



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

**Sistema híbrido fotocatalítico-biológico para la oxidación de un contaminante
no biodegradable derivado de la industria agrícola**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA:

ANA LILIA RAMÍREZ TORRES

Asesor:

Dr. Julio César Morales Mejía

Co-asesor:

Dr. Rafael Almanza Salgado

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2019



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.

Agradecimientos

Quiero expresar mi gratitud a **Dios**, por guiarme a lo largo de este camino, por darme la fortaleza de seguir, llenar mi vida de bendición y a toda mi familia, por estar siempre presentes.

Mi profundo agradecimiento a la **UNAM**, por ser mi casa de estudios.

Al **Dr. Julio César Morales Mejía**, infinitas gracias por la guía, por confiar en mí, por brindarme todo su apoyo, dedicación y conocimientos durante este proyecto.

Gracias al **Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT)** de la UNAM, cuyo proyecto IA106318, Depositado de TiO_2 sobre soportes densos para la oxidación fotocatalítica solar de contaminantes de preocupación emergente en agua, financió mi trabajo.

Dedicatorias

A quien me debo, mi familia, el pilar de todo lo que soy:

A mi madre, la mujer más increíble del mundo, **Martha Leticia Torres Garduño**, a quien admiro infinitamente, mi más grande apoyo... siempre me alientas a seguir dando más con tu ejemplo, ¡te amo mamá!

A mi padre, **Víctor Manuel Ramírez Aguilar**, por demostrarme siempre tu paciencia, incluso en los días difíciles; por ser incansable, por apoyarme en todos mis proyectos y ser mi equipo. ¡Te amo papá!

A mi hermana, **Martha Karen Ramírez Torres**, gracias por poner un buen ejemplo de lucha, esfuerzo y trabajo, ¡te amo hermana!

A la **familia Torres Uribe**, por su apoyo en este proceso, en especial a mi tío **Luis Felipe Torres Garduño**, te admiro, te quiero y respeto.

A la **familia Torres Garduño, Fernando y Teresa**, los quiero mucho.

A mis amigas y colegas; **Lucero Yunuen Licon Zamorano, Mónica Magaly Velázquez y Janet Camacho López**, por sus buenos y malos consejos, por alentarme cuando sentía no poder más y darme golpes de verdad cuando lo necesitaba; por todos esos ratos vividos dentro y fuera del salón de clases, los desvelos, las ojeras, los trabajos finales, por aguantar mis malos chistes y mis interminables historias.

Al **Lic. Diego Armando Toro Cruz**, mi compañero de vida. Gracias amor por apoyarme siempre, por escuchar mis líos sobre la tesis y poner atención en todo lo que te contaba sobre ella, alentarme todos los días a siempre ir por más, ¡te amo!

A todos los que se cruzaron en mi camino y me hicieron los días amenos en el laboratorio: **Gaby, Alex, Lupita, Iván, Kari**; extrañaré sus risas a mitad de una importante experimentación.

A mi tutor de tesis, **Dr. Julio César Morales Mejía**, gracias por su inagotable paciencia, su apoyo, sus palabras de aliento, su dedicación, su tiempo y por darme la mejor cara, incluso en los días nublados frente al reactor fotocatalítico; admiro su pasión a la ciencia, su ética; ¡un placer ser parte de sus tesis!

ÍNDICE

Resumen y Abstract	1
Introducción	3
Objetivos	4
Hipótesis	4
Justificación del trabajo	4
Capítulo I. Marco teórico	6
1. Antecedentes	6
1.1. Recursos hídricos en México	7
1.1.1. Panorama del agua en México	7
1.1.2. Aguas contaminadas de origen agrícola	8
1.1.3. Parámetros principales de calidad del agua	9
• Demanda química de oxígeno (DQO)	10
• Demanda bioquímica de oxígeno (DBO)	10
• Sólidos suspendidos totales (SST)	11
1.1.4. Presencia de agroquímicos en escorrentías de aguas de pozo y residuales	11
2. Tratamiento de aguas residuales	12
2.1. Tratamientos biológicos	13
2.2. Tratamientos físicoquímicos	13
2.3. Tratamientos avanzados	14
• Osmosis inversa	14
3. Fotocatálisis heterogénea y energía solar	15
3.1. Fundamentos de fotocatalisis heterogénea	16
3.2. Parámetros que afectan el proceso de fotocatalisis	18
3.3. Irradiancia solar	19
4. Procesos de lodos activados en discontinuo	20
4.1. Modelos de crecimiento microbiano	21
4.2. Reactor de lodos activados SBR	24
4.3. Aclimatación de lodos activados	26

5.	Clorpirifos como contaminante de preocupación emergente	30
Capítulo II. Procedimiento experimental		32
1.	Diseño experimental	35
2.	Material y reactivos	36
3.	Variables	41
	3.1. Variables de control	41
	3.2. Variables de respuesta	42
Capítulo III. Resultados		43
1.	Resultados y análisis	43
	1.1. Preliminares	43
	1.2. Oxidaciones fotocatalíticas solares	47
	1.3. Oxidaciones biológicas	72
Conclusiones		76
Referencias		77
Anexo 1		82

Resumen

Uno de los principales sectores que afecta al medio ambiente es el agrícola: la contaminación derivada de esta industria afecta al suelo, el aire y el agua. La demanda de producción es cada vez mayor debido al incremento poblacional; por ello se hace uso de diferentes sustancias químicas que ayudan al mayor crecimiento de los cultivos y controlan sus posibles plagas. Este es el caso del clorpirifos, que es un plaguicida organofosforado de amplio espectro de control, que puede actuar también sobre insectos no objetivo, aves y otros animales, por lo que se debería tener cautela al aplicarlo. El clorpirifos es considerado de moderado a altamente tóxico para aves y peces, y altamente tóxico para abejas e insectos benéficos (Dow, 2018).

Según un estudio realizado por la Universidad Autónoma de Sinaloa (Hernández *et al.*, 2011), en la zona costera del estado de Sinaloa se aplican más de 187 toneladas por año de clorpirifos en un área de 54,060 hectáreas agrícolas. Citando datos de un estudio realizado por Benítez y Miranda-Contreras (2013), entre mayo de 2008 y mayo de 2010 el clorpirifos se encontró en cuerpo acuíferos a una concentración media de 0.1 $\mu\text{g/L}$ en países como Ecuador, Colombia, Argentina y México.

Durante el desarrollo de este trabajo se realizó un tratamiento, en un sistema híbrido (fotoquímico-biológico), de agua contaminada con clorpirifos etil a 25, 50 y 150 mg/L por medio de un reactor fotocatalítico solar, utilizando como oxidante H_2O_2 y como catalizador TiO_2 , además de un reactor SBR de lodos activados, previamente aclimatado durante nueve semanas. El pH del agua contaminada fue variado (natural, 5, 7 y 9) y la relación del tiempo de operación del reactor SBR entre aerobia y anóxica para tratar el efluente.

La molécula del clorpirifos fue oxidada en el reactor fotocatalítico con una eficiencia de hasta 82% a las mejores condiciones de operación, con 50 mg/L de concentración y a un pH natural (el pH del agua tridestilada del laboratorio); el reactor se trabajó inclinado 19° con respecto a la horizontal, para lograr una mayor captación de fotones UV y con seguimiento al sol en un solo eje (vertical), con una concentración de 0.5 g/L de TiO_2 y 42.5 mL de H_2O_2 al 3% en días de soleados a parcialmente nublados; mientras que para el reactor de lodos activados SBR la oxidación de la molécula no se logró, pues en los lodos que se aclimataron no se desarrollaron las cepas adecuadas para hacer la biodegradación del clorpirifos.

Abstract

An important sector that affects the environment is agriculture; the pollution derived from this industry affects to the soil, air and water; in addition, as the production is increasing due to the population increase, it is mandatory the usage of different chemical substances that enhance the growth of production and that control pests of crops. It is the case of chlorpyrifos, an organophosphorus pesticide with a broad spectrum of control of insects (so, care must be taken when applying it close to non-target insects, birds and other animals). Chlorpyrifos is considered from moderate to highly toxic for birds and fish; and highly toxic to bees and to beneficial insects (Dow, 2018).

According to Hernández (2011), in the coastal area of the state of Sinaloa (Mexico), 187.47 tons per year of chlorpyrifos are applied in an area of around 54,060 hectares for insects control. Data from a study conducted by P. Benítez Díaz and L. Miranda-Contreras (2013), between May 2008 and May 2010, chlorpyrifos was found at an average concentration of 0.1 $\mu\text{g/L}$ in countries such as Ecuador, Colombia, Argentina and Mexico.

