 , peróxido de hidrógeno) permiten degradar los compuestos peligrosos en el agua [Román, 1995 y Jiménez *et al.*, 1999].

En este trabajo se presentan los resultados experimentales obtenidos durante la degradación fotolítica y fotocatalítica de los contaminantes carbarilo (1-naftil metilcarbamato) y DBSNa (dodecilbencensulfonato de sodio), los cuales son muy

utilizados en México. Los parámetros experimentales que optimizan el proceso de degradación fotocatalítica fueron: 0.2% en peso de catalizador (TiO_2) y 3 g/l de agente oxidante (H_2O_2), tanto para el carbarilo como para el DBSNa. Con estas concentraciones y 120 minutos de exposición a la radiación UV concentrada, el contaminante carbarilo se degradó en más del 99%. Para el caso del DBSNa el tiempo se redujo a 60 minutos de exposición teniendo el mismo resultado, la degradación en más del 99%. Para el caso del carbarilo la toxicidad disminuyó en un 94 %. Asimismo se determinaron los productos intermedios de reacción y el mecanismo de degradación para ambos compuestos. También se encontró la dependencia de la reacción fotocatalítica con la temperatura, cantidad de catalizador y agente oxidante y con la concentración geométrica del concentrador.

El objetivo general de este trabajo fue el llevar acabo la caracterización de la degradación fotocatalítica de los compuestos orgánicos tóxicos DBSNa y carbarilo en solución acuosa, utilizando para ello el Dispositivo Concentrador de radiación UV para el Estudio de la Fotocatálisis (DICEF) en conjunción con técnicas de análisis cuantitativo. Dicho objetivo fue ampliamente alcanzado.

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1.1. Regionalización y disponibilidad natural del agua en México.	2
1.2. Extracción y descarga de agua en el país.	3
1.3. Número de estados de la República en los cuales se emplean plaguicidas prohibidos en otros países.	12
2.1. Espectro de la radiación electromagnética.	18
2.2. Curva de distribución espectral de radiación solar fuera de la atmósfera.	19
2.3. Niveles de energía de los estados inicial, activado y final, en una reacción catalizada y otra sin catalizar.	21
2.4. Representación esquemática de una reacción estequiométrica química (curva 1) y una reacción estequiométrica fotoquímica (curva 2).	24
2.5. Representación esquemática de una reacción catalítica térmica estequiométrica (curva 3) y una fotorreacción catalítica estequiométrica (curva 4).	27
2.6. Estructura de bandas en un semiconductor tipo n: (a) antes del contacto con una solución redox, (b) después del contacto con una solución redox.	31
2.7. Representación esquemática de la formación del par electrón/hueco y la reacción de transferencia de electrones y huecos entre la partícula semiconductor y especies redox en solución.	33
2.8. Posición de las bandas de conducción y de valencia para varios semiconductores en contacto con un electrolito acuoso a pH 1 y consideraciones termodinámicas para la formación del radical hidroxilo.	38
3.1. Esquema del dispositivo experimental para el proceso de degradación fotocatalítica.	40
3.2. Fotografía del dispositivo experimental DICEF.	40
4.1. Degradación del carbarilo (con concentración inicial de 50 mg/l) en modo continuo.	54
4.2. Degradación del carbarilo (100 mg/l) por operación por lotes	56
4.3. Comparación de curvas de degradación del carbarilo en modo de operación continua y batch (por lotes) en función del tiempo de exposición.	58
4.4. Degradación fotocatalítica del carbarilo con concentración inicial de 50 mg/l, sin utilizar H ₂ O ₂ , variando la concentración de TiO ₂ en la operación continua con recirculación a diferentes tiempos de exposición.	59
4.5. Evolución del máximo, D ^t _{máx} , en la degradación fotocatalítica del carbarilo, con concentración inicial de 50 mg/l de la fig. 4.4 centrado en 0.2% de TiO ₂ en función de la concentración de H ₂ O ₂	63

4.6.	Degradación fotocatalítica del contaminante carbarilo con concentración inicial de 50 mg/l, con 3 g/l, sólo variando el por ciento en peso de TiO ₂ en operación continua con recirculación.	65
4.7.	Contribución del H ₂ O ₂ en la degradación del carbarilo, obtenida a partir de la diferencia de degradación de la curvas de las figuras 4.6 y 4.4.	67
4.8.	Actividad catalítica en función del tiempo de exposición a la radiación UV; (a) 0.2 % de TiO ₂ y 0 g/l H ₂ O ₂ / 0 % de TiO ₂ y 0 g/l H ₂ O ₂ , (b) 0.2 % de TiO ₂ y 3 g/l H ₂ O ₂ / 0 % de TiO ₂ y 3 g/l H ₂ O ₂	69
4.9.	Velocidad de reacción del carbarilo.	71
4.10.	Degradación fotocatalítica del carbarilo en función del tiempo de exposición, utilizando 3 g/l de peróxido de hidrógeno y 0.2 % de TiO ₂ . Para una concentración de contaminante de a) 25 mg/l, b)50 mg/l y c) 100 mg/l.	73
4.11	Relación de la temperatura de operación en modo de continuo con la radiación solar.	75
4.12.	Degradación fotocatalítica del carbarilo (50 mg/l) en función de la temperatura del reactor en el modo de operación continuo utilizando 3 g/l de H ₂ O ₂ y 0.2% en peso de TiO ₂	76
4.13.	Diagrama de Arrhenius para la degradación fotocatalítica del carbarilo.	77
4.14.	Degradación fotocatalítica del carbarilo (100 mg/l) en función de la concentración del oxidante peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂) en operación continua.	79
4.15.	Degradación del carbarilo en función de la densidad de los fluidos radiativos; concentración de carbarilode 50 mg/l, 0.2% en peso de TiO ₂ y 3 g/l.	81
4.16.	Molécula del 1-naftil metilcarbamato (carbarilo).	82
4.17.	Valor de pH de la solución contaminada en función del tiempo de exposición a la radiación concentrada para dos experimentos con concentración inicial de 50 mg/l de carbarilo: a) a 23 °C y b) a 63 °C.	84
4.18.	Estimación del HNO ₃ generado a partir de los datos de pH de la curva a) de la figura 4.17, utilizando la curva teórica ácido nítrico-pH.	85
4.19.	Cromatogramas de iones totales para tiempos: a) t ₀₀ , b) t ₀ , c) 30 min, d) 60 min, e) 90 min y f) 120 min.	88
4.20.	Mecanismo de degradación del carbarilo a productos intermedios de menor toxicidad.	87
5.1.	Degradación del DBSNa (37 mg/l) en el modo de operación por lotes. Insolación de 819 watts/m ² de radiación directa promedio	92
5.2.	Degradación fotocatalítica del DBSNa (37 mg/l), en función de TiO ₂ en operación continua con recirculación.	95

5.3.	Degradación fotocatalítica del DBSNa en función de la concentración de TiO_2 para tres diferentes concentraciones del H_2O_2 : (a) 1.5g/l, (b) 3 g/l y (c) cero g/l. Insolación de 805 watts/m ² de radiación directa promedio.	97
5.4.	Degradación fotocatalítica del DBSNa variando su concentración, utilizando 3g/l de peróxido de hidrógeno y 0.2 % de TiO_2 . Insolación de 882 watts/m ² de radiación directa promedio.	99
5.5.	Degradación fotocatalítica del DBSNa (37 mg/l) en función de la concentración de H_2O_2 en operación continua. Insolación de 908 watts/m ² de radiación directa promedio.	101
5.6.	Degradación fotocatalítica del DBSNa (37 mg/l) en función de la temperatura del reactor a) 30 °C, b) 50 °C, c) 63 °C y d) 75 °C en el modo de operación continuo y 3 g/l de H_2O_2 . Insolación de 809 watts/m ² de radiación directa promedio.	102
5.7	a) Cromatograma de iones totales para tiempo t_0 y b) Cromatograma de iones totales para tiempo t_{120}	104
5.8.	Disminución de la concentración en milimoles del carbarilo ($C_i = 0.125$ milimoles = 25 mg/l) y del DBSNa ($C_i = 0.11$ milimoles = 37 mg/l) durante el proceso de degradación fotocatalítica.	108
5.9.	Disminución de la concentración del carbarilo (tiempo de residencia de 120 min.) y del DBSNa (tiempo de residencia de 60 min.) en función de la concentración del catalizador (TiO_2). Para ambos casos se añadió 3 g/l de H_2O_2 a la solución.	110
5.10.	Comparación de la disminución de la concentración (a) carbarilo (concentración inicial de 0.25 milimoles y tiempo de exposición de 120 minutos) y del (b) DBSNa (concentración inicial de 0.11 milimoles y tiempo de exposición de 60 minutos) en función de la densidad de flujos radiativos.	112
5.11.	Comparación de la actividad catalítica del (a) carbarilo (concentración inicial de 50 mg/l y tiempo de residencia de 120 min.) y del (b) DBSNa (concentración inicial de 37 mg/l y tiempo de residencia de 60 minutos) y función del tiempo de exposición.	114

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1.1. Contaminantes orgánicos prioritarios por grupos.	4
1.2. Principales tipos de insecticidas.	5
3.1. Características básicas del DICEF.	41
3.2. Características del sistema de recirculación del fluido y del medidor de radiación solar.	42
3.3. Condensado parámetros experimentales durante la degradación fotocatalítica del carbarilo.	46
3.4. Condensado del estudio de la degradación fotocatalítica del DBSNa.	47
4.1. Señales cromatográficas de la degradación fotocatalítica del carbarilo	87
5.1. Comportamiento comparativo de las señales cromatográficas principales encontradas para la degradación fotocatalítica del DBSNa	105

NOMENCLATURA

SÍMBOLO	DESCRIPCIÓN
a	Actividad catalítica.
A	Factor de frecuencia.
B _C	Banda de conducción.
B _V	Banda de valencia.
C _g	Concentración solar.
E _a	Energía de activación.
E _g	Energía equivalente a la brecha de banda.
E _{sist}	Energía recibida en el fotorreactor.
eV	Electrón volts.
E _{u,r}	Energía de reacción.
G _{sc}	Constante solar.
h	Constante de Planck.
hν	Fotón absorbido.
Hz	Hertz.
k	Constante específica de velocidad.
kJ	Kilojoule.
kcal	Kilocaloría
nm	Nanómetro.
PCP	Pentaclorofenol.
R	Constante de los gases.
*S	Estado excitado del sistema S.
UV	Radiación electromagnética en el rango ultravioleta.
VIS	Radiación electromagnética en el rango visible.
λ	Longitud de onda.
ρ(λ)	Coefficiente de reflexión de la superficie metálica de aluminio.
τ(λ)	Coefficiente de transmisión del material del fotorreactor.
ν	Frecuencia.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presenta un panorama general del contenido de este trabajo. Se pone en claro el grave problema de la disponibilidad y contaminación del agua con compuestos tóxicos, así como las fuentes que las originan y se presenta una alternativa tecnológica para la eliminación de éstos, la cual ha sido probada con resultados favorables. Dicho panorama determinó los objetivos de esta tesis, los cuales también están contenidos en el presente capítulo.

1.1 Disponibilidad del agua en México

Considerando a la precipitación como el inicio el ciclo hidrológico, al caer la lluvia sobre la superficie terrestre, parte del agua se infiltra, otra es retenida o interceptada por la vegetación y el resto escurrirá o se almacenará en las depresiones, ocurriendo desde el mismo instante de la precipitación la evaporación del agua. Todo este procedimiento se puede cuantificar con el auxilio de un volumen de control, que la misma naturaleza ha definido y que se le ha llamado "cuenca", la cual está delimitada por los "parteaguas", que como su nombre lo indica dividirán el agua que cae hacia una u otra cuenca colindante.

En México, la Comisión Nacional del Agua (CNA) definió trece regiones hidrológicas, con base en los límites de cuencas hidrológicas y municipios para desconcentrar las decisiones de la política hidráulica nacional. En la figura 1.1 se presentan la regionalización y disponibilidad natural del agua en México, en la cual se encuentran los valores estimados de disponibilidad natural anual por habitante para cada una de las 13 regiones, tanto de aguas superficiales como subterráneas. Se puede observar que mientras en las regiones X y XI se tienen los valores máximos de 11,075 y 27,934 m³/año respectivamente, en contraste, en las regiones VII y XIII la disponibilidad anual por habitante es mínima con 1,001 y 289 m³/año, mientras que a nivel nacional se ha estimado una disponibilidad

natural anual por habitante de 4,977 m³/año, resultante de dividir la disponibilidad natural anual media del país estimada en 476.74 millones de m³/año entre la población de 1998, que según CONAPO es de 95.8 millones de habitantes [Paz Soldán, 1999].



Fig. 1.1. Regionalización y disponibilidad natural del agua en México (Paz Soldán, 1999)

1.2. Contaminación del agua

Contaminación de origen urbano. Las aguas residuales domésticas junto con sus desechos sólidos contienen altas concentraciones de organismos fecales, materia orgánica y compuestos de nitrógeno. Si se descargan o infiltran al subsuelo, el agua subterránea puede contaminarse por patógenos bacteriales y virales incluyendo aquellos que causan diarrea, tifoidea y hepatitis por un lado; y

de nitratos, amonios, detergentes, desinfectantes y otras sustancias químicas por otro. Estos pueden convertir el agua en no potable y crear serios peligro en la salud y ocasionar sabor y olor desagradable [Castro de Esparza, 1991].

Contaminación de origen agrícola. Las prácticas agrícolas ejercen una influencia sobre la calidad del agua subterránea y pueden causar problemas bajo ciertas circunstancias. Su influencia es grande porque normalmente se realizan sobre áreas de recarga de acuíferos, particularmente en el cultivo de un sólo tipo de cosecha por muchos años sobre áreas extensas con grandes aplicaciones de fertilizantes químicos y plaguicidas. La figura 1.2 muestra la extracción y descarga de agua en el país, los retornos agrícolas son los de mayor volumen, ya que constituyen el 46 por ciento del total de las descargas y equivalen a un caudal de 282 m³/s y, consecuentemente a casi el 77 por ciento del agua extraída [Arévila, et al., 1997].

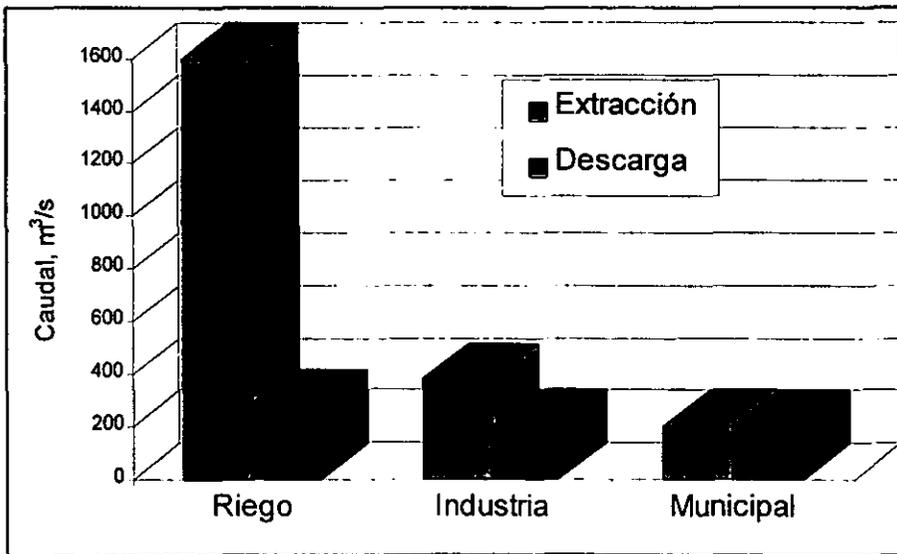


Fig.1.2. Extracción y descarga de agua en el país
(Arévila, et al., 1997)

1.3. Principales compuestos orgánicos contaminantes

Ciertos compuestos orgánicos se presentan de manera persistente como agentes contaminantes en efluentes de aguas residuales de industrias manufactureras. Los hidrocarburos y halocarburos derivados de efluentes industriales tienden a ser uno de los mayores problemas de calidad del agua en muchas partes del mundo.

Hace 20 años, la EPA (Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos) clasificó 129 sustancias y elementos de 65 clases de contaminantes. A estos compuestos y elementos se les conoce como los contaminantes prioritarios; entre ellos están incluidos 114 compuestos orgánicos. En la Tabla 1.1 se presentan los contaminantes orgánicos prioritarios clasificados en nueve grupos [USEPA, 1987].

Tabla 1.1. Contaminantes orgánicos prioritarios por grupos

Grupo Orgánico	Número de compuestos
Plaguicidas	21
Bifenilos policlorados (PCBs) y compuestos relacionados	7
Compuestos alifáticos halogenados	26
Éteres	7
Aromáticos monocíclicos	12
Fenoles y cresoles	11
Ésteres de ftalatos	6
Hidrocarburos aromáticos policíclicos	16
Nitroaminas y otros compuestos nitrógenados	7

(USEPA, 1987)

Los plaguicidas son sustancias que se utilizan para el combate de las plagas que atacan a los cultivos y de los vectores que transmiten enfermedades al hombre y a los animales. Los tipos de plaguicidas más utilizados son: **insecticidas** (que matan insectos), **herbicidas** (para aniquilar hierbas), **fungicidas** (extinguen

hongos), **nematocidas** (exterminan nemátodos) y **raticidas** (exterminan roedores).

La mayor parte de los insecticidas que actualmente se utilizan, pertenecen a una de las tres clases de compuestos: organoclorados, organofosforados y carbamatos, como se presenta en la tabla 1.2. En su mayor parte, estas sustancias exterminan en el área rociada tanto insectos problema como a los que no lo son, al afectar su sistema nervioso. Para mediados de la década de 1970, el uso del DDT y la mayor parte de los demás insecticidas clorados que se indican en la tabla 1.2 (excepto el lindano), de lenta degradación, fueron prohibidos o severamente limitados en los Estados Unidos y en la mayor parte de los países desarrollados.

Tabla 1.2. Principales tipos de insecticidas

Tipo	Ejemplos	Persistencia
Organoclorados	DDT, aldrín, endrín, heptacloro, toxafeno, lindano, clordano, kepona, mirex.	Elevada (2-15 años)
Organofosforados	Malatión, DDVP, metamidofos, paratión, paratión metílico, monocrotofos.	Baja a moderada (normalmente 1-12 semanas, pero algunos pueden durar varios años).
Carbamatos	Carbarilo, maneb, propoxor, mexicabato, aldicarb, amonocarb.	Por lo común baja (días a semanas).

(USEPA, 1987)

1.4. Descomposición fotocatalítica

Los métodos usuales de tratamiento de aguas, como los usados para tratamientos de aguas municipales, no son efectivos para la descomposición de compuestos químicos orgánicos tóxicos o recalcitrantes al tratamiento biológico. La cloración,

que es muy usada para desinfección, tiene la desventaja de convertir los contaminantes hidrocarburos en hidrocarburos clorados, que son más perjudiciales para la salud que sus precursores [Bahnmann, *et al.*, 1991].

En los últimos diez años se ha dado mayor apoyo al desarrollo de técnicas alternativas que permitan disminuir este problema de contaminación. Una de estas técnicas de tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos, es el proceso de descomposición fotocatalítica, el cual hace uso de la energía solar concentrada.

La descomposición fotocatalítica es un proceso efectivo y confiable para la degradación de una gran cantidad de compuestos orgánicos peligrosos diluidos en aguas de desechos o en aguas subterráneas (después de infiltraciones) que son extraídas a la superficie para su uso. El proceso de degradación fotocatalítica a diferencia de otras tecnologías, el compuesto contaminante puede llegar a descomponerse totalmente en sustancias más simples sin dejar compuestos tóxicos intermedios [Pacheco *et al.*, 1992 y Malato *et al.*, 1999].

El principio de descomposición fotocatalítica, consiste en hacer pasar el agua contaminada a través de un tubo claro, de cuarzo o vidrio pyrex, el cual actúa como reactor fotocatalítico, instalado en la línea focal de un colector solar. Un sistema fotocatalítico consiste principalmente de un reactor químico y un colector de rayos ultravioleta. En el reactor se deposita el disolvente, que generalmente contiene al contaminante y el catalizador, que en la mayoría de los casos es un polvo semiconductor. En física del estado sólido es bien conocido que un semiconductor posee una banda de valencia (B_v) llena de electrones, los cuales forman los enlaces químicos o de valencia y una banda de conducción (B_c) que contiene electrones libres o de conducción, la cual se encuentra no saturada de electrones. Bajo la iluminación, fotones provenientes de la radiación, de energía $E=h\nu$, pueden inducir transiciones electrónicas de la banda de valencia a la banda

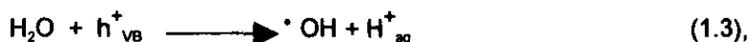
de conducción. Como resultado se obtiene un electrón en la banda de conducción y un sitio vacante o hueco en la banda de valencia. A dicho proceso de excitación se le conoce como la creación de un par electrón-hueco (e^-_{CB} / h^+_{VB}), los cuales en la superficie del catalizador actúan como parejas redox. Análogamente, al proceso de de-excitación o recombinación (el electrón baja de la banda de conducción a la banda de valencia) se le denomina aniquilación del par electrón-hueco. El electrón porta una carga eléctrica negativa y el hueco una carga positiva. En la presencia de parejas redox apropiadas, estos portadores de carga son capaces de inducir reacciones de reducción en la superficie del catalizador:



o de oxidación, respectivamente:



Donde A y D representan las especies a reducir u oxidar, respectivamente. Una característica notable de muchos óxidos metálicos semiconductores es la alta concentración de huecos h^+_{VB} , que representan potenciales de oxidación extremadamente positivos y así poder oxidar casi todos los productos químicos, incluso de hasta llevar acabo la oxidación del agua, dando como resultado la formación de radicales hidroxilo



lo cual es energéticamente posible en suspensiones semiconductoras iluminadas. Numerosas procesos de degradación pueden sin duda ser explicadas por el intermediario $\cdot OH$ [Bahnmann, *et al.*, 1991].

Por otra parte, cuando la atmósfera está limpia, la superficie de la tierra recibe aproximadamente un kilowatt de potencia por cada metro cuadrado de área

superficial normal a los rayos del Sol. Debido a su baja latitud (15° a 32° latitud norte) y a su clima, México recibe energía de alta calidad en más de la mitad de su territorio. Por ello resulta natural pensar en la utilización del recurso solar para el tratamiento de aguas contaminadas en nuestro país.

Con el propósito de estudiar estos fenómenos fotocatalíticos, en el Centro de Investigación en Energía (CIE) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), se ha construido un "Dispositivo Concentrador de rayos UV para el Estudio de la Fotocatálisis", al cual se le ha denominado DICEF. Este dispositivo cuenta con tres elementos esenciales para que se efectúe la degradación fotocatalítica del contaminante de manera efectiva:

- a) Un concentrador solar donde la concentración de rayos UV queda garantizada.

- b) Un reactor fotocatalítico (colocado como receptor de rayos UV en el concentrador) donde se verifica la reacción fotocatalítica.

- c) Un sistema de recirculación del fluido.

El diseño del DICEF ha sido probado a nivel experimental con resultados favorables [Román, 1995; Cota, 1997 y Jiménez, *et al.*, 1999], por lo que a lo largo de este trabajo será utilizado con las modificaciones adecuadas.

1.5. Revisión bibliográfica

La utilización de la radiación solar en conjunto con un catalizador para destruir contaminantes orgánicos en el agua ha sido continuamente demostrada desde los años 80's. Actualmente varias instituciones han realizado investigación y desarrollo tecnológico en la eliminación fotocatalítica de compuestos orgánicos tóxicos en agua:

1) El **Laboratorio Nacional de Energías Renovables** (NREL, National Renewable Energy Laboratory) de Golden, Colorado y el **Laboratorio Nacional de Sandia** (Sandia National Laboratories) en Albuquerque, Nuevo México, ambos en los Estados Unidos de Norte América, han estado trabajando en la degradación fotocatalítica de ácido salicílico y de tricloroetileno en agua, usando un sistema de concentración solar con 380 litros; para el ácido salicílico se usó una solución de 30 ppm de concentración inicial, con 0.3% en peso de dióxido de titanio (TiO_2) y 450 ppm de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), el tiempo de exposición fue alrededor de 25 minutos, la concentración del contaminante fue reducida hasta abajo de 1 ppm. Para el tricloroetileno se usó una concentración inicial de 3000 $\mu\text{g/l}$ (ppb) con 0.1% en peso de TiO_2 , el tiempo de exposición utilizado fue de 4.5 minutos y la concentración de contaminante se redujo hasta el límite de detección (5 $\mu\text{g/l}$) [Pacheco, *et al.*, 1992]. Para 1996, el desarrollo del proceso de fotocatalisis heterogénea para la purificación de agua se encuentra en la etapa de comercialización, donde se estima que el costo de tratamiento de aguas residuales utilizando tecnología solar, deberá ser menor que el costo de tratamiento de la tecnología "convencional" para poder ser aceptado en el mercado [Parent, *et al.*, 1996].

2) En la **Plataforma Solar de Almería**, España se han desarrollado varios sistemas para la depuración de aguas para la destrucción de compuestos

orgánicos tóxicos disueltos en agua a bajas concentraciones. Para este propósito diseñaron concentradores solares de canal parabólico para ser usados en aplicaciones de química solar. Ellos reportan estudios de mineralización de plaguicidas comerciales por medio de fotocátalisis y adición de diferentes oxidantes tales como peróxido de hidrógeno y peroxodisulfato, en una planta piloto solar. Entre sus resultados se encuentra la destrucción del plaguicida acrinatrino en un tiempo de exposición de 2 y 8 horas para fotocátalisis con y sin peroxodisulfato respectivamente [Malato, *et al.*, 1999].

3) En la **Universidad de Torino (Italia)** se ha trabajado en la degradación fotocatalítica de un herbicida, el atrazine; el cual fue removida en un 98 % en un tiempo de residencia corto (menos de 6 minutos). Este grupo de Investigación presentó un mecanismo de degradación fotocatalítica [Minero, *et al.*, 1996].

4) En 1994, Claudio A. Estrada y Antonio E. Jiménez, del **Centro de Investigación de Energía, de la Universidad Nacional Autónoma de México (CIE-UNAM)**, inician por primera vez en México estudios fotocatalíticos; construyendo un dispositivo solar, con el cual fue posible degradar aguas contaminadas con detergente DBSNa hasta en un 100%. [Román, 1995; Cota, 1997 y Jiménez, *et al.*, 1999]. Aunque en esos casos faltó determinar unívocamente el papel que juega el catalizador, el agente oxidante y la temperatura durante el proceso de degradación fotocatalítica del DBSNa.

b) 1-naftil metilcarbamato, Carbarilo ($C_{12}H_{11}NO_2$)

El carbarilo es un insecticida de contacto utilizado en el 81% de los estados del territorio nacional, a pesar de que su uso se encuentra muy restringido o prohibido en otros países como es mostrado en la figura 1.3.

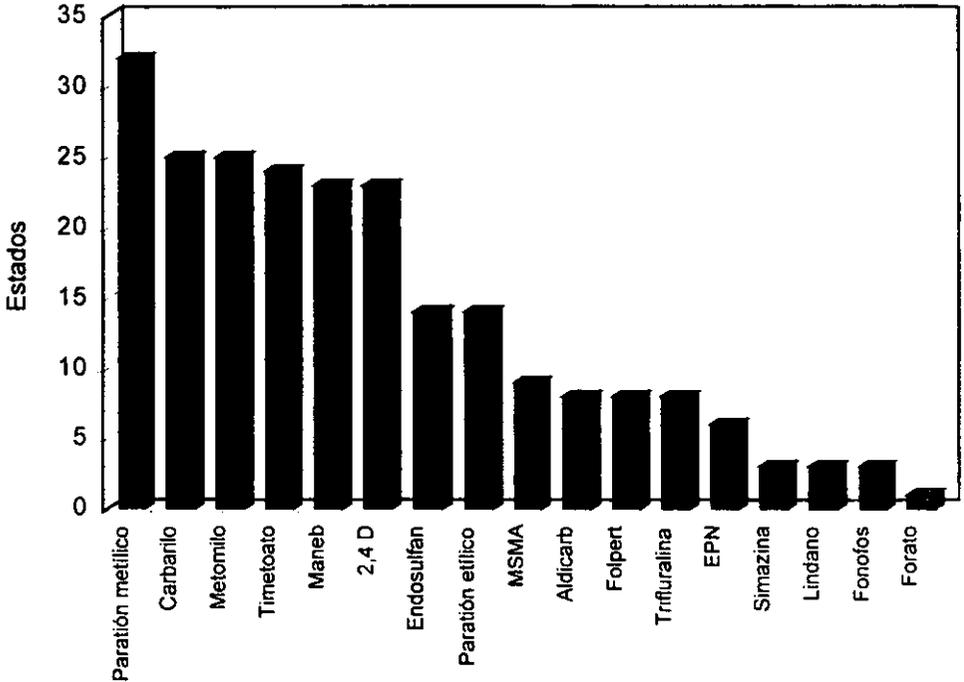


Fig. 1.3. Número de estados de la República en los cuales se emplean plaguicidas prohibidos en otros países (Arévila, et al., 1997).

Su uso principal en México es en la agricultura; es muy utilizado en la eliminación de plagas de insectos (especialmente *Alticinae*, *Cicadellidae*, *Coleóptero*, *Dermoptero*, *Jassidae*, *Lepidoptero*, *Miridae*, *Tipula* y otros) en algodón, fruta suave, vegetales y otros cultivos. También se usa en el control del *coleóptero* y

sifanáptero en aves de corral. Asimismo el carbarilo reduce el número de frutas en árboles cargados de manzanas.

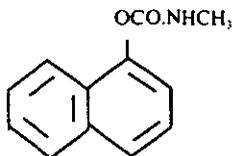
Carbarilo (nombre común) es un insecticida. Nombre químico (IUPAC) 1-naftil metilcarbamato.

Fórmula molecular: $C_{12}H_{11}NO_2$

Peso molecular: 201.2

Punto de fusión: 142°C

Estado físico y color: sólido cristalino blanco



Solubilidad: 40 ppm en agua a 30°C; soluble en muchos disolventes polares (acetona, dimetilformamido).

Estabilidad: estable < 70°C y a la luz; no corrosivo a metales, compatible con muchos plaguicidas, excepto los altamente alcalino debido a que se hidroliza a 1-naftol rápidamente a pH>9.

Otros nombres: Sevin (Union Carbide), Sevin (Rusia), UC 7744, Hexavin Karbaspray, Ravyon, Septeno, Tricarnam, Carbamino, Cekubaril, Denapon, Devicarb, Dicarbam, Nac, Tercil.

Toxicidad: Dosis oral LD₅₀ para ratas macho 850 mg/kg y para ratas hembras 500 mg/kg [USEPA, 1987].

1.7. Objetivos del Trabajo

El objetivo general de este trabajo es llevar acabo la caracterización de la degradación fotocatalítica de los compuestos orgánicos tóxicos DBSNa y carbarilo en solución acuosa, utilizando para ello el Dispositivo Concentrador de radiación UV para el Estudio de la Fotocatálisis (DICEF) en conjunción con técnicas de análisis cuantitativo. Para cumplir con el objetivo general se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- a) Estudiar los procesos de degradación y determinar los valores óptimos de concentración del catalizador (TiO_2) y del agente oxidante (H_2O_2) en la descomposición fotocatalítica de aguas contaminadas con un detergente (DBSNa) y un plaguicida (carbarilo).
- b) Determinar los parámetros experimentales que optimizan los procesos de degradación tales como la concentración del agente oxidante.
- c) Utilizar técnicas analíticas para la cuantificación del DBSNa y del carbarilo.
- d) Evaluar el efecto de la densidad de los flujos radiativos sobre los procesos de fotocátalisis.
- e) Determinar el efecto de la temperatura de operación en la reacción fotocatalítica del DBSNa y del carbarilo.
- f) Determinar la contribución de la fotólisis al proceso de degradación de los contaminantes orgánicos.

La tesis consta de seis capítulos. En el primer capítulo se presenta una introducción en la que se describe la contaminación y disponibilidad natural de agua en México; asimismo se presenta una breve descripción del proceso de descomposición fotocatalítica y por último se presenta la revisión bibliográfica y los objetivos del trabajo.

En el segundo capítulo se dan los principios básicos de: radiación solar, catálisis y fotocátalisis heterogénea, propiedades fisicoquímicas del catalizador dióxido de titanio y producción de agentes oxidantes.

En el tercer capítulo se describe el dispositivo concentrador DICEF, los modos de operación y tiempos de residencia; además de la metodología del proceso de degradación.

El cuarto y quinto capítulo presentan los resultados y discusiones de los experimentos para el carbarilo y DBSNa respectivamente.

Finalmente, en el sexto capítulo se presentan las conclusiones y recomendaciones del presente trabajo de investigación.

CAPÍTULO 2. PRINCIPIOS DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

En este capítulo se revisan los conceptos necesarios para entender el proceso de descomposición fotocatalítica, abarcando desde los conceptos básicos hasta la explicación detallada del proceso de degradación.

2.1 Radiación solar

El proceso de descomposición fotocatalítica por radiación solar, consiste en la utilización de la parte más energética del espectro solar (longitud de onda inferior a 400 nanómetros) para provocar una reacción de oxidación muy energética.

En un modelo cuántico, la radiación está considerada como fotones o cuantos. Un fotón no tiene masa, pero sí una energía específica, E . Esta energía está relacionada con la frecuencia de la radiación mediante la ecuación de Planck:

$$E = h\nu \quad (2.1)$$

donde h es la constante de Planck (6.63×10^{-34} Js). La radiación electromagnética es caracterizada por su longitud de onda, λ , su frecuencia ν , y su velocidad, c . Las tres cantidades están relacionadas por la ecuación:

$$\lambda\nu = c \quad (2.2)$$

donde c es el valor constante (2.998×10^8 ms⁻¹) de la velocidad de la luz. Las unidades para λ y ν están dadas en metros y hertz, respectivamente. El espectro electromagnético comprende varios intervalos de radiación, desde los rayos γ hasta las ondas de radio, como se puede observar en la figura 2.1. En la fotoquímica se utiliza la región que va de 100 a 1000 nm (3×10^{15} a 3×10^{14} Hz). Con las ecuaciones 2.1 y 2.2, se puede demostrar que la energía del fotón en el rango de 100 a 1000 nm es de 1.99×10^{-18} J (12.42 eV) a 1.99×10^{-19} J (1.24 eV), respectivamente.