This work deals with a hybrid (photocatalytic-biological) system for treating water polluted with chlorpyrifos ethyl at 25, 50 and 150 mg/L initial concentrations, oxidize this emerging concern pollutant by a heterogeneous photocatalytic reactor using H_2O_2 as oxidant and TiO_2 as catalyst; in addition, it was combined with a SBR reactor of activated sludge, previously acclimated during nine weeks. Along the experiment, the pH of the contaminated water was varied (natural, 5, 7 and 9) and the ratio of the operating time of the SBR reactor during aerobic and anoxic times.

Chlorpyrifos was oxidized in the heterogeneous photocatalytic reactor with an efficiency up to 82% at the best operating conditions, with initial concentration of 50 mg/L and at natural pH; the reactor was operated tilted 19 degrees from horizontal and towards south for greater catchment of UV photons and with one-axis tracking to the sun (Vertical), with a concentration of 0.5 g / L of TiO_2 and 42.5 mL of H_2O_2 at 3% on days from sunny to partially cloudy; while for the SBR activated sludge reactor, the oxidation of the molecule was not achieved, since the appropriate strains to make the biodegradation of chlorpyrifos were not developed within the sludge that was acclimated.

Introducción

El crecimiento poblacional ha intensificado la demanda de agua la cual además de distribuirse entre todos, debe de contar con una alta calidad para su uso y consumo, pero, la contaminación es un problema latente. Sobre las fuentes superficiales, la contaminación se da por la descarga de aguas residuales generadas del sector agrícola, industrial y las actividades urbanas.

En México se cuenta con una superficie agrícola amplia que se aproxima a los 25 millones de hectáreas (Hernández *et al.*, 2011), las cuales son explotadas para cubrir con la demanda de alimentos. Los productores deben hacer uso de sustancias químicas para sostener los cultivos y para evitar las plagas. En el 2006 el consumo aparente de plaguicidas en México fue de 2.1 toneladas por cada mil hectáreas (SEMARNAT, 2006) reportado como el dato más reciente.

El plaguicida Clorpirifos es un compuesto químico organofosforado de amplio espectro de control, por lo que se tendrá que tener cuidado al aplicarlo hacia insectos no objetivo, aves y otros animales. La vida media de este controlador de plagas en el suelo es de hasta 4 años y en el agua de hasta 51 días, siendo mayor su tiempo de vida media en condiciones bajas de temperatura, es considerado de moderado a altamente tóxico para aves y peces, altamente tóxico a abejas e insectos benéficos (Dow, 2018).

Según un estudio realizado por la Universidad Autónoma de Sinaloa (Hernández *et al.*, 2011), en la zona costera del estado de Sinaloa se aplican 187.47 toneladas por año de clorpirifos en un área de 54,060 hectáreas agrícolas para control de plagas. Citando datos de un estudio realizado por P. Benítez Díaz y L. Miranda-Contreras, entre mayo de 2008 y mayo de 2010 el clorpirifos se encontró en una concentración intermedia de 0.1 $\mu\text{g/L}$; en países como Ecuador, Colombia, Argentina y México, la concentración de Clorpirifos se encuentra por debajo de 0.1 mg/L. Para los lineamientos que marca la NOM-127-SSA1-1994, no existe un valor permisible específico para clorpirifos, sin embargo, ahí se reporta un límite de plaguicidas de 0.03 $\mu\text{g/L}$ (Olaíz, 1995).

La presente investigación tiene como finalidad proponer un sistema fotocatalítico-biológico para oxidar clorpirifos, un plaguicida recalcitrante utilizado por el sector agrícola para controlar plagas; se pretende usar la fotocatalisis heterogénea para oxidar al plaguicida, todo esto por medio de un reactor irradiado por luz solar; luego, un proceso biológico secuencial (lodos activados en discontinuo, o SBR) operado de forma alternada bajo condiciones aerobias y anóxicas).

Objetivos

Objetivo general:

- Proponer un sistema híbrido fotoquímico-biológico para la oxidación eficiente del plaguicida clorpirifos contenido en aguas residuales del sector agrícola (lavado de envases) en México.

Objetivos particulares:

- Determinar la eficiencia de los procesos fotoquímico y biológico en la oxidación del clorpirifos.
- Identificar la eficiencia del proceso biológico de lodos activados al proponer la fracción aerobia y anóxica del tiempo de reacción.
- Obtener parámetros cinéticos de las reacciones fotocatalíticas efectuadas para comparar la eficiencia de oxidación del clorpirifos a los diferentes pH.
- Determinar un pH adecuado para efectuar la reacción fotocatalítica.
- Comparar el efecto de dos oxidantes químicos sobre la eficiencia de la reacción fotocatalítica.
- Definir la dosis de energía UV solar suministrada al reactor fotocatalítico con las mejores eficiencias.

Hipótesis

- La combinación de tratamientos fotoquímico y biológico tendrán un efecto sinérgico en la oxidación del plaguicida presente en el agua contaminada.
- El impacto del pH sobre la oxidación del clorpirifos será determinante en la velocidad de reacción, así como en la eficiencia de remoción.
- La relación de tiempos de reacción aerobio y anaerobio deberá tener un impacto sobre la eficiencia de oxidación del contaminante.

Justificación del trabajo

Es bien conocido que, sin el agua, la vida en el planeta sería imposible (Kerry *et al.*, 2017); es bueno saber que la calidad de la misma es importante. El presente trabajo se enfocará en el desarrollo de un sistema híbrido, fotoquímico-biológico, para la oxidación de un plaguicida recalcitrante, llamado clorpirifos etil (plaguicida utilizado en el sector agrícola mexicano) pues cuando éste se expone a la luz solar sufre una hidrólisis para liberar 3,5,6-tricloro-2-piridinol, para su posterior descloración (Repetto,1995). El uso del mismo constituye un riesgo para la vida silvestre; se estima que mueren de seis a cuatro millones de peces al año por plaguicidas (Orta, 2002); además es tóxico para las abejas (ATSDR,2016); dado este punto, cabe mencionar que en México el 90% de las especies de abejas son recolectoras de polen (Cuadra,2018), lo cual contribuye fuertemente al crecimiento de los vegetales y por tanto de la producción de oxígeno, indispensable para todo ser vivo.

El clorpirifos es uno de los veintiséis insecticidas recomendados por el CENAPRECE para el combate de insectos vectores de enfermedades a partir del 2017 en México y con vigencia hasta el 20 de noviembre del 2020. El uso de este insecticida ha causado que se encuentre clorpirifos en por lo menos 7 de los 1,428 sitios de desechos peligrosos más críticos en Estados Unidos, los cuales, aparecen en la lista de prioridades nacionales (ATDSR, 2016).

Capítulo I. Marco teórico

1. Antecedentes

De acuerdo con CONAGUA (2011), la evaluación de la calidad del agua se lleva a cabo mediante tres indicaciones principales: la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), la demanda química de oxígeno (DQO) y los sólidos suspendidos totales (SST). En México, la industria y la agricultura son los responsables de la mayoría de los contaminantes en el agua (Gaona, 2006).

El Clorpirifos etil es un sólido blanco de apariencia cristalina utilizado como insecticida organofosforado de amplio espectro, es usado por el sector agrícola desde 1970 y se usa a nivel doméstico. Su solubilidad en agua es baja; sin embargo, en líquidos aceitosos se disuelve bien y de esta manera se utiliza para aplicarlo a las cosechas. Llega a cuerpos de agua generalmente por aplicaciones aéreas, también por el lavado de las lluvias y por el arrastre del viento; una vez en el agua atacan principalmente a peces e invertebrados, así como algunas aves, alterando el ecosistema (Badii; *et al.*, 2008). Es un compuesto de mediana a altamente tóxico para el ser humano en diferentes vías de contacto; una exposición prolongada a este compuesto puede promover efectos sobre el sistema nervioso (ATSDR, 2018).

Otro contaminante de gran impacto ambiental y altamente usado a nivel mundial es la atrazina, con compuesto organoclorado que no se encuentra regulado en México; presenta variable velocidad de degradación biológica y su tiempo de vida media alcanza desde los 10 hasta los 5824 días por lo que en algunos otros países como estados unidos está prohibido su uso (Hasen *et al.*, 2013). Un contaminante orgánico persistente en el medio ambiente es el clordano, el cual afecta de muchas maneras al medio ambiente, comenzando por los invertebrados en cuerpos de agua, su tiempo de vida media en el agua es de diez días y su toxicidad aumenta en tanto su temperatura lo hace (Ficha técnica clordano,2018).