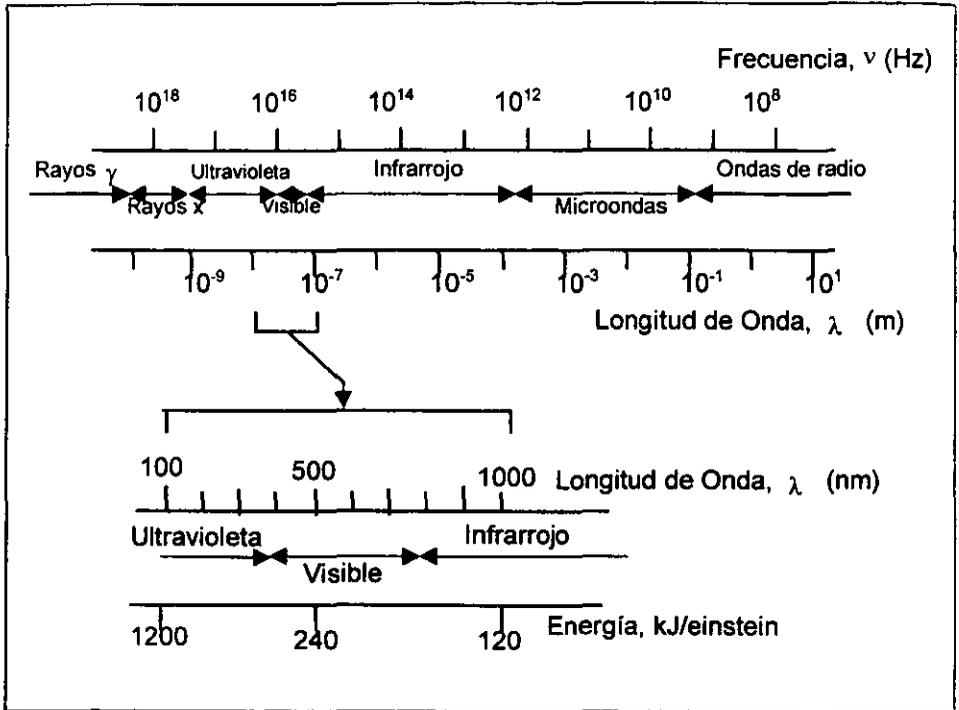


Fig. 2.1. Espectro de la radiación electromagnética.
(Duffie y Beckman, 1991)

Duffie y Beckman hacen referencia a la curva característica del espectro solar fuera de la atmósfera de esta manera: *una curva espectral estándar de irradiancia puede ser compilada basándose en medidas de elevación, altitud y espacio* [Duffie y Beckman, 1991]. La figura 2.2 exhibe la curva de distribución espectral de radiación solar fuera de la atmósfera, a que se hace referencia. Esta distribución de radiación es en principio captada por el DICEF y concentrada en la región focal donde se encuentra el reactor.

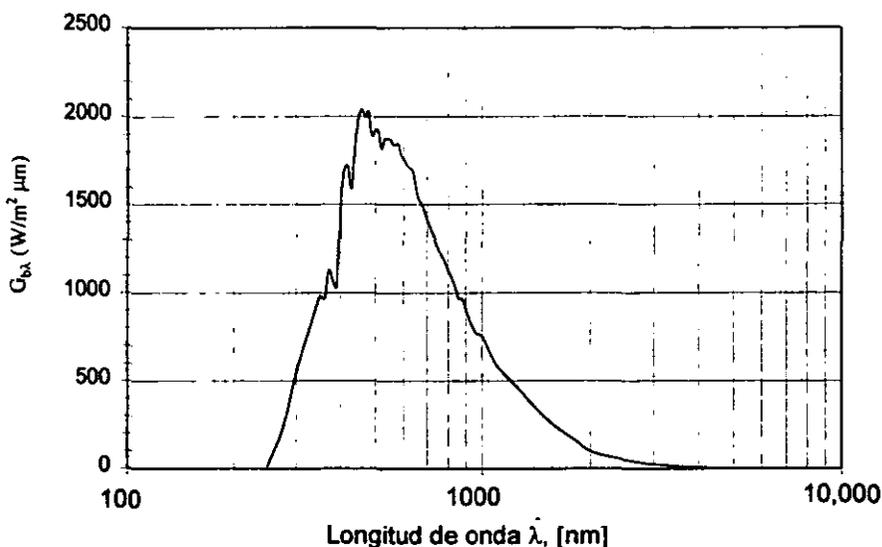
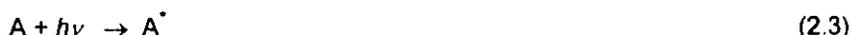


Fig. 2.2. Curva de distribución espectral de radiación solar fuera de la atmósfera. (Duffie y Beckman, 1991)

Las combinaciones de tres factores distancia tierra-sol, diámetro solar y temperatura del sol determinan un flujo luminoso, es decir un flujo de energía que incide sobre la superficie de la Tierra. Este flujo sobre la atmósfera terrestre se puede considerar como una cantidad de radiación solar casi constante. De esta manera, definimos a la constante solar G_{sc} como el flujo proveniente del Sol, que incide sobre una superficie de área unitaria perpendicular a la dirección de propagación de la radiación, ubicada a la distancia media tierra-sol, fuera de la atmósfera. El valor comúnmente aceptado para G_{sc} ha variado en los últimos años, según las técnicas que se han usado, lo cual no indica que haya variado en sí esta magnitud. El valor usado en este trabajo será de $1,353 \text{ W/m}^2$.

La interacción de la radiación con un sistema molecular se puede describir a través de la interacción entre una molécula y un fotón. Esto puede escribirse de la forma general:



donde A denota un sistema en su estado base, $h\nu$ es el fotón absorbido y A^* es el sistema en su estado excitado. Esto es, la energía del fotón es absorbida por la molécula para llevarla de su estado base a su estado excitado A^* .

Un Einstein de radiación es un mol de fotones, esto es, 6.023×10^{23} fotones. Si una mol de moléculas absorbe un Einstein, entonces cada molécula absorbe un fotón. La energía de un Einstein de fotones a 100 nm es $1.99 \times 10^{-18} \text{ J} \times 6.023 \times 10^{23} = 1198 \text{ kJ}$ (286 kcal o $7.47 \times 10^{24} \text{ eV}$) y para 1000 nm es 119.8 kJ (28.6 kcal o $7.47 \times 10^{23} \text{ eV}$). Al comparar estos valores con la energía necesaria para romper ligaduras químicas [por ejemplo 190 kJmol^{-1} (1.969 eV) para el enlace Br-Br de Br_2 ; 416 kJmol^{-1} (4.311 eV) para la ligadura del C-H del CH_4], es evidente que estos se encuentran en el mismo orden de magnitud [Bahnmann, *et al.*, 1991].

2.2. Catálisis heterogénea

Una reacción heterogénea es aquella en que las sustancias que intervienen, incluido el catalizador, están en diferentes fases. Las reacciones cuya energía de activación se alcanza únicamente por incremento en la temperatura (sin catalizador) determinan lo que se conocen normalmente como reacciones estequiométricas térmicas. Una reacción estequiométrica térmica se representa de la siguiente manera:



donde S es el reactivo de entrada y P el producto de salida.

Un catalizador es un compuesto que baja la entalpía de activación de una reacción química. También es definido como una entidad que cambia la velocidad de una reacción química, tomando parte en ella, pero sin llegar a ser producto. En términos de la teoría del estado de transición, la acción principal del catalizador está en la reducción de la barrera de energía potencial que los reactantes deben superar para formar los productos [Blanco y Linarte, 1976 y Wade, 1993]

La presencia del catalizador origina que la energía que deben alcanzar los reactivos para que pueda ocurrir la transformación a productos, esto es la energía de activación, E_{act} , disminuya como se indica en la figura 2.3

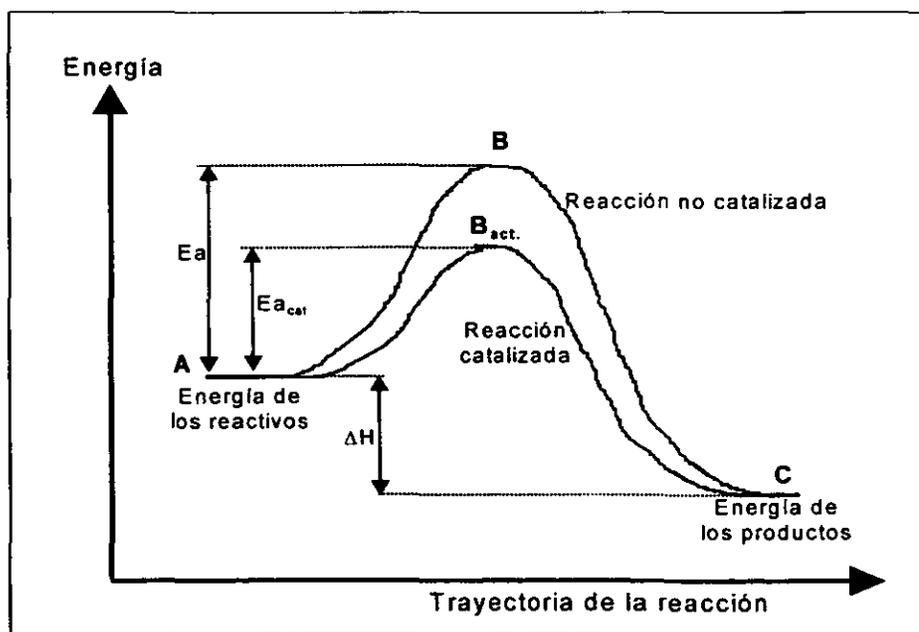


Fig. 2.3. Niveles de energía de los estados inicial, activado y final, en una reacción catalizada y otra sin catalizar. (Wade, 1993)

En la figura 2.3, el nivel **A** representa la energía promedio de los reactivos, el nivel **B** la excitación mínima que se debe alcanzar para que los reactivos reaccionen y generen los productos; **C** representa el nivel de energía de los productos. Las moléculas en el estado B_{act} se encuentran activadas o formando complejos activados. De esta manera el catalizador incrementa la velocidad de la reacción al proponer un mecanismo alternativo de menor energía de activación que la del proceso no catalizado. La combinación o formación de un complejo activado entre el reactivo y el catalizador es una de las bases más comúnmente aceptadas para explicar la catálisis [Wade, 1993].

Las constantes de velocidad de la mayoría de las reacciones varían con la temperatura. La constante específica de velocidad, k , incluye los efectos de variables como la temperatura, el área catalítica y otros. La relación entre k y la temperatura para un proceso elemental obedece a la ecuación de Arrhenius [Levenspiel, 1972]:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_{act}}{RT}\right) \quad (2.5)$$

donde A es el factor de frecuencia, el cual está relacionado con la frecuencia de las colisiones de la molécula con el catalizador y la probabilidad de que las colisiones estén orientadas favorablemente para la reacción; R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y T es la temperatura absoluta. A medida que E_{act} se incrementa, k se hace menor. Así, la rapidez o velocidad de reacción disminuye a medida que se incrementa la barrera de energía. Las reacciones catalíticas donde la temperatura está presente determinan las reacciones catalíticas estequiométricas térmicas.

Un buen catalizador debe reunir varias propiedades para ser de interés químico. Las más importantes son: actividad, selectividad y estabilidad. La actividad catalítica puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador bajo las mismas

condiciones de temperatura, presión, concentración, etc. La actividad catalítica está definida por:

$$a = \frac{\text{velocidad de reacción con catalizador}}{\text{velocidad de reacción sin catalizador}} = \frac{-\gamma'_A}{-\gamma'_{A_0}} \quad (2.6)$$

En términos de una cinética de n-ésimo orden, del factor de Arrhenius y de la isoterma de la esfera, la velocidad de reacción de A es:

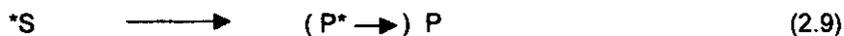
$$-\gamma'_A = k C_A^n a = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} C_A^n a \quad (2.7)$$

donde a es el factor de actividad y C_A representa la concentración de A [Smith, 1993].

2.3. Fotocatálisis heterogénea

A diferencia de la catálisis heterogénea el término fotocatalisis heterogénea incluye una amplia variedad de posibilidades donde la radiación electromagnética y la catálisis heterogénea están involucradas. En primera instancia, el término fotocatalisis pudiera ser entendido como un proceso por el cual la aceleración de una reacción fotoquímica ocurre debido a la presencia de un catalizador [Arnold, *et al.*, 1974]. Se entiende que bajo este esquema el catalizador se encuentra en fase sólida y los reactantes en fase líquida.

Una reacción fotoquímica esta definida como el proceso de reacción durante el cual, la energía de activación es proporcionada por la absorción de un fotón. En la figura 2.4 se compara una reacción estequiométrica térmica (curva 1) con una reacción fotoquímica (curva 2). Una fotorreacción estequiométrica (reacción fotoquímica) esta representada por las siguientes reacciones:



Donde *S es un estado excitado del sistema S y *P también lo es de P . La reacción indicada entre paréntesis puede realizarse o no, dependiendo si *S se transforma primeramente a *P (y después a P) o directamente a P .

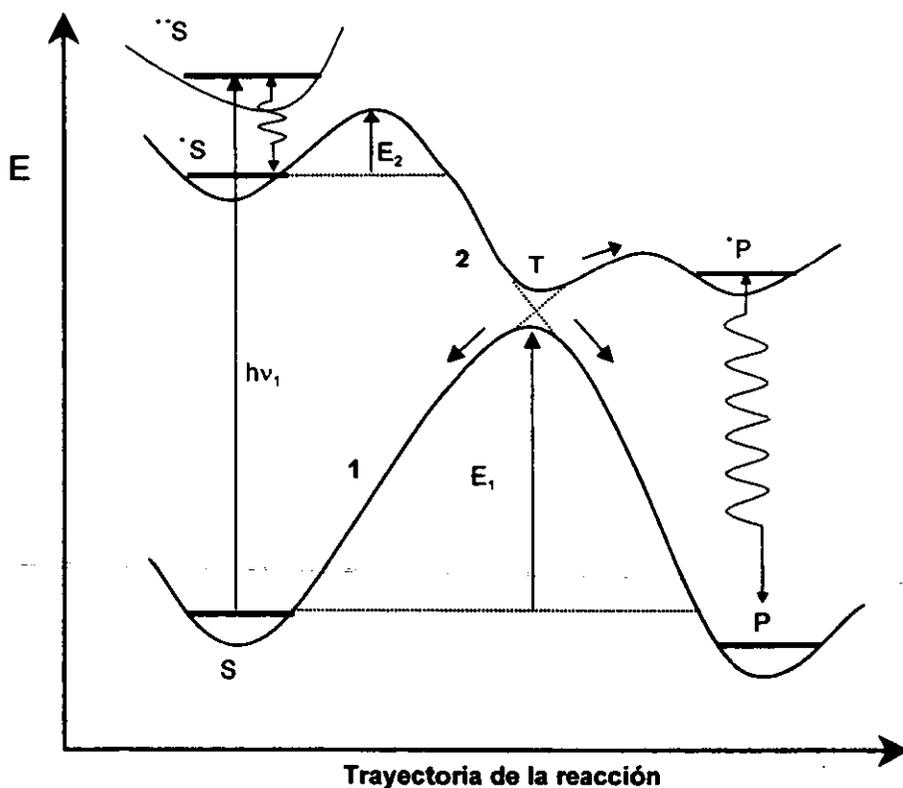


Fig. 2.4. Representación esquemática de una reacción estequiométrica química (curva 1) y una reacción estequiométrica fotoquímica (curva 2).
(Serpone y Pelizzetti, 1989)

En ese esquema, se considera que un estado reactivo de diferente multiplicidad (*S) es alcanzado por un "intersistema de cruce" de un estado mas alto **S, el cual es poblado por absorción directa de la luz. A partir de *S, el sistema puede sobrepasar una pequeña barrera de energía (E_2) antes de que la formación del producto pueda ser alcanzada por dos trayectorias de reacción diferentes. Si la distancia entre las dos curvas en el punto T es grande, la transformación a P ocurrirá a lo largo de la curva 2 del estado excitado vía *P, seguida por una desactivación radiativa o no radiativa hacia el estado base del producto (fotorreacción adiabática). No obstante cuando la distancia es pequeña (lo cual es el caso más común) el sistema hace una transición no radiativa en el punto T, a partir de donde él puede regresar a S o formar el producto P directamente en su estado base [fotorreacción adiabática (no adiabática)].

Existe un proceso por el cual una alteración fotoquímica ocurre en una entidad molecular como resultado de la absorción de la radiación por otra entidad molecular llamada fotosensibilizador, sustancia fuertemente absorbidora de la radiación.

Cuando la radiación electromagnética toma parte durante estos procesos de reacción, los fotones pueden ser absorbidos por el catalizador C:



y el sistema representa una fotorreacción sensibilizada, la cual puede ocurrir vía una transferencia de energía:



donde S representa el sustrato (molécula de la fase circundante al catalizador) y *S el estado activado de S al absorber la radiación. En este caso, *S es convertido

hacia el producto a lo largo de la curva 3 de energía potencial en la figura 2.5. Si la fotorreacción sensibilizada ocurre vía una transferencia electrónica:



entonces el fotosensibilizador abre una nueva trayectoria de reacción (curva 4 en la figura 2.5) transfiriendo un electrón al sustrato. La acción del catalizador sobre el sustrato puede conducir a la formación de un complejo excitado sustrato-catalizador (S^*C), localizado en la curva 4. Cuando el mínimo correspondiente ocurre alrededor del punto T, el sistema puede cambiar hacia la curva de energía potencial de la reacción catalítica térmica. En este caso el catalizador puede acelerar la formación del producto, favoreciendo así la generación del estado base intermedio I sobre el retorno al sustrato.

Diferente a la sensibilización dinámica, donde el sensibilizador y el sustrato colisionan por difusión, en la sensibilización estática, el sensibilizador forma un complejo estado-base (sustrato-catalizador) estable a priori a la absorción de la luz. Como ejemplos se tienen la isomerización de norbornadino a cuadríciclano sensibilizado por cloruro de cobre(I). La absorción de luz ocurre en el complejo formado de olifeina-cobre y por lo tanto, la reacción puede ser vista como un ejemplo de sensibilización estática. Ya que el compuesto de cobre actúa en ambos como sensibilizador y como catalizador térmico por acomplejar la olifeina, es ahora claro por que el cloruro de cobre es usualmente considerado como un fotocatalizador y la reacción como una fotocicloaddición catalizada por cobre [Serpone y Pelizzetti, 1989].

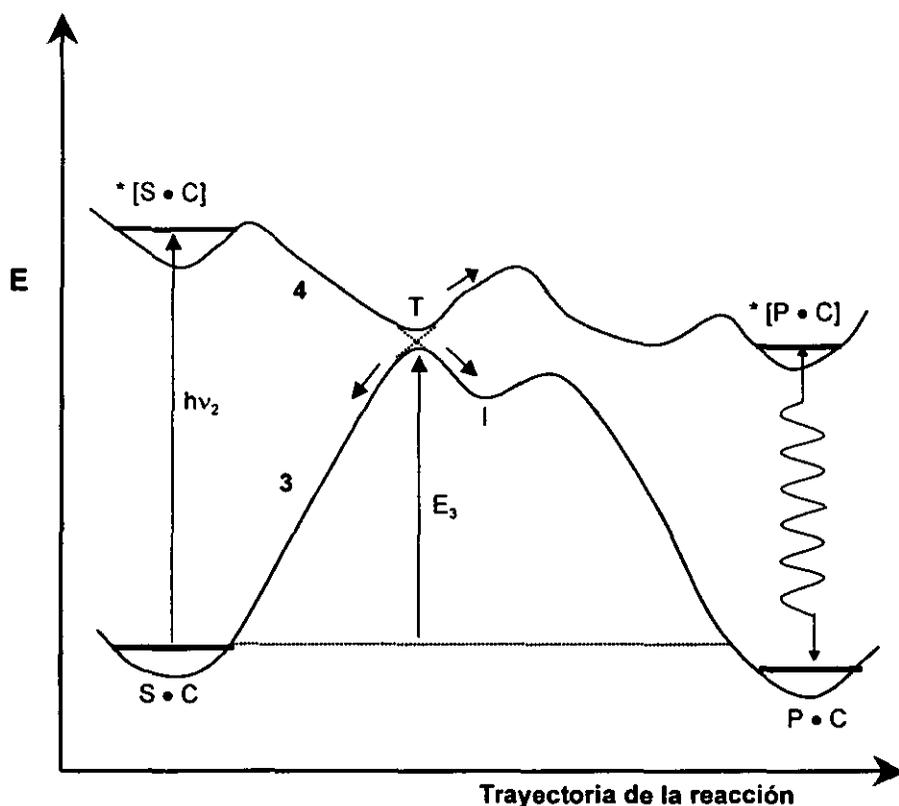


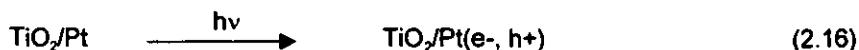
Fig. 2.5. Representación esquemática de una reacción catalítica térmica estequiométrica (curva 3) y una fotorreacción catalítica estequiométrica (curva 4).
(Serpone y Pelizzetti, 1989)

Ha sido propuesto que el término "fotorreacción catalizada" sea usado únicamente cuando la luz es absorbida por el sustrato y el catalizador interacciona posteriormente con *S. No obstante, el corto tiempo de vida del estado excitado, parece ser más probable que la interacción ocurrirá vía un fotoproducto. Únicamente un número muy reducido de reacciones seguirán este mecanismo y el criterio cinético propuesto, esto es, un crecimiento lineal de la reacción inversa a la producción cuántica con el inverso de la concentración de catalizador no es una prueba contundente. Esta definición de fotorreacción catalizada, aunque

justificada desde un punto de vista teórico, parece no ser práctica ya que los detalles mecanísticos requeridos, especialmente en catálisis heterogénea son difíciles de obtener y pueden cambiar demasiado con el incremento de conocimiento acerca del sistema [Serpone y Pelizzetti, 1989].

La distinción entre una fotorreacción sensibilizada y una fotorreacción catalizada es un tanto arbitraria. En fotocatalisis heterogénea la situación es mas complicada ya que el sustrato es adsorbido sobre la superficie del catalizador formando un adsorbato en la interfase sólido-líquido, el cual puede ser considerado como un tipo de supermolécula, la cual se espera cambie su estructura aún cuando la luz es absorbida por el fotocatalizador. En adición a este efecto directo con la luz, la estructura superficial original puede ser convertida en una catalítica por la acción de la reacción misma, como es observado en la catálisis térmica heterogénea [Serpone y Pelizzetti, 1989].

Cuando un semiconductor metalizado (TiO_2/Pt) se utiliza en la fotorreducción catalítica del agua a hidrógeno por algún agente reductor (Red), es más apropiado considerar al catalizador como un fotocatalizador mas que como un fotosensibilizador. En este caso, el catalizador es al menos bifuncional: absorbe luz como un sensibilizador:



y cataliza la transferencia de electrones a agua a través de la presencia de pequeñas islas de platino sobre su superficie:



Donde la captura de un electrón regenera el catalizador. Así la reacción puede ser referida como fotorreacción del agua catalizada por el TiO_2 . En concordancia con

lo anteriormente expuesto; únicamente las fotorreacciones homogéneas y heterogéneas que también cumplen con los requerimientos para la catálisis térmica son llamadas fotorreacciones catalíticas.

Existe también la catálisis fotoinducida y fotogenerada, en esta reacción un catalizador térmicamente activo C es fotoquímicamente producido a través del precursor $\overset{\cdot}{\text{C}}$:



De acuerdo a las ecuaciones 2.18 y 2.19, las reacciones fotoinducidas se espera que tengan un período de inducción durante el cual la concentración de catalizador alcanza un valor óptimo. Después de ello, la reacción debiera continuar con la misma razón que cuando la luz fue cortada. En muchos sistemas, no obstante, la razón es de alguna manera más baja, ya que C es parcialmente convertida a $\overset{\cdot}{\text{C}}$ o hacia algunos otros compuestos inactivos. Si el sistema debiera de comportarse como una fotorreacción catalizada o fotosensibilizada, la razón debería de tender a cero cuando la irradiación fuera detenida [Serpone y Pelizzetti, 1989].

2.4 Propiedades físicas y químicas del TiO_2

El dióxido de titanio (titania), TiO_2 , con un peso molecular de 79.90, existe en tres fases cristalinas: anatasa (octahedrita), brookita y rutilo. La anatasa es tetragonal, negativa y uniaxial con parámetros de red $a = 2.493$, $c = 2.554$; la celda primitiva elemental contiene cuatro moléculas TiO_2 , y un volumen de 136.1 Å. El rutilo, tetragonal, es isómero, pero no es isomorfo de la anatasa; positivo monoáxico, $a = 2.903$, $c = 2.616$; la celda elemental contiene dos unidades TiO_2 , y un volumen de

62.4 Å. La brookita es ortorrómbica, positiva biaxial, $2V = 30^\circ$ para luz de sodio, 0° para verde amarillento, dispersión muy fuerte, $n_\alpha=2.583$, $n_\beta=2.586$, $n_\gamma = 2.741$.

La anatasa y el rutilo se caracterizan por sus altos índices de refracción, que son la causa de su gran opacidad y su alto poder de cubrimiento en relación con otros pigmentos blancos. Además, el dióxido de titanio es extraordinariamente estable a temperaturas ordinarias. Es relativamente insoluble en agua, ácidos orgánicos, álcalis diluidos y en la mayoría de los ácidos inorgánicos. Sólo los ácidos sulfúrico y fluorhídrico, concentrados y calientes, disuelven el dióxido de titanio. No se afecta por los gases, particularmente los que se encuentran en la atmósfera, pero en ciertas condiciones y en presencia de materia orgánica se convierte en los óxidos inferiores. También se pueden formar los óxidos reducidos al tratar el dióxido de titanio con gases reductores (hidrógeno, monóxido de carbono, etc.) a temperaturas moderadamente altas (600-900°C).

Experimentalmente se encuentra una variación del área superficial del TiO_2 en función de la temperatura de sinterización. El área disminuye a medida que aumenta la temperatura. La formación de la fase de anatasa se presenta entre 350 y 600 °C y la fase del rutilo se presenta entre 800 y 900 °C. Por lo tanto, el área superficial para la anatasa varía entre 150 y 90 m²/g y para el rutilo varía entre 35 y 10 m²/g. Estos datos indican que de las dos formas alotrópicas del titanio, la anatasa favorece más las reacciones superficiales.

Existen algunos catalizadores que pueden ser utilizados en reacciones fotocatalíticas, como son CdS, ZnO, TiO_2 , SiC, etc. Bahnemann presenta resultados de pruebas de fotodegradación utilizando varios catalizadores (semiconductores) bajo las mismas condiciones de operación del mismo compuesto [Bahnemann, *et al.*, 1991]. El TiO_2 en la fase anatasa, siempre presentó la actividad más alta. El ZnO posee una actividad similar a la del TiO_2 ,

sin embargo este se disuelve en soluciones ácidas y, por lo tanto, no puede ser utilizado para muchas aplicaciones técnicas. En consecuencia para el presente estudio de degradación fotocatalítica se eligió la fase anatasa del TiO_2 .

2.5 Producción de Agentes Oxidantes

Cuando un semiconductor se pone en contacto con una solución acuosa, se produce un reordenamiento de cargas eléctrica tanto del semiconductor hacia la solución como viceversa, hasta alcanzar el equilibrio. Cuando esto sucede, los potenciales electroquímicos de las dos fases se igualan. De tal manera que el nivel de fermi y el potencial redox de la solución adquieren el mismo valor como se presenta en la figura 2.6 [Howe y Gratzel, 1987].

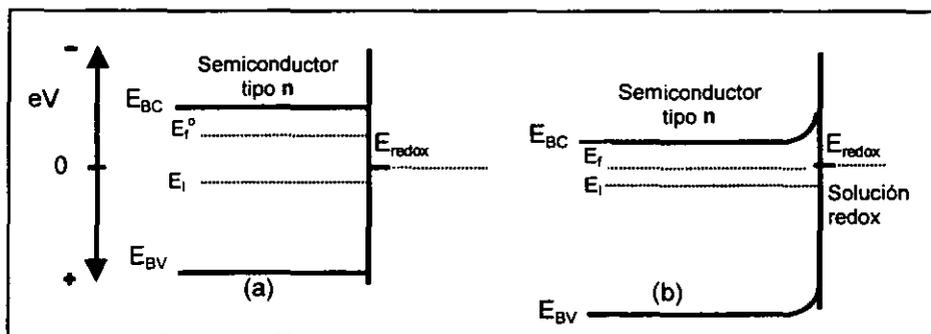
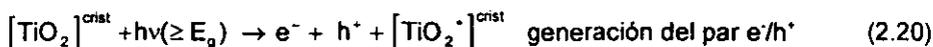


Fig. 2.6. Estructura de bandas en un semiconductor tipo n: (a) antes del contacto con una solución redox, (b) después del contacto con una solución redox (Howe y Gratzel, 1987)

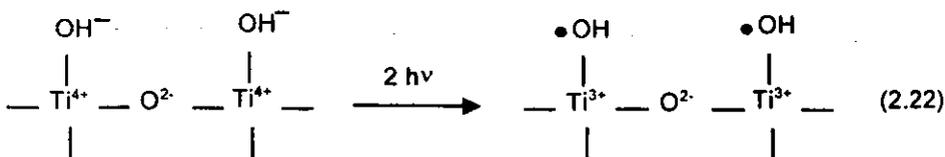
Si ahora se ilumina la superficie del catalizador con radiación electromagnética de energía $h\nu$, tal que $h\nu > E_g$ (3.2 eV), donde $E_g = E_{BC} - E_{BV}$ representa el gap de energía del TiO_2 , estos fotones inducen transiciones electrónicas a niveles excitados. Los electrones en la banda de valencia absorben la energía del fotón, la cual es suficiente para que ellos alcancen niveles de energía en la banda de conducción. A través de este proceso se genera un electrón en la banda de

conducción y un hueco en la banda de valencia, lo cual se conoce como el par electrón/hueco, e^-/h^+ . Dichas partículas están eléctricamente cargadas y, en la mayoría de los casos, emigran a la superficie del catalizador, si es que no ocurre antes la recombinación entre ellas. Las ecuaciones (2.20) y (2.21) representan la generación y recombinación del par electrón/hueco durante la fotoexcitación y desexcitación, respectivamente. En la figura 2.7 se esquematiza la formación del par electrón/hueco en el semiconductor.



donde $[\text{TiO}_2]$ y $[\text{TiO}_2^*]$ representan el cristal del TiO_2 en su estado base y estado excitado, respectivamente.

Cuando se forma un par electrón/hueco, ambos portadores migran rápidamente hacia la superficie donde ellos finalmente se recombinan o son atrapados por subsuperficies de energía ($\text{Ti}^{4+}-\text{O}^2-\text{Ti}^{4+}$) para el hueco y superficies ($-\text{Ti}^{4+}$) para el electrón, como representado por las reacciones 2.22 y 2.23, respectivamente [Bahnmann, *et al.*, 1991]:



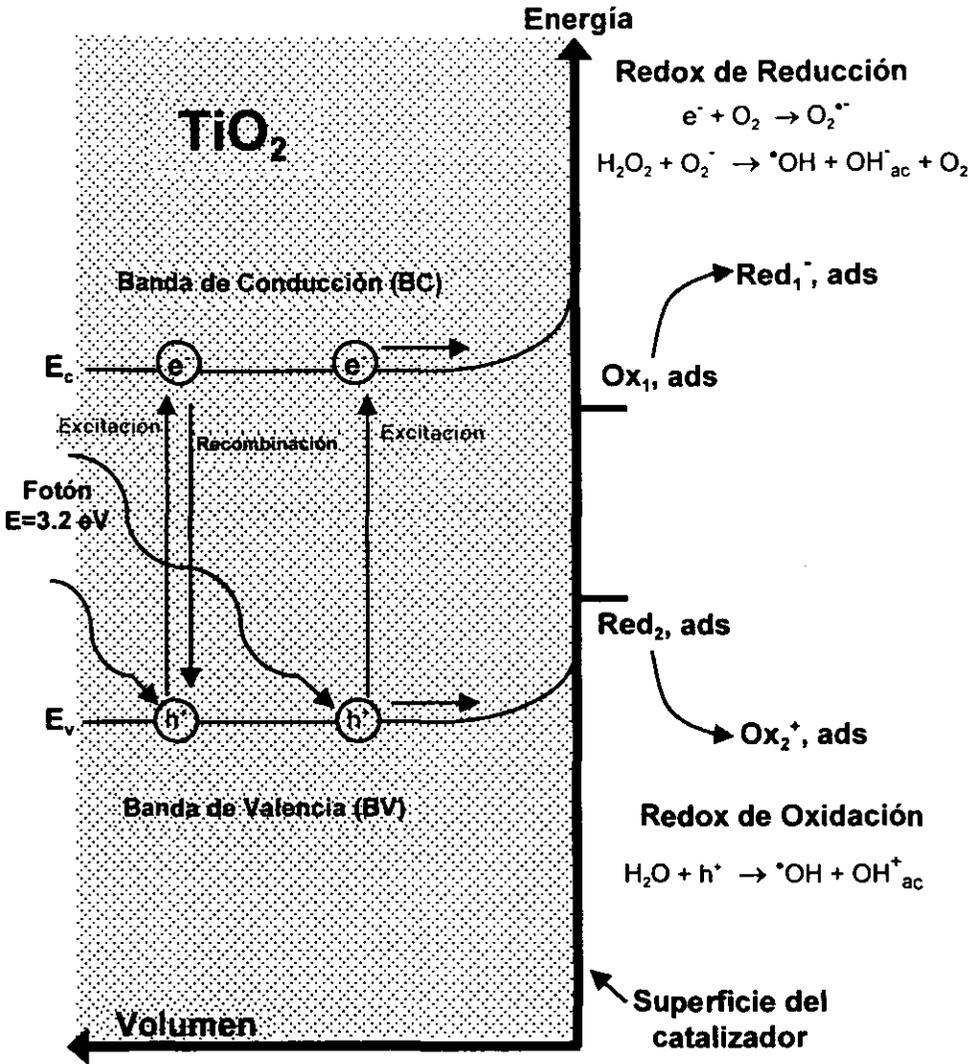


Fig. 2.7. Representación esquemática de la formación del par electrón/hueco y las reacciones de transferencia de electrones y huecos entre la partícula semiconductor y especies redox en solución.

Las cargas atrapadas pueden recombinarse o inducir reacciones redox vía transferencia de electrones con donadores ($\text{Red}_{2,\text{ads}}$) y aceptores ($\text{Ox}_{1,\text{ads}}$) de electrones (ec. 2.24 y 2.25). Así, en fase acuosa, la superficie del catalizador iluminada es ampliamente considerada como un productor de radicales hidroxilos. Éstos y otros agentes oxidantes inicialmente añadidos son los encargados de atacar a los contaminantes oxidables.