Existen varios niveles de tratamiento de agua, el pretratamiento donde se separan los desechos sólidos; tratamiento primario, en donde se retiran sólidos y grasas; tratamiento secundario o biológico y tratamientos avanzados (CONAGUA, 2011).

El proceso de lodos activados, tal vez el más utilizado en el mundo, nació de la observación de que si cualquier agua residual, se somete a aeración durante un periodo de tiempo se reduce el contenido de materia orgánica, formándose a la vez un lodo floculento (Ramalho, 1993). Existen reactores SBR, que se pueden definir como un sistema de lodos activados que se desarrolla normalmente en cuatro etapas: llenado, para la adición de sustrato al reactor; etapa de reacción (se somete o no a aireación), sedimentación que permite la separación de sólidos y etapa de vaciado, que tiene como propósito la extracción del agua clarificada del reactor (Muñoz *et al.*, 2014). Puede haber una quinta etapa, la de reposo o tiempo muerto, aunque esta es opcional.

1.1. Recursos hídricos en México

El agua es un recurso natural indispensable para la vida; se tiene un cálculo aproximado de que en la Tierra existen 1,400 millones de kilómetros cúbicos de agua, de los cuales solo el 2.5 % corresponde a agua dulce; casi tres cuartas partes del agua dulce están contenidas en los glaciares y mantos de hielo, lo que la hace en su mayoría inaccesible. Del agua dulce del planeta solo el 0.4% corresponde a aguas superficiales y en la atmósfera (SEMARNAT, 2018).

La renovación del agua se hace por medio del ciclo hidrológico, durante el cual, un porcentaje importante de la precipitación pluvial regresa a la atmósfera en forma de evapotranspiración, de manera que únicamente el 7% de agua de lluvia se recupera en los cuerpos de agua y de ahí deriva la posibilidad de ocuparla para uso y consumo (Jiménez, 2001).

La abundancia o carencia de este recurso en cada país tiene que ver con las condiciones climáticas, la geología, orografía, tipo de suelo y cubierta vegetal. En México, de acuerdo con los trabajos realizados por la CONAGUA, el INECC y el INE, se tienen registrados 1,471 cuencas hidrográficas y 653 acuíferos según lo publicado en el diario oficial de la federación en diciembre de 2001.

En México se recibe actualmente un aproximado de 1,489 miles de millones de metros cúbicos de agua en forma de precipitación, del total disponible en el país, un 73.1% regresa a la atmósfera una vez que se evapotranspira, el 22.1% escurre por los ríos y arroyos y el 4.8% se infiltra en el subsuelo para recargar los acuíferos.

Según el “Tratado de aguas” el cual es un acuerdo entre el gobierno de Estados Unidos Mexicanos y el gobierno de los Estados Unidos de América de la distribución de las aguas internacionales del río Colorado, río Tijuana, río Bravo, desde Fort Quitman, Texas, hasta el Golfo de México; se deben hacer importaciones y exportaciones con países vecinos con los que se comparte hidrografía (Estados Unidos de América, Belice y Guatemala), por lo que al final, se cuenta anualmente con 460,000 millones de metros cúbicos de agua dulce renovable (Gaona; 2006).

1.1.1. Panorama del agua en México

Es importante resaltar que el agua renovable se debe analizar desde tres perspectivas (CONAGUA, 2016):

- 1) Distribución temporal, que dependerá de la época del año, es decir, el clima, pues en verano se capta la mayor parte del agua puesto que hay lluvias abundantes.
- 2) Distribución espacial, mientras que en algunas partes de México existen partes donde la lluvia es abundante y la población escasa, existen otras en las que la lluvia es poca y la densidad poblacional es alta.

3) Área de análisis, en diferentes regiones del país se encuentran problemas diversos con el agua.

La disponibilidad del agua no solo se debe a la cantidad con la que se tiene; es de suma importancia tomar en cuenta la contaminación del recurso, por lo que nos enfocaremos en la calidad de la misma, considerando como contaminante toda materia o energía en cualquiera de sus estados físicos y formas, que al incorporarse a la atmósfera, agua, suelo, flora o fauna o cualquier elemento natural altere o modifique su composición o condición natural (LGEEPA, 2012), sin embargo, no se puede globalizar la definición a agua contaminada, ya que dependerá del uso o fin a utilizar el agua para considerar si está contaminada o no.

La contaminación del agua en México puede ser por diversos factores, tales como, desechos urbanos e industriales, aguas residuales provenientes de la industria agrícola y minería, erosión, derrames, ruptura de drenajes, entre muchas otras fuentes de contaminación (CONAGUA, 2016). En México el agua es utilizada para diferentes fines. Del total de extracción anual, se tiene que este recurso; principalmente se canaliza un 88% para el riego, del cual se descarga un 46%; para la parte industrial se utiliza un 7%, del cual se descarga un 26%; de uso municipal se designa 10% para descargar un 5%. Es entonces muy importante la cantidad en porcentaje que se designa al riego (Jiménez, 2001).

Tomando como base el parámetro DBO la comisión nacional del agua (CONAGUA) determinó que en el 2006 el agua en México tenía 17.6% de calidad aceptable, 11.3% se encuentra contaminada y 5.4% fuertemente contaminada.

1.1.2. Aguas contaminadas de origen agrícola

Como mostraron los datos anteriores, en México se designa una cantidad muy importante de agua para el riego; esto a su vez proporciona una cantidad de aguas residuales contaminadas con algunos fertilizantes y plaguicidas, esto se debe a que la población demanda cada vez mayores cantidades de alimento y por lo tanto la tierra no cuenta con los nutrientes suficientes para poder abastecer esta producción. Entonces, el camino es el uso de sustancias químicas que ayudan a crecer las plantas y a controlar plagas, pero de igual manera contaminan la tierra y el agua con la que son regados los cultivos.

Un plaguicida se define como una mezcla de sustancias que está destinada para controlar cualquier especie no deseada con el fin de tener un mayor aprovechamiento en la producción agropecuaria, también son utilizados durante el almacenamiento de la cosecha y el transporte (Ortíz et al., 2013). Estas sustancias químicas han ayudado en gran medida con el control de plagas y el desarrollo humano, sin embargo, causan múltiples alteraciones en el medio en el que son puestas, por ejemplo, en el medio ambiente, mutaciones en flora y fauna incluso en algunos casos se consideran cancerígenas (Hernández *et al.*, 2011).

Existen infinidad de estos productos de manera artificial; entre los más comunes se encuentran los organoclorados (DDT, HCH, linado, clorado, heptacloro, aldrín y dieldrín), los organofosforados (malation y paratión malatión y paratión), los carbamados y los organometálicos de difícil degradación (Orta , 2002).

Los plaguicidas organofosforados se caracterizan por incluir fosfatos, fosfonatos y derivados azufrados, el riesgo de salud al estar en constante contacto con este compuesto provoca dolor de cabeza, visión borrosa, dificultad para respirar, dolor abdominal, parálisis y calambres (Badii *et al.*, 2008).

Mientras que los organoclorados son de origen sintético y su principal característica es tener uno o varios átomos de cloro en su estructura molecular, son poco solubles en agua, presentan poca volatilidad, una vez que se aplican se puede tener una permanencia en el suelo hasta de 52 semanas, se descomponen difícilmente y se integran con facilidad a los alimentos. La absorción puede ser vía respiratoria, cutánea o por el aparato digestivo; la intoxicación con plaguicidas organoclorados provoca náuseas, vómito, mareos, dolor de cabeza, temblor, incluso afecta el sistema nervioso (Badii *et al.*, 2008).

Las normas que rigen el control de plaguicidas no son aplicadas en México, solo se cuenta con la Comisión Intersecretarial para el Control de Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST) quien solo limita y controla la comercialización de dichos productos para evitar la aplicación indiscriminada y, por ende, los daños al ambiente y al hombre.

En México está permitida la comercialización de once insecticidas tales como clorpirifos, metamidofos, paratión metílico, cipermetrina, permetrina, lambda cialotrian, carbofurán, metomilo, oxamilo, dicofol, endosulfán, 4 herbicidas, siendo algunos: fosfometilglicinas, clorfenoxis y bipiridilos; y 3 fungicidas que están registrados como benzimidazoles, ditiocarbamatos y otros inorgánicos, que han sido prohibidos en otros países (García *et al.*, 2018). Los agroquímicos empleados en México de acuerdo con CONADE (1989) se clasifican en tres grupos: insecticidas y acaricidas, fungicidas y herbicidas.

1.1.3. Parámetros principales de calidad del agua

El agua es un elemento del ecosistema y es considerado un activo social; su calidad y cantidad en la que está disponible es un problema que afecta a todos los sectores: agrícola, alimentos, salud, incluso a la estabilidad social. La calidad del agua se ve afectada por muchos factores tanto naturales como los que son actividades realizadas por el hombre (Arroyo,2015).

Los estándares y criterios de la calidad del agua dependen del uso final que se le vaya dar al recurso, los más estrictos comprenden la del consumo humano, le siguen los que definen las características

del hábitat para la vida acuática y silvestre, para fines recreativos, agricultura e industria, navegación, hidroeléctricas, entre otros usos. El cumplimiento de estos estándares de calidad de agua implica hacer pruebas y mediciones físico, químicos y biológicos de la concentración del contaminante (Arroyo,2015).

El propósito de cualquier tratamiento de aguas es la eliminación de los contaminantes, la medida en que estos se remuevan dependerá el uso final para el cual sea designado el efluente, existen varios parámetros que determinan la calidad del agua, los rangos permitidos dependen además de lo antes mencionado, del país en el que se esté llevando a cabo el tratamiento, entre los más medidos se encuentra la demanda química de oxígeno, la demanda bioquímica de oxígeno y los sólidos totales suspendidos.

- **Demanda química de oxígeno (DQO)**

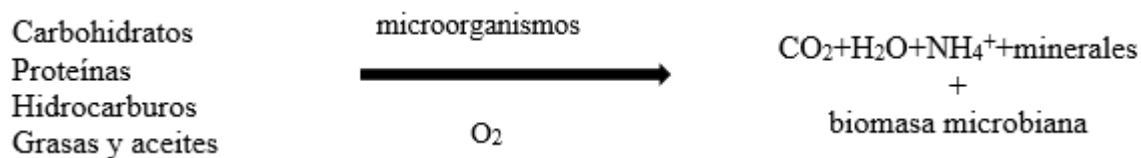
La demanda química de oxígeno es una medida indirecta de la cantidad de materia orgánica que hay en una muestra. Los residuos con alto contenido de materia orgánica requieren de un tratamiento previo a la descarga.

El dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) se utiliza como oxidante de la reacción que es una sal de cromo hexavalente de color naranja brillante; entre el 95 y 100% del material orgánico se puede oxidar con dicromato; el proceso de digestión se lleva a cabo con ácido sulfúrico y calor a 150 °C durante dos horas.

La DQO determina la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica en una muestra de agua; las condiciones de reacción son determinadas por el método de reflujo cerrado en una solución fuertemente ácida (H_2SO_4) con un exceso de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) en presencia de sulfato de plata (Ag_2SO_4) el cual es el catalizador en la reacción, además se agrega sulfato de mercurio ($HgSO_4$) para evitar interferencias con la formación de cloruros. Una vez hecha la digestión, el dicromato de potasio remanente se titula como sulfato férrico amoniacal y se determina la cantidad de $K_2Cr_2O_7$ consumido, es decir que la materia orgánica se calcula en base al oxígeno equivalente (Rodríguez.,C, 2007).

- **Demanda bioquímica de oxígeno (DBO)**

La demanda bioquímica de oxígeno es una medida para expresar el grado de contaminación de un agua residual por materia orgánica degradable por medio de oxidación biológica. Para determinar este parámetro, se toma una muestra de agua y se cierra herméticamente a 20 °C, se supone entonces que en esa muestra hay 21% de oxígeno, en un tiempo designado, los microorganismos consumen oxígeno y liberan anhídrido carbónico en forma de gas; uno de los periodos más utilizados en la determinación de DBO es de cinco días y se expresa como DBO_5 (Cisterna, P, 2018).



Durante los dos días iniciales los microorganismos metabolizan rápido los compuestos orgánicos disponibles a pH neutro, en presencia de un inóculo suficientemente aclimatado, una cantidad adecuada de nutrientes (N, P, Ca, Mg, Fe, S), incubación en la oscuridad (Cisterna, 2018).

- **Sólidos suspendidos totales (SST)**

Es la cantidad de sólidos que se encuentran en suspensión en el agua tratada, dependiendo del tamaño de partícula se puede determinar este parámetro.

Según la NMX-AA-034-SCFI-2015 los sólidos suspendidos totales es el material constituido por los sólidos suspendidos y coloidales que son detenidos por un filtro de vibra de vidrio con un poro de 1.5 μm secado y llevado a masa constante a una temperatura de $105^\circ C \pm 2^\circ C$ (Esteban, A., 2001).

1.1.4. Presencia de agroquímicos en escorrentías, agua de pozo y agua residual

La explotación de la industria agrícola trae como consecuencia la utilización excesiva de agroquímicos y consigo la contaminación de cuerpos de aguas superficiales; se han reportado plaguicidas organofosforados, órganoclorados, triazinas y carbamatos en países latinoamericanos, entre los que se encuentra México, la concentración de estos plaguicidas han sido encontrados por arriba de los niveles establecidos por normatividad nacional e internacional, esto representan un problema latente en la salud pública (Benítez *et al.*, 2013).

A partir de un modelo promovido por la “Revolución Verde” en 1945 en la granja experimental el Yaqui (en Sonora, México) se ha promovido el uso excesivo de productos químicos sintéticos, que si bien, marcó un auge en la producción agrícola mundial también lo hizo con la contaminación de importantes cuerpos de agua. En México el consumo de plaguicidas en el año 2000 se estimó en 50,000 toneladas por año (Hernández *et al.*, 2012).

Los estados con mayor actividad agraria y mayor consumo de agroquímicos son: Sinaloa, Chiapas, Veracruz, Jalisco, Nayarit, Colima, Sonora, Baja California, Tamaulipas, Michoacán, Tabasco, Estado de México, Puebla y Oaxaca. En Nayarit se ha registrado más de cien intoxicaciones por el uso de agroquímicos por año (Hernández *et al.*, 2012).

Hernández-Antonio y Hasen en el 2012 reportaron presencia de plaguicidas en aguas de ríos y drenajes en la región de Sinaloa, con niveles de atrazina de 4.62 a 15.01 $\mu g/L$ y desetilatraxina de

6.23 a 30.23 $\mu\text{g}/\text{L}$ los cuales exceden los límites establecidos por la norma canadiense, de la OMS y la MAC-EQS que es de 0.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ para aguas superficiales y el máximo para plaguicidas individuales de 0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$ que establece el consejo de la unión europea.

A pesar de ser pocos los trabajos que han recaudado información al respecto, del trabajo de Hernández-Antonio y Hasen se sabe que en agua potable de Culiacán se ha encontrado presencia de plaguicidas como DDT, DDE, HCH, endosulfán, eldrín, dieldrín, heptacloro, metoxicloro, diazinon, clorpirifos, fenmifos, azinfos, etion, entre otros, todos con límites que no están permitidos por las normas antes mencionadas. Es importante destacar que esto presenta un problema grave para la salud pública, pues los cuerpos de agua de Sinaloa tienen un impacto internacional ya que están incluidos en la convención de RAMSAR, que es un acuerdo de aguas compartidas (García y Rodríguez, 2012).

2. Tratamiento de aguas residuales

El tratamiento de un agua residual, tiene por objetivo la eliminación de compuestos que minimizan su calidad, para el uso final que se le vaya a dar. El tratamiento depende de la calidad con la que se cuenta antes de llevar a cabo el proceso y de lo que se requiere al final de éste, generalmente determinado por normas. En función de lo antes mencionado y la eficiencia de remoción de los contaminantes de interés se seleccionan los parámetros para medir la calidad del agua y el tipo de tratamiento que se proporcionará.

Existen diferentes tipos de tratamiento de aguas, como el pre tratamiento, tratamiento primario, secundario, avanzado y tratamientos especiales. El pre tratamiento es un conjunto de procesos físicos, ya que durante este se separan los desechos sólidos de mayor tamaño presentes en el agua contaminada, se lleva a cabo a través de rejillas y desarenadores; por medio de este proceso se puede eliminar la basura, grava, arena, semillas y otras partículas de tamaño considerable.

El tratamiento primario puede ser físico o físico-químico en tanques de sedimentación, para luego ser coagulación-floculación, igualación, flotación, etc. Los sólidos son retirados del agua en el fondo del mismo.