Los huecos actúan como fuertes agentes oxidantes y migran hacia la superficie del semiconductor y reaccionan con compuestos orgánicos. Dependiendo de las condiciones ambientales, el tiempo de vida del proceso de separación de un electrón-hueco puede ser desde unos nanosegundos hasta unas pocas horas. La recombinación de los pares de electrón-hueco pueden tomar lugar tanto en las bandas de energía en el volumen como en la superficie. Como resultado de la recombinación de los pares de electrón-hueco, la eficiencia del proceso fotocatalítico disminuye. Para reducir el proceso de recombinación es necesario emplear materiales conductores como los metales nobles (por ejemplo 10 % en peso de platino), los cuales pueden ser incorporados dentro del semiconductor para facilitar la transferencia de electrones y prolongar así el tiempo de vida del proceso de separación del par electrón-hueco.

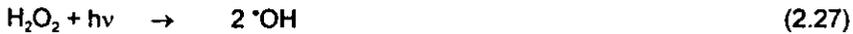
La rápida recombinación de la pareja electrón/hueco requiere que Red_2 y Ox_1 se pre-adsorban antes de la excitación del fotocatalizador. Los solventes redox activos también actúan como oxidantes y reductores en fase líquida.

Existen cuatro rutas principales de generación de las especies oxidantes (radicales hidroxilos).

1. Fotólisis del H₂O, la cual es una ruta de producción de radicales hidroxilo extremadamente baja y de baja eficiencia.



- 2 La segunda ruta es el proceso de fotólisis del H₂O₂, el cual se verifica a longitudes de ondas mayores a 340 nm.

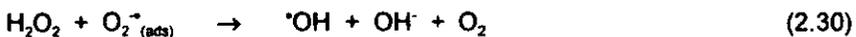


Normalmente esta ruta requiere una gran cantidad de H₂O₂.

- 3 La tercera ruta está dada por la reacción del agua a través de huecos en la banda de valencia y representada por la ecuación (2.28). Esta es la ruta de mayor producción de hidroxilos:



4. La cuarta vía de formación de $\cdot\text{OH}$ corresponde a la reacción del H₂O₂. Este camino requiere de la presencia de oxígeno molecular previamente adsorbido y de los electrones fotogenerados.



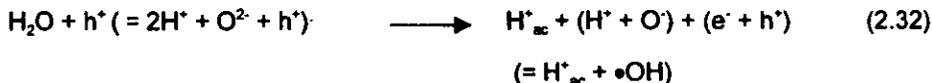
Como se verá mas adelante, esta ruta complementa el proceso anterior expresado por la ecuación 2.29 y por tanto es una ruta eficiente en la producción de hidroxilos.

La fisiorción o quimisorción de especies sobre una superficie heterogénea altera su potencial redox. Por ejemplo, el potencial redox de una pareja quimisorbida de $\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$ ha sido estimada en 1.5 V, cuando el reportado en tablas es de 2.02 V.

La energía de disociación de enlaces es la cantidad de energía necesaria para romper homolíticamente un enlace determinado; esto es, que cada átomo enlazado retenga uno de los dos electrones del enlace. En contraste, cuando se rompe un enlace y uno de los dos átomos retiene los dos electrones, se dice que se ha dado una ruptura heterolítica. La ruptura homolítica forma radicales libres y la ruptura heterolítica forma iones, por ejemplo:

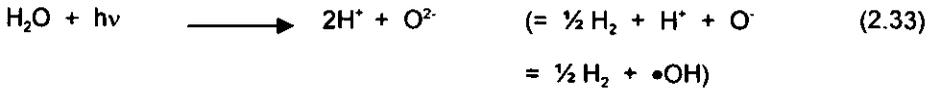


La cual es visualizable de la siguiente manera:



donde un electrón se ha cedido a la banda de valencia del semiconductor ocupando el sitio del hueco. El primer término entre paréntesis representa el hidroxilo $\cdot\text{OH}$. Bajo esta configuración, el hidroxilo $\cdot\text{OH}$ presenta un electrón no apareado y el segundo la recombinación del par electrón-hueco. El radical es un reactivo intermédiano, es una especie de vida corta que nunca está presente en altas concentraciones porque reacciona tan rápidamente como se forma. Esta especie tiene un número impar de electrones de valencia (7), por lo que uno de ellos no está apareado. Al electrón no apareado se le llama electrón radical. El radical es extremadamente reactivo porque carece de un octeto ($1s^2, 2p^6$) de electrones como en el H_2O . El electrón radical se combina rápidamente con un electrón de otro átomo para completar el octeto y producir un enlace estable como

también ocurre en la fotólisis del H₂O, como resultado de una disociación homolítica en radicales [Arnold, *et al.*, 1974].



Por otra parte la ruptura heterolítica [Arnold, 1974] se representa como sigue:



En la figura 2.8 se presentan las consideraciones termodinámicas relacionadas con la oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos en el agua vía generación de radicales hidroxilos. La escala interna del eje vertical está en volts con referencia al electrodo normal de hidrógeno (ENH). La figura muestra también los potenciales redox de varias reacciones, así como también las posiciones de la banda de conducción y de la banda de valencia para varios catalizadores en fase sólida, con brecha de banda entre $2.5 < E_g < 3.2$. Debido a que los electrones de la banda de conducción y los huecos de la banda de valencia son usados para inducir las reacciones de reducción y oxidación, respectivamente, entonces, la energía que corresponde al mínimo de la banda de conducción representa el potencial de reducción de los electrones y la energía del máximo de la banda de valencia representa el potencial de oxidación de los huecos. Por lo tanto, las especies a reducir y oxidar deben tener potenciales redox dentro de la brecha de energías prohibidas y cercanos a los de la banda de conducción o de valencia, respectivamente.

Esta clase de información es práctica para identificar las posibles trayectorias químicas. De la figura 2.8 es claro que catalizadores como el ZnO, SiC y CdS son incapaces de inducir reacciones de oxidación del agua para producir radicales hidroxilo, por lo cual no son útiles para llevar a cabo procesos de descomposición

de los compuestos orgánicos utilizados en este trabajo. El potencial de reducción del radical hidroxilo es el valor clave para predecir qué semiconductor será efectivo en este proceso. El valor de +2.85 V es termodinámicamente favorable para que los huecos en la banda de valencia oxiden el agua hasta radicales hidroxilo y para que el electrón en la banda de conducción reduzca al oxígeno o al peróxido de hidrógeno a -0.13 y +0.71, respectivamente. La oxidación y la reducción deben ocurrir para mantener la carga neutra en la partícula del semiconductor.

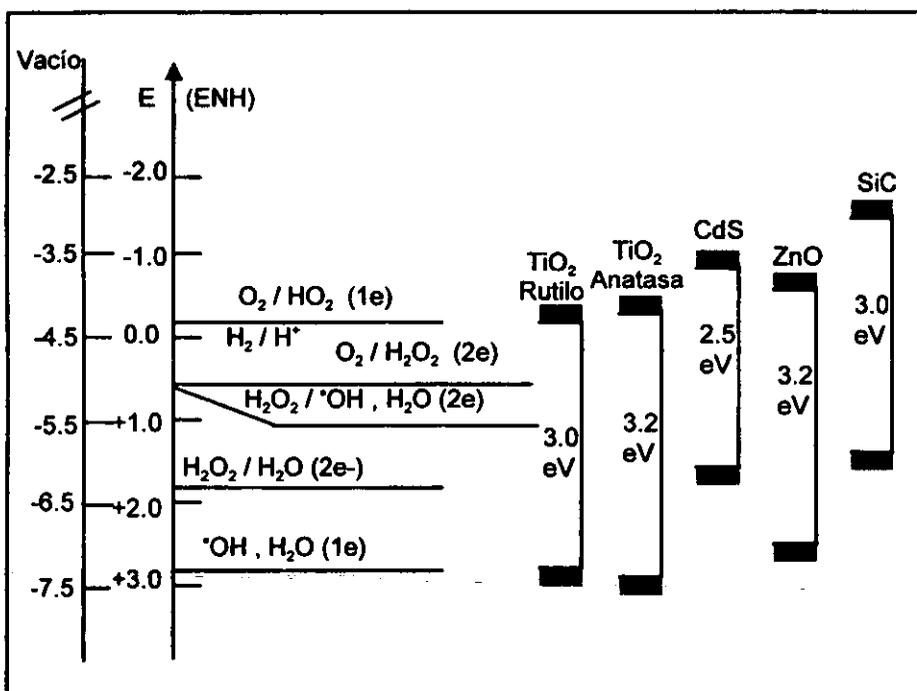


Fig. 2.8. Posición de las bandas de conducción y de valencia para varios semiconductores en contacto con un electrolito acuoso a pH 1 y consideraciones termodinámicas para la formación del radical hidroxilo (Bahnmann, et al., 1991)

CAPITULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se plantea la metodología experimental para degradar a los compuestos orgánicos carbarilo y DBSNa en solución acuosa por medio de energía solar concentrada y en conjunción de un catalizador por medio del manejo de los parámetros experimentales utilizados durante los procesos de degradación, como son la concentración del catalizador (TiO_2), la concentración del agente oxidante (H_2O_2), temperatura y la densidad de los flujos radiativos. Asimismo se presenta la descripción y modo de operación del DICEF.

3.1. Descripción del dispositivo concentrador DICEF

El Dispositivo Concentrador para el Estudio de la Fotocatálisis, denominado por sus siglas DICEF, se diseñó en el Centro de Investigación en Energía - UNAM en 1995 por Claudio A. Estrada, Antonio E. Jiménez y Alberto Román (Román, 1995) con el propósito de estudiar los fenómenos fotocatalíticos que ocurren en el proceso de degradación de compuestos orgánicos. La figura 3.1 presenta el esquema del dispositivo experimental DICEF y la figura 3.2 muestra la fotografía del mismo. El DICEF constituye un elemento imprescindible para la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos. En detalle, el DICEF consta de tres elementos esenciales: un concentrador de radiación solar de canal parabólico equipado con un sistema electromecánico para seguir el movimiento aparente del sol, el cual es el responsable de garantizar la incidencia de los rayos solares en la línea focal del concentrador. La otra parte esencial del DICEF es un receptor localizado en la línea focal del concentrador de canal parabólico. En esta línea focal se coloca un tubo de vidrio pyrex, el cual actúa como reactor químico en donde se verifica la reacción fotocatalítica. El reactor químico está integrado a un sistema de recirculación para garantizar que la solución permanezca homogénea durante el experimento. En la Tabla 3.1 se resumen las características básicas del DICEF.

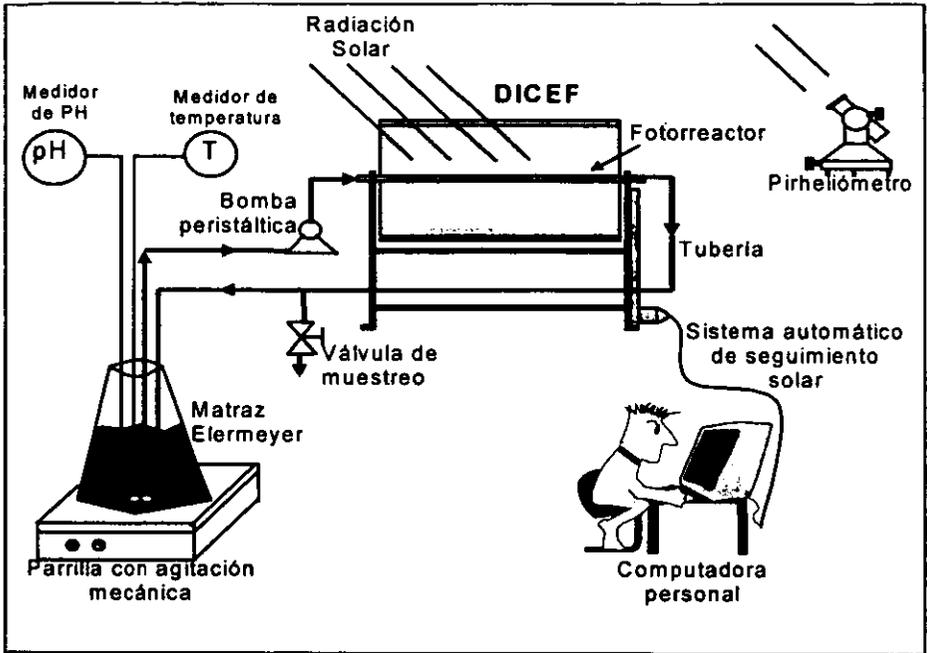


Fig. 3.1. Esquema del dispositivo experimental del proceso fotocatalítico

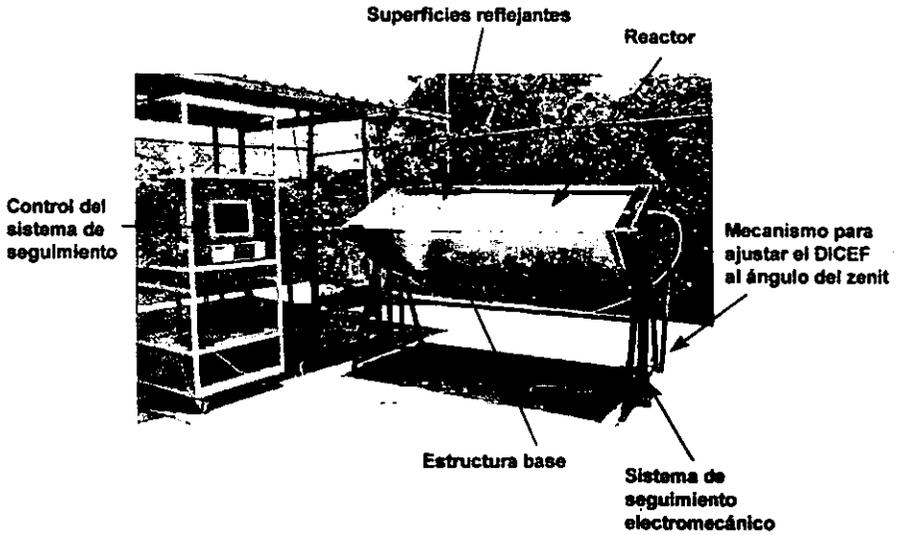


Fig. 3.2. Fotografía del dispositivo experimental DICEF

Tabla 3.1. Características básicas del DICEF

Superficie reflejante (concentrador)	Dimensiones	Largo: 172 cm, apertura: 106 cm, distancia focal: 26.6 cm, ángulo de apertura: 90°, y C_g : 41 soles
	Material	Aluminio, reflectancia óptica: 68%
Reactor (receptor del concentrador)	Dimensiones	Largo: 183 cm, diámetro: 2.54 cm y espesor: 1 mm
	Material	Vidrio "pyrex" tipo I, transmitancia: 84%
Orientación del DICEF y datos geográficos del CIE	Orientación: Norte-sur, latitud: 18° 50.36' N, longitud: 99° 14.07' W, altitud: 1,219 m.s.n.m.	
Intervalo espectral del DICEF	Brecha de banda del catalizador ($E_g = 3.2$ eV), intervalo espectral de operación en el rango UV: 287-413 nm.	

3.2. Modo de operación continuo con recirculación

Para llevar a cabo el proceso de descomposición de los contaminantes carbarilo y DBSNa en solución acuosa, se puede operar el DICEF en forma de fluido estancado (por lotes) o en forma de fluido circulante (recirculación del agua contaminada). Cada uno de estos modos de operación tiene ventajas y desventajas. El primero tiene la ventaja de no requerir equipo adicional para hacer la experimentación; sin embargo, la mezcla no permanece homogénea ya que el catalizador se precipita después de cierto tiempo de haber iniciado el experimento. El segundo modo de operación requiere de equipo adicional, pero tiene la ventaja de que la solución contaminada y el catalizador permanecen homogéneos durante el experimento, hecho permite una mayor actividad del catalizador. Otra ventaja de este último modo es que se facilita el muestreo en cualquier tiempo y permitir el intercambio de oxígeno con el aire (proceso aerobio).

El sistema de recirculación del fluido está formado por un matraz Elermeyer, una parrilla de agitación magnética para homogeneizar la solución, una bomba

peristáltica para mantener un flujo continuo a través del reactor, una válvula de muestreo y tubería de plástico. En la tabla 3.2 se presentan las características de estos componentes.

Tabla 3.2. Características del sistema de recirculación del fluido y del medidor de radiación solar.

Circulación del Fluido	<ul style="list-style-type: none"> • Placa con agitación magnética: • Tubería de plástico: • Bomba Peristáltica Masterflex: 	<ul style="list-style-type: none"> ⇒ Cole Parmer mod. No. 53166. ⇒ 1 cm de diámetro (para agua potable). ⇒ motor Cole Parmer de 6-600 rpm, mod. No. 7553-70, cabezal Cole parmer: mod. No. 7024-20 y controlador de velocidad
Radiación Solar	<ul style="list-style-type: none"> • Pirheliómetro: • Multímetro: 	<ul style="list-style-type: none"> ⇒ marca Eppley, $K=17.08 \mu V/W/m^2$. ⇒ marca FLUKE modelo No. 77.

El sistema de circulación del fluido opera de la siguiente manera (Fig. 3.1): la mezcla, que inicialmente se encuentra en el vaso de precipitado, se dirige hacia el DICEF por medio de una bomba peristáltica; al atravesar el reactor donde es concentrada la radiación, se lleva a cabo el proceso de degradación. A la salida del DICEF se tiene una válvula para la extracción de la muestra en los tiempos de exposición deseados. Después, la mezcla se regresa al vaso de precipitado que está sobre una parrilla con agitación magnética para evitar la precipitación del catalizador. Este modo de operación permite mejorar la actividad fotocatalítica del proceso. Con base en el proceso de recirculación continua, cabe suponer que en todo punto del circuito la concentración del contaminante es la misma para cada instante. De esta forma se cierra el circuito.

3.3. Modo de operación por lotes

A diferencia del proceso de recirculación continua, para este caso se debe considerar que en este modo de operación por lotes (batch), se habla de una reacción fotocatalítica térmica; en operación, la temperatura en el fotorreactor se incrementa de la temperatura ambiente hasta 70 °C después de 15 minutos de exposición y permanece constante durante todo el experimento. Como consecuencia de este incremento en la temperatura, se obtiene un incremento en la velocidad de la reacción de acuerdo a la cinética de las reacciones catalíticas térmicas.

La modificación de esta serie de experimentos por lotes con respecto a los realizados por Román (Román, 1995) consiste principalmente en que el reactor del DICEF se adaptó para trabajar como un sistema abierto, es decir se dejó abierta a la atmósfera una de las caras de reactor con el propósito de liberar los gases generados durante el proceso y de aprovechar el oxígeno del aire para apoyar la reacción. Otra diferencia fundamental consistió en corregir el procedimiento de muestreo, ya que anteriormente se tomaba la muestra a un tiempo determinado y al mismo tiempo se descargaba el sistema, debido a que el reactor estaba herméticamente cerrado. Para estos experimentos solo se utilizó una solución y para cada muestreo únicamente se extrajo una muestra (15 ml). Otra ventaja de este modo de operación es que en el modo por lotes se aprovecha la energía térmica, ya que la reacción fotocatalítica es favorecida por la temperatura.

3.4. Tiempos de exposición de la solución

El tiempo de exposición de la solución contaminada a la radiación solar no coincide con el tiempo real de experimentación, ya que el tiempo de exposición a la radiación corresponde al tiempo de residencia del agua en el reactor. El reactor

es el único lugar del circuito en el dispositivo donde se lleva a cabo el rompimiento de las moléculas tóxicas. En la tubería de plástico cubierta con papel aluminio la radiación incidente es reflejada mientras que en el vaso de precipitado se cuida de que la solución entre en contacto con la radiación solar directa.

Durante todas las prácticas experimentales se utilizaron 1.5 litros de solución, con un flujo de 37.7 ml/s a través del circuito (se calibró previamente la bomba, para diferentes potencias dirigidas desde el controlador de velocidad). A esta velocidad, la mezcla (solución contaminada + catalizador + oxidante) se mantiene homogénea y se logra recircular totalmente en 40 segundos. El volumen total de las tuberías más el reactor es de 1.1 litros (el volumen del reactor es el 54% del total), mientras que el tiempo real de exposición en el reactor por vuelta es apenas de 21.5 segundos. Para lograr 10 minutos de exposición de la solución contaminada es necesario que el total del fluido circule 27.9 veces a través del circuito. Es decir, exponer la solución por 10 minutos a la radiación ultravioleta concentrada se convierte a un tiempo real de experimentación de 18 minutos 29 segundos ($40 \text{ seg.} \times 27.9 = 18'29$).

Asimismo, para obtener una mejor caracterización de todos los procesos de descomposición, durante todas las corridas experimentales fue medida la radiación directa con un pirheliómetro, la cual resultó ser mayor de los 750 Watts/m² (ver tabla 3.2).

3.5. Metodología del proceso de degradación

Con el propósito de obtener una caracterización (lo más óptima posible) de los sistemas bajo estudio, se realizó un estudio sistemático del proceso de degradación fotocatalítica. Durante este proceso se analizó el efecto sobre la reacción que se presenta cuando se varían los siguientes parámetros experimentales: 1. Tiempo de exposición, 2. concentración de catalizador, 3.

concentración del agente oxidante, 4. concentración del contaminante, 5. Temperatura y 6. densidad de flujos radiativos.

Para el modo "batch" (por lotes) se utilizaron las condiciones de operación óptimas encontradas en el modo de recirculación continua y se compararon ambos modos de operación.

3.5.1. Proceso de degradación en función del tiempo de exposición

Carbarilo. Para todas estas corridas experimentales se utilizó una solución acuosa con una concentración constante de 50 mg/l de carbarilo a excepción de la serie de experimentos presentada en la sección 3.6.4 (variación de la concentración del contaminante de 25 hasta 100 mg/l). Durante la exposición del agua contaminada a la radiación ultravioleta concentrada, se tomaron muestras de 10 mililitros a cero, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 y 120 minutos de tiempo de exposición a la radiación UV, con la finalidad de conocer la variación de la concentración del contaminante durante el proceso de degradación.

Las muestras recolectadas fueron filtradas a través de un filtro de membrana de 0.45 μm para separar el catalizador. Una vez realizado el proceso de degradación, la determinación de la concentración del carbarilo, se realizó por espectrofotometría óptica utilizando para ello una curva de calibración y midiendo la absorbancia a 280 nanómetros (USEPA, 1987). Se utilizó un Espectrofotómetro UV-visible, modelo UV-1610 Shimadzu. El error experimental fue del 3%, el cual fue obtenido de la reproducibilidad del proceso de degradación del carbarilo bajo las mismas condiciones de operación.

Todo el material se lavó con mezcla crómica para evitar contaminación de una corrida a otra. La tabla 3.3 muestra un condensado de condiciones experimentales durante el estudio de degradación fotocatalítica del carbarilo. En el

apéndice A se muestran los espectros de absorbancia del carbarilo a diferentes concentraciones.

Tabla 3.3. Condensado parámetros experimentales durante la degradación fotocatalítica del carbarilo

Carbarilo en modo continuo con recirculación (tiempo de exposición de 120 minutos y muestreo cada 10 minutos)	
Parámetros fijos	Intervalo de variación del parámetro
Carbarilo: 50 mg/l, C_p : 41 soles.	TiO ₂ : 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35 y 0.4 % en peso
Carbarilo: 50 mg/l, TiO ₂ : 0.2% en peso	H ₂ O ₂ : 0, 1, 2, 3, 4 y 5 g/l
Carbarilo: 50 mg/l, H ₂ O ₂ : 3 g/l, C_p : 41 soles.	TiO ₂ : 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35 y 0.4 % en peso
H ₂ O ₂ : 3 g/l, TiO ₂ : 0.2% en peso, C_p : 41 soles.	Carbarilo: 25, 50 y 100 mg/l
Carbarilo: 50 mg/l, H ₂ O ₂ : 3 g/l, TiO ₂ : 0.2% en peso, C_p : 41 soles.	Temperatura: 30, 50, 63 y 75 °C
Carbarilo: 100 mg/l, C_p : 41 soles.	H ₂ O ₂ : 0, 1, 2, 3, 4, 5 y 6 g/l
Carbarilo: 50 mg/l, H ₂ O ₂ : 3 g/l, TiO ₂ : 0.2% en peso.	C_p : 0, 1, 5, 15, 25, 35 y 41 soles
Carbarilo en modo por lotes (Tiempo de exposición: 120 minutos y muestreo cada 10 minutos)	
Carbarilo: 100 mg/l, C_p : 41 soles.	TiO ₂ : 0, 0.2% % en peso
Carbarilo: 100 mg/l, C_p : 41 soles.	H ₂ O ₂ : 3 g/l
Carbarilo: 100 mg/l, TiO ₂ : 0.2% en peso, C_p : 41 soles.	H ₂ O ₂ : 3 g/l
Carbarilo: 100 mg/l, TiO ₂ : 0.2% en peso, H ₂ O ₂ : 3 g/l	C_p : 0 soles.

DBSNa. En todas las corridas experimentales se utilizó una concentración constante de 37 mg/l de DBSNa a excepción de la serie de experimentos presentados en la sección 3.6.4 (variación de la concentración del contaminante de 25 hasta 100 mg/l). Durante la exposición del agua contaminada a la radiación ultravioleta concentrada, se tomaron muestras de 10 mililitros a cero, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos de tiempo de exposición a la radiación UV, con la finalidad de conocer las concentraciones presentes del contaminante. La concentración de DBSNa residual en muestras fotocatalíticamente degradadas, se realiza aplicando

la técnica de análisis de "azul de metileno". Esta técnica depende de la formación de una sal colorida cuando reacciona el azul de metileno con los agentes tensoactivos; la sal es soluble en cloroformo y la intensidad de color es proporcional a su concentración. La intensidad se mide con el espectrofotómetro (NOM-AA-39-1980). El error experimental de reproducibilidad del proceso de degradación del DBSNa fue del 4%. La tabla 3.4 muestra un condensado parámetros experimentales utilizados durante la degradación del DBSNa.

Tabla 3.4. Condensado del estudio de la degradación fotocatalítica del DBSNa

DBSNa con tiempo de exposición de 60 minutos y muestreo cada 10 minutos en modo continuo con recirculación	
Parámetros fijos	Intervalo de variación del parámetro
DBSNa: 37 mg/l, C_0 : 41 soles.	TiO ₂ : 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1, 1.2 y 1.5 % en peso
DBSNa: 37 mg/l, H ₂ O ₂ : 3 g/l, C_0 : 41 soles.	TiO ₂ : 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1, 1.2 y 1.5 % en peso
DBSNa: 37 mg/l, H ₂ O ₂ : 1.5 g/l, C_0 : 41 soles.	TiO ₂ : 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1, 1.2 y 1.5 % en peso
DBSNa: 37 mg/l, C_0 : 41 soles.	H ₂ O ₂ : 0, 1.5, 3, 20, 50, 75, 100, 150 y 200 g/l
H ₂ O ₂ : 3 g/l, TiO ₂ : 0.2% en peso, C_0 : 41 soles.	DBSNa: 18.5, 37, 74, 100 y 137 mg/l
DBSNa: 37 mg/l, H ₂ O ₂ : 3 g/l, C_0 : 41 soles.	Temperatura: 30, 50, 63 y 75 °C
DBSNa en modo por lotes (Tiempo de exposición: 60 minutos y muestreo cada 10 minutos)	
DBSNa: 37 mg/l, C_0 : 41 soles.	TiO ₂ : 0, 0.2 % en peso
DBSNa: 37 mg/l, C_0 : 41 soles.	H ₂ O ₂ : 3 g/l
DBSNa: 37 mg/l, TiO ₂ : 0.2% en peso, C_0 : 41 soles.	H ₂ O ₂ : 3 g/l

3.5.2. Proceso de degradación en función de la concentración del catalizador

Para los experimentos de este tipo se varió la concentración de catalizador (TiO₂) desde 0% hasta 0.4% en peso, a intervalos variables de 0.05 y 0.1% dependiendo de la cercanía al punto óptimo. Con estos experimentos se determinó la concentración de TiO₂ que provoca la disminución más acelerada de

contaminante (carbarilo y DBSNa) durante su exposición a la radiación. El valor óptimo de concentración de titanía se utiliza posteriormente para realizar los procesos de degradación en función de la concentración del agente oxidante.

3.5.3. Proceso de degradación en función de la concentración del agente oxidante

Para determinar el papel que juega el agente oxidante en el proceso de degradación, se preparó una serie de experimentos donde se varían las concentraciones de H_2O_2 en el intervalo de cero hasta 5 g/l para el carbarilo y de cero hasta 20 g/l para el DBSNa con intervalos variables de 1 g/l y se fija la concentración óptima del catalizador obtenida en la sección 3.6.2.

3.5.4. Proceso de degradación en función de la concentración del contaminante

Una vez encontradas las concentraciones óptimas del catalizador (TiO_2) y del agente oxidante (H_2O_2), que provoquen la descomposición rápida y total del carbarilo y del DBSNa, se procedió a variar la concentración del contaminante. Para el caso del carbarilo se varió la concentración en el intervalo de 25 hasta 100 mg/l y de 17.5 hasta 137 mg/l para el DBSNa.

3.5.5. Proceso de degradación en función en función de la temperatura

Con el propósito de determinar el papel que juega la temperatura en los procesos de degradación fotocatalítica, se realizó una serie de experimentos en el DICEF donde se varió la temperatura. En este estudio se utilizaron las concentraciones óptimas de H_2O_2 y TiO_2 encontradas en las secciones 3.6.2 y 3.6.3. Para ello, la solución del contaminante se mantuvo a una temperatura constante (previamente fijada) utilizando una parrilla de agitación que cuenta con un control de temperatura. El intervalo de temperaturas a las cuales se llevaron a cabo los experimentos fue de 30 hasta 75 °C, a intervalos de 7 °C. El error estimado en

cada lectura fue de $\pm 2^\circ$ C. Durante la exposición del agua contaminada a la radiación ultravioleta concentrada, se tomaron muestras de 10 mililitros de cero a 120 minutos, con intervalos de 10 minutos de tiempo de exposición a la radiación. Para esta serie de experimentos, la temperatura se midió utilizando un sensor digital "DORI" que contiene un termopar tipo "t", el cual fue colocado dentro del matraz con la solución acuosa, asimismo el matraz se tapó para evitar la evaporación.

3.5.6. Proceso de degradación fotocatalítica en función de la densidad de flujos radiativos

Para el proceso de degradación fotocatalítica en función de la densidad de flujos radiativos, se modificó el área de concentración del DICEF y con esta la concentración geométrica del concentrador. La concentración geométrica (C_g) corresponde al número de veces que un concentrador puede aumentar la intensidad solar sobre un área determinada. El intervalo de variación fue desde 1 sol hasta 41 soles. La forma en que se varió la C_g fue disminuir el área de apertura del concentrador cubriendo con una cartulina negra la superficie a lo largo del concentrador. Un ejemplo: para $C_g=1$ sol, se cubrió totalmente el concentrador, de tal manera que nada más la radiación directa del sol logrará incidir sobre el reactor, el cálculo de la concentración geométrica esta dado por la razón entre el área de apertura del concentrador y el área del receptor. Si el área de apertura del concentrador es $A_c=D \cdot L$ y el área del receptor $A_r=d \cdot L \cdot \pi$, entonces la concentración geométrica es $C_g=A_c/A_r$. Para estos experimentos se utilizaron las concentraciones óptimas de catalizador y agente oxidante determinadas en las secciones 3.6.2 y 3.6.3.

3.5.7. Productos intermedios de reacción

Para cuantificar el pH de los ácidos minerales formados durante la fotocatalisis en el intervalo de cero hasta 120 minutos con intervalos de medición de 2 minutos.

Para un mejor análisis de este comportamiento se realizó una curva de calibración de pH contra la concentración del ácido mineral a las concentraciones esperadas del proceso de degradación. Con esta curva y con los resultados experimentales de pH de la solución a diferentes tiempos de exposición a la radiación solar, fue posible conocer la formación del ácido diluido en el tiempo.

Para la determinación de los productos intermedios de reacción se realizó un experimento con las concentraciones óptimas del catalizador (TiO_2) y del agente oxidante (H_2O_2) y sólo se modifican los tiempos de muestreo a 0, 15, 30, 45, 60, 90 y 120 minutos. Una vez obtenidas las muestras, estas fueron filtradas utilizando un filtro Millipore de membrana ($0.45 \mu\text{m}$) y posteriormente fueron enviadas al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), donde les realizaron estudios de cromatografía de líquidos y espectrometría de masas, utilizando un Cromatógrafo Hewlett-Packard series II 5890 acoplado a un espectrómetro de masas Hewlett-Packard serie 5971. La identificación de los intermediarios la realizaron por medio de los conceptos básicos de espectrometría de masas auxiliados por los archivos de espectro de masas incluidos en el sistema computado CG/EM.

Se determinó el grado de mineralización, por medio de la medición del carbono orgánico total (COT), utilizando un analizador de carbón orgánico total, modelo TOC-5050^a Shimadzu. También realizaron la medición de toxicidad de la solución degradada fotocatalíticamente del contaminante carbarilo, la cual fue medida como EC_{50} en mg/l o unidades de toxicidad, UT, utilizando un equipo de Microtox.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES DEL CARBARILO

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos durante la degradación fotolítica y fotocatalítica del contaminante carbarilo, poniendo especial énfasis en separar los procesos de descomposición realizados tanto en el modo de operación por lotes "batch" como en modo continuo de recirculación. Asimismo, a lo largo de este capítulo se plantea la discusión de los resultados obtenidos para cada caso particular.

Como se ha visto, el fenómeno de la fotocatalisis es un proceso complejo constituido por varios pasos simultáneos o subsecuentes, entre los cuales se distingue la fotocatalisis heterogénea, como se explica en la sección 2.5. El proceso de fotólisis representa no sólo una importante contribución a la degradación fotocatalítica, sino también una alternativa como proceso de descomposición. No obstante la descomposición del contaminante únicamente por los procesos fotolíticos es costosa como se verá en este capítulo.

Los resultados presentados en este capítulo siguen la secuencia presentada en la sección 3.5 de metodología experimental elegida para determinar los procesos de degradación fotocatalítica en función de sus parámetros experimentales.

Acerca de las curvas de degradación, la forma normal de obtener una curva de degradación es registrar la disminución del contaminante, ya sea en mg/l o de manera porcentual en función del tiempo. El decaimiento es de tipo exponencial, lo cual representa una cinética de primer orden. No obstante, para estudios de degradación en función de la concentración, ya sea del catalizador o del agente oxidante, resultó más conveniente expresar la disminución de contaminante en función de la concentración correspondiente e introduciendo al tiempo como parámetro. Esto tomando en cuenta que la variable concentración no es una variable continua como lo es el tiempo, sino discreta. La ventaja de hacer esto, es

que de esta manera las curvas de degradación reproducen los máximos de degradación en el sentido literal, lo cual no es posible de alcanzar en su representación normal y asimismo aprovechar la información contenida en las mediciones y no revelada en la representación normal.

4.1. Proceso de degradación en función del tiempo de exposición

4.1.1. Modo de operación continuo con recirculación en función del tiempo de exposición

Con el propósito de optimizar la degradación del carbarilo en el modo de operación continuo, en la figura 4.1 se presentan varios procesos de degradación del carbarilo (a una concentración de 50 mg/l) bajo diferentes condiciones de operación en función del tiempo de exposición a la radiación solar.

La curva (a) de la figura 4.1 esquematiza el proceso de degradación del carbarilo al operar el DICEF en ausencia de luz solar con concentraciones de catalizador (TiO_2) y agente oxidante (H_2O_2) de 0.2% en peso y 3 g/l, respectivamente. En esta curva se puede apreciar que la degradación del contaminante es casi nula (<4%) después de 120 minutos de exposición.

La curva (b) de la figura 4.1, presenta un proceso de degradación puramente fotolítica del agente contaminante, es decir, en ausencia de catalizador y agente oxidante y solo en presencia de la radiación electromagnética. De la curva se observa una degradación del 38% después de 120 minutos de exposición. Esta aportación se atribuye a la fotólisis del agua $\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2 + \cdot\text{OH}$, siendo los hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) los que atacan al carbarilo en la solución acuosa. Con los resultados de las curvas 4.1 (a) y (b) se demuestra que el proceso de degradación necesita la radiación solar para que se efectúe la descomposición del contaminante.

De igual forma, la curva (c) de la figura 4.1 representa la degradación fotolítica del plaguicida en presencia del agente oxidante H_2O_2 a una concentración de 3 g/l y en ausencia de catalizador (TiO_2). Se observa que la razón de cambio de la concentración del plaguicida es del 42%, después de 120 minutos de exposición a la radiación. El proceso es así descrito a través de la fotólisis del agente oxidante: $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 \cdot OH$. Aún cuando el agente oxidante (a esa concentración) y la radiación ultravioleta juntos mejoran la degradación en forma porcentual del contaminante, no son suficientes para llevar a cabo una degradación total.

En la figura 4.1, la curva (d) representa el proceso de degradación del carbarilo involucrando ya la presencia del catalizador a una concentración de TiO_2 de 0.2% en peso pero ahora en ausencia del agente oxidante (H_2O_2). Se observa que la degradación porcentual del plaguicida después de 120 minutos de exposición, alcanza un 94%.

Al comparar las curvas (c) y (d), se encuentra que después de 120 minutos de exposición, el efecto de la fotosensibilización del catalizador con radiación UV sobre la reacción química es incrementar la razón de degradación del carbarilo en 2.2 veces más que sólo en presencia del agente oxidante, es decir, la producción de radicales hidroxilo es más eficaz mediante la reacción heterogénea de fotoexcitación del $[TiO_2]^{crisl} + h\nu (\geq E_g) \rightarrow e^- + h_{BV}^+ + [TiO_2]^*^{crisl}$ y la reacción de oxidación del agua: $H_2O + h_{BV}^+ \rightarrow H^+ + \cdot OH$ (ecs. 2.20 y 2.28, respectivamente). De esta manera se determina que la disociación homolítica del agua a través de huecos en la banda de valencia (h_{BV}^+) representa la ruta de mayor producción de hidroxilos.

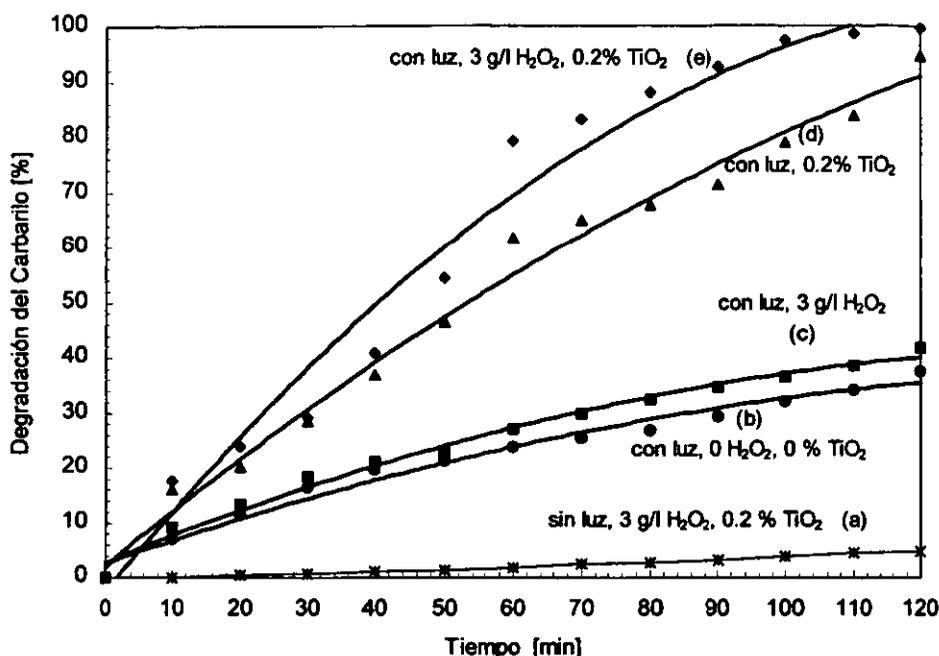


Fig. 4.1. Degradación del carbarilo (con concentración inicial de 50 mg/l) en modo continuo.

Finalmente la curva (e) de la figura 4.1 representa el proceso de degradación utilizando el catalizador de TiO₂ (0.2% en peso), su fotoexcitación y el agente oxidante de H₂O₂ (3 g/l). A 60 minutos de exposición a la radiación solar la degradación fue del 79% y a 120 minutos la concentración de carbarilo se redujo más allá del límite de detención (más del 99%). Este último experimento bosqueja las condiciones necesarias para alcanzar una degradación total, donde cada uno de los pasos representados por las curvas (b a la e) en la figura 4.1 son necesarios para un proceso óptimo. Durante este último experimento están contemplados los procesos de fotoexcitación del catalizador y de reducción del agua a través de los huecos fotogenerados descritos por las ecuaciones (2.20) y (2.28) respectivamente y además incluyen las reacciones fotocíticas del agente

oxidante para la producción de radicales hidroxilo $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \cdot\text{OH}$ (2.27) y vía $\text{O}_{2(\text{ads})} + e^- \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-}(\text{ads})$ y $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2^{\cdot-}(\text{ads}) \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^- + \text{O}_2$ (ecs. 2.29 y 2.30). Con lo cual se concluye que la adición del agente oxidante conjuntamente con oxígeno, contribuyen a completar la degradación del plaguicida carbarilo.

Las corridas experimentales de las curvas b), c), d) y e) se realizaron con luz solar de 841 watts/m² de radiación directa promedio.

4.1.2. Modo de operación por lotes en función del tiempo de exposición

La figura 4.2 muestra diferentes curvas de degradación en modo batch del carbarilo en función del tiempo de exposición. En la curva (a) de esa figura se observa que en ausencia de luz (obscuridad) el proceso de degradación no se lleva a cabo. Por otra parte, la curva (b) reproduce el proceso fotolítico de degradación en ausencia de catalizador y de H_2O_2 y es descrito a través de la fotólisis del agua (ec. 2.27) para la generación de hidroxilos. Ahí se observa que la aportación de la radiación solar a la fotólisis es del orden del 25%, después de 120 minutos de exposición.

La curva (c) presenta la degradación fotolítica del plaguicida en presencia del agente oxidante H_2O_2 a una concentración de 3 g/l y en ausencia de catalizador. Se observa que la razón de cambio de la concentración del plaguicida, después de 120 minutos de exposición a la radiación, es cercana a 50%. Nuevamente se observa que el agente oxidante y la radiación ultravioleta por sí solos no son suficientes para llevar a cabo la degradación total del contaminante. Esta ruta de degradación es descrita nuevamente por las ecuaciones 2.26 y 2.27.

La curva (d) representa el proceso de degradación del carbarilo en presencia del catalizador de TiO_2 a una concentración de 0.2% en peso y en ausencia del H_2O_2 . Se observa una degradación del contaminante del 80% después de 120 minutos

de exposición. La producción de radicales hidroxilos es nuevamente descrita mediante las reacciones de fotoexcitación del TiO_2 (ec.2.20) y la oxidación del agua a través de los huecos fotogenerados en el catalizador para producir radicales hidroxilo (ecuación 2.28).

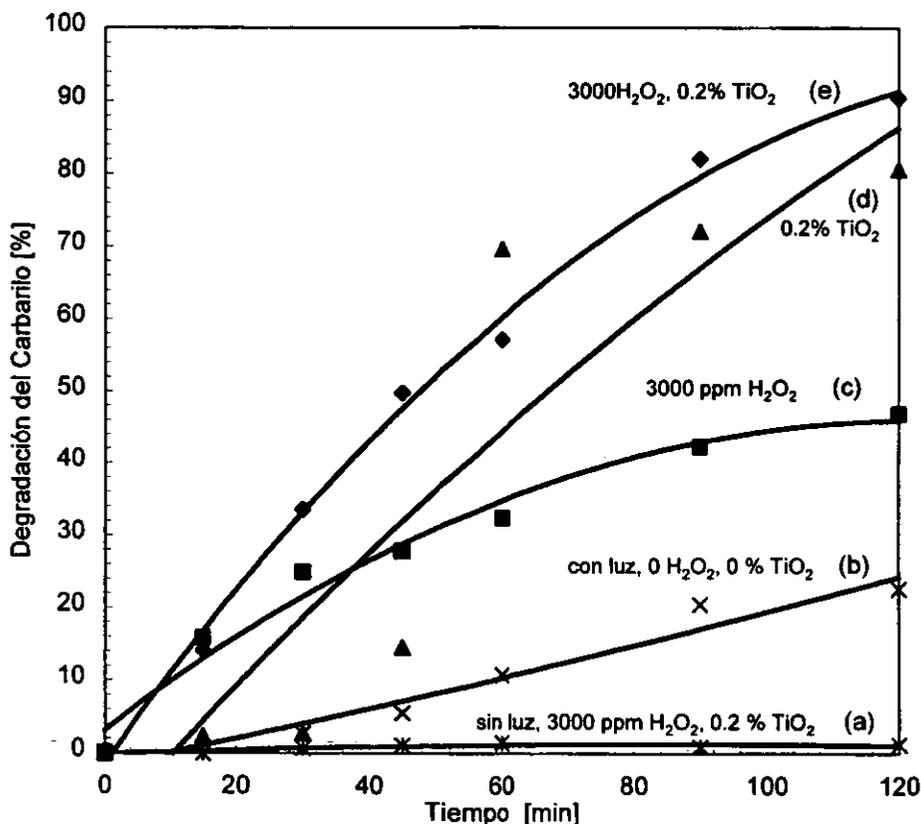


Fig. 4.2. Degradación del carbarilo (100 mg/l) por operación por lotes.

Por último, la curva (e) de la figura 4.2 esquematiza el proceso fotocatalítico de degradación donde fueron utilizados 3 g/l de H_2O_2 y 0.2% en peso de TiO_2 . Se observa que conforme transcurre el tiempo de exposición, la degradación

porcentual del plaguicida sigue un comportamiento ascendente tipo $t^{1/2}$, y el proceso fotocatalítico alcanza una degradación máxima del 90% después de 120 minutos de exposición. Los mecanismos de degradación se deben a la conjugación de las reacciones de fotoexcitación del catalizador (ec. 2.20), fotólisis del agua (ec. 2.26), fotólisis del agente oxidante (ec. 2.27), la oxidación del agua por huecos fotogenerados (ec. 2.28) y la combinación de las ecuaciones 2.29 y 2.30 para la generación de especies oxidantes (radicales hidroxilo) las cuales atacan la molécula orgánica.

Al comparar las curvas (d) y (e), se encuentra que la diferencia de degradación entre ellas es del 10% debido al uso del agente oxidante que favorece una mayor degradación fotocatalítica.

Los ensayos experimentales de las curvas b), c), d) y e) se realizaron con luz solar de 879 watts/m² de radiación directa promedio.

4.1.3. Comparación de los modos de operación continua y por lotes (batch)

En la figura 4.3 se presentan dos curvas de degradación del plaguicida carbarilo: 1) en modo batch (concentración inicial fue de 100 mg/l) y 2) en modo continuo (50 mg/l), ambas corridas experimentales se trabajaron a una concentración de H₂O₂ de 3 g/l y una concentración de catalizador de TiO₂ de 0.2% en peso.

La curva 4.3a muestra la degradación del carbarilo en modo batch (por lotes), esto es, en el arreglo experimental sólo se contó con el DICEF; no se utilizó un sistema de recirculación de la solución. De esta manera, para cada período de exposición en el que se deseaba determinar la concentración del contaminante carbarilo en el agua, la solución acuosa permanecía confinada dentro del reactor, sólo se le dejó abierta la parte superior del fotorreactor para la toma de muestras y salida del CO₂ de la reacción. En esta curva se pueda observar que en los primeros 60 minutos

de exposición a la radiación solar, la concentración de carbarilo se redujo en cerca del 60%. En un período de 120 minutos se observa que la degradación del carbarilo no es completa; sólo se alcanzó una degradación cerca del 90%.

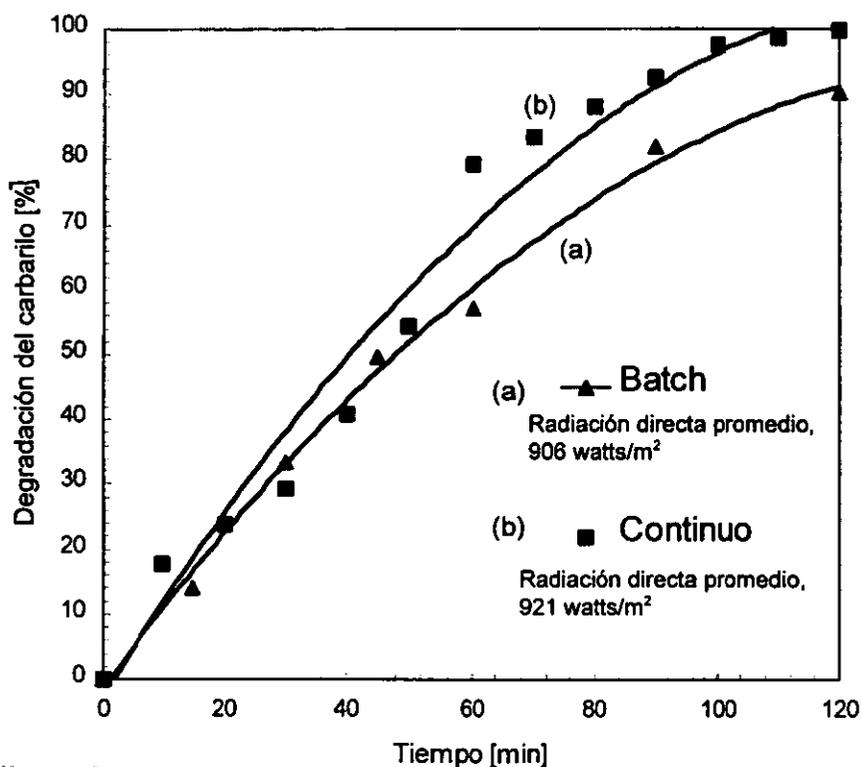


Fig. 4.3. Comparación de curvas de degradación del carbarilo en modo de operación continua y batch en función del tiempo de exposición.

La curva (b) mostrada en la figura 4.3 se obtuvo al operar el dispositivo experimental en modo de operación continuo. En esta curva se puede observar que la concentración del contaminante disminuyó en un 80% en un período de 60 minutos de exposición a la radiación UV y se degrada completamente en un lapso

de 120 minutos de exposición. Comparando ambos procesos, se encuentra que al operar el sistema por lotes solo se alcanza una degradación del 90% debido a que en solución acuosa, el catalizador tiende a aglomerarse y precipitarse, disminuyendo así la superficie activa y dificultando la difusión de reactantes y productos; por otra parte la fotosensibilización del catalizador es mas fácil en una fase suspendida y homogénea que en una fase precipitada y aglomerada. Al operar el DICEF por lotes debe tenerse en cuenta una baja concentración de oxígeno, lo cual no favorece la producción de más radicales hidroxilo.

En el modo continuo se tiene además la ventaja de utilizar una mayor cantidad de volumen de agua contaminada, a diferencia del modo batch que sólo se tiene el volumen del fotorreactor. Asimismo en el modo continuo las partículas del catalizador se encuentra en constante movimiento (por la agitación y bombeo de la mezcla) generando con ello una incremento en la generación de hidroxilos. Otra ventaja adicional es que en el modo continuo de operación la temperatura de trabajo es constante, a diferencia del modo batch, en el cual se incrementa la temperatura paulatinamente al transcurrir el tiempo. Por tanto, en el modo de recirculación continua es posible caracterizar mejor la cinética de la reacción, motivo por el cual se prefirió trabajar en este modo de operación.

4.2. Proceso de degradación en función de la concentración del catalizador

La concentración óptima del catalizador se refiere al porcentaje en peso de TiO_2 que propicie la mayor degradación de la concentración del carbarilo en el menor intervalo de tiempo de exposición a la radiación solar posible. Con el objeto de determinar la concentración de catalizador que minimiza el tiempo de degradación del contaminante se varió la concentración de catalizador desde 0 hasta 0.4 % en peso. Los resultados de este experimento se muestran en la figura 4.4, donde se

determinó la concentración [carbarilo]_t del contaminante cada 10 minutos de exposición, finalizando a los 120 minutos de exposición.

Cuando se incrementa la concentración de TiO₂ a partir de 0% (curva a), después de 10 minutos de exposición a la radiación, la degradación del contaminante crece con la concentración del catalizador hasta alcanzar una degradación máxima del 16% centrado en 0.2% en peso de catalizador y después decrece paulatinamente hasta el 2% cuando el catalizador alcanza una concentración de 0.4% en peso.

Sucesivamente, para tiempos mayores de exposición se observa el mismo comportamiento que en la curva (a); se alcanzan máximos de degradación a la misma concentración de catalizador de 0.2% en peso, los cuales denotaremos $D_{máx}^t$ y cuyos valores son de 20, 29, 37, 46, 62, 65, 68, 72, 79, 84 y 95% para los mismos tiempos de exposición. Posteriormente cuando la concentración del catalizador se incrementa hasta un valor de 0.4% en peso de TiO₂, la degradación porcentual para cada curva decae a 4, 7, 9, 18, 27, 34, 37, 41, 45, 48 y 54% para los tiempos de exposición ya indicados.

Todas las curvas de la figura 4.4 empiezan con 0% en peso de concentración del catalizador, es decir en ausencia de catalizador, lo cual genera una baja producción de radicales [•]OH que provienen exclusivamente por la acción de los fotones concentrados de UV del sol (fotólisis del H₂O) y descrito por la reacción: $H_2O+h\nu\rightarrow\frac{1}{2}H_2+\cdot OH$; las degradaciones fotolíticas alcanzan valores porcentuales del 7, 11, 16, 20, 21, 24, 25, 27, 30, 32, 34 y 38% para tiempos de exposición de 10 hasta 120 minutos en intervalos de 10 minutos.

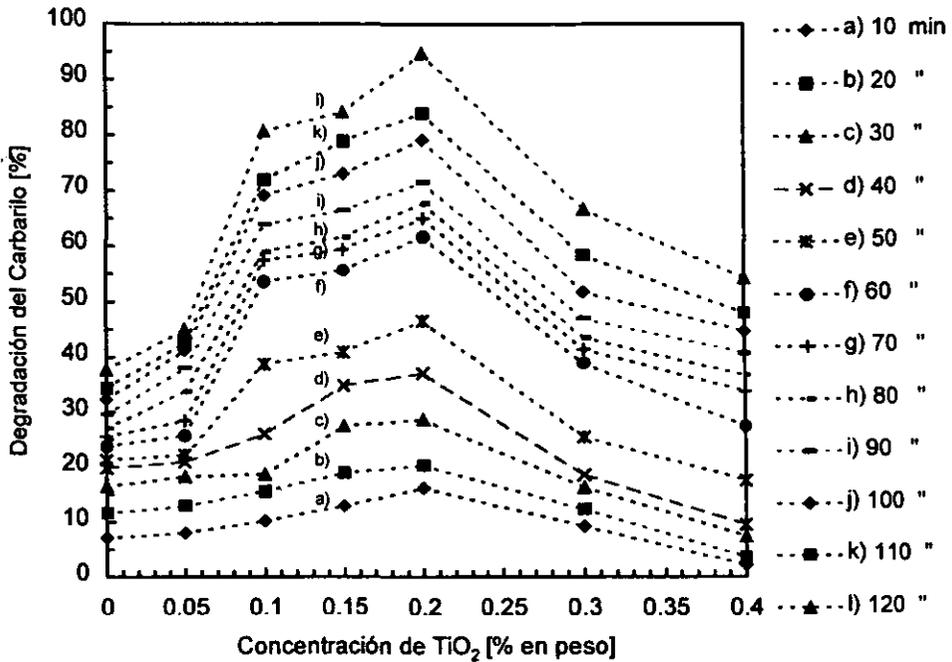


Fig. 4.4. Degradación fotocatalítica del carbarilo con concentración inicial de 50 mg/l, sin utilizar H₂O₂, variando la concentración de TiO₂ en la operación continua con recirculación a diferentes tiempos de exposición.

La figura 4.4 muestra que la degradación fotocatalítica del carbarilo utilizando únicamente el catalizador es muy considerable, pero no completa; la degradación máxima (95%) ocurre a una concentración del 0.2% en peso después de 120 min de tiempo de exposición. Asimismo se encuentra que de 0 a 0.2% en peso de catalizador (TiO₂), todas las superficies activas de catalizador son capaces de producir los radicales [•]OH suficientes para que se efectúe el proceso de oxidación del contaminante. Para concentraciones mayores a 0.2%, se presenta un exceso de estos radicales lo cual conduce a una competencia y a una recombinación

entre sí, mientras que una alta concentración de catalizador interfiere con el proceso de degradación (dificulta los procesos de difusión de reactivos y productos). Los ensayos experimentales se realizaron con luz solar de 830 watts/m² de radiación directa promedio.

4.3. Proceso de degradación en función de la concentración del H₂O₂

Para completar el proceso de degradación explicado en la sección anterior (utilizando únicamente el catalizador), es necesaria la presencia de un agente oxidante que favorezca una mineralización completa. La figura 4.5 muestra el proceso de degradación del contaminante cuando se mantiene fija la concentración de catalizador en 0.2% en peso y se varía la concentración del agente oxidante desde 0 hasta 5 g/l, a intervalos de 1 g/l.

Las curvas 4.5 a-l son monitoreadas para diferentes tiempos de exposición desde 10 hasta 120 minutos a intervalos de 10 minutos. Los valores de degradación tomados a cero mg/l de H₂O₂ corresponden a los valores máximo $D_{máx}^t$ de degradación del carbarilo (centrados en 0.2% en peso TiO₂) de la figura 4.4. Se observa que conforme se incrementa el tiempo de exposición la degradación porcentual aumenta paulatinamente y cuando la concentración de H₂O₂ alcanza un valor de 3 g/l, se alcanza una degradación máxima del 99.85% (curva l). Un comportamiento similar a la curva (l) se presentó en las curvas (a-k) correspondiente a tiempos de exposición entre 60 y 110 minutos. A la concentración de 3 g/l de peróxido de hidrógeno, las degradaciones porcentuales máximas encontradas (curvas a-k) fueron de 18, 24, 29, 41, 54, 79, 83, 88, 93, 97 y 98%, respectivamente para los tiempos de exposición indicados. La radiación directa promedio utilizado en los ensayos experimentales fue de 802 watts/m²

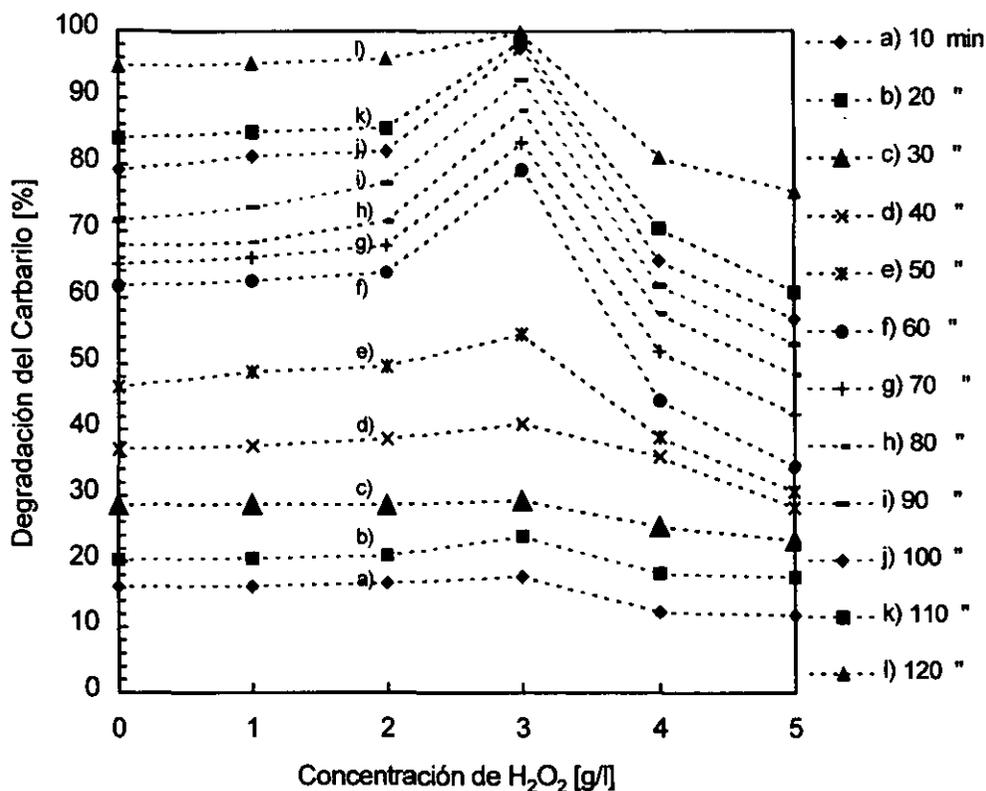


Fig. 4.5. Evolución del máximo, $D_{máx}^I$, en la degradación fotocatalítica del carbarilo, con concentración inicial de 50 mg/l de la figura 4.4 centrado en 0.2% de TiO_2 en función de la concentración de H_2O_2 .

A partir de 3 g/l del agente oxidante, la degradación decae debido a que existe una competencia de radicales hidroxilos y por lo tanto una recombinación entre ellos. De esta manera, con un incremento de cero a 3 g/l, todas las moléculas de H_2O_2 pueden ser empleadas para llevar a cabo la oxidación y reducción en la superficie del catalizador y así producir los radicales $\bullet OH$ (agentes oxidantes poderosos) necesarios para romper la molécula del contaminante carbarilo. De

esta manera, este proceso fotocatalítico es descrito en su conjunto a través de la los procesos de fotoexcitación del catalizador (ec. 2.20), fotólisis del agua (ec. 2.26), fotólisis del agente oxidante (ec. 2.27), la oxidación del agua por huecos fotogenerados (ec. 2.28) y la combinación de las reacciones expresadas por las ecuaciones 2.29 y 2.30.

Con el propósito de verificar que realmente el valor de 3 g/l de H_2O_2 optimiza el proceso de degradación hasta alcanzar una degradación total del 100%, se realizó una serie experimentos de degradación, donde se varió la concentración de TiO_2 de cero hasta 0.4 % en peso y se fijó la concentración del agente oxidante (3 g/l de H_2O_2), como mostrado en la figura 4.6.

Comparando la figura 4.4 con la figura 4.6 podemos apreciar que la diferencia entre las curvas se debe al aporte de H_2O_2 , el cual genera un balance óptimo de radicales $\bullet OH$ para la degradación total del contaminante. En las curvas 4.6 a-l se observa un comportamiento parecido al encontrado con la figura 4.4 con las siguientes características:

1. Los valores de degradación a 0.0% en la figura 4.6 se han incrementado ligeramente debido a la adición del H_2O_2 .
2. Los máximos encontrados en las curvas (a hasta l) de la figura 4.6 están nuevamente centrados en 0.2% de peso de TiO_2 , pero son de mayor valor que los correspondientes en la figura 4.4.
3. Una degradación total del 100% se alcanza bajo las condiciones 0.2% en peso de TiO_2 , 3 g/l H_2O_2 y 120 minutos de tiempo de exposición.
4. Los valores de la degradación a concentración de catalizador 0.4% determinados en la figura 4.6 se han incrementado ligeramente en relación con los valores correspondientes en la figura 4.4.

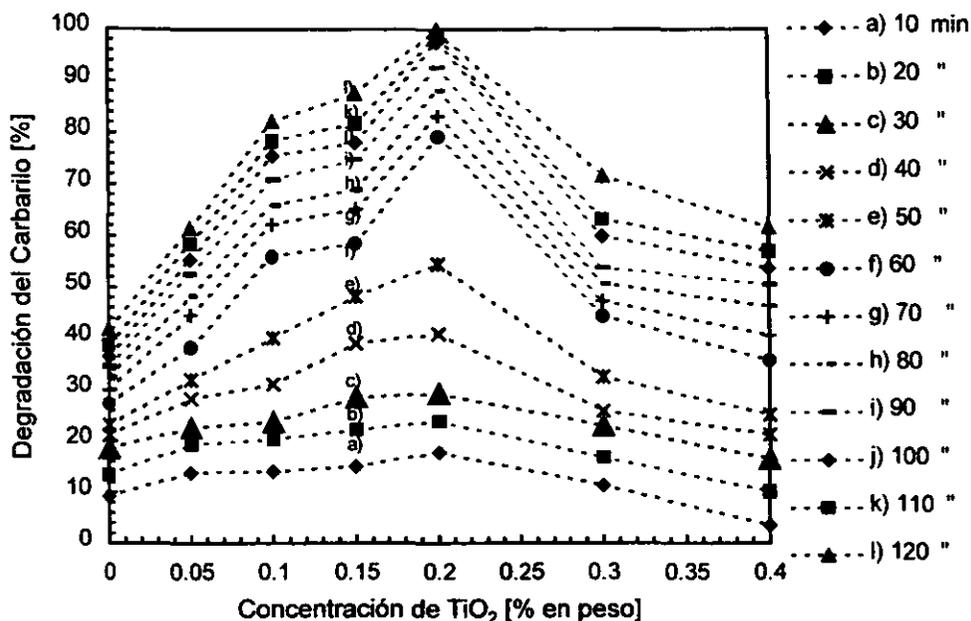


Fig. 4.6. Degradación fotocatalítica del contaminante carbarilo con concentración inicial de 50 mg/l, con 3 g/l, sólo variando la concentración de TiO₂ en operación continua. Radiación directa promedio de 867 watts/m²

Los resultados expuestos en las figuras 4.4 a la 4.6 claramente denotan el grado de influencia de cada una de las variables en el proceso de degradación:

1. El catalizador conjuntamente con su fotosensibilización juega un papel determinante en el proceso de degradación y contribuyen con un 95% a la descomposición del carbarilo después de 120 minutos de exposición.
2. El agente oxidante, 3 g/l de H₂O₂, es necesario para completar (100%) la degradación del contaminante, a través de la generación de hidroxilos, como descrito anteriormente.

La figura 4.7 muestra en forma tridimensional la contribución del H_2O_2 a la degradación del carbarilo, en función de la concentración de catalizador y en función del tiempo de exposición. La gráfica 4.7 fue obtenida al restar los valores del proceso de degradación del carbarilo utilizando 0.2% en peso de TiO_2 y 3 g/l de H_2O_2 (como representado en la figura 4.6) de los valores del proceso de degradación utilizando la misma concentración de catalizador (0.2% en peso) y sin agente oxidante (como representado en la figura 4.4). En la figura 4.7 se observan dos máximos, uno relativo localizado en la región del 0.05 % en peso de TiO_2 y el otro absoluto centrado en 0.2%. El primer máximo se desarrolla durante los primeros 60 min de exposición a la radiación y se extiende hasta los 120 minutos; la contribución al proceso de degradación por parte del H_2O_2 , expresada por este primer máximo oscila entre 15 y 20 % y no contribuye a una degradación total sino que sólo eleva los niveles de degradación. El segundo máximo se forma lentamente durante los primeros 60 min y se extiende hasta los 110 minutos alcanzando su máximo valor a los 90 min. De esta manera la contribución del H_2O_2 en la degradación porcentual del carbarilo oscila entre 15 y 22 % y en este caso si se alcanza una degradación total del carbarilo aunque no a su valor máximo (90 min) sino hasta los 120 min de exposición.

Con base a los resultados de la figura 4.7 se puede concluir que el H_2O_2 optimiza la reacción a partir de los 60 minutos de exposición al generar los radicales hidroxilos con aportaciones de 15 a 20 % en la degradación del carbarilo. Esta pequeña aportación permite que el carbarilo se degrade casi en su totalidad. La reacción que genera los radicales hidroxilos, parece ser la fotólisis del peróxido [Bahnmann, *et al.*, 1991].

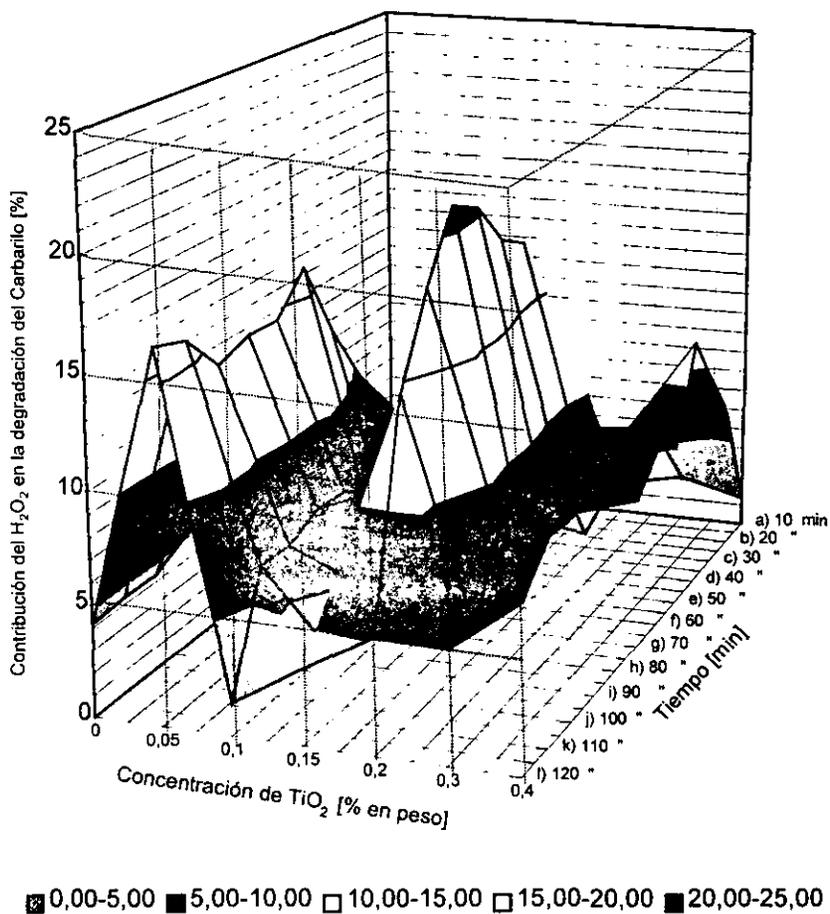


Fig. 4.7. Contribución del H₂O₂ en la degradación del carbarilo, obtenida a partir de la diferencia de degradación de las curvas de las figuras 4.6 y 4.4.