El tratamiento secundario es biológico, en donde diversos grupos de bacterias realizan la oxidación de moléculas contaminantes que no fueron eliminadas por ninguno de los tratamientos anteriores. Por ejemplo, recalcitrantes y/o en muy baja concentración. La desinfección se basa en la acción de algunos químicos (gas cloro, hipoclorito). Los lodos activados pretenden la oxidación de la partícula al hacer una mezcla del agua contaminada con los lodos que contienen microorganismos que mediante su aireación degradan la molécula contaminante, posteriormente esos lodos se llevan a sedimentar y extraer del agua.

Los tratamientos avanzados son utilizados en caso de que los contaminantes en el agua sean persistentes y hay de diferentes tipos, dependiendo el grado de contaminación del agua es el que se utiliza.

2.1. Tratamientos biológicos

Un tratamiento biológico se da dentro de la naturaleza misma, pero existen ciertas condiciones que ayudarán a mejorar su eficiencia. Generalmente los procesos microbianos que se utilizan son aerobios, los microorganismos degradan la materia orgánica en presencia de oxígeno disuelto. Durante el tratamiento, se obtienen residuos orgánicos los cuales es necesario eliminar antes de dar por terminado el procedimiento.

Los tratamientos biológicos se pueden clasificar dependiendo el estado de la materia viva con la que se esté trabajando, en cultivos en suspensión y cultivos fijos.

Los cultivos en suspensión son utilizados con sistemas aeróbicos, es más común identificarlos como tratamiento de aguas residuales con lodos activados; se suspenden los microorganismos, son activados por el oxígeno para al final estabilizar la materia orgánica presente.

En los cultivos fijos por otro lado la biomasa no se encuentra adherida a una superficie, mas no en el reactor, por esta superficie pasa el agua residual, los microorganismos toman el oxígeno del ambiente y los nutrientes del agua. Los tratamientos de este tipo más comunes son: filtros percoladores y los biodiscos (contactores biológicos rotatorios).

2.2. Tratamientos fisicoquímicos

Los tratamientos fisicoquímicos son aplicados a las aguas residuales cuando estas contienen sólidos muy pequeños (10 a 120 μm) que no sedimentan por gravedad o, si lo hacen, el proceso se extiende a un tiempo muy largo. Este proceso involucra la eliminación de espuma y objetos sólidos; la adición de un agente coagulante con otros productos químicos.

El procedimiento más común es el de coagulación-floculación, que incluye dos etapas: la primera, donde las fuerzas interparticulares las cuales son las responsables de la estabilidad de los coloides son reducidas o anuladas por medio de la adición de algunos reactivos, se debe agitar rápidamente para la dispersión del coagulante. En la segunda etapa se agita lentamente para favorecer la formación y el tamaño grande de los flóculos, estos se retirarán después por medios físicos como sedimentación o filtración.

Las ventajas de este tratamiento son:

- Los reactivos para el tratamiento tienen un bajo costo
- Flexibilidad de diseño de la planta y posibilidad de adaptación
- Puede ser aplicado a diferentes efluentes

Actualmente este proceso se aplica para la eliminación de fósforo y la obtención de efluentes de calidad media a costos menores.

2.3. Tratamientos avanzados

Los tratamientos avanzados, también conocidos como tratamientos terciarios, sirven para obtener una calidad de agua superior a la ya obtenida en un tratamiento secundario. Actualmente no son muy utilizados en el tratamiento de aguas en América Latina, Asia y África, pero sí lo son en Europa; aunque a nivel industrial en ocasiones se aplica conforme a los parámetros más exigentes de calidad que se apliquen al efluente.

Los tratamientos terciarios más comunes son: filtración profunda, filtración superficial, filtración por membrana, adsorción, arrastre con gas, intercambio iónico, destilación, tratamiento químico, reoxigenación, procesos de oxidación avanzada (POA).

Los procesos de oxidación avanzada (POA), son utilizados para oxidar compuestos orgánicos no biodegradables o recalcitrantes.

Los POA implican la formación de un radical libre hidroxilo (OH), ($E^\circ=2.8$ V) que hace posible la oxidación con ayuda de ozono, cloros, oxígeno o peróxido de hidrógeno. Su objetivo es mineralizar a los contaminantes, por lo que un alto porcentaje se transforma en CO_2 , H_2O y ácidos minerales como el HCl (Baird, 2004).

Las ventajas de los POA son: pueden llevar a cabo la mineralización completa de los contaminantes; la mayoría de los compuestos orgánicos se pueden oxidar por medio de este proceso; no crea subproductos potencialmente tóxicos en cantidad importante.

- **Ósmosis inversa**

La ósmosis inversa es el proceso durante el cual un solvente pasa a través de una membrana semipermeable de una solución concentrada a una diluida para llegar al equilibrio iónico en ambos lados de la membrana. Existen dos tipos de ósmosis inversa, la convencional, la cual opera con régimen constante; la segunda es nombrada CCD por sus siglas en inglés (closed-circuit recirculation), ésta opera a régimen variable cíclico, el cual altera el arreglo del proceso y lo vuelve más eficiente (Vázquez M, 2017).

La energía utilizada para este tipo de procesos es básicamente la que se necesita de la bomba que hace correr el agua a través de la membrana, es nombrada presión osmótica que es la presión que se necesita para restablecer el nivel de ambos lados del contenedor forzando agua a través de la membrana semipermeable. El cálculo de esta presión está dado por la siguiente ecuación (Vázquez M, 2017).

$$\Pi=MRT \dots(11)$$

Dónde:

- M es la concentración [mol/L]
- R es la constante universal de los gases $8.316 [m^3 \cdot \frac{Pa}{k} \cdot mol]$
- T es la temperatura en k
- Π es la presión [Pa]

Las membranas de osmosis inversa actualmente están hechas de capas de poliamidas sobre poli éteres porosos y un material fibroso, el diseño de cada membrana depende del agua que se va a tratar.

Los factores que afectan la eficiencia de este proceso son los siguientes: el pH que afecta la solubilidad del agua de algunas sustancias, la temperatura relacionada con la viscosidad de las sustancias presentes en el agua contaminada, la temperatura máxima para osmosis inversa es de $40^{\circ}C$ y la solubilidad máxima, pues las sustancias están muy concentradas es más difícil el tratamiento de aguas por este medio (Vázquez M, 2017).

El desgaste del equipo de osmosis inversa sucede cuando existe ensuciamiento, al inicio del arreglo, cuando el flujo de agua a través de la membrana es mayor y la concentración de sales es menor; o la incrustación que se presenta al final del arreglo cuando hay menor flujo de agua y la concentración de sales es mayor; cuando el ensuciamiento o incrustación ha llegado a su límite se deben reemplazar por membranas nuevas para tener el sistema operando en buenas condiciones (Vázquez M, 2017).

En la industria la mayoría de los sistemas están compuestos por dos etapas para alcanzar una recuperación cercana al 75% (Taniguchi, 2006).

3. Fotocatálisis heterogénea solar

La oxidación fotocatalítica pretende oxidar los contaminantes por medio del uso de radiación solar y catalizadores con el fin de obtener radicales libres hidroxilos, los cuales a su vez oxidarán a los contaminantes; es decir, se lleva a cabo un proceso de oxidación avanzada (POA).

Para el caso específico de la fotocatalisis heterogénea, se emplean semiconductores, que son sólidos en suspensión acuosa o gaseosa, los más comunes son: Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 y TiO_2 , el más utilizado es el TiO_2 p25 que tiene una mayor actividad fotocatalítica, es estable en soluciones acuosas y no es tóxico.

En la fotocatalisis heterogénea se da una diferencia de potencial en la interface sólido/líquido que se forma entre el semiconductor y el electrolito, el cual está contenido en un par redox; se forma un campo eléctrico que va del interior del semiconductor a la superficie.

La fotocatalisis heterogénea con catalizador TiO₂ se puede explicar en cinco pasos (Nan *et al.*, 2010):

1. Se transfiere la masa de los compuestos orgánicos de la fase acuosa a la superficie sólida del catalizador.
2. La adsorción de los contaminantes que se encuentran en la superficie ya activa del catalizador, esto ocurre al mismo tiempo (adsorción/activación).
3. La catálisis de la fase es adsorbida en la superficie del material.
4. Desorción de los intermediarios.
5. Transferencia de los intermediarios de la interface a la disolución.