4.4. Actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica se define como la propiedad de incrementar el factor de degradación acumulada en una reacción fotoquímica con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, flujo fotónico, presión, concentración, etc.

La figura 4.8 representa dos posibilidades de cálculo para la actividad fotocatalítica en función del tiempo. La curva 4.8(a) se calculó a partir de los datos de la figura 4.1 y representa el cociente entre los datos de la curva 4.1 (d) y los datos de la curva 4.1 (b), en donde los primeros corresponden a la degradación fotocatalítica sin utilizar agente oxidante (0.2% de TiO_2 y 0 mg/l de H_2O_2) y los segundos corresponden a la degradación sin catalizador y sin agente oxidante (fotólisis). La curva 4.8 (a) muestra una actividad acumulada de 11, en el periodo de 120 minutos, es decir, la reacción fotocatalítica es once veces más rápida que la reacción no catalizada.

La figura 4.8 (b) muestra la actividad fotocatalítica del catalizador, la cual considera la relación entre los datos de degradación de la curva 4.1 (e) y los datos de la curva 4.1 (c). La curva 4.1 (e) representa la reacción fotocatalizada con parámetros óptimos de 0.2% de TiO_2 , 3 g/l de H_2O_2 y radiación. La curva 4.1 (c) corresponde a los resultados de la reacción sin catalizador, sólo agente oxidante (3 g/l de H_2O_2) y radiación. Se observa que durante los primeros 60 minutos el incremento acumulado de la actividad es lento (4) y arriba de este valor el se alcanza el mayor incremento en actividad, hasta llegar a un valor de 52 después de 120 minutos de exposición. Esta curva muestra como mayor relevancia que el catalizador mas agente oxidante deben ser involucrados en la reacción de degradación del carbarilo, ya que con ello se aumenta en 52 veces la reacción sin catalizador.

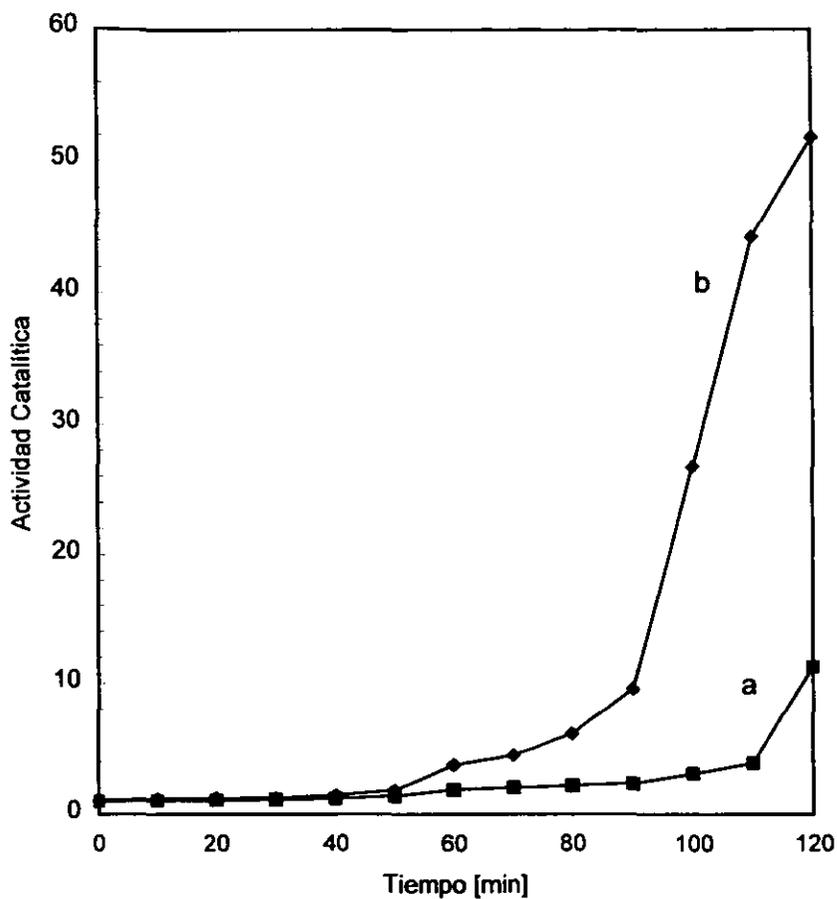


Fig. 4.8. Actividad catalítica acumulada en función del tiempo de exposición a la radiación UV; (a) 0.2 % de TiO_2 y 0 mg/l H_2O_2 / 0 % de TiO_2 y 0 mg/l H_2O_2 , (b) 0.2 % de TiO_2 y 3 g/l H_2O_2 / 0 % de TiO_2 y 3 g/l H_2O_2 .

4.5. Velocidad de reacción

A partir del estudio de la velocidad o razón de la reacción $v = -\frac{d[\text{carbarilo}]}{dt}$ se puede conocer la influencia de las diferentes variables que intervienen en la dinámica de la reacción y profundizar en el conocimiento o esclarecimiento del mecanismo de reacción. Suponiendo una razón de reacción de primer orden, entonces esta es proporcional a la concentración existente de compuesto a degradar, de donde se obtiene:

$$-v_{\text{carbarilo}} = -\frac{dC_{\text{carbarilo}}}{dt} = k_1 C_{\text{carbarilo}} \quad (4.1)$$

Si se integra la ec. 4.1 teniendo en cuenta que la concentración del catalizador debe permanecer invariable, se obtiene:

$$-\ln \frac{C_{\text{carbarilo}}}{C_{\text{carbarilo}_0}} = k_1 t \quad (4.2)$$

donde $C_{\text{carbarilo}_0}$ es la concentración inicial de carbarilo (50 mg/l) y t es el tiempo de reacción. Gráficamente la relación anterior representa a una recta de pendiente k_1 . La figura 4.9 presenta el mecanismo correspondiente a la reacción estudiada, siendo la constante de velocidad para esta reacción de 0.0396 min^{-1} . Esto demuestra la validez de la ec. 4.1 como una reacción de primer orden para la degradación del carbarilo, en concordancia de otros sistemas orgánicos [Levenspiel, 1972]. En este sentido fueron realizados intentos para ajustar una cinética de reacción de 2° o 3° orden a los procesos de degradación fotocatalítica del carbarilo sin éxito.

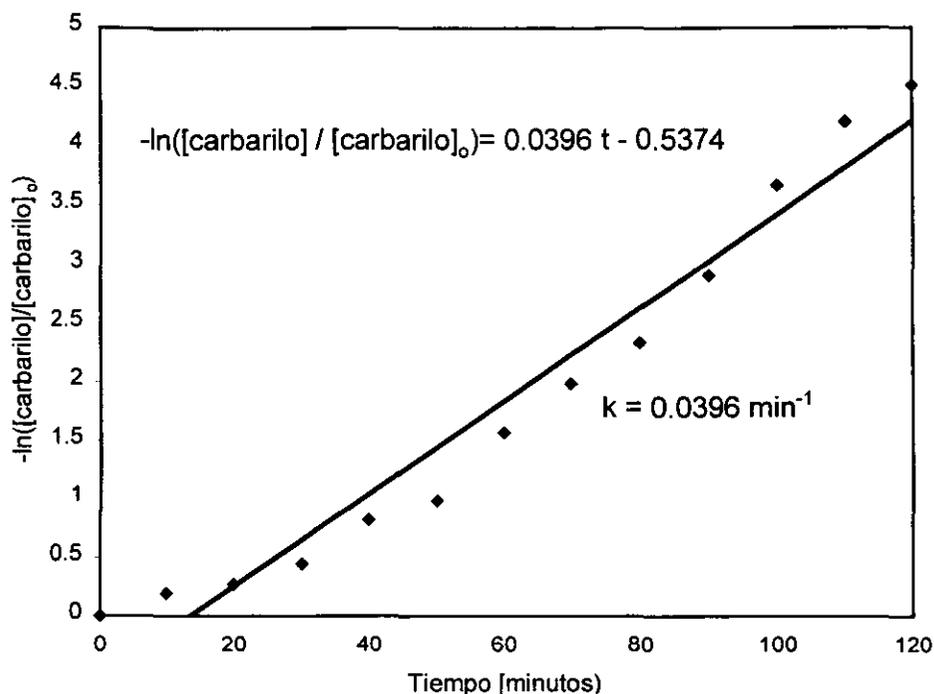


Fig. 4.9. Velocidad de reacción del carbarilo.

4.6. Degradación fotocatalítica en función de la concentración de contaminante

En estudios anteriores se ha cuestionado el hecho de que procesos de degradación a nivel experimental solo son realizados a una sola concentración de contaminante, lo cual pone en entredicho la eficiencia del proceso fotocatalítico principalmente a altas concentraciones. Con el propósito de analizar el comportamiento de la degradación fotocatalítica en función de la concentración del contaminante carbarilo, se realizaron estudios donde se utilizaron variables óptimas de degradación: 0.2% en peso de TiO_2 y 3 g/l de H_2O_2 . La figura 4.10 reproduce los procesos de degradación fotocatalítica en función del tiempo de

exposición variando la concentración inicial del contaminante: a) 25 mg/l, b) 50 mg/l y c) 100 mg/l.

Se observa que para una concentración inicial de 25 mg/l de contaminante la degradación es muy rápida y durante los primeros 60 minutos se alcanza una degradación del 95%; solo después de 90 minutos se alcanza una degradación total. Cuando se eleva la concentración de contaminante a 50 mg/l, su degradación porcentual es también alta pero menor que en el primer caso. La descomposición total del carbarilo se alcanza a los 120 minutos de tiempo de exposición. Finalmente cuando se incrementa la concentración de contaminante a 100 mg/l, el proceso de degradación es más lento y después de 120 minutos de exposición sólo se alcanza una descomposición del carbarilo del 68%. Esto indica de manera general que el proceso de fotocatalítico degradación es eficiente aún para altas concentraciones, pero el tiempo de exposición a la radiación solar debe incrementarse de acuerdo al incremento en concentración.

Con base a las concentraciones comerciales recomendadas para uso del plaguicida "Sevín" (89.6% carbarilo) se tiene que concentraciones menores de 50 mg/l son concentraciones comunes y usuales, y para estos casos se alcanza una degradación total del contaminante. Concentraciones arriba de 50 mg/l de contaminante son altas y poco usuales, conducen a que el proceso de descomposición del contaminante no sea completo durante los primeros 120 minutos de exposición y exigen que otros parámetros experimentales tales como concentración de agente oxidante y tiempo de exposición tengan que ser ajustados.

Los ensayos experimentales se realizaron con una insolación de 882 watts/m² de radiación directa promedio.

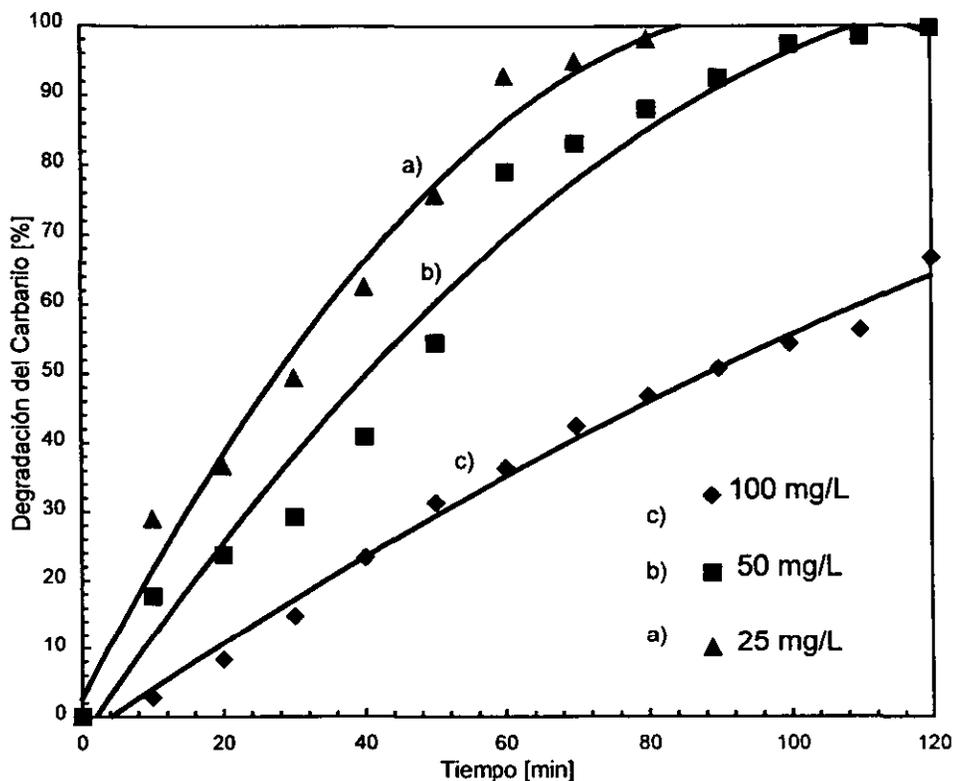


Fig. 4.10. Degradación fotocatalítica del carbarilo en función del tiempo de exposición, utilizando 3 g/l de peróxido de hidrógeno y 0.2 % de TiO_2 . Para una concentración de contaminante de a) 25 mg/l, b) 50 mg/l y c) 100 mg/l.

4.7 Proceso de degradación fotocatalítica en función de la temperatura

En la figura 4.11 se presenta la variación de temperatura en el reactor para una corrida experimental característica del proceso de degradación fotocatalítica, tanto para el modo de operación continuo con recirculación como para el modo batch. En el modo "batch" la temperatura del reactor inicia en 25 °C y a partir de este

momento sufre un fuerte incremento en los primeros quince minutos llegando a una temperatura que oscila alrededor de los 70 °C debido a la ganancia de energía por concentración de la radiación térmica y el aumento de la energía interna de la solución debida a la reacción. A partir de los quince minutos, la temperatura se mantiene casi constante y se alcanza una temperatura final máxima de 72 °C. Para el modo de continuo de operación con recirculación la corrida experimental inicia a una temperatura de 20 °C y con 931 watts/m² de radiación directa y alcanza una temperatura final de 46 °C después de 120 min de exposición. La radiación directa es un promedio para ambos modos de operación y varía de 930 a 980 watts/m². Los procesos así elegidos son no isotérmicos. La razón de ello es la absorción del espectro solar de infrarrojo que provoca el calentamiento y además de dicha irradiación se incrementa ligeramente con el tiempo.

Con base a los resultados presentados en la figura 4.11 se decidió llevar a cabo los experimentos de degradación a temperatura constante para un mejor control de los demás parámetros experimentales. Por esta razón durante los experimentos de degradación se utilizó una parrilla eléctrica con agitación para mantener constante la temperatura de la solución, observándose una variación promedio de ± 2 °C.

En la figura 4.12 se observa la degradación fotocatalítica del carbarilo en función del tiempo de exposición a la radiación para una temperatura de la solución en el reactor de a) 30°C, b) 50°C, c) 63°C y d) 75°C. Para cada curva se observa que a mayor temperatura se alcanza una mayor degradación del carbarilo: a) 79%, b) 84%, c) 93% y d) 96%, cuando la temperatura varía de 30 a 75°C, respectivamente, para 60 minutos de exposición a la radiación. En el tiempo de exposición de 120 minutos la degradación es completa.

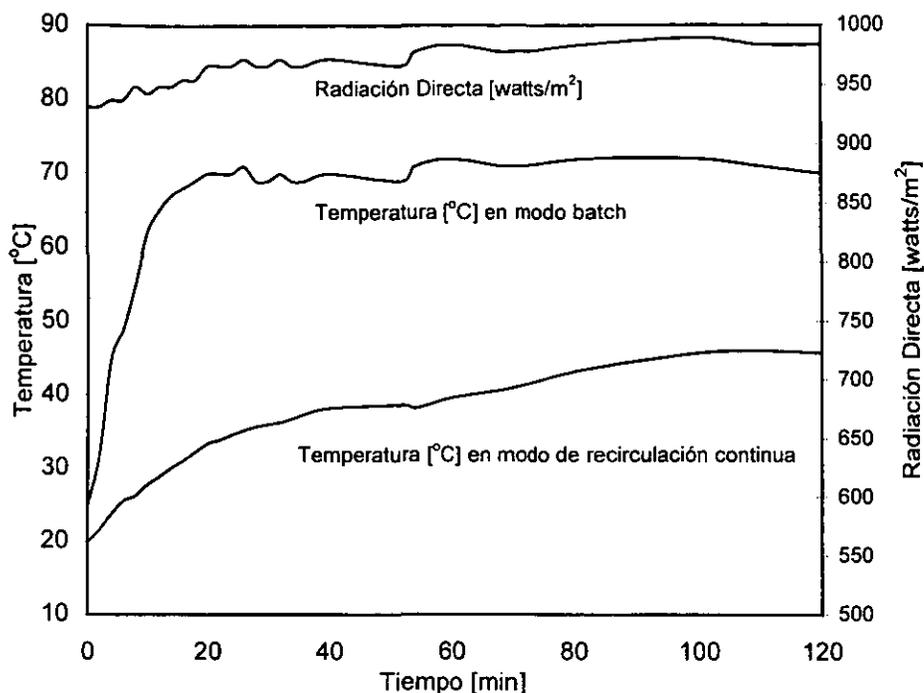


Fig. 4.11. Relación de la temperatura de operación en modo continuo con la radiación solar.

De los resultados presentados en la figura 4.12 se observa que el llevar a cabo una reacción fotocatalítica térmica disminuye los tiempos de exposición a la radiación en aproximadamente un 25% (30 min) con respecto a la reacción fotocatalítica. Si se aprovecha para ello la energía térmica por irradiación solar, entonces el ahorro en tiempo de operación es considerable. Temperaturas moderadas alrededor de los 65 °C son relativamente fáciles de alcanzar con el concentrador solar.

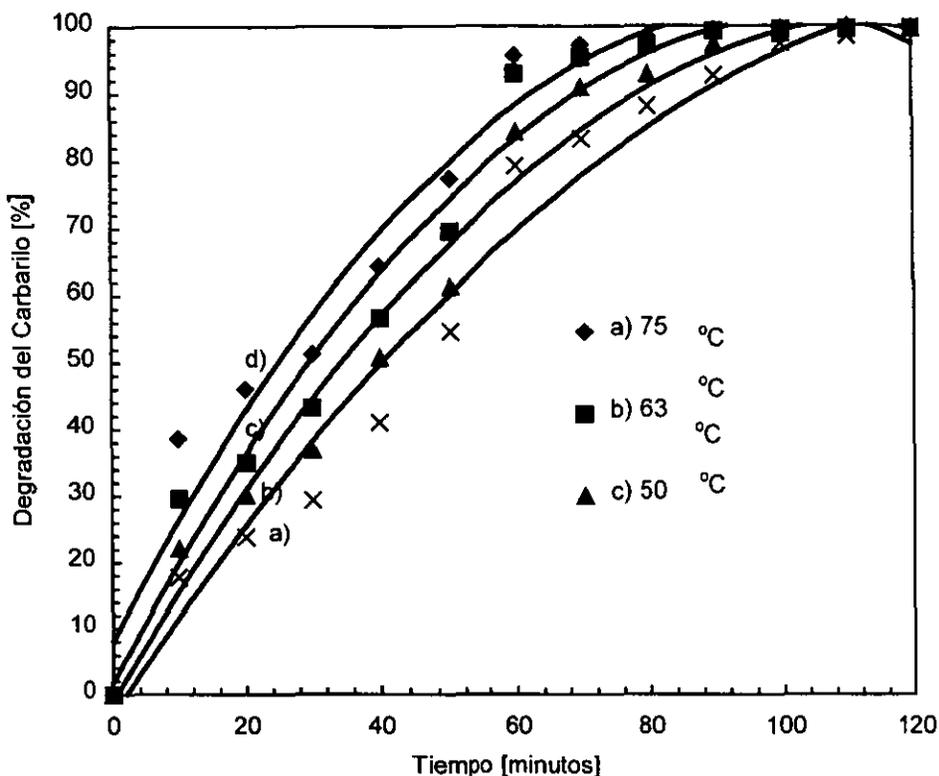


Fig. 4.12. Degradación fotocatalítica del carbarilo (50 mg/l) en función de la temperatura del reactor en el modo de operación continuo utilizando 3 g/l de H₂O₂ y 0.2% en peso de TiO₂.

Como se explica en el capítulo 2, el efecto de la temperatura sobre la cinética de una reacción química esta contemplado en la ecuación de Arrhenius para la constante de velocidad, donde E_a representa la energía de activación, la cual es la energía que deben adquirir los reactantes para que la reacción química se lleve a efecto. En la figura 4.13 se muestra una gráfica de Arrhenius donde se observa un incremento lineal del $\ln k$ en función del inverso de la temperatura para los datos de la figura 4.12, en donde la pendiente corresponde a $-E_a/R$. La energía de

activación obtenida para la degradación del carbarilo es de 10.55 kJ/mol (2.52 kcal/mol). La presencia del catalizador de TiO_2 reduce la energía de activación del sistema, facilitando así la transformación química de acuerdo a la catálisis heterogénea.

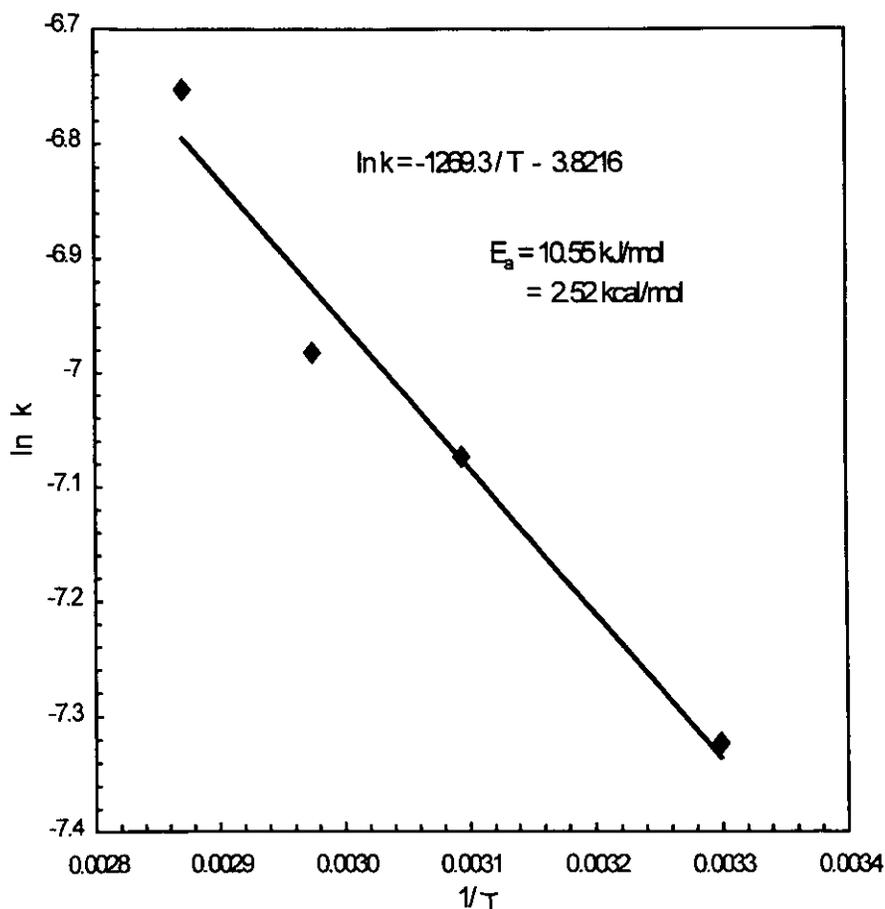


Fig. 4.13. Diagrama de Arrhenius para la degradación fotocatalítica del carbarilo.

4.8. Degradación fotolítica del carbarilo en función de la concentración de agente oxidante

Con el objeto de determinar el proceso fotolítico de degradación del carbarilo, es decir su fotodegradación, en función del agente oxidante H_2O_2 como parámetro experimental, se realizaron ocho experimentos, durante los cuales se varió la concentración de H_2O_2 de 0 a 6 g/l. Para estos experimentos se tomó a concentración inicial de carbarilo de 100 mg/l. En la figura 4.14 se muestra la degradación porcentual del carbarilo a una concentración de a) 0, b) 0.5, c) 1, d) 1.5, e) 2, f) 3, g) 4 y h) 6 g/l de H_2O_2 . Para todas las curvas a-h, se observa que la degradación porcentual del carbarilo se incrementa en forma casi lineal en el tiempo hasta los 50 minutos, posteriormente ocurre un cambio de pendiente, donde se observa una degradación paulatina pero lenta con el tiempo de exposición.

Cabe aclarar que la curva a (concentración cero g/l de H_2O_2) se realiza una descomposición puramente fotoquímica (contaminante + radiación) durante los tiempos de exposición indicados. Por esa razón, después de 10 minutos de exposición a la radiación a cero mg/l de H_2O_2 el contaminante se degrada un 5% y así sucesivamente conforme el tiempo de exposición aumenta: 10%, 16%, 19%, 23%, 25% y 34% para los tiempos de exposición 20 min, 30 min, 40 min, 50 min, 60 min y 120 min respectivamente. Por ejemplo, en la figura 4.14(h) observamos que para una concentración de 6 g/l de H_2O_2 se tiene un incremento en degradación porcentual del carbarilo de cero a 53% cuando se incrementa el tiempo de exposición de cero a un lapso de exposición de 120 minutos.

La degradación fotolítica del contaminante no es completa por diferentes razones:

- a) La cantidad de radicales hidroxilos es baja aún a alta concentración de H_2O_2 debido a que la generación de radicales por medio de la fotólisis del H_2O_2 es en sí mismo baja: ellos mismos compiten entre sí (recombinación).
- b) Un incremento considerable en la concentración de H_2O_2 ocasiona que el mismo agente oxidante induzca una reacción de oxigenación del medio

acuoso, la cual interfiere así con la trayectoria principal de la reacción de degradación: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$

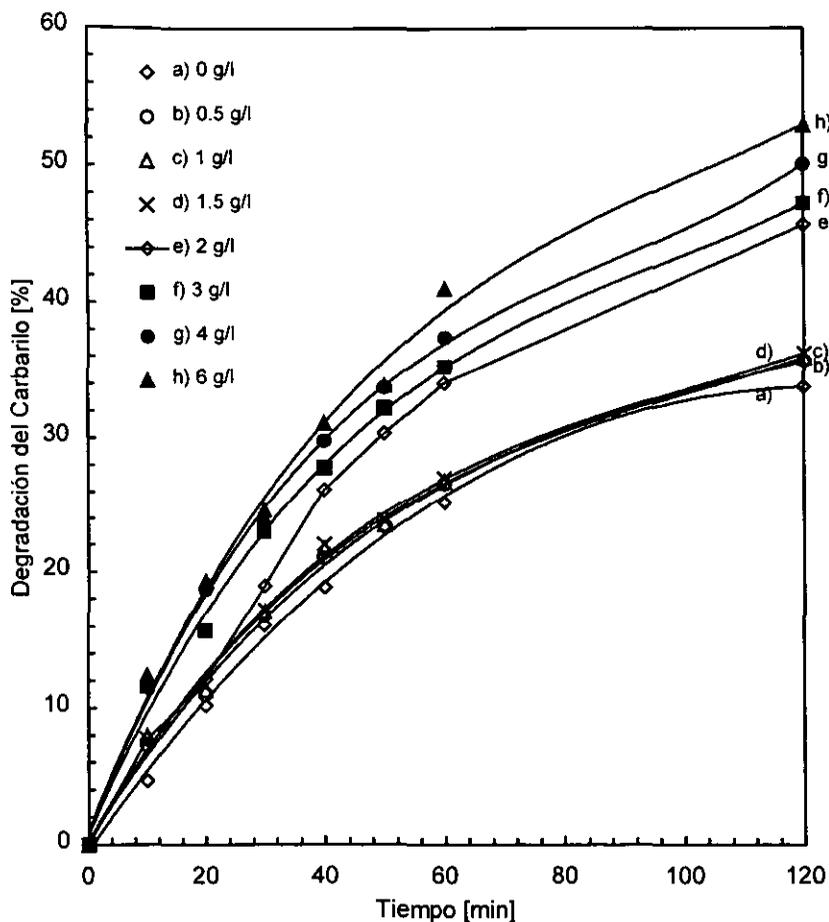


Fig. 4.14. Degradación fotolítica del carbarilo (100 mg/l) en función de la concentración del oxidante peróxido de hidrógeno (H₂O₂) en operación continua. Insolación de 803 watts/m² de radiación directa promedio.

Como consecuencia de estos resultados se observa la necesidad de buscar otro mecanismo intermedio de degradación que puede ser la fotocatalisis por TiO₂.

4.9. Degradación fotocatalítica en función de la densidad de flujos radiativos

Con el propósito de determinar el efecto de la densidad de flujos radiativos proveniente del sol y que incide en el fotorreactor durante el proceso de degradación, se realizó una serie de experimentos donde se varió la concentración geométrica del DICEF disminuyendo el área de apertura del concentrador. La concentración fotónica colectada por el concentrador influye directamente sobre el catalizador a través de la fotogeneración de pares electrón-hueco a una concentración determinada, los cuales son los responsables para que se lleven a cabo reacciones de oxidación y reducción, como explicado en la sección 2.5.

En la figura 4.15 se muestra la degradación del carbarilo en función de la potencia de la radiación solar concentrada del DICEF expresada en soles. En esta figura se observa que existe una fuerte degradación desde los cero hasta los cinco soles de potencia directa alcanzando una degradación del 83%. A potencias concentradas arriba de este valor en el reactor, el aumento de degradación ya no es tan pronunciado pero si considerable hasta llegar a los 25 soles; a partir de aquí la degradación permanece casi constante.

Esto significa que por debajo de los cinco soles la generación de pares electrón/hueco es óptima; a partir de cinco soles empieza hacerse notar la recombinación electrón/hueco. A partir de los 25 soles, las recombinaciones ya son importantes. Altas concentraciones de pares electrón/hueco generan una alta concentración de radicales hidroxilo que favorecen la inducción de reacciones del tipo $2(\bullet\text{OH}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$, las cuales compiten con las especies oxidantes producidas por las ecuaciones 2.26, 2.27 y 2.28 disminuyendo así la razón de degradación.

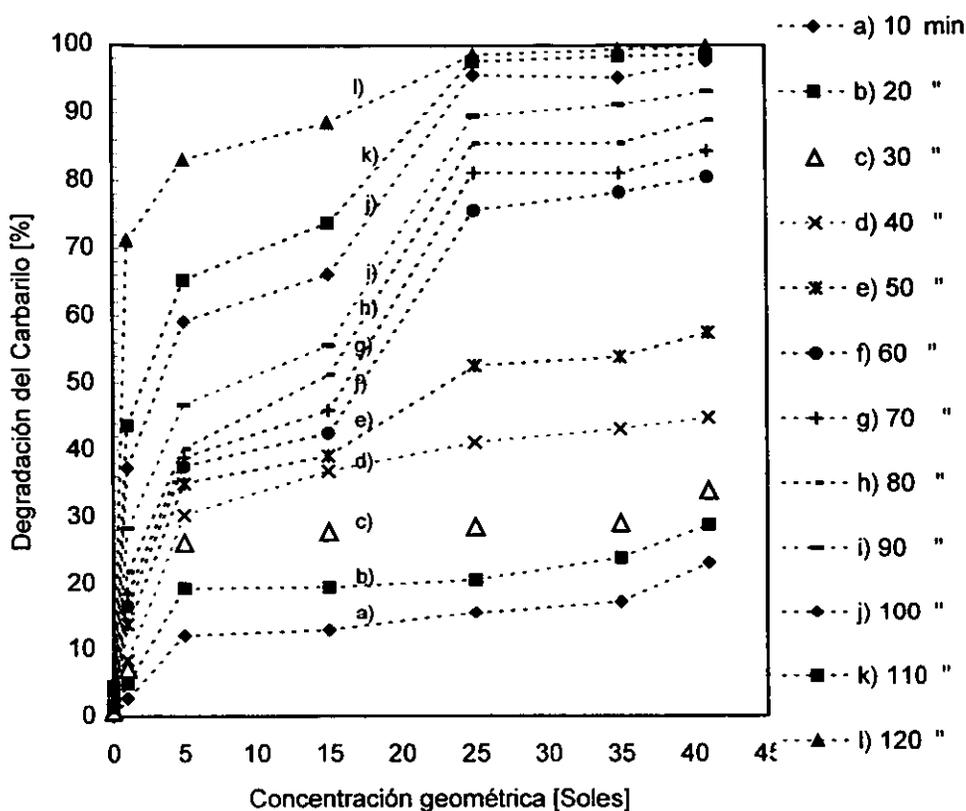


Fig. 4.15. Degradación del carbarilo en función de la densidad de los flujos radiativos; concentración de carbarilo de 50 mg/L, 0.2 % en peso TiO_2 , 3 g/l H_2O_2 y 894 watts/m^2 de radiación directa promedio.

4.10. Comportamiento del pH durante el proceso de degradación

La figura 4.16 muestra la estructura molecular del 1-naftil metilcarbamato, mejor conocido como carbarilo ($\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2$). Su peso molecular es de 201.2 y está constituido por dos anillos bencénicos unidos (naftil), ligados a través de la posición 1 a un carbamato ($-\text{OCO.NH}$), el cual a su vez está ligado a un radical metil ($-\text{CH}_3$).

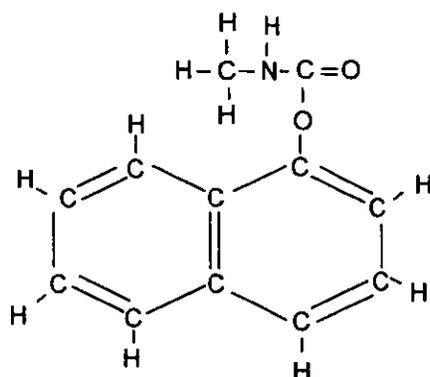


Fig. 4.16. Molécula del 1-naftil metilcarbamato (carbarilo).

En particular el ión carbamato $[-\text{OCO.NH}]^*$ puede reaccionar con los iones hidroxilo $[\text{OH}]^-$ para formar HNO_3 . Esto tomaría parcialmente la solución acuosa del carbarilo en el transcurso del tiempo en una solución más ácida y el pH correspondiente tendría que disminuir. Se observa que para cada molécula de carbarilo se debe producir un molécula de HNO_3 . Con éste dato sería posible estimar la concentración de HNO_3 producido.

En la figura 4.17 se muestra el pH de la solución durante el proceso de degradación en función del tiempo de exposición para dos experimentos a las mismas condiciones de concentración de carbarilo inicial, agente oxidante y catalizador pero a diferente temperatura de operación. La curva **a** corresponde a una corrida experimental con condiciones óptimas de catalizador y agente oxidante realizada a temperatura ambiente (curva **e** de la figura 4.1) y la curva **b** a una corrida experimental a una temperatura de 63 °C. El comportamiento de las curvas presenta la misma tendencia: la prueba **a** empieza con pH casi constante hasta los 40 minutos y partir de este momento sufre un cambio drástico de pH, pasando de 7 a 4.5 en valores de pH en los siguientes 40 minutos y a partir de ese momento el pH decrece lentamente hasta alcanzar un valor constante final de 3.8 después de 120 minutos de exposición. Esta información indica que a partir de

los 40 minutos se tiene la formación del ácido nítrico (ácido fuerte) y pequeñas contribuciones del ácido carbónico (ácido débil).

Siguiendo un comportamiento parecido al primer caso, la curva *b* de pH a 63°C sufre un cambio pronunciado en su pendiente a partir de los 20 minutos, alcanzando un valor de pH de 4.1 a los 80 minutos de exposición y continuando lentamente hasta un valor de pH de 3.5 después de un tiempo de exposición de 120 minutos. Los resultados obtenidos de este prueba nos dicen que la formación de los ácidos, ocurre después de los 20 minutos de exposición al sol, es decir el incremento en temperatura acelera la formación de los ácidos nítrico y carbónico.

Considerando que una mol de carbarilo que se transforma produciría una mol de HNO₃, para los experimentos en los que se determina la concentración degradada de carbarilo se puede estimar la concentración de HNO₃ mediante el cálculo siguiente: 1 mol de carbarilo produciría 1 mol de HNO₃ y una concentración de 50 mg/l de carbarilo equivaldrían a 2.5×10^{-4} moles de HNO₃, lo cual representaría una concentración de 15.7 mg/l de HNO₃ y pH estimado de 3.6. Esto significa que con determinar la concentración de carbarilo a tiempo *t* de exposición a la radiación [carbarilo]_{*t*}, es posible estimar la concentración de ácido nítrico [HNO₃] producido. Asimismo, teóricamente es posible determinar el pH de la solución durante el proceso de degradación. Siguiendo este razonamiento, se calculó un curva teórica de HNO₃ a las concentraciones estimadas de ácido que se producirían durante el proceso y se determinó su valor de pH teórico.

La curva de la figura 4.18 corresponde al comportamiento del pH teórico en función de la concentración de ácido nítrico estimado, donde el $\text{pH} = \text{logaritmo}(1/[\text{H}^+])$. El valor inicial de pH de 7 ubicado a una concentración cero de HNO₃, corresponde al tiempo cero y concentración inicial de 50 mg/l de carbarilo. Conforme se desarrolla el proceso de degradación se va produciendo el HNO₃ y el pH de la solución va decreciendo hasta alcanzar un pH de 3.66, estimando una

concentración de HNO_3 de 13.8 mg/l ($2.19\text{E-}04$ moles), lo cual se aproxima a la consideración de que un mol de carbarilo produce un mol de ácido nítrico (2.5×10^{-4} moles de HNO_3). Se observa que ambas curvas, teórica y experimental muestran valores de pH muy parecidos, como ha sido encontrado en curvas similares durante el proceso de degradación fotocatalítica del DBSNa. [Cota, 1998]. Con lo cual se concluye que la disminución del pH por la generación de ácidos minerales, es una medida indirecta de la degradación del contaminante carbarilo.

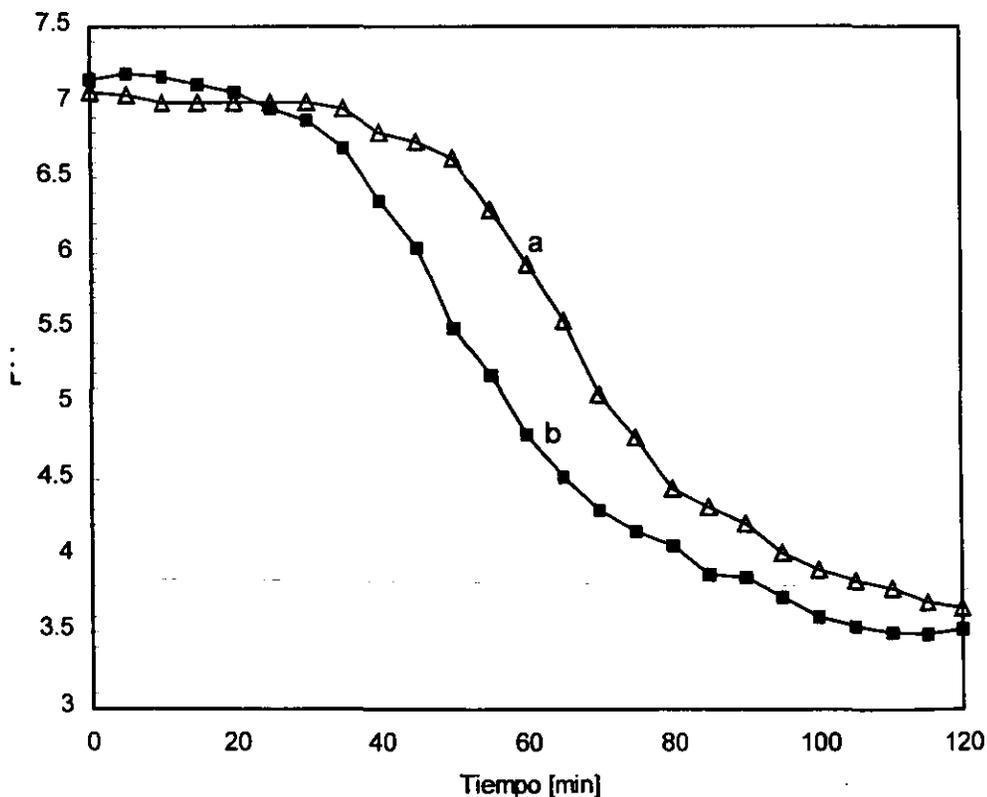


Fig. 4.17. Valor de pH de la solución contaminada en función del tiempo de exposición a la radiación concentrada para dos experimentos con concentración inicial de 50 mg/L de Carbarilo: a) a 23 °C y b) a 63 °C.

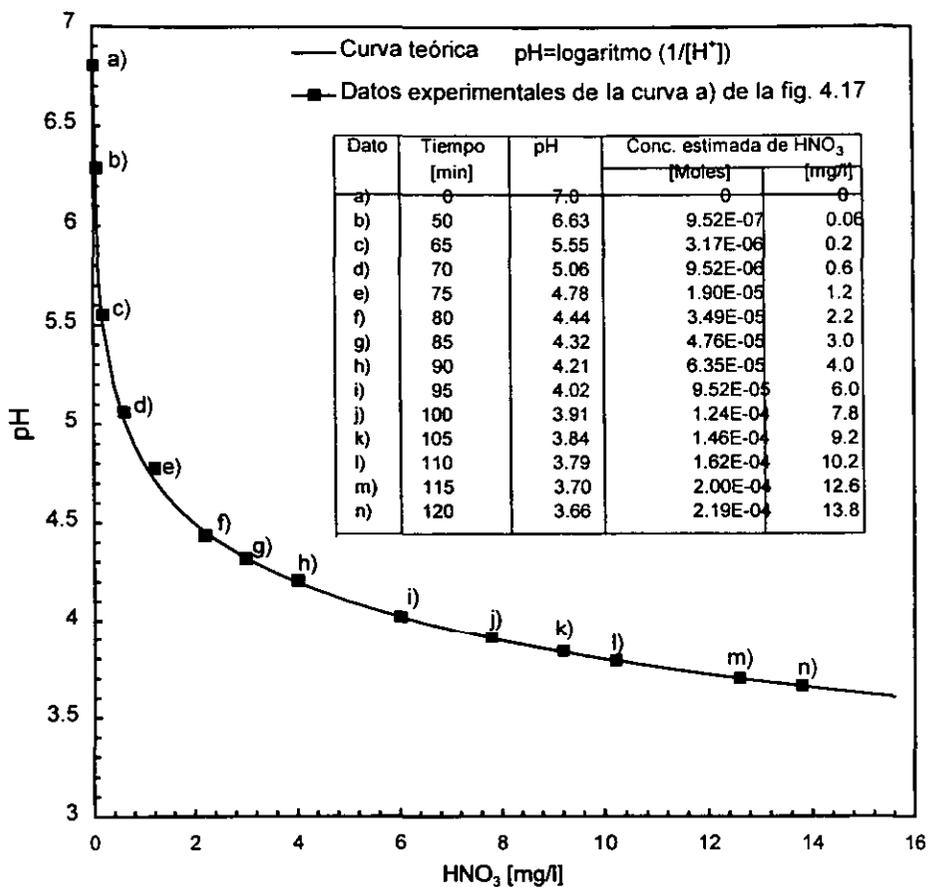


Fig. 4.18. Estimación del HNO_3 generado a partir de los datos de pH de la curva a) de la figura 4.17, utilizando la curva teórica ácido nítrico-pH.

4.11. Determinación de productos intermedios de reacción

Utilizando condiciones óptimas de degradación (0.2% en peso TiO_2 y 3 g/l de H_2O_2), se determinaron los productos intermedios de reacción utilizando cromatografía de gases y espectrometría de masas, CG/EM, ambas técnicas conectadas en serie. Asimismo, con el objeto de identificar mejor los productos intermedios de reacción por medio de CG/EM, se incrementó la concentración de carbarilo al doble (100 mg/l) de la utilizada en experimentos anteriores. La figura 4.19 muestra los cromatogramas de iones totales para los tiempos: a) t_{00} , b) t_0 , c) 30, d) 60, e) 90 y f) 120 minutos.

Para realizar una mejor caracterización de las diferentes etapas que ocurren a lo largo del proceso de degradación se tomaron muestras antes y durante el proceso de degradación a intervalos regulares de quince minutos hasta los 120 minutos. El cromatograma a tiempo t_{00} determina los compuestos en solución a la concentración inicial del carbarilo (100 mg/l) sin degradar fotocatalíticamente; asimismo, el cromatograma a tiempo t_0 corresponde a la determinación de compuestos inmediatamente después de adicionar el agente oxidante (H_2O_2) y previa a la exposición solar. Los cromatogramas a tiempo t_{30} , t_{60} , t_{90} y t_{120} representan los productos de reacción encontrados a los tiempos de exposición 30, 60, 90 y 120 minutos, respectivamente.

El cromatograma a tiempo t_{00} identifica principalmente la presencia del 1-naftalenol, mientras que a tiempo t_0 se observa ya la presencia del 2-hidroxi-1,4-naftalenediona. Cuando se lleva a cabo el proceso de degradación, se observa la formación de la 1,4-naftalenediona (observada únicamente durante los primeros treinta minutos), la 4,7-dimetil-1,3-isobenzofurandiona y del 2-etil-1-hexanol (observados hasta los 120 minutos de exposición). La formación de dichos compuestos fue también confirmada por espectrometría de masas. La tabla 4.1 muestra los tipos de compuesto correspondientes a los cromatogramas a tiempos

t_0 y t_{00} y a tiempos de exposición t_{30} , t_{60} , t_{90} y t_{120} [Bandala y Gelover, *Com. pers.*, datos no publicados].

Tabla 4.1. Señales cromatográficas de la degradación fotocatalítica del carbarilo

Tiempo de exposición	Tiempo de retención	Abundancia	Tipo de compuesto
t_{00}	12.074,	120000	1,4-naftalenodiona
	13.279	32987128	1-naftalenol
t_0	13.27	14307857	1-naftalenol
15 minutos	5.7	127584	2-etil-1-hexanol
	12.074	120000	1,4-naftalenodiona
	13.1	27678257	2-hidroxi-1,4-naftalenodiona
	13.27	10303325	1-naftalenol
30 minutos	14.8	173546	4,7-dimetil-1,3-isobenzofurandiona
	5.7	189941	2-etil-1-hexanol
	13.1	24570590	2-hidroxi-1,4-naftalenodiona
	13.27	3991565	1-naftalenol
45 minutos	14.8	176133	4,7-dimetil-1,3-isobenzofurandiona
	5.7	379576	2-etil-1-hexanol
	13.1	22541955	2-hidroxi-1,4-naftalenodiona
	13.27	1602521	1-naftalenol
60 minutos	14.8	176133	4,7-dimetil-1,3-isobenzofurandiona
	5.7	218784	2-etil-1-hexanol
	13.1	20377752	2-hidroxi-1,4-naftalenodiona
90 minutos	14.8	138561	4,7-dimetil-1,3-isobenzofurandiona
	5.7	145543	2-etil-1-hexanol
	13.1	126845	2-hidroxi-1,4-naftalenodiona
	14.8	119977	4,7-dimetil-1,3-isobenzofurandiona

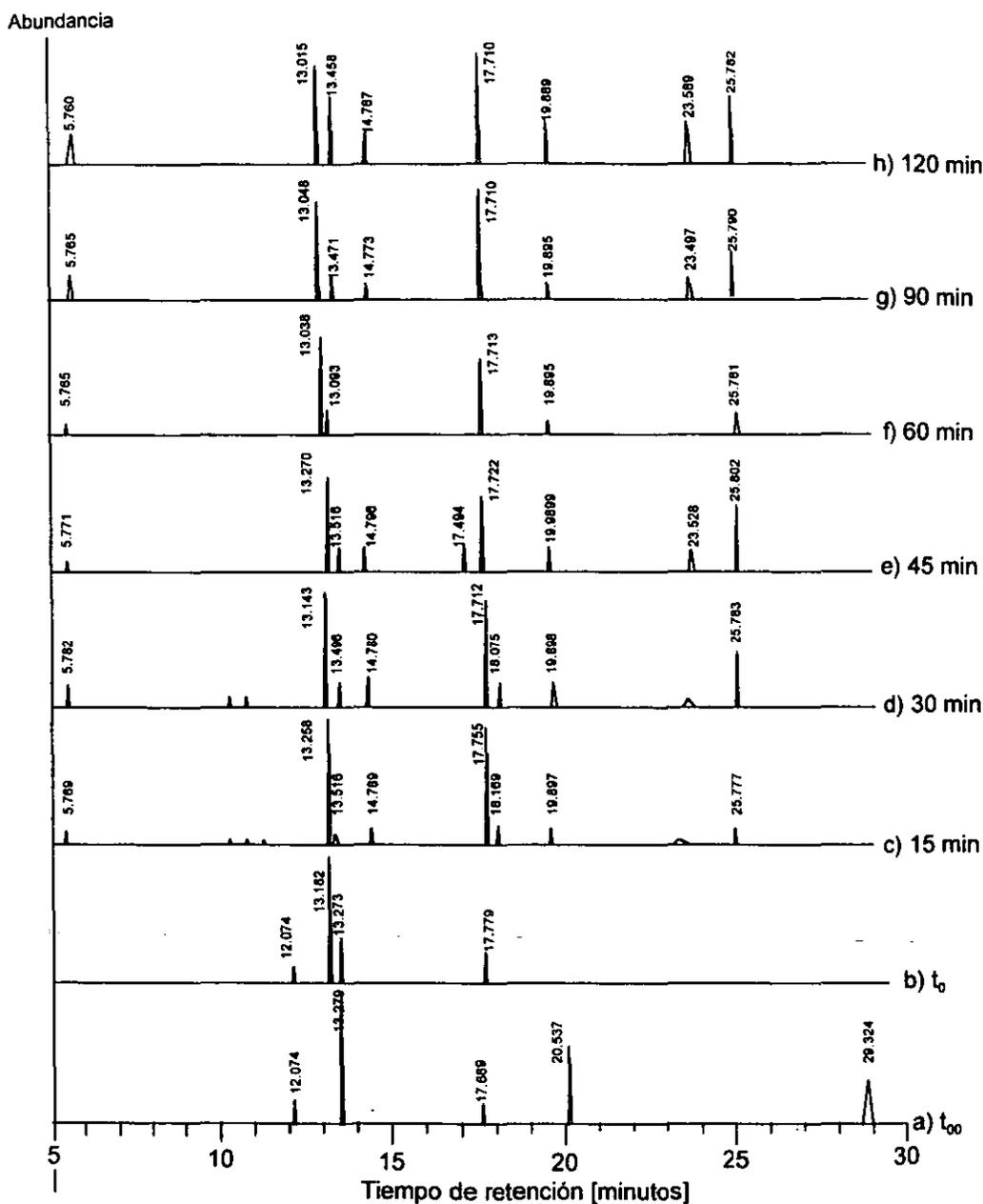


Fig. 4.19. Cromatogramas de iones totales para tiempos: a) t_0 , b) t_0 , c) 15 min, d) 30 min, e) 45 min, f) 60 min, g) 90 min y h) 120 min.

Los resultados de cromatografía de gases y espectrometría de masas sugieren que el 1-naftalenol podría ser el primer intermediario a partir del cual los otros compuestos se formarían mediante oxidaciones subsecuentes durante el proceso de degradación, como se muestra en la figura 4.20.

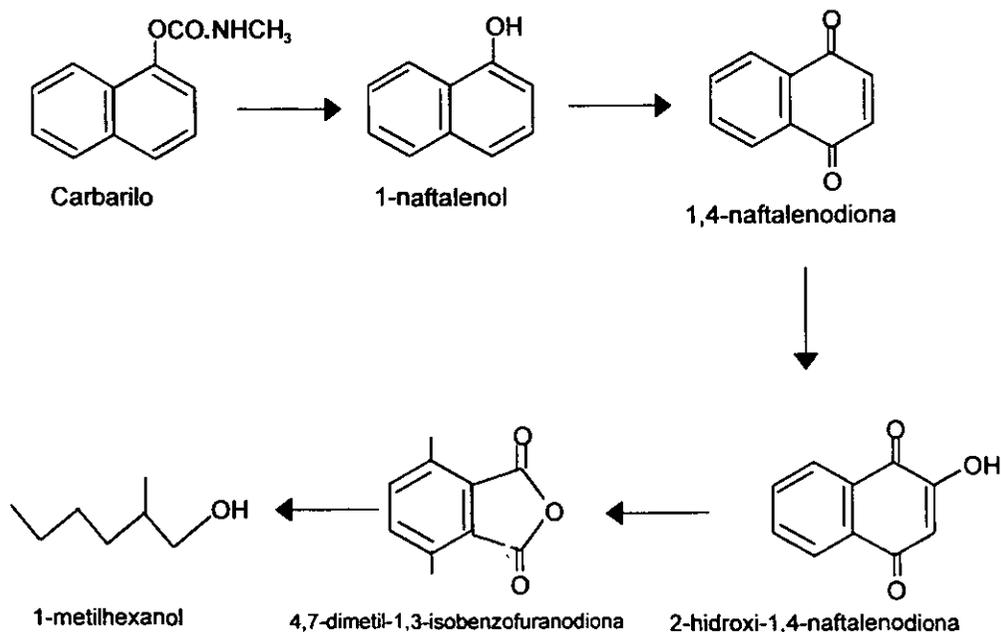


Fig. 4.20. Mecanismo de degradación fotocatalítica del carbarilo a través de productos intermedios de reacción.

Por otra parte, los resultados de carbón orgánico total (COT) de la muestra tomada después de los 120 minutos de exposición solar, indican una reducción de COT del 8%, lo cual quiere decir que 8% de carbón orgánico total se transformó a carbón inorgánico (CO_2), con lo cual se concluye que la mineralización de la degradación del carbarilo es parcial, pero se forman compuestos intermedios de más baja toxicidad.

La prueba de toxicidad mostrada después de los 120 minutos de exposición solar, da un valor EC_{50} de 0.1033 mg/L (9.68 TU) mucho más baja que la toxicidad al tiempo t_0 ($EC_{50}=0.0061$ mg/L; 163.9 TU). Estos valores indican una reducción de toxicidad del 94% debido a la degradación del carbarilo y la producción de intermediarios de más baja toxicidad como se muestra en la figura 4.20.

Tomando en cuenta el mecanismo de degradación esquematizado en la figura 4.20, la cinética del proceso de degradación del carbarilo representa un proceso complejo que involucra la realización de reacciones subsecuentes durante el proceso de degradación. La determinación de productos intermedios de reacción representa una gran diferencia, observable únicamente cuando se cuenta con el equipo adecuado (CG/EM) para la determinación de esos compuestos. Suponiendo que no se hubiera realizado la identificación de compuestos intermedios uno propondría que el proceso de descomposición pudiera ser expresado de manera sencilla a través de la ecuación:



donde como productos finales se tendría al CO_2 , la formación de ácido nítrico diluido y agua. De esta manera, el proceso de degradación representado por la ecuación 4.15 sería congruente con la propuesta de un mecanismo cinético de descomposición fotocatalítica de otros compuestos orgánicos, como ya previamente reportado (Jiménez, 1999). Por otra parte la relación 4.3 es útil para estimar la cantidad de ácido nítrico formado durante el proceso de degradación.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIONES DEL DBSNa

Es objetivo de este capítulo 1) complementar los estudios de degradación fotocatalítica del DBSNa en modo batch (por lotes) y determinar 2) unívocamente el papel que juega el catalizador, durante el proceso de degradación, 3) la contribución del agente oxidante a la fotocatálisis, 4) la contribución de la temperatura en procesos fotocatalíticos, 5) los productos intermedios de reacción por cromatografía de gases y espectrometría de masas. Asimismo, a lo largo de este capítulo 6) se comparan los resultados del DBSNa con los del carbarilo.

5.1. Proceso de degradación fotocatalítica en función del tiempo de exposición

Trabajando el DICEF en el modo de operación por lotes, en esta sección se presentan los resultados obtenidos durante la degradación fotocatalítica en función del tiempo de exposición y de sus parámetros experimentales como son la concentración del agente oxidante y de catalizador.

La figura 5.1 se muestra diferentes curvas de degradación del DBSNa en función del tiempo de exposición. Por tratarse de un sistema casi cerrado, la temperatura en el fotorreactor se incrementa a partir de la temperatura ambiente hasta 70°C después de 15 minutos de exposición y posteriormente la temperatura permanece constante; como consecuencia de este incremento en temperatura, se obtiene un incremento en la velocidad de la reacción de acuerdo a la teoría cinética de reacciones estequiométricas químicas.

Primeramente, la curva (a) reproduce el proceso fotolítico de degradación, esto es, solo en presencia de la radiación y en ausencia de catalizador y agente oxidante. La baja cantidad degradable de DBSNa observada durante este proceso es descrito a través la generación de hidroxilos vía fotólisis del agua (ec. 2.26). Ahí se observa que la aportación de la fotólisis al proceso de degradación es del orden del 12%, después de 120 minutos de exposición.

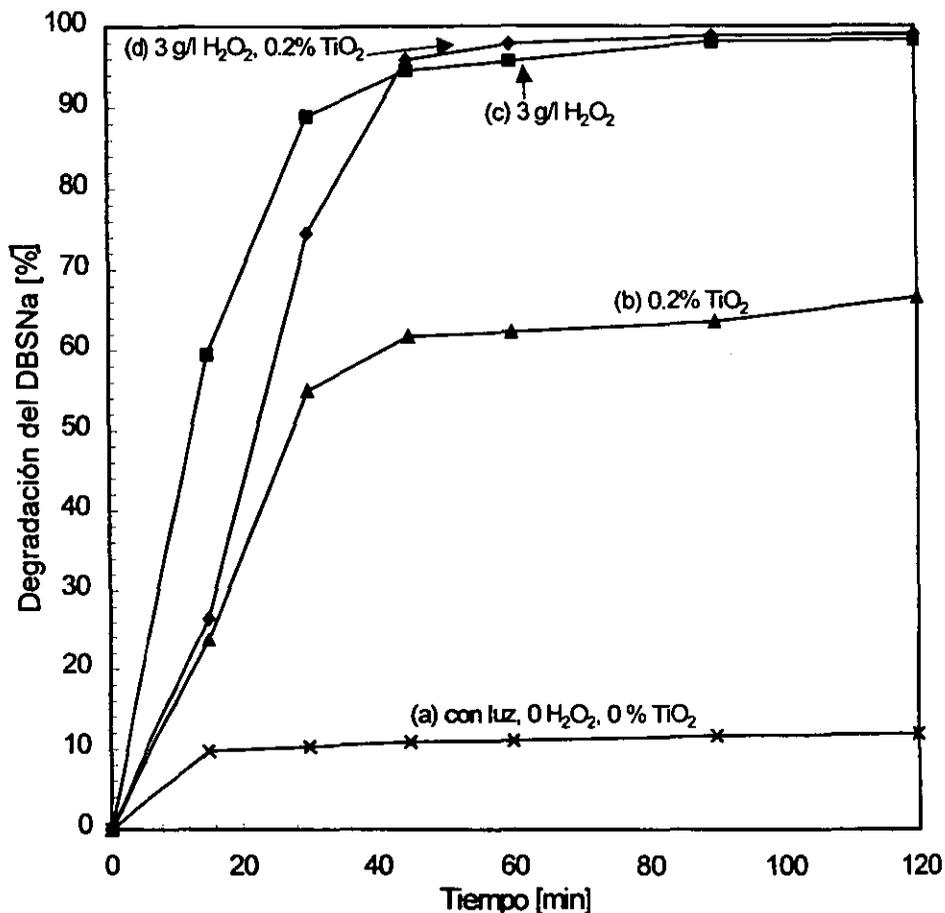


Fig. 5.1. Degradación del DBSNa en solución (37 mg/l) en el modo de operación por lotes. Insolación de 819 watts/m² de radiación directa promedio.

La curva (b) representa el proceso de degradación del DBSNa utilizando el catalizador de TiO₂ (0.2% en peso) y en ausencia de agente oxidante. En este caso ya se observa una contribución considerable a la degradación del contaminante del 67% después de 120 minutos de exposición. Durante este proceso la producción de radicales hidroxilos es nuevamente descrita a través de

la fotosensibilización del catalizador (ec. 2.20) y de la reducción del agua (ec. 2.28).

La curva (c) reproduce la degradación fotolítica del surfactante en presencia del agente oxidante H_2O_2 a una concentración de 3 g/l y en ausencia de catalizador. Se observa que la razón de cambio de la concentración del surfactante es muy significativa y después de 120 minutos de exposición a la radiación, el contenido del DBSNa en la solución disminuye cerca del 98%; este aumento obedece también al incremento de la temperatura en el fotorreactor a $70^{\circ}C$ y por consiguiente se tiene un aumento en la velocidad de reacción de acuerdo a la cinética de reacciones estequiométricas térmicas representadas por la ecuación de Arrhenius. Por lo tanto, aunque su contribución es muy representativa, el agente oxidante y la radiación ultravioleta por sí solos no son suficientes para llevar a cabo la degradación del contaminante después de 120 minutos de exposición a la radiación. Durante este mismo proceso, la producción de radicales que explica la contribución a la degradación correspondiente del DBSNa bajo estas condiciones es dada a través de las ecuaciones 2.26 y 2.29-30.

Por último, la curva (d) de la figura 5.1 esquematiza el proceso fotocatalítico de degradación donde fueron utilizados 3 g/l de H_2O_2 y 0.2% en peso de TiO_2 . Se observa que conforme transcurre el tiempo de exposición, la degradación porcentual del plaguicida sigue un comportamiento ascendente, y el proceso fotocatalítico alcanza una degradación máxima del 99% después de 120 minutos de exposición. Los mecanismos de degradación se deben a la conjugación de las reacciones para la generación de especies oxidantes (radicales hidroxilos) descritas por las ecs. 2.26-2.30. Tan altas degradaciones porcentuales del 98 y 99% como la alcanzada en las curvas 5.1 c) y d), respectivamente no habían sido alcanzadas en el pasado en un sistema operado por lotes, por esta razón este estudio representa la continuación y terminación de los procesos de degradación fotocatalítica del contaminante DBSNa iniciados por primera vez en 1995 (Román, 1995) y continuados en 1998 (Cota, 1998). Una vez terminados estos estudios en

el modo de operación por lotes, los estudios siguientes son realizados en el modo de operación de recirculación.

5.2. Proceso de degradación fotocatalítica en función de la concentración del catalizador de TiO₂

Con el fin de cuantificar la aportación del catalizador a la degradación del DBSNa se varió la concentración de TiO₂ desde 0% hasta 1.5 % en peso de catalizador, sin utilizar agente oxidante alguno. Los resultados de este experimento se muestran en la figura 5.2, donde se determinó la concentración tiempo t [DBSNa]_t de: 10, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos de exposición. En la curva (a) se observa después de 10 minutos de exposición un rápido aumento en la degradación del DBSNa del 26%, usando tan sólo 0.05% de TiO₂. Posteriormente se alcanza un máximo en la degradación de 69% a 0.3% en peso de TiO₂ y a 0.5% en peso de TiO₂, la degradación disminuye a 27%, parecido al valor obtenido en 0.05%. Finalmente, por encima de 0.5% en peso de TiO₂, las pendientes de las curvas se inclinan muy lentamente alcanzando una degradación de 13% a 1.5% en peso de TiO₂.

Para concentraciones de 0.3% en peso de TiO₂, el valor más alto se obtuvo para los diferentes tiempos de exposición: (20 min) 71%, (30 min) 79%, (40 min) 93%, (50 min) 93%, (60 min) 94%. Entre 0.4 y 0.6% en peso de TiO₂, la razón de degradación cae abruptamente, donde los valores son semejantes a los encontrados en 0.05%. Las curvas (c)-(f) muestran ser cercanamente simétricas y centradas en 0.3% en peso de dióxido de titanio. Por encima de 0.6 % en peso de catalizador, todas las curvas muestran un lento descenso de degradación alcanzando valores finales de 17%, 19%, 22%, 32%, 54% y 59% a 1.5% en peso curvas (a)-(f), respectivamente. Es importante hacer notar que la curva (f) tiene un comportamiento parecido en el máximo que otras curvas (c-e). Esto indica que para largos períodos de exposición hay un intervalo de concentración de TiO₂ que

maximiza la degradación del DBSNa en vez de un sólo valor (0.3% en peso) como se muestra al inicio del proceso curva (a) y (b).

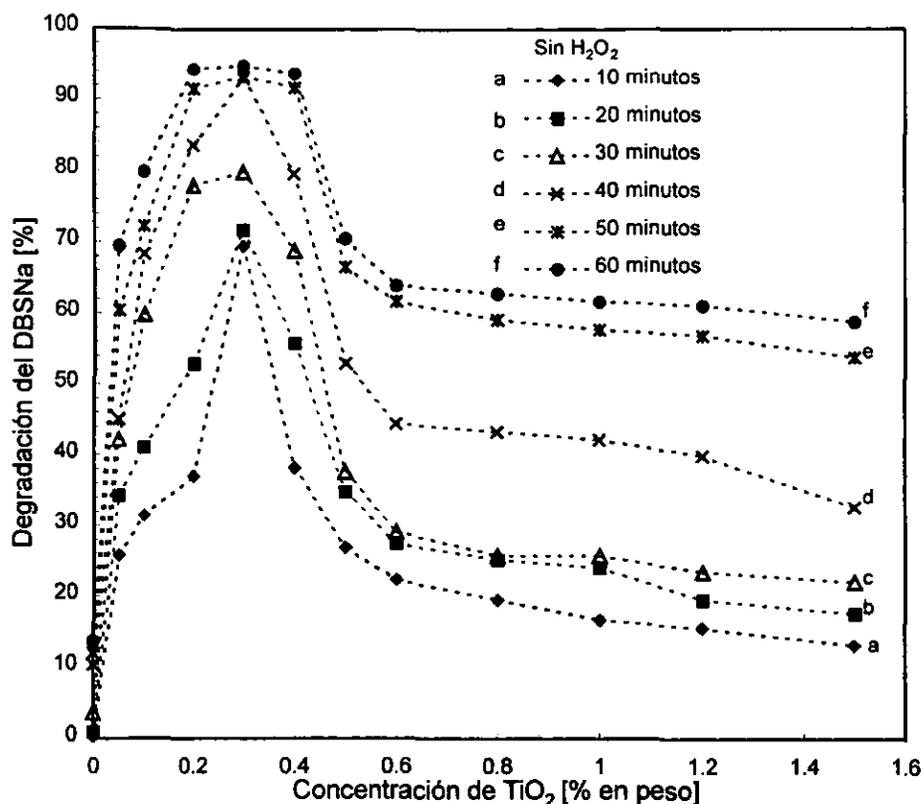


Fig. 5.2. Degradación fotocatalítica del DBSNa (37 mg/l) en función de TiO_2 en operación continua. Insolación de 830 watts/m^2 de radiación directa promedio

La figura 5.2 muestra claramente que a concentraciones entre 0.2 y 0.4% en peso de TiO_2 se optimiza la reacción fotocatalítica. Por encima de 0.4% en peso, el catalizador por si mismo pudiera interferir en la difusión de los reactantes y productos, y retardar así la reacción, por debajo de ese intervalo (0.2 a 0.4%)

puede no haber suficiente catalizador para agilizar el proceso de degradación. Lo determinante de este experimento es que el catalizador por sí sólo contribuye con un 94% al proceso de degradación del DBSNa en un rango de concentraciones de 0.2% a 0.4% en peso. Estos resultados son muy importantes ya que en estudios anteriores (Cota 1998) no había sido posible separar las contribuciones específicas del catalizador y del agente oxidante al proceso de degradación.

5.3. Proceso de degradación fotocatalítica en función de la concentración del agente oxidante

Operando el DICEF en el modo de recirculación continua, la figura 5.3 muestra la degradación del DBSNa en función de la concentración del TiO_2 , usando (a) 1.5 g/l de H_2O_2 , (b) 3 g/l de H_2O_2 y (c) 0 g/l de H_2O_2 , durante un tiempo de exposición de 60 minutos. A 0.0 % en peso de catalizador (curva a: fotólisis), la degradación alcanzada es de 17% y se incrementa rápidamente con el aumento en la concentración de TiO_2 aún para pequeños valores (0.05% en peso). A una concentración de 0.2% en peso de TiO_2 una degradación máxima de 98% del DBSNa es obtenida. Por arriba de 0.2% en peso, la degradación decrece casi linealmente y a 1.5% en peso de catalizador disminuye hasta 29%.