3.1. Fundamentos de la fotocatalisis heterogénea y energía solar

La fotocatalisis es un término que se empezó a conocer en los años 30 y hasta ahora se ha conocido como reacciones catalíticas que ocurren solamente bajo la acción de la luz. En el 2002 la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAQ) propuso la siguiente definición de fotocatalisis: aceleración de una foto-reacción por acción de un catalizador; siendo entonces la fotocatalisis heterogénea, una fotocatalisis que se lleva a cabo en el límite entre dos fases (sólido-líquido; sólido-gas; líquido-gas).

El proceso de la fotocatalisis heterogénea está basado en la excitación de un sólido catalítico, normalmente un semiconductor de banda ancha como el TiO₂, mediante la absorción de luz de distintas longitudes de onda (Carbajo, 2013).

En la figura 1 se ha esquematizado el diagrama de la energía de banda de valencia (BV) y conducción (BC) durante el proceso de excitación de un semiconductor mediante irradiación. Se muestra el mecanismo del proceso fotocatalítico heterogéneo en una partícula de TiO₂ con H₂O₂ como agente oxidante (Carbajo, 2013).

La radiación ultravioleta que proporciona la energía necesaria para que se lleve a cabo la reacción fotocatalítica, está separada de acuerdo con su longitud de onda en UVA que va de 315 a 400 nm, UVB que va de 280 a 300 nm y por último la UVC de 100 a 280 nm.

La radiación utilizada en la fotorreacción es el espectro UVC ya que para el caso del TiO₂ como semiconductor se debe someter a una longitud de onda menor a 400 nm. En la superficie del dióxido de titanio los huecos positivos generados con el exceso de electrones que se encuentran en la banda de valencia, reaccionan con H₂O y OH para formar radical hidroxilo como se muestra en las reacciones 1 y 2



Las siguientes reacciones (3 y 4) se asocian con el exceso de electrones en la banda de conducción y el oxígeno molecular para formar radicales superóxido y peróxido de hidrógeno:



El radical libre genera la mineralización completa de muchas sustancias orgánicas.

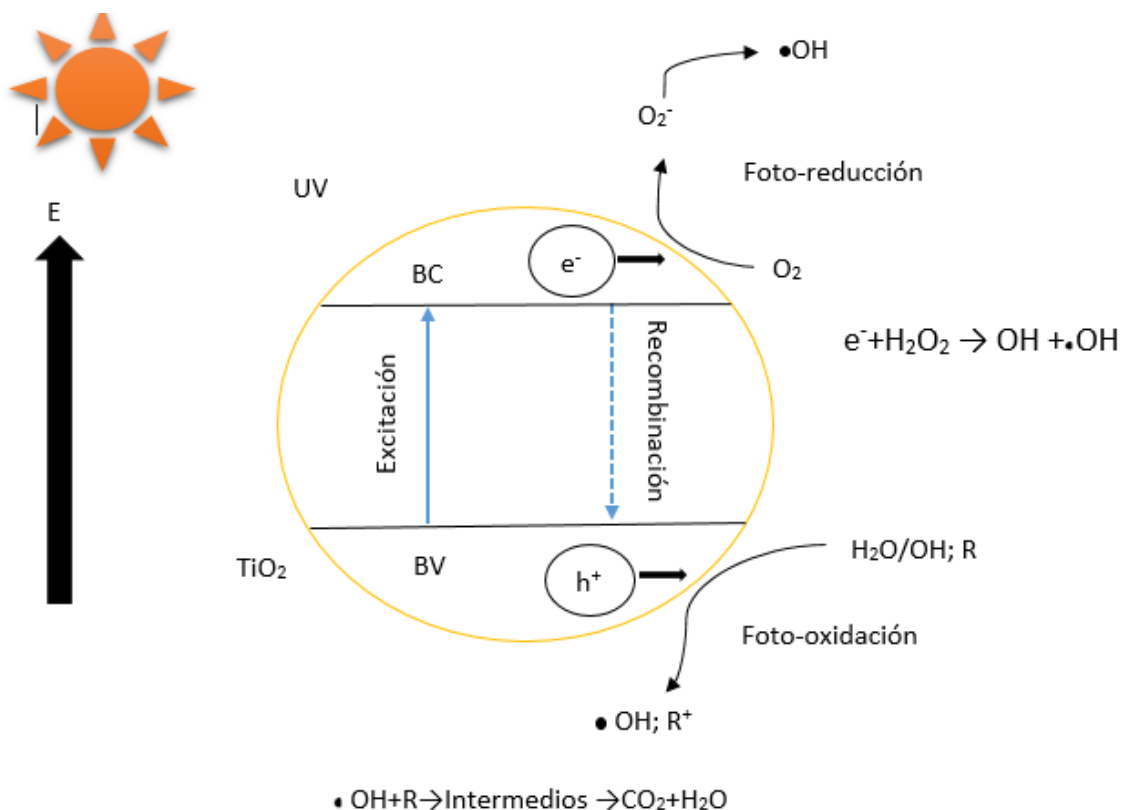


Figura 1. Esquema de foto-excitación del TiO_2 con H_2O_2

El TiO_2 tiene una actividad fotocatalítica relativamente alta, estabilidad fotoquímica y presenta baja toxicidad, por otro lado, tiene como inconveniente su anchura de banda prohibida corresponde a la región del espectro electromagnético del ultravioleta cercano por lo que se absorbe solo una pequeña parte del espectro solar. El TiO_2 puede presentarse en diferentes estructuras cristalinas, brokita, anatasa y rutilo. Siendo las últimas dos las activas para reacciones fotocatalíticas, estas dos estructuras son tetragonales, son descritas como cadenas de octaedros TiO_6 en las que cada ión Ti^{4+} está rodeado de un octaedro de seis iones de O^{2-} ; la distancia entre los enlaces Ti-Ti en la anatasa (Figura 2a) son mayores, mientras que los enlaces Ti-O son más cortos en los de rutilo (Figura 2b).

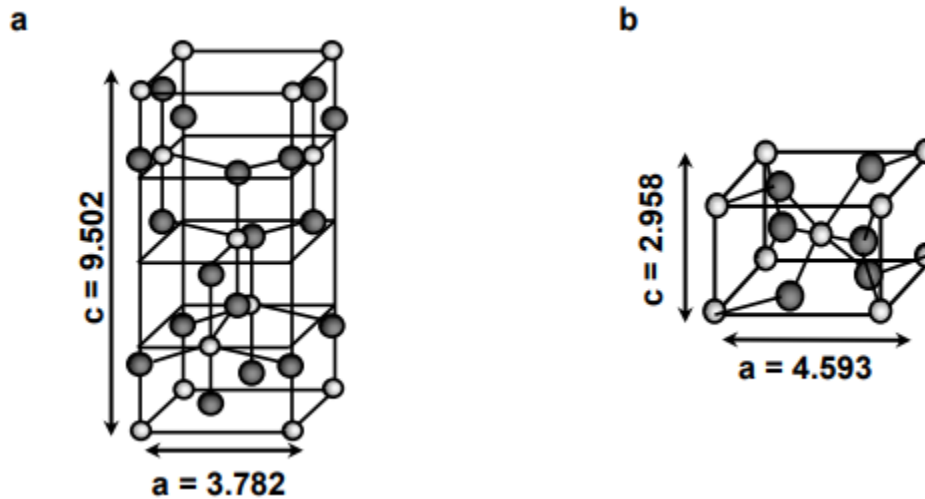


Figura 2 a. Celda unidad fase anatasa del TiO_2 , b. Celda unidad fase rutilo del TiO_2

3.2. Parámetros que afectan el proceso de fotocatalisis

Existen parámetros que afectan a las reacciones de fotocatalisis de manera cuantitativa y cualitativa, como son: Intensidad y distribución espectral de la radiación, concentración, tipo de oxidante, concentración de sustrato o contaminante, concentración de catalizador, pH del medio (Carbajo, 2013).

- La longitud de onda utilizada en la fotorreacción es importante pues la distancia de penetración de los fotones dentro de la partícula que en este caso es TiO_2 es menor en cuanto menor longitud de onda incida en él puesto que son adsorbidos por las moléculas más fuertes del semiconductor. Al utilizar longitudes de onda apegadas a UVC se generan los pares electrón-hueco más cercanos a la superficie y se acelera el tiempo de migración de estos pares a la superficie de la partícula, lo que propicia a que no se presente la recombinación de estos antes de que reaccionen con las especies químicas presentes en el agua.
- Los oxidantes químicos adicionales pueden mejorar la eficiencia del proceso, pues facilitan el atrapamiento de electrones y disminuyen entonces la recombinación del par hueco electrón (e^-/h^+). Uno de los oxidantes más utilizados es el H_2O_2 pues su precio es moderadamente bajo, sin embargo, cuando se encuentra muy concentrado promueve la adsorción competitiva entre el peróxido de hidrógeno y los contaminantes de la superficie del dióxido de titanio.
- Existen varios semiconductores para llevar a cabo la fotocatalisis heterogénea para la oxidación de contaminantes orgánicos, como ZnO , ZrO_2 , SnO_2 , CdS , WO_3 , etc., pero el TiO_2 ha sido el más utilizado y estudiado pues su coste es moderado, presenta una actividad

fotocatalítica relativamente alta, estabilidad frente a la foto-corrosión, es inerte químicamente y su toxicidad es baja.