Similarmente, la curva (b) (3 g/l de H_2O_2) muestra un 100% de degradación centrada en 0.2% en peso. Otra vez, por encima de 0.2% en peso la curva decrece hasta 44% (1.5% en peso). Claramente se observa que a concentraciones más altas de H_2O_2 existe una mayor degradación de DBSNa. La curva (c) con cero g/l de H_2O_2 que corresponde a la curva (f) de la figura 5.4, muestra 94% de degradación centrada en 0.3% en peso. Es importante señalar que adiciones de agente oxidante mueven lentamente el máximo de degradación de 0.3% a 0.2% en peso y modifican la curva a una forma más cóncava para todo el rango de concentraciones de TiO_2 . Asimismo, si al proceso fotocatalítico de degradación se le adiciona H_2O_2 como agente oxidante, esto ayuda a

complementar dicho proceso en un período de 60 minutos de exposición debido a la aportación de radicales hidroxilos vía las ecuaciones 2.27 y 2.29-30.

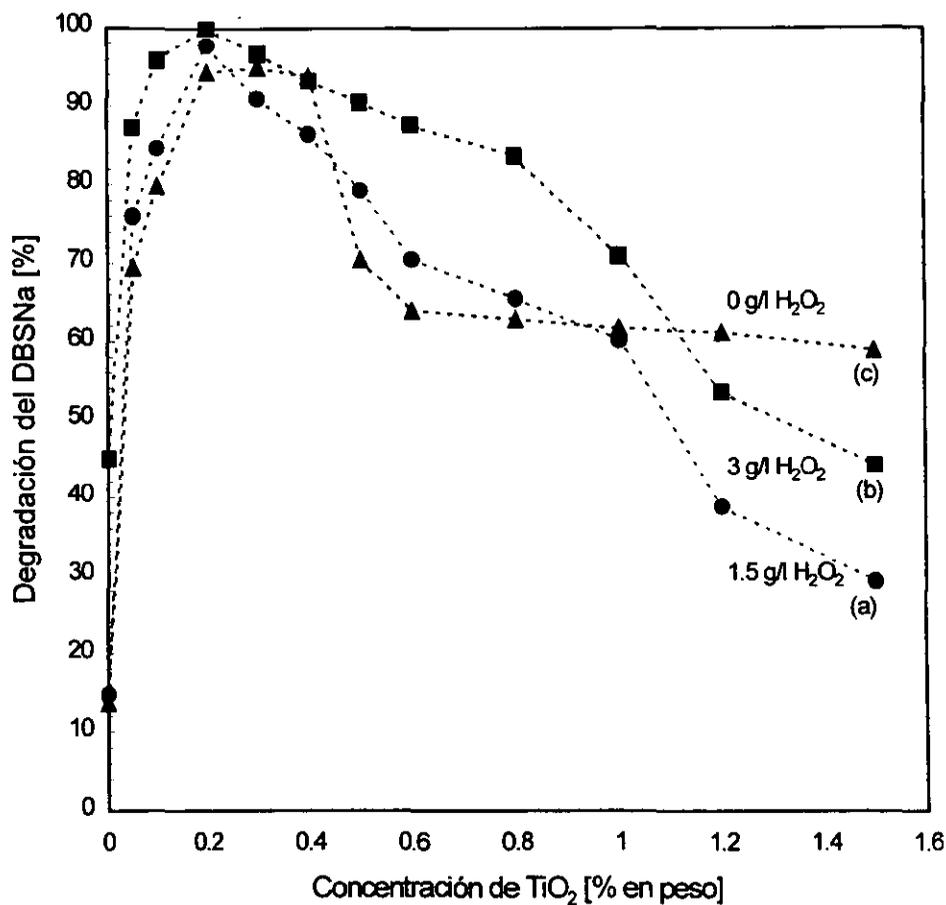


Fig. 5.3. Degradación fotocatalítica del DBSNa en función de la concentración de TiO_2 para tres diferentes concentraciones del H_2O_2 : (a) 1.5, (b) 3 g/l y (c) cero g/l. Insolación de 805 watts/ m^2 de radiación directa promedio.

5.4. Degradación fotocatalítica en función de la concentración del contaminante

Utilizando los parámetros experimentales que optimizan los procesos de degradación (0.2% en peso de TiO_2 y 3 g/l de H_2O_2), en esta sección se estudia el comportamiento de la degradación fotocatalítica en función de la concentración del contaminante DBSNa.

La figura 5.4 muestra los procesos de degradación del DBSNa variando su concentración inicial a) 18.5, b) 37, c) 74, d) 100 y e) 137 mg/l de DBSNa. Observamos que para todos los casos, conforme se aumenta el tiempo de exposición, se incrementa su degradación porcentual. De la curva a) correspondiente a una concentración inicial de 18.5 mg/l de DBSNa se alcanza una degradación del DBSNa de 55%, 75%, 88%, 94%, y 100% para los tiempos de exposición de 10, 20, 30, 40 y 50 minutos de exposición. Para un tiempo de exposición de 60 minutos observamos una degradación total para concentraciones de contaminante por debajo de los 37 mg/l de DBSNa; pero para concentraciones mayores de 37 mg/l y especialmente de 74, 100 y 137 mg/l se tiene una degradación del 95%, 92% y 90%, respectivamente.

Con base a las concentraciones de los contaminantes comerciales utilizados podemos concluir que, concentraciones entre cero y 37 mg/l son concentraciones comunes y usuales (Nemerow, 1987); para casos prácticos (< 37 mg/l) se alcanza una degradación total del contaminante y concentraciones arriba de 37 mg/l de contaminante son cantidades muy altas y poco usuales, lo cual además conduce a que el proceso de descomposición del contaminante no es total durante los primeros 60 minutos de exposición a la radiación, ya que otros parámetros experimentales tales como concentración de agente oxidante y tiempo de exposición tengan que ser ajustados. La relevancia de esta serie de experimentos radica en que a un tiempo de exposición de 60 minutos en que es sometido el contaminante a alta concentración (> 37 mg/l), no es suficiente para una degradación completa.

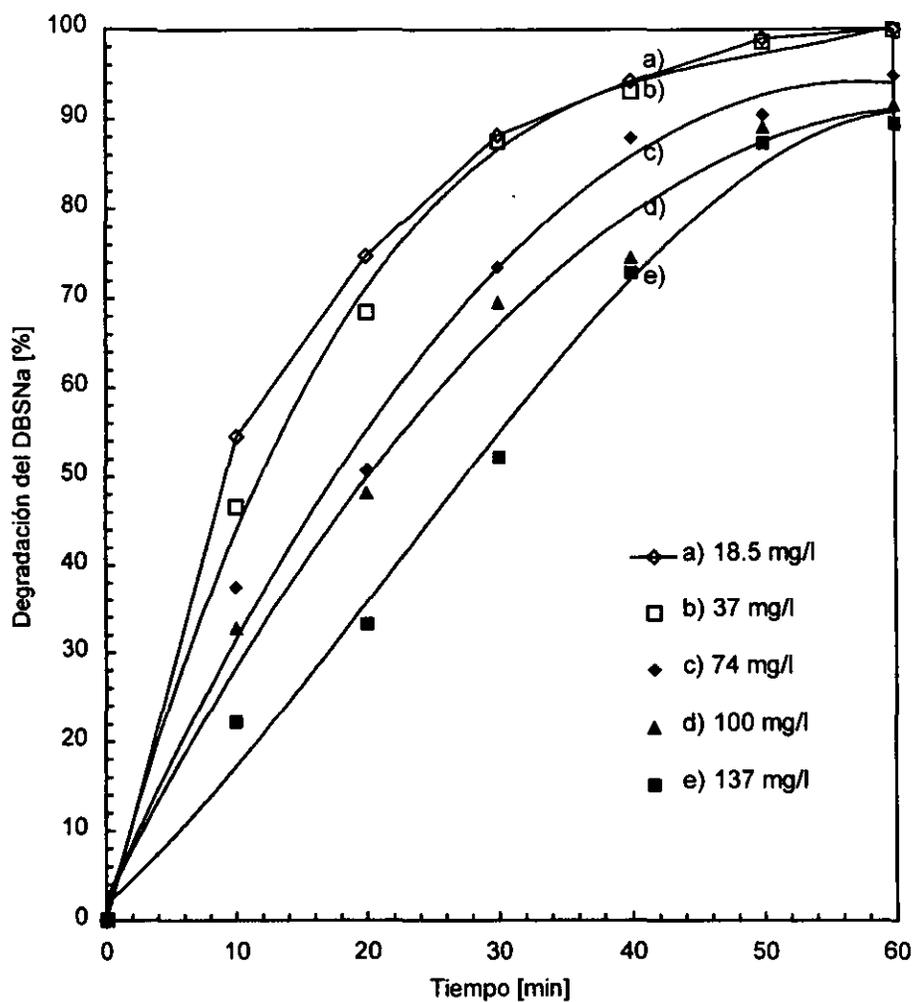


Fig. 5.4. Degradación fotocatalítica del DBSNa variando su concentración, utilizando 3 g/l de peróxido de hidrógeno y 0.2 % de TiO_2 . Insolación de 882 watts/m² de radiación directa promedio.

5.5. Degradación fotolítica del DBSNa en función de la concentración de agente oxidante

Con el objeto de determinar el papel que juega el agente oxidante H_2O_2 durante el proceso fotolítico de degradación del DBSNa, se varió la concentración de H_2O_2 de cero a 200 g/l utilizando una concentración inicial de DBSNa de 37 mg/l.

En la figura 5.5 se muestra la degradación porcentual del DBSNa después de (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40, (e) 50 y (f) 60 minutos de tiempo de exposición. Primeramente, se observa un notable incremento en la degradación con el tiempo de exposición. Asimismo, para todas las curvas, se observa que la degradación porcentual del DBSNa se incrementa con la concentración del agente oxidante hasta llegar a 100 g/l, donde alcanza una degradación máxima; después de este valor empieza a disminuir la degradación del DBSNa.

Cabe aclarar que a una concentración de 0 g/l de H_2O_2 se realiza una descomposición puramente fotoquímica (contaminante + radiación) durante los tiempos de exposición indicados. Por esa razón, después de 10 minutos de exposición a la radiación y a 2 g/l de H_2O_2 , el contaminante se degrada un 2% y así sucesivamente conforme el tiempo de exposición aumenta: 20, 30, 40, 50 y 60 minutos, se alcanza una degradación del 4%, 7%, 10%, 11% y 16% respectivamente

La degradación fotolítica del contaminante no es completa a bajas concentraciones de peróxido de hidrógeno. La generación de radicales hidroxilo es muy escasa a concentraciones bajas de H_2O_2 debido a que la generación de radicales por medio de la fotólisis del H_2O_2 es en sí mismo insuficiente. A altas concentraciones de H_2O_2 es posible alcanzar una degradación casi completa (98%) del DBSNa. No obstante la concentración óptima, una cantidad de 100 g/l de H_2O_2 es económicamente no viable.

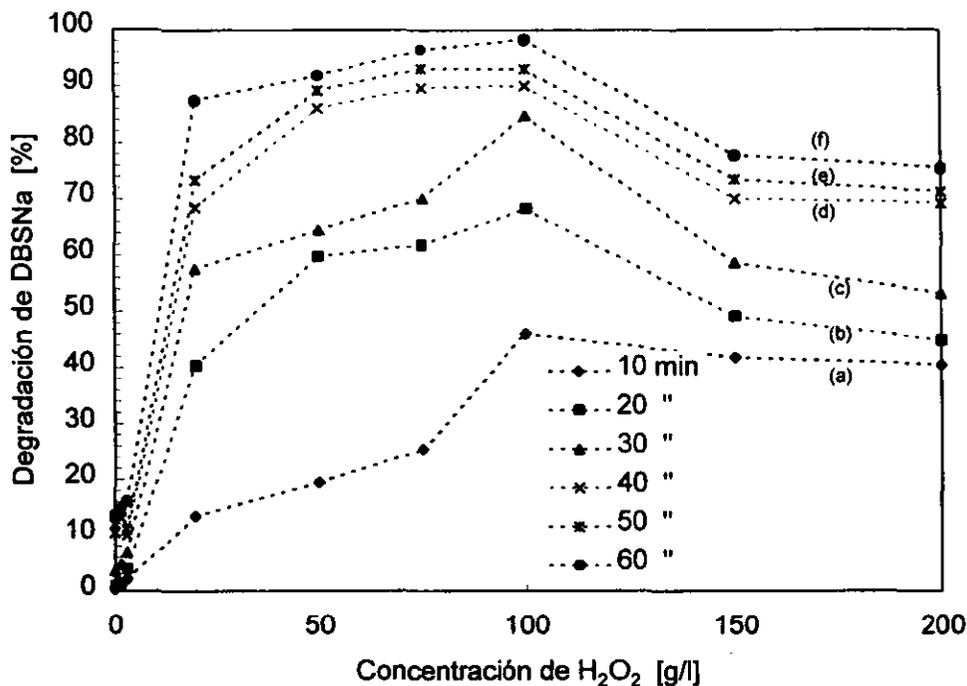


Fig. 5.5. Degradación fotolítica del DBSNa (37 mg/l) en función de la concentración de H₂O₂ en operación continua. Insolación de 908 watts/m² de radiación directa promedio.

5.6. Proceso de degradación fotolítica en función de la temperatura

Utilizando únicamente 3 g/l de H₂O₂ en la solución, la figura 5.6 reproduce la degradación del DBSNa (sin catalizador) en función del tiempo de exposición a la radiación para una temperatura de la solución en el reactor de a) 30°C, b) 50°C, c) 63°C y d) 75°C. Para cada curva se observa que a mayor temperatura se alcanza una mayor degradación final después de 60 minutos de exposición del DBSNa: 17%, 95%, 97% y 99%, para las temperaturas de operación en el reactor ya indicadas. Dado que se maneja una solución acuosa, la generación de hidroxilos se debe a la aportación de la fotólisis del agua y del agente oxidante, representadas por las ecuaciones: 2.26-27 y 2.29-30. Por otra parte, la

temperatura de operación es tomada en cuenta al contribuir que algunas moléculas alcancen la energía de activación como descrito a través de la ecuación de Arrhenius, facilitando así su transformación química, como se explicó en el capítulo 2.

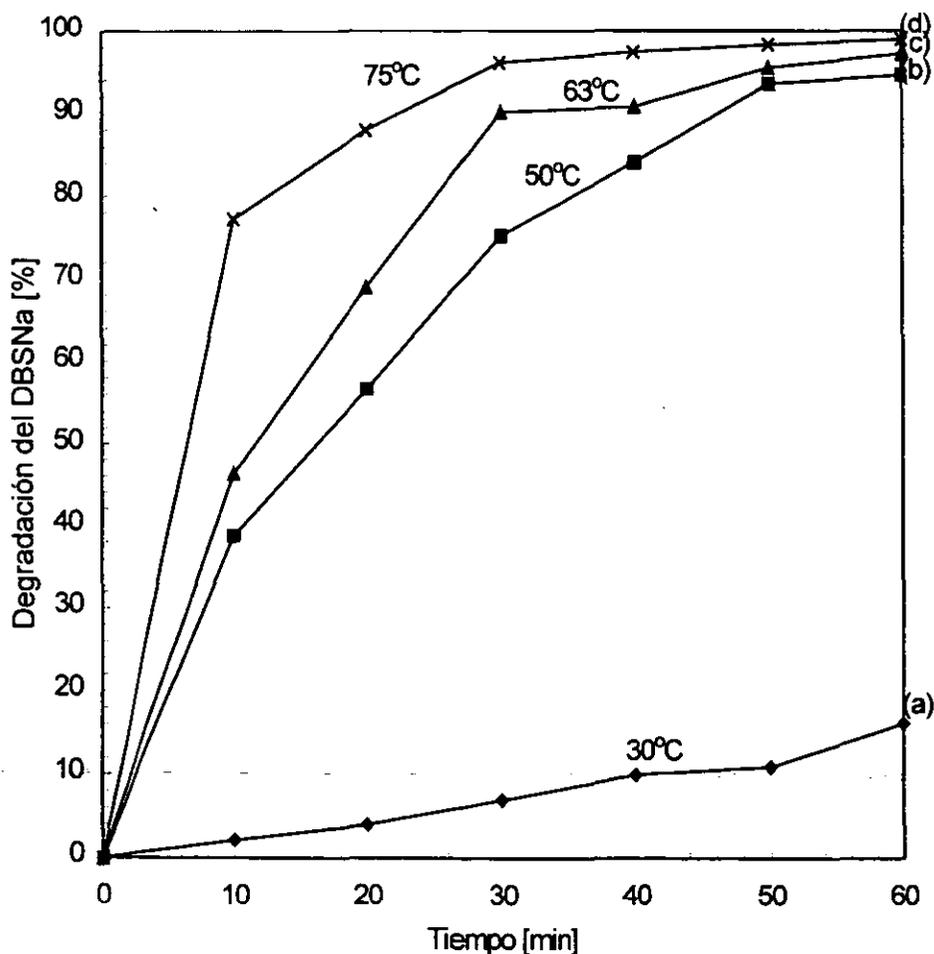


Fig. 5.6. Degradación fotolítica del DBSNa (37 mg/l) en función de la temperatura del reactor a) 30°C, b) 50°C, c) 63°C y d) 75°C en el modo de operación continuo y 3 g/l de H₂O₂. Insolación de 809 watts/m² de radiación directa promedio

Los resultados de la figura 5.6 abren otra ruta de degradación alternativa a la fotocatalítica para la descomposición del DBSNa: el proceso fotolítico térmico apoyado por el uso de un agente oxidante. Por esta ruta se alcanza un 99% en la descomposición del DBSNa a una temperatura de 75 °C. A más bajas temperaturas de operación (63 y 50 °C) el comportamiento de las curvas sugieren un mayor tiempo de exposición (2 horas aproximadamente) para una degradación total. Faltaría por demostrar si los compuestos intermedios de reacción coinciden o no con los de la reacción fotocatalítica, si el grado de mineralización es mayor o no y así mismo su toxicidad. No obstante las curvas a 50 y 63 °C representan un proceso muy eficiente de degradación del DBSNa.

5.7. Determinación de los productos intermedios de reacción durante la degradación fotocatalítica del DBSNa

Con el objeto de determinar los productos intermedios de reacción durante los procesos de degradación fotocatalítica se diseñaron experimentos similares a los ya reportados (Jiménez *et al.*, 1999), los cuales dieron lugar a una degradación total después de 70 minutos de exposición a la radiación solar. No obstante, en esos estudios no fue posible determinar los productos intermedios de reacción durante la degradación fotocatalítica del DBSNa. Durante esta corrida experimental se utilizan condiciones óptimas de degradación (0.2% en peso de TiO₂ y 3 g/l de H₂O₂) y con el objeto de incrementar la señal en el cromatógrafo de gases se maneja una concentración inicial de DBSNa de 100 mg/l, la cual es aproximadamente tres veces mayor que la comúnmente utilizada.

Las muestras tomadas de la corrida experimental se mandaron a analizar en el Laboratorio de Calidad del Agua del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA). Las figuras 5.7 a) y b) muestran los cromatogramas de iones totales (CIT) a tiempo cero (t_0 , tiempo después de adicionar H₂O₂ y previa a la exposición solar) y a 120 minutos de iluminación respectivamente.

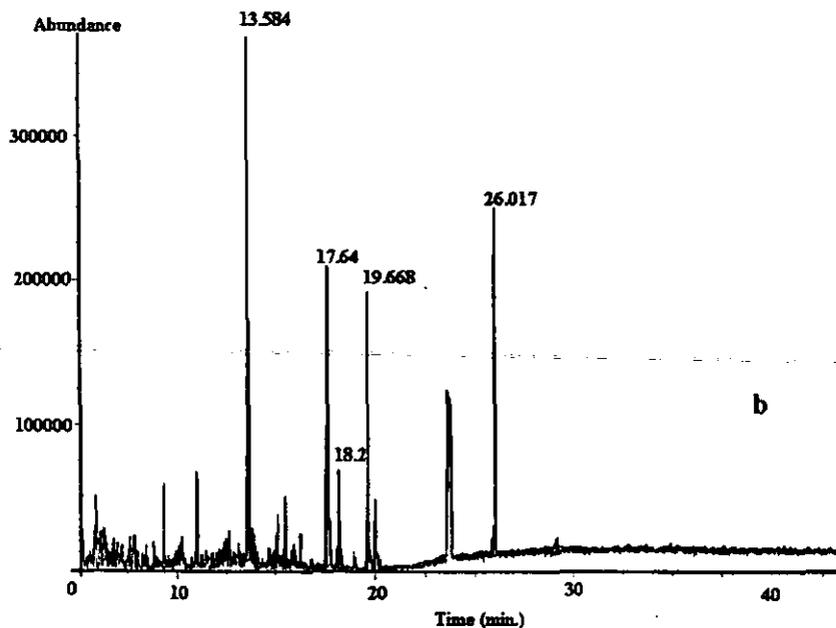
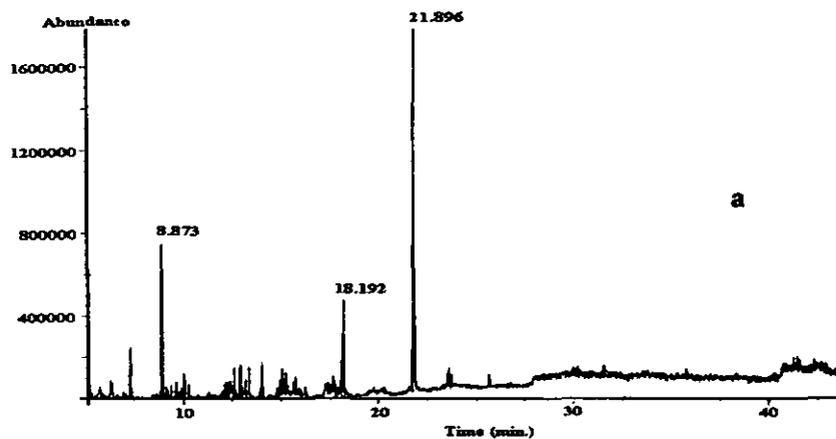


Fig. 5.7. a) Cromatograma de iones totales para tiempo t_0 y b) Cromatograma de iones totales para tiempo t_{120} .

Las señales cromatográficas principales a t_0 son 8.8, 18.2 y 21.8 minutos. A tiempo t_{120} , las señales a 8.8 y 21.8 minutos han desaparecido y el pico a 18.2 ha decrecido su abundancia significativamente. Se observa que los compuestos químicos presentes a t_0 han sido degradados durante los 120 minutos y al mismo tiempo, algunos compuestos intermedios representados por los picos 13.5, 17.6, 19.6 y 26.0 se han formado.

La tabla 5.1 resume el tiempo de retención (tr) de las principales señales detectadas por CG/EM durante las corridas experimentales y asimismo identifica cada una de ellas. También se muestra una descripción concisa del comportamiento de los componentes estudiados [Gelover *et al.*, 1999].

Tabla 5.1. Comportamiento comparativo de las señales cromatográficas principales encontradas para la degradación fotocatalítica del DBSNa en función del tiempo.

Tiempo de retención (tr)	Comportamiento	Tipo de compuesto
5.8	Gaussiano	Alcohol
8.8	Súbito aumento-desaparición	Cetona
11.0	Constante	Dicetona cíclica
13.5	Aumento	Ésteres carboxílicos
17.6	Aumento-decrece-aumento	Ácido carboxílico
18.2	Decrece	-
19.6	Aumento	Ésteres carboxílicos
20.0	Gaussiano	Alcohol ramificado
21.8	Desaparición	-
23.6	Súbito aumento-decrece	-
26.0	Súbito aumento-decrece	Diol

Bajo las condiciones experimentales ya indicadas, se observaron diferentes tipos de productos intermedios de reacción formados durante la degradación fotocatalítica del DBSNa. No obstante, aunque la degradación del DBSNa es completa, su mineralización no lo es. La descomposición del DBSNa y la formación simultánea de diferentes compuestos, muestra un variable grado de los procesos de oxidación y reducción durante la fotocatalisis.

La dinámica degradación del DBSNa es compleja debido a que el surfactante se fragmenta a compuestos más pequeños, los cuales no todos son posibles de identificar conforme se van formando. La distribución de las especies hacia el final del proceso dificulta predecir debido a su dependencia en el gran número de variables experimentales, las cuales incluyen además de las ya presentadas (concentración de agente oxidante, temperatura y tiempo de exposición) a los procesos de adsorción de productos de entrada, la velocidad de reacción y la naturaleza de los productos intermedios.

5.8. Estudios comparativos de degradación fotocatalítica entre DBSNa y Carbarilo

Debido a su diferente estructura molecular, la degradación fotocatalítica de los contaminantes DBSNa y carbarilo resultan ser en algunos aspectos diferentes pero en otros similares. En esta sección se presenta un estudio comparativo de los resultados experimentales obtenidos durante los diferentes procesos de degradación. Para todos los experimentos mostrados en este capítulo se operó el DICEF en el modo continuo de recirculación. Asimismo, durante estos estudios se considera que la radiación promedio en ambos experimentos es la misma, como determinado en la sección 4.7.

5.8.1. Estudios comparativos de degradación en función del tiempo de exposición a la radiación

Utilizando parámetros óptimos de los procesos de degradación (3 g/l de H_2O_2 y 0.2% en peso de TiO_2) la figura 5.8 compara las curvas de degradación del a) carbarilo a una concentración inicial: 0.125 milimoles y del b) DBSNa a una concentración inicial de 0.11 milimoles. Para el primer caso se encuentra que durante los primeros 60 minutos de exposición a la radiación solar, la concentración de carbarilo disminuyó a 0.025 milimoles (90%) y la descomposición total carbarilo ocurre después de 90 minutos de exposición. Para el caso del DBSNa, el tiempo de exposición para disminución total de la concentración fue más corto, de 60 minutos. Dado que en este caso se han utilizado todos los parámetros experimentales que optimizan el proceso, sus contribuciones particulares son explicadas a través de cada una de las ecuaciones 2.26-2.30, como explicado anteriormente para casos análogos.

A partir de la figura 5.8 es posible distinguir por comparación de ambas curvas que la descomposición del carbarilo necesita un tiempo de residencia mayor que la del carbarilo, esto aún considerando que sus concentraciones iniciales son ligeramente diferentes. La diferencia entre ambos procesos de degradación es atribuible a la diferencia en estructura molecular; las reacciones intermedias de

descomposición son propias de cada compuesto, como es mostrado en la sección 4.11 para la descomposición del carbarilo y en la sección 5.7 para la descomposición del DBSNa.

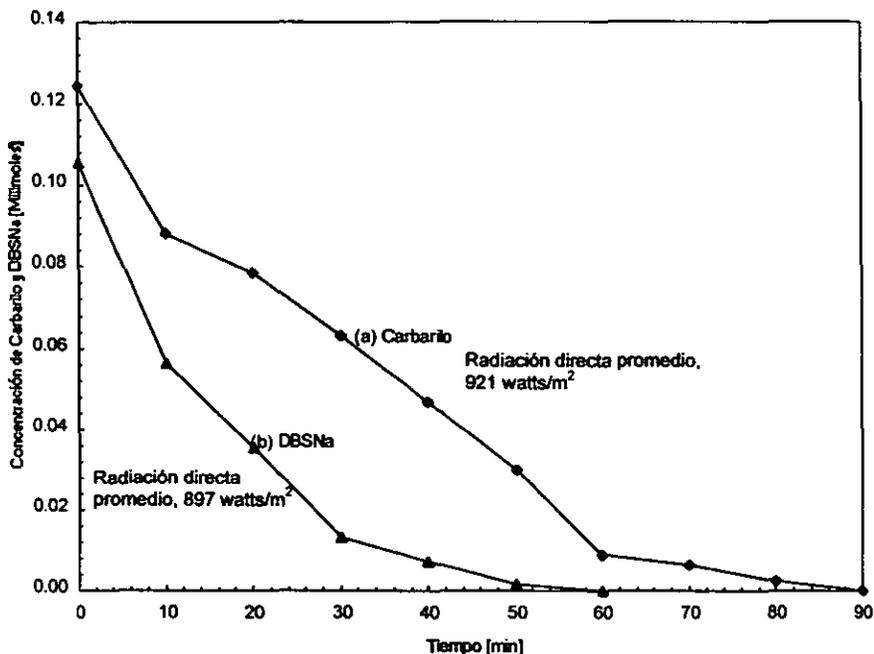


Fig. 5.8. Disminución de la concentración en milimoles del carbarilo ($C_i = 0.125$ milimoles = 25 mg/l) y del DBSNa ($C_i = 0.11$ milimoles = 37 mg/l) durante el proceso de degradación fotocatalítica.

5.8.2. Estudios comparativos del proceso de degradación en función de la concentración del catalizador

La figura 5.9 muestra la disminución en concentración del a) carbarilo y del b) DBSNa en función de la concentración del catalizador TiO_2 durante el proceso de degradación. Para ambos casos se añadió 3 g/l de H_2O_2 . En este estudio se trabajó con una solución inicial de 0.25 milimoles de carbarilo a un tiempo de exposición de 120 minutos y una concentración de 0.11 milimoles de DBSNa a un tiempo de exposición de 60 minutos. Aún cuando el comportamiento de la reacción en función de la concentración del catalizador es diferente para ambos compuestos, los resultados de la figura 5.9 muestran un mínimo en 0.2 % en peso de concentración de TiO_2 , el cual es común para ambas curvas de degradación fotocatalítica.

El valor del mínimo para ambas curvas es de 0.0 milimoles, lo cual corresponde a una degradación del 100% para ambos tipos de contaminante. Considerando que en el primer caso (carbarilo) se trata de un compuesto de la familia de los plaguicidas y en el segundo de un compuesto de la familia de los detergentes, estos resultados vienen a confirmar que el 0.2% en peso de catalizador optimiza los procesos de degradación fotocatalítica de varios tipos de compuestos pertenecientes a diferentes grupos de contaminantes orgánicos [Blanco, 1991].

Es importante notar que en entre 0.0% y 0.2% en peso de catalizador, la generación de hidroxilos a través de los huecos generados al fotosensibilizar el catalizador es más eficiente que por arriba del 0.2%, para ambos tipos de contaminantes. A concentraciones mayores a 0.2 % se presenta un exceso de radicales de tal manera que existe una competencia y una recombinación entre sí; al mismo tiempo, se presentan problemas de difusión de reactantes y productos por la abundancia exagerada de partículas de semiconductor. Por otra parte, por arriba del 0.2% en peso, el catalizador empieza a sedimentarse en el fondo del fotorreactor, generando con ello una interferencia en el proceso de irradiación y por ende de degradación.

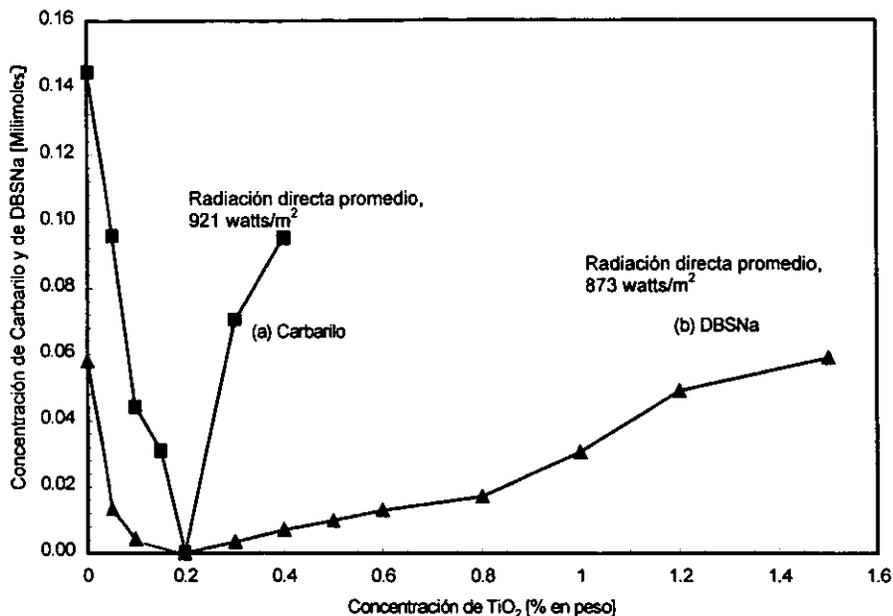


Fig. 5.9. Disminución de la concentración del carbarilo (tiempo de residencia de 120 min.) y del DBSNa (tiempo de residencia de 60 min.) en función de la concentración del catalizador (TiO₂). Para ambos casos se añadió 3 g/l de H₂O₂ a la solución.

5.8.3. Estudios comparativos de degradación fotocatalítica en función de la densidad de flujos radiativos

La figura 5.10 representa el proceso de degradación del a) carbarilo (concentración inicial: 0.25 milimoles) y del b) DBSNa (concentración inicial: 0.11 milimoles) en función de la densidad de flujos radiativos expresada en soles. Para estos experimentos se utilizaron las concentraciones óptimas de TiO_2 y H_2O_2 . Para un tiempo de exposición a la radiación de 120 minutos, en la figura 5.10a se observa que existe una fuerte disminución de la concentración de carbarilo con la densidad fotónica a partir de cero hasta los cinco soles de potencia directa alcanzando una disminución cercana a los 0.04 milimoles. Para una densidad fotónica arriba de cinco soles en el reactor, la disminución de concentración del carbarilo ya no es tan pronunciada pero si considerable, hasta llegar a los 25 soles, donde se muestra un comportamiento cercanamente lineal con la densidad fotónica; a partir de 25 soles la concentración de carbarilo permanece casi constante.

Para un tiempo de exposición a la radiación de 60 minutos, la figura 5.10b reproduce la disminución de DBSNa durante el proceso de degradación. De esta curva se observa que existe una dependencia cercanamente lineal desde 1 hasta alrededor de 23 soles de densidad fotónica; a densidades fotónicas arriba de los 25 soles ya no existe una disminución significativa de la concentración del DBSNa.

Es muy importante notar que por debajo de los cinco soles toda la radiación incidente es aprovechada para fotosensibilizar al semiconductor. A partir de los cinco soles, la recombinación electrón/hueco no es todavía un proceso dominante pero si competitivo y de esta manera se tiene un comportamiento lineal; por arriba de los cinco soles y hasta los 25 soles, las recombinaciones ya juegan un papel muy importante, ya que una sola partícula de catalizador puede adsorber más de un fotón, lo cual generaría más radicales hidroxilos, los cuales competirían con las especies oxidantes y así disminuiría la razón de reacción. Asimismo, por arriba de los 25 soles la generación de radicales hidroxilos es igual a la recombinación.

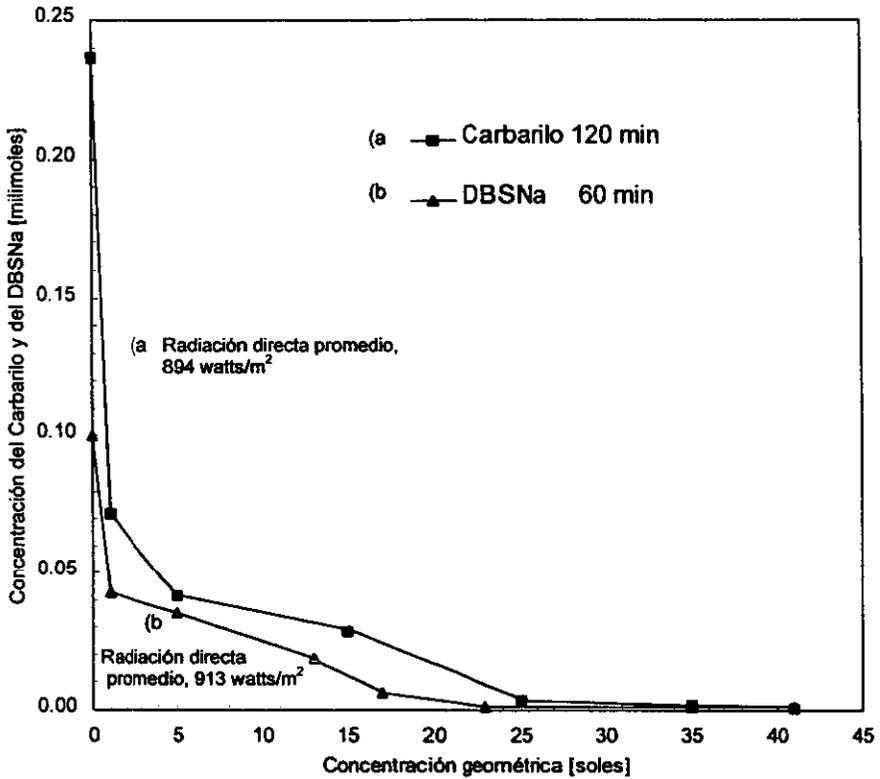


Fig. 5.10. Comparación de la disminución de la concentración del (a) carbarilo (concentración inicial de 0.25 milimoles y tiempo de residencia de 120 minutos) y del (b) DBSNa (concentración inicial de 0.11 milimoles y tiempo de residencia de 60 minutos) en función de la concentración geométrica.

5.8.4. Comparación de la actividad catalítica del TiO_2 en DBSNa y Carbarilo en función del tiempo de exposición

La figura 5.11 representa la actividad fotocatalítica (a) del carbarilo, y (b) del DBSNa en función del tiempo de exposición. La curva (a) muestra la actividad catalítica del catalizador, la cual considera la relación entre la reacción fotocatalizada con parámetros óptimos de 0.2% de TiO_2 , 3 g/l de H_2O_2 y radiación y a la reacción sin catalizador, sólo agente oxidante (3 g/l de H_2O_2) y radiación. Se observa que durante los primeros 60 minutos el incremento de la actividad es lento (4) y arriba de este valor se alcanza el mayor incremento en actividad y después de los 90 minutos su comportamiento es lineal hasta los 120 minutos, hasta llegar a un valor acumulado de 52 después de 120 minutos de exposición. Estos resultados demuestran nuevamente que el catalizador es la parte mas esencial del proceso y que con su participación la reacción de degradación del carbarilo es incrementada un factor de 52 veces en relación a la reacción sin catalizador.

En el caso del DBSNa, la curva 5.11 (b) muestra que durante los primeros 30 minutos se alcanza el mayor incremento en actividad, esto es del 12.6, y arriba de este tiempo, el incremento se toma lento hasta alcanzar un valor de 14.7 a los 60 minutos de exposición a la radiación. Se encuentra nuevamente que el empleo del catalizador incrementa la velocidad de la reacción en un factor de 14.7 veces en relación a la reacción sin catalizador.

En ambos casos la diferencia entre utilizar o no el catalizador de TiO_2 es impresionante. El catalizador acelera la reacción como es manifestado en el cambio de pendiente en la curva de la razón (degradación con catalizador/ degradación sin catalizador) de cambio. Por otra parte el que las curvas sean diferentes tiene su explicación en la cinética particular de cada compuesto orgánico. A través de la identificación de productos intermedios de reacción se ha visto que el proceso fotocatalítico de degradación de cada compuesto es un proceso complejo y diferente para cada uno.

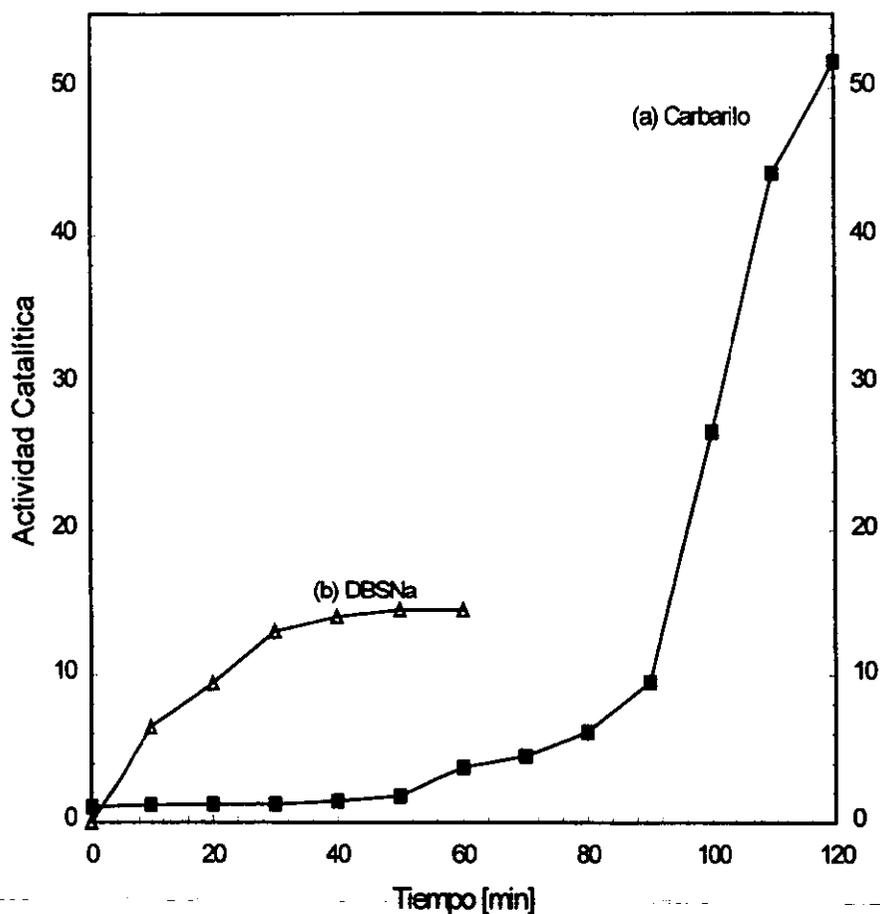


Fig. 5.11. Comparación de la actividad catalítica de (a) carbarilo (concentración inicial de 50 mg/l y tiempo de residencia de 120 minutos) y de (b) DBSNa (concentración inicial de 37 mg/l y tiempo de residencia de 60 minutos) y función del tiempo de exposición.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

Ya que los objetivos primordiales de este trabajo eran llevar a cabo la caracterización de la degradación fotocatalítica y la generación de conocimiento en el área de fotocatálisis heterogénea, se ve que dichos objetivos son ampliamente alcanzados. Asimismo se alcanzan las metas y objetivos propuestos de manera satisfactoria, como se plantea a continuación a manera de conclusiones.

1. El fenómeno de la fotocatálisis es un proceso complejo, en el cual deben de intervenir factores muy importantes para su realización como son:
 - a) El concentrador solar. Utilizando el carbarilo y el DBSNa como contaminantes bajo estudio de investigación se pudo demostrar la eficacia del sistema DICEF para el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos. El DICEF proporciona de manera efectiva el flujo de fotones UV necesario para una degradación fotocatalítica.
 - b) El reactor. El diseño del reactor colocado en la línea focal del concentrador, ya sea integrado a un sistema de recirculación continua del fluido u operado en el modo por lotes trabaja de manera adecuada.
 - c) La degradación fotocatalítica. Apoyado por los factores mencionados en los incisos anteriores y utilizando el TiO_2 como catalizador fue posible realizar los procesos de fotocatálisis de manera exitosa.

2. La interacción de la radiación con una solución acuosa que incluye el compuesto orgánico, ya sea carbarilo o de DBSNa, el catalizador TiO_2 y el agente oxidante necesariamente debe ser entendida a partir de las contribuciones particulares con que cada uno de los factores experimentales contribuye. La contribución específica de cada uno de los parámetros experimentales es la siguiente:

- a) En ambos caso de degradación fotocatalítica realizada en este trabajo, se demuestra que el catalizador de TiO_2 contribuye de manera contundente a la descomposición; un 95% en caso del carbarilo y un 94% en el caso del DBSNa.
- b) De manera general se encuentra que la concentración óptima del catalizador al proceso de degradación es del 0.2% en peso, aunque el intervalo de concentraciones de 0.2 a 0.4% en peso es todavía útil.
- c) La alta contribución del catalizador al proceso de degradación es debida a la generación de radicales hidroxilo, los cuales a través de reacciones de oxidación en la molécula orgánica terminan por descomponerla.
- d) La adición del agente oxidante conjuntamente con oxígeno, previamente absorbido, conducen a la generación de radicales hidroxilo, los cuales contribuirán a completar la degradación de los contaminantes carbarilo y DBSNa. En esta forma se determinó que concentraciones 0.2% en peso de TiO_2 y 3 g/l de H_2O_2 optimizan los procesos de degradación fotocatalítica.
- e) Cuando no se utiliza la concentración óptima de catalizador (0.2% en peso) entonces la aportación del agente oxidante (3 g/l) varía 15 al 20%.
- f) En el caso en que se utiliza el catalizador de TiO_2 , se demuestra que la contribución de los procesos de fotólisis tanto del H_2O como del H_2O_2 (3 mg/l) a DBSNa es pequeña.

3. Fotocatálisis en los sistemas carbarilo y DBSNa.

- a) Se encuentra que el factor de actividad catalítica del TiO_2 para la reacción de degradación acumulada del carbarilo es de 52 relativo a la reacción sin catalizador.
- b) La reacción fotocatalítica para el carbarilo es una reacción de primer orden y su constante de velocidad de reacción (k) obtenida fue 0.0396 min^{-1} .

- c) Se calculó la energía de activación (energía que deben adquirir los reactantes para que la transformación se lleve a efecto) para la degradación del carbarilo la cual fue de 10.55 kJ/mol (2.52 kcal/mol).
- d) Se estudió el comportamiento del proceso de degradación en función de las concentraciones de contaminante, tanto del carbarilo como del DBSNa. Para el caso del carbarilo, se obtuvo que para concentraciones por debajo de 50 mg/l se alcanza una degradación total del contaminante en un tiempo de exposición de 120 minutos; para el caso del DBSNa a concentraciones de por debajo de 37 mg/l se alcanzó una degradación total en un tiempo de exposición de 60 minutos.
- e) Se determinó el papel que juega la densidad de flujos radiativos en el fotorreactor durante el proceso de degradación. A baja concentración (< 5 soles) la mayoría de los pares electrón-hueco son eficientemente aprovechados. A partir de cinco soles se considera que aunque la recombinación de pares electrón/hueco se empieza a ser notable este no es un proceso dominante. Entre cinco soles y hasta los 25 soles se observa un comportamiento lineal, de la degradación con el flujo fotónico, y donde las recombinaciones electrón hueco ya juegan un papel muy importante; un elevado incremento en la densidad de flujos radiativos, provoca que una sola partícula de catalizador pueda adsorber más de un fotón, lo cual generara más radicales hidroxilos que a su vez favorecen su recombinación $[2(^{\bullet}\text{OH}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2]$ disminuyendo así la razón de reacción; debido al proceso de recombinación radicales, por arriba de 25 soles se alcanza una generación constante de radicales hidroxilos y asimismo una degradación constante.
- f) Los estudios realizados en el IMTA de identificación de intermediarios y productos finales, demostraron que la oxidación toma lugar con la formación simultanea de diferentes compuestos que muestran variable grados de oxidación, algunos de ellos produciendo a otros compuestos. La distribución de las especies hacia el final del proceso es difícil de predecir ya que dependen

de un gran número de variables como adsorción, velocidad de reacción y naturaleza de los productos intermedarios. Para el carbarilo los compuestos intermedios de reacción identificados son: 1-naftalenol, 1,4-naftalenediona, 2-hidroxi-1,4-naftalenediona, 4,7-dimetil-1,3-isobenzofurandiona y 2-etil-1-hexanol. Para el caso del DBSNa se identificaron alcoholes, cetonas, dicetonas cíclicas, ésteres carboxílicos, ácidos carboxílicos y dioles.

- g) La reducción del 8% del carbón orgánico total demostró que la mineralización del carbarilo es parcial, pero se forman compuestos de intermedarios de más baja toxicidad. La reducción de toxicidad del carbarilo (concentración inicial 100 mg/l y después de 120 minutos) fue del 94% medida como EC_{50} .

4. Fotólisis en los sistemas carbarilo y DBSNa.

- a) Carbarilo. Tratando la fotólisis como un proceso totalmente independiente de la fotocatalisis, se demostró que si únicamente se utiliza el agente oxidante y la radiación, la producción de radicales hidroxilo al proceso de degradación del contaminante es muy considerable, alcanzando una degradación del 50% con tan sólo 6 g/l de agente oxidante en un tiempo de exposición de 120 minutos.
- b) DBSNa. En este caso la fotólisis del contaminante es casi total (99%) a una concentración de H_2O_2 de 100 g/l, que para una concentración de DBSNa de 37 mg/l resulta una cantidad enorme de agente oxidante.
- c) Por otra parte si se aprovecha el incremento en temperatura en el reactor, como ocurre en una reacción estequiométrica térmica y conjugado con la reacción fotolítica, entonces para temperaturas de reactor en el intervalo de 50 a 75 °C para el caso del DBSNa se alcanzan degradaciones porcentuales del 95 al 99%, utilizando tan sólo 3 g/l de H_2O_2 .

5. Ventajas del sistema de degradación fotocatalítica:

- a) La reacción fotocatalítica puede destruir completamente compuestos disueltos en agua, en principio en baja concentración, y actualmente se ha comenzado con éxito la degradación de aguas residuales industriales con alto contenido en carbón orgánico [Malato, 2000].
- b) Es un método que destruye sustancias tóxicas hasta compuestos completamente inocuos; los subproductos que se obtienen son agua, CO₂ y baja concentraciones de ácidos inorgánicos.
- c) Las sustancias orgánicas contaminantes son eliminadas en un único proceso sin necesidad de ser extraídas previamente del medio en el que se encuentran disueltas.
- d) El proceso tiene lugar a temperatura ambiente, requiere una energía procedente de una fuente limpia, abundante, barata e inagotable como es el Sol, además México recibe energía de alta calidad en más de la mitad de su territorio.

6. Desventajas del sistema de degradación fotocatalítica:

- a) Las desventajas del sistema de degradación DICEF, radica en que como todo concentrador de canal parabólico requiere de un preciso sistema de seguimiento aparente de sol, además de que sólo pueden aprovechar la radiación solar directa y se desaprovecha la radiación solar difusa.
- b) Requiere moderada concentración del contaminante (cientos mg/l), moderado volumen de tratamiento y sobre todo los sistemas deben estar localizados en zonas de alta insolación.

7. Importancia ambiental

- a) Las potenciales aplicaciones del proceso fotocatalítico son: tratamiento de aguas subterráneas contaminadas, purificación de agua potable, tratamiento de aguas residuales y combinación con procesos de tratamiento biológico.
- b) Para éste último caso, el tratamiento fotocatalítico previo al reactor biológico eliminará la presencia de determinados compuestos tóxicos que impide la viabilidad de los lechos biológicos.

5. Sugerencias para trabajos futuros:

- a) Fijar el catalizador mediante algún tipo de matriz o soporte en el reactor.
- b) Mejorar la eficiencia del catalizador para posibilitar el uso de una franja espectral solar mayor.
- c) Utilizar otros agentes oxidantes, por ejemplo, el persulfato sódico tiene la particularidad de producir radicales SO_4° que, en conjunción con el TiO_2 , multiplican la eficiencia del proceso de degradación fotocatalítico por un factor de al menos, un orden de magnitud [Blanco y Malato, 1996].
- d) Utilizar sistemas de colectores cilindro-parabólicos compuestos (CPC), debido a que son estáticos y no requieren seguimiento solar alguno, pero alcanzan un factor de concentración de hasta 10 soles y además de que con esta geometría se podrá aprovechar en su totalidad la radiación global (suma de la radiación directa y difusa).
- e) Iniciar estudios de degradación fotocatalítica con aguas contaminadas reales.

REFERENCIAS

1. Arévila A., Ramos J. y Jiménez B., (1997), "Evaluación de la contaminación por agroquímicos en México", Revista de Ingeniería, Núm. 31, enero-marzo.
2. Arnold D.R., Baird N.C., Bolton J.R. and Brand J.C.D., (1974), "Photochemistry", Ed. Academic Press.
3. Bahnemann D.W., Bockelmann D. and Goslich R., (1991), "Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions", Solar energy materials 24.
4. Bandala E. y Gelover S. (datos no publicados), "Metodologías de mejoramiento de la calidad del agua", IMTA, Informe final TC-2005.
5. Blanco J. y Malato S., (1996), "Tecnología de fotocatalisis solar", Cuadernos monográficos No. 31, Instituto de Estudios Almerienses de la Diputación de Almería.
6. Blanco J., Malato S., García G. and Aranda J., (1991), "Final configuration of PSA solar detoxification loop", Technical Report PSA (Plataforma Solar de Almería) december 20.
7. Blanco J., y Linarte R., (1976), "Catálisis", 1ra edición, Ed. Trillas.
8. Castro de Esparza, M.L., (1991), "Diagnóstico latinoamericano y mundial en calidad de aguas", Seminario internacional de control de calidad de agua para consumo humano, Perú.
9. CNA, (1999), "Compendio básico del agua en México".
10. Cota A. D., (1998), "Degradación fotocatalítica del dodecilsulfonato de sodio utilizando un concentrador de radiación UV". Tesis de Maestría en Energía Solar, UNAM.
11. Duffie J.A. and Beckman W., (1991), "Solar engineering of thermal processes". Ed. A. Wiley-Interscience Publication, second edition.
12. Gelover, S., Leal T., Bandala E.R., Román A., Jiménez A. and Estrada C., (1999), "Catalytic photodegradation of alkyl surfactants". International conference on waste minimisation and end of pipe treatment in chemical and petrochemical industries-IAWQ, Mérida, Yucatán, México.

13. Hidaka M., Yamda S., Suenaga S. and Zhao J., (1988), "Photodegradation of surfactants. Parte VI. Complete photocatalytic degradation of anionic, cationic and nonionic surfactants in aqueous semiconductor dispersions". *J. Photochemistry & Photobiology*, A 42.
14. Himelblau, D.M., (1982), "Basic principles and calculations in chemical engineering" Ed. Prentice-Hall.
15. Howe R.F. and Gratzel M.J., (1987), *Phys. Chem.*, 91:3906.
16. Jiménez, A. E., Estrada C. A., Cota A. D., Román A., (1999), "Photocatalytic degradation of DBSNa using solar concentration", *Solar Energy Materials and Solar Cells*. (in press).
17. Kirk-Othmer., (1984), "Enciclopedia de tecnología química, segunda edición, Ed. John Wiley and Sons.
18. Levenspiel O., (1972), "Chemical reaction engineering", second edition, Ed. Wiley International.
19. Malato S., Blanco J., Fernández-Alba A.R. y Agüera A., (1999), "Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: acrinathrin", *Chemosphere* 40, 403-409.
20. Malato S., Blanco J., Richter C. y Maldonado M., (2000), "Optimization of pre-industrial solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides. Application to pesticide container recycling", *Applied catalysis B: environmental* 25 31-38.
21. Minero C., Pelizzetti E., Malato S. and Blanco J., (1996), "Large solar plant photocatalytic water decontamination: degradation of atrazine", *Solar energy* Vol. 56, No. 5.
22. Nemerow L., (1987), "Industrial water pollution originis characteristics and treatment", Addison-Wesley Publishing Company Inc., Florida.
23. Norma Oficial Mexicana, (NOM-AA-39-1980), Agua: Determinación de sustancias activas al azul de metileno (detergentes), incisos 0,1, 5 y 8.
24. Pacheco J.E., Prairie M. and Yellowhorse L., (1991), "Photocatalytic struction of chlorinated solvents with solar energy", *International Solar Energy Conference*, Reno, NV.
25. Pacheco J.E., and Yellowhorse L., (1992), "Summary of engineering-scale experiments for the solar detoxification of water project". Sandia National Laboratories.

26. Parent Y., Blake D., Manigri-Bair K., Lyons C., Turchi C., Watt A., Wolfrud E., and Prairie M., (1996), "Solar photocatalytic processes for the purification of water: state of development and barriers to commercialization", *Solar Energy*, Vol. 56, No. 5, 429-437.
27. Paz Soldán G., (1999), "El panorama del agua en México", CNA.
28. Pelizzetti, E. and Visca M., (1983), "Energy resources through photochemistry and catalysis", Ed. Academic Press.
29. Román A., (1995), "Diseño y Construcción de un Dispositivo Solar para la eliminación de compuestos tóxicos orgánicos en agua", Tesis Profesional de Ingeniería Química. Instituto Tecnológico de Zacatepec.
30. Serpone N., and Pelizzetti E., (1991), "Photocatalysis, fundamentals and applications", Ed. John Wiley & Sons.
31. Smith, J.M., (1993), "Ingeniería de la cinética química", 1ra edición, Ed. Continental.
32. SRH, (1976), "Estudio del impacto de los detergentes en el recurso hidráulico", pp 1-3, México.
33. U.S. Environmental Protection Agency, (1987), "Manual of chemical methods for pesticides and devices", Published and distributed by AOAC International.
34. Vargas, M.A., Durán C., (1993), "Estudios de los procesos catalíticos para degradar compuestos xenobióticos en aguas residuales", Informe técnico Foto-01-93, PIQAYQA-UNAM.
35. Wade, L.G., (1993), "Química orgánica" 2da edición, Ed. Prentice Hall. México Engliwoods-cliffs-Londres, Sidney, Tokio. Pag. 148
36. Web La Corona, (2000), <http://www.lacorona.com.mx/inte/prod/index.htm>.

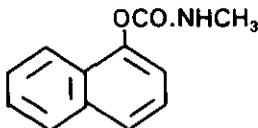
Determinación de Carbarilo por Espectroscopía de UV

Carbarilo es el nombre común (ANSI, ISO, BSI). Nombre químico (IUPAC) 1-naftil metilcarbamato, un insecticida.

Formula molecular: $C_{12}H_{11}NO_2$

Peso molecular: 201.2

Punto de fusión: 142°C



1. OBJETIVO

Determinar los miligramo de carbarilo / litro en muestras de agua.

2. CAMPO DE APLICACIÓN

Esta metodología se puede aplicar a muestras de agua que presumiblemente contengan Carbarilo. Esta técnica se desarrolló para estudios de fotocatalisis utilizando al carbarilo como compuesto contaminante.

3. DEFINICIONES

Los plaguicidas son sustancias que se utilizan para el combate de las plagas que atacan a los cultivos y de los vectores que transmiten enfermedades al hombre y a los animales. El hombre ha utilizado plaguicidas desde épocas remotas. En un principio los usaba principalmente para proteger tanto los cultivos como los alimentos del ataque de las plagas. A partir de 1945, vastos campos plantados con sólo un tipo de cultivo, o unos pocos tipos, al igual que casas, jardines caseros y traspatios, han sido tratados con diversos compuestos químicos conocidos como **plaguicidas** (o biocidas): sustancias capaces de matar organismos considerados indeseables. Los tipos de plaguicidas más utilizados son: **insecticidas** (que matan insectos), **herbicidas** (para aniquilar hierbas), **fungicidas** (extinguen hongos), **nematocidas** (exterminan nemátodos) y **raticidas** (exterminan roedores).

4. FUNDAMENTO

Las moléculas bencénicas tienen la propiedad de absorber la radiación ultravioleta en función de su concentración, en el caso del carbarilo su absorbancia máxima la tiene en 280 nm.

5. EQUIPO

Espectrofotómetro de UV, de doble haz de luz con registro de juego de celdas de un cm.

Agitador mecánico.

Aparato de filtración a vacío.

Balanza analítica (precisión de 0.0001 g)

6. REACTIVOS

Carbarilo estándar de pureza conocida.
Etanol, grado pesticida o espectro

7. MATERIAL

Marcador indeleble	Etiquetas
Vasos de precipitados de 100 ml, 500 ml,	Espátula para balanza
Mascara protectora	Guantes
Goggles o mascarilla	

8. PROCEDIMIENTO

- 8.1. Preparación de la solución patrón de carbarilo.- se pesa 0.5000 gramos de carbarilo en base 100% activo. Se disuelve en agua destilada y se diluye a 1000 ml (500 mg/l); 1.0 ml=0.5 mg de carbarilo. Se conserva en refrigeración para evitar su biodegradación.
- 8.2. Curva de calibración.- se van realizar tres curvas de calibración con concentración baja, media y alta de carbarilo.
- 8.3. Curva de calibración con concentración baja de carbarilo.- Prepare una serie de 7 matraces aforados de 100 ml con 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 y 1.0 ml de la solución patrón de carbarilo; se agrega agua destilada hasta un volumen de 100 ml en cada matraz aforado. Trace una curva de calibración de mg de carbarilo (0.5-5 mg/l) contra absorbancia.
- 8.4. Curva de calibración con concentración media de carbarilo.- Prepare una serie de 5 matraces aforados de 100 ml con 3, 5, 7, 9 y 10 ml de la solución patrón de carbarilo; se agrega agua destilada hasta un volumen de 100 ml en cada matraz aforado. Trace una curva de calibración de mg de carbarilo (5-50 mg/l) contra absorbancia.
- 8.5. Curva de calibración con concentración alta de carbarilo.- Prepare una serie de 5 matraces aforados de 100 ml con 30, 50, 70, 90 y 100 ml de la solución patrón de carbarilo; se agrega agua destilada hasta un volumen de 100 ml en cada matraz aforado. Trace una curva de calibración de mg de carbarilo (50-500 mg/l) contra absorbancia.

9. MEDICIÓN

Se determina la absorbancia de la solución que contiene carbarilo a 280 nm contra un testigo de agua destilada; una vez obtenido la absorbancia se determina directamente los mg/l de Carbarilo en las curvas de calibración.

Los espectro de absorbancia del carbarilo para tres diferentes rangos de concentración del contaminante carbarilo se muestran en la figuras A.1 (1.5-5.0 mg/l), A.2 (15-50 mg/l) y A.3 (50-500 mg/l).

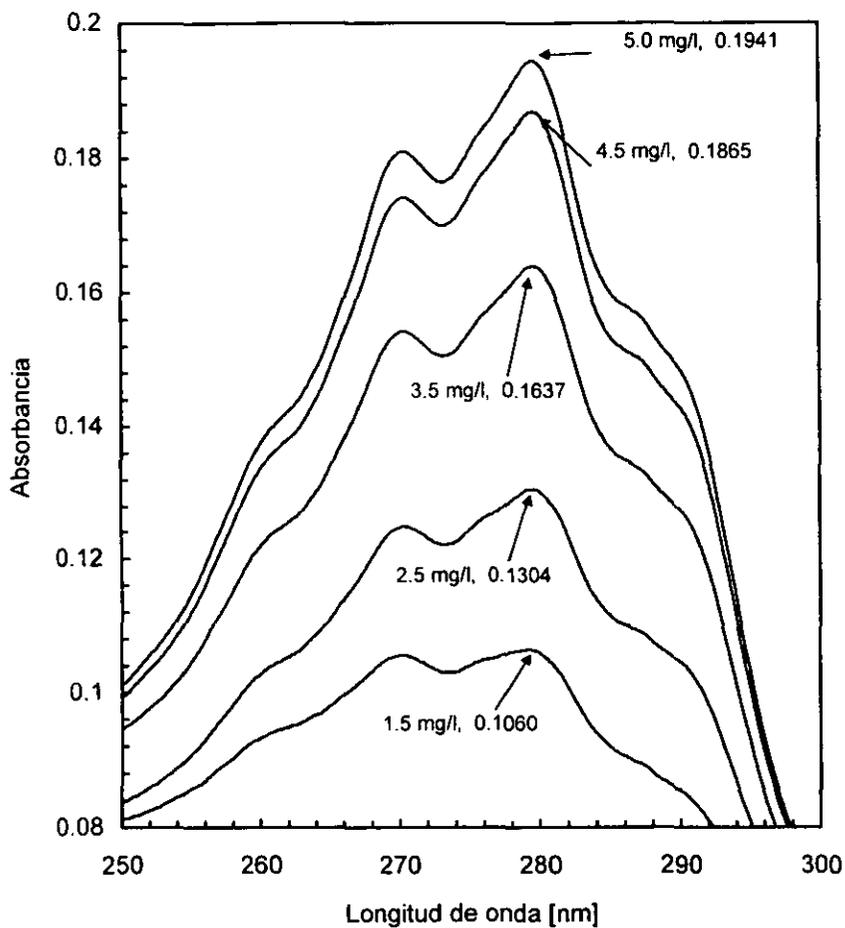


Fig. A.1. Espectro de absorvancia del plaguicida carbarilo a baja concentración.

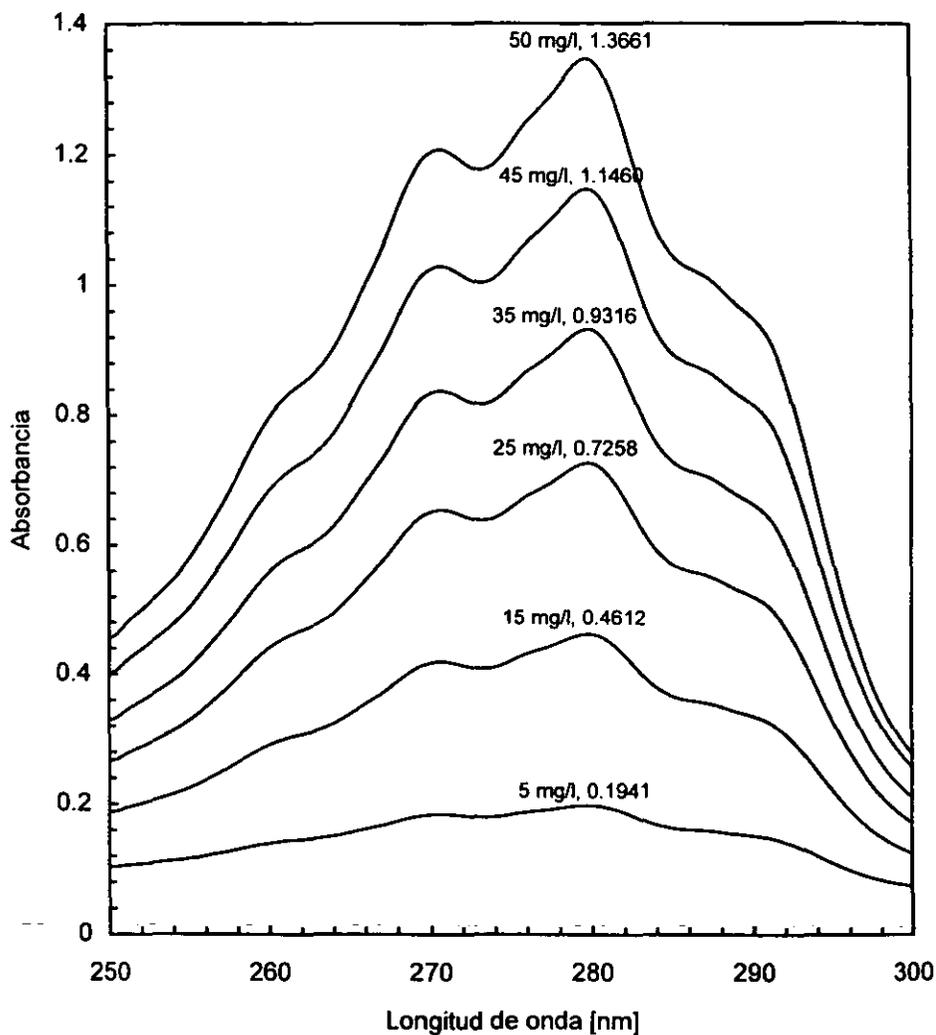


Fig. A.2. Espectro de absorbanza del plaguicida carbarilo a mediana concentración.

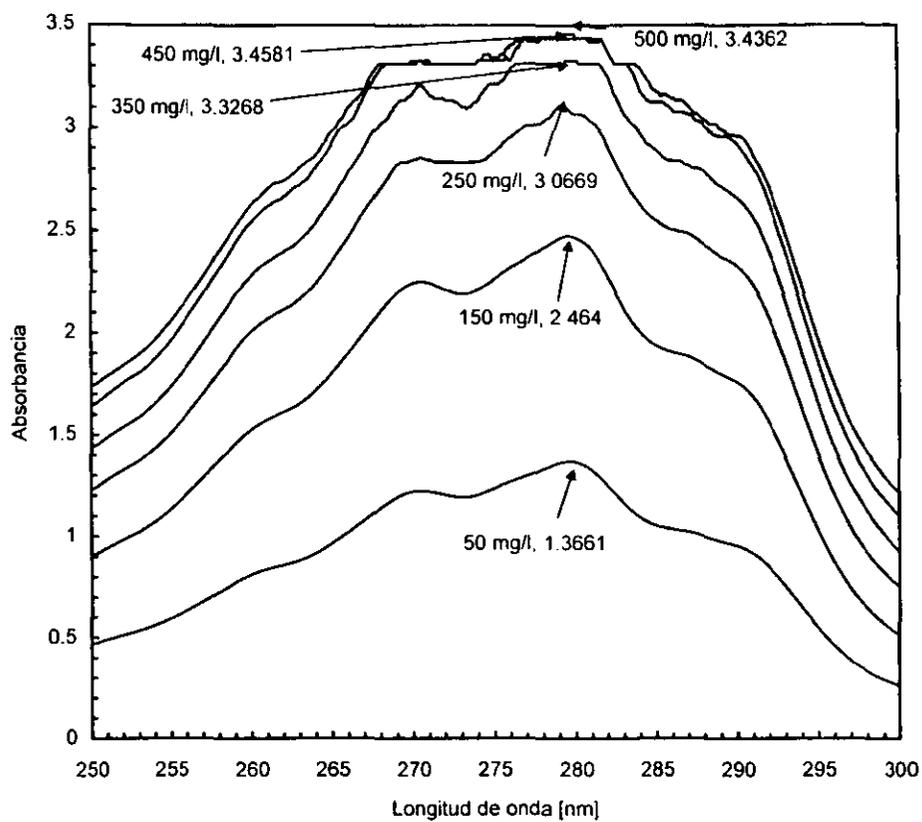


Fig. A.3. Espectro de absorción del plaguicida carbarilo a alta concentración.