- El pH y la temperatura en la fotorreacción no tiene un efecto significativo en la velocidad de la misma, sin embargo, es importante el pH porque afecta el tamaño de partícula del semiconductor por el carácter anfotérico que presenta el dióxido de titanio; se debe trabajar fuera del pH de su punto isoeléctrico (pH 7) donde la superficie del óxido no está cargada.

3.3. Irradiancia solar

La radiación solar es un flujo de energía que transmite el Sol por medio de ondas electromagnéticas de diferentes frecuencias. En la Tierra se recibe un cierto rango de este flujo de energía de diferentes tipos, principalmente visible y ultravioleta, la región del ultravioleta (UV) está seccionada en tres: UVA (315-400 nm), UVB (280-315 nm) y UVC (100-280 nm), además, se recibe un espectro visible de 380 a 780 nm y el infrarrojo que pasa los 780 nm (IDEARA, 2013).

La cantidad de radiación se mide en términos de exposición radiante; podemos decir que la irradiancia es una medida de flujo de energía recibida por unidad de área en forma instantánea, sus unidades son Watt por metro cuadrado W/m^2 . La cantidad recibida por un tiempo, es la insolación o irradiación y se expresa en Joules (Ccalluche, 2015).

Para estimar la radiación ultravioleta es necesario tomar en cuenta datos experimentales puesto que la Tierra realiza dos movimientos principales conocidos como rotación y traslación los cuales están asociados con la cantidad de luz y calor, entonces, la irradiancia, cambiará a lo largo del día y año. La irradiancia Solar global es la sumatoria de (Morales y Almanza, 2018):

- Irradiancia directa: se recibe del sol en línea recta, no se desvía durante su paso por la atmósfera.
- Irradiancia difusa: se recibe del sol luego de ser desviada por la difusión en su paso por la atmósfera.
- Irradiancia reflejada: radiación directa y difusa que se recibe por reflexión del suelo y/u otras superficies.

El sol nos provee de fotones los cuales se pueden utilizar para activar foto catalizadores, así como para obtener energía eléctrica. La posición aparente del sol siempre está en constante cambio. Es importante resaltar el ángulo de altitud solar (α_s) para saber si un dispositivo solar debe estar inclinado o posicionado horizontalmente (Morales y Almanza, 2018):

$$\alpha_s = \sin^{-1}[\delta \sin(\varphi) \sin(\delta) + \cos(\varphi) \cos(\delta) \cos(h)] \dots (5)$$

Latitud φ : ubicación angular al norte o al sur del ecuador, norte positivo, sur negativo ($-90^\circ \leq \varphi \leq 90^\circ$)

Morales y Almanza (2018), se dieron a la tarea de medir la irradiancia solar UVA en la planta solar de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán ubicada en Coyoacán, México ($19^{\circ}19'29.98''N$, $99^{\circ}11'8.16''O$) con un radiómetro portátil calibrado Lutron YK 35UV, las mediciones fueron hechas en plano horizontal e inclinado en ángulo de 19.4° ubicados hacia el sur geográfico, con una diferencia de medición de 10 segundos cada una. Se hicieron durante días soleados durante verano e invierno considerando la trayectoria solar.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos experimentalmente durante los periodos de otoño-invierno y primavera-verano respectivamente en plano inclinado a 19.4° .

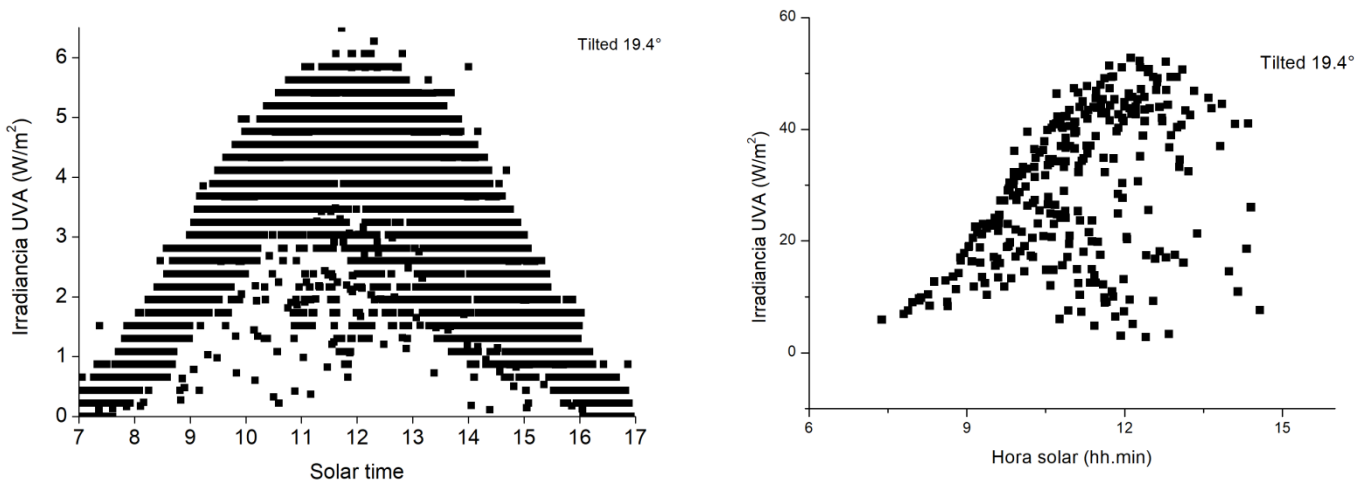


Figura 3. Irradiancia solar a 19.4° de inclinación para invierno y verano, respectivamente (Morales y Almanza, 2018).

Se da mayor dispersión de irradiancia en el semestre otoño-invierno que en el de primavera-verano según se observa en la figura 3; entonces en el semestre otoño-invierno se determina que la mejor hora para aprovechar la radiación UV es en el periodo de 12:00-2:00 pm mientras que en la de primavera-verano será durante prácticamente todo el día de 9:00 am-14:00 pm (Morales y Almanza, 2018).

A lo largo de este trabajo se trabajará con un ángulo de inclinación de 19.4° durante el periodo de 12:00-2:00 pm ya que el reactor fotocatalítico será operado en el semestre otoño-invierno.

4. Proceso de lodos activados en discontinuo

Actualmente el proceso de eliminación de contaminantes en las aguas residuales ha tenido grandes avances con el propósito de eliminar contaminantes diversos, que el costo de los mismos sea bajo y que cause un impacto positivo en los resultados. El control ambiental que se estipula en cada país ha sido cada vez más duro y por ello el desarrollo de la tecnología al eliminar los contaminantes

tiene que ir de la mano, la investigación ha causado frutos y con ello el avance de los reactores discontinuos secuenciales (SBR, por sus siglas en inglés).

Los reactores SBR se operan como un proceso de lodos activados, en una secuencia de ciclos de llenado y vaciado, por eso se le da el nombre de discontinuo. Incluye el proceso de eliminación de nutrientes por medios biológicos presentes en las aguas residuales, se puede llevar a cabo de manera aerobia y anaerobia o la combinación de ellos, para terminar con una sedimentación para la eliminación de la biomasa y la extracción del agua “limpia”. Las ventajas que ofrece este método son diversas entre las que incluye una buena eficiencia de eliminación de nutrientes, facilidad de automatización, operación, fácil manipulación y manejo. Debido a que es discontinuo se puede modificar las condiciones de operación del proceso.

Los reactores biológicos discontinuos operan en cinco etapas, como se observa en la figura 4: etapa de llenado; se adiciona al reactor el agua contaminada la cual llamaremos sustrato del reactor; etapa de reacción, durante esta etapa el reactor se somete o no a aireación; la etapa de sedimentación que permite la separación de los sólidos para obtener un sobrante clarificado que llamaremos efluente y por último la etapa de vaciado que tiene como propósito la extracción del efluente, puede existir una quinta etapa que es la de reposo.

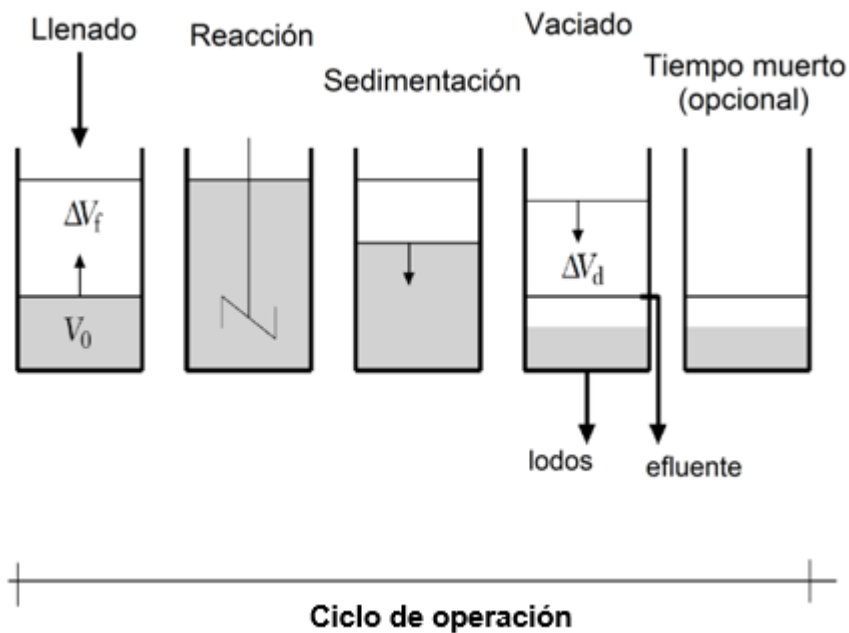


Figura 4. Operación de un reactor SBR

4.1. Modelos de crecimiento microbiano

En un sistema de tratamiento biológico de aguas, una comunidad microbiana es la que se encarga de remover los contaminantes, por eso es importante considerar las condiciones de los reactores a

las que vayamos a someter a dichas comunidades, tales como pH, temperatura, tiempo de retención, edad del lodo, salinidad y oxigenación.

Para tener una operación efectiva de una planta de tratamiento de, se necesita el desarrollo de una comunidad microbiana activa, para que, alcancen las metas de calidad de agua tratada, se puede considerar deseable el desarrollo de flóculos y una buena capacidad de sedimentación, es decir, un lodo con bajo índice de volumen (SVI por sus siglas en inglés).

Las actividades metabólicas de la comunidad microbiana son:

- Conversión de los materiales orgánicos solubles y coloidales en dióxido de carbono, agua y subproductos microbianos solubles, remoción de carbono orgánico disuelto.
- Oxidación del nitrógeno amoniacal en nitrógeno de nitritos para después convertirse en nitrógeno de nitratos, conocido comúnmente como reducción de la nitrificación del nitrato-nitrógeno
- Reducción en nitrógeno gaseoso, conocido como desnitrificación.
- Acumulación de fósforo para el crecimiento de las células para su eliminación con exceso de biomasa (EBPR por sus siglas en inglés).

Los organismos heterótrofos utilizan compuestos a base de carbono como su fuente de energía (como donante de electrones). En condiciones aeróbicas eliminan el carbono orgánico disuelto a un ritmo relativamente rápido y producen masa celular, dióxido de carbono y agua como productos finales, en ocasiones se obtienen subproductos orgánicos.

El modelo de Monod está representado con una curva de crecimiento de microorganismos a través del tiempo, con base en ella se determina la cantidad de biomasa que se produce a través del tiempo. En la figura 3 se representan las cuatro fases en las que se esquematiza.

- Fase de latencia: Es la fase de adaptación de los microorganismos a las condiciones nuevas de su entorno y de nutrición; se sitúa después de la inoculación y depende del estado fisiológico de la célula inoculadora y sus condiciones ambientales. En esta fase, el aumento de células es mínima, la energía se utiliza para sintetizar encimas para su desarrollo en el nuevo medio.
- Fase exponencial: las células se multiplican a su máxima velocidad y su crecimiento puede ser cuantificado con base en el número de células o aumento de biomasa que se producen por unidad de tiempo. La velocidad de crecimiento no depende del sustrato (si se encuentra en exceso) y permanece constante. Esta fase termina cuando hay carencia de nutrientes, las condiciones ambientales indispensables se modifican o cuando la célula produce metabolitos tóxicos.

- Fase estacionaria: La velocidad de crecimiento es igual a la de decaimiento (muerte celular) lo que lleva a un equilibrio celular.
- Fase endógena: Comienza cuando los nutrientes no son suficientes para que el microorganismo se pueda reproducir o cuando se producen sustancias tóxicas que implican la multiplicación de células.

Los términos de la ecuación de Monod depende del crecimiento de la biomasa y decrecimiento de sustrato a través del tiempo y se describe con la ecuación diferencial 6

$$\frac{dx(t)}{dt} = \mu(S)x(t) \dots (6)$$

Dónde:

- x=Concentración celular
- μ =Velocidad específica de crecimiento
- t= tiempo de crecimiento
- S= Concentración del sustrato limitante

Es importante considerar las condiciones experimentales si se toma como referencia este modelo, ya que la tasa específica de crecimiento alcanza un valor máximo con la disponibilidad limitada de nutrientes y no aumenta indefinidamente con el aumento de disponibilidad de sustrato como se supone en las relaciones anteriores. Luego en 1942 se propuso el modelo de Monod que considera la tasa específica de crecimiento en condiciones de ilimitada disponibilidad de nutrientes.

$$\mu_m = \mu * S * K_s + S \dots (7)$$

Dónde:

- μ_m = Tasa específica de crecimiento en condiciones limitadas de disponibilidad de nutrientes
- K_s = Coeficiente de saturación característico del organismo y del nutriente

El modelo de Mond da una descripción de un cultivo puro que crece en un medio bien definido, este no ha tenido mucho éxito ya que tanto organismos como sustratos que intervienen son mezclas complejas y este modelo no describe la cinética de la remoción de DBO.

La siguiente ecuación se puede expresar en términos de tasa de crecimiento y remoción de sustratos:

$$\frac{dX}{dt} = \mu * X \dots (9)$$

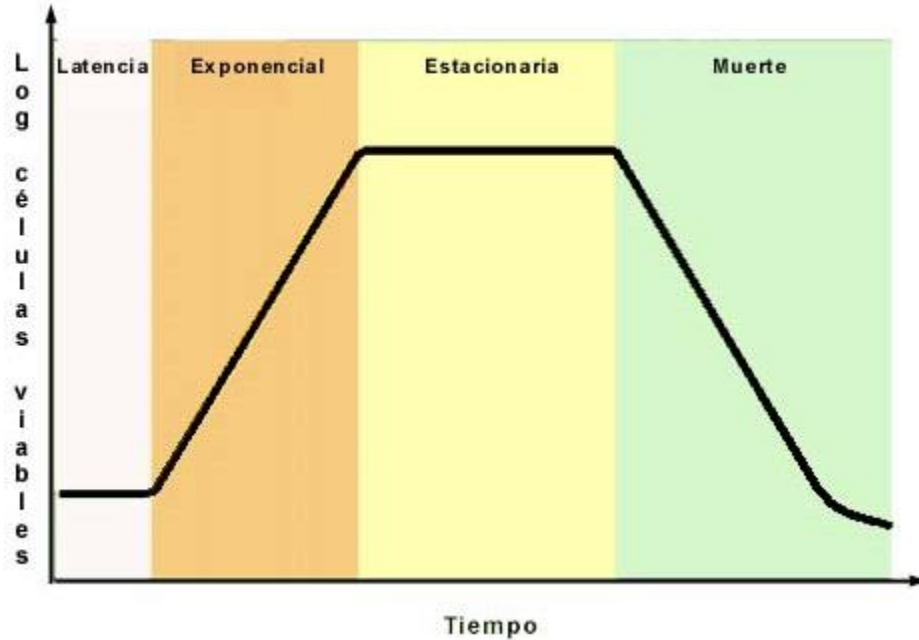


Figura 5. Curva de fases de crecimiento microbiano del modelo de Monod

4.2. Reactor de lodos activados SBR

Anteriormente los reactores de lodos activados SBR eran utilizados con el único fin de eliminar los nutrientes del sustrato o agua residual, hoy en día son utilizados también para eliminar fósforo y nitrato durante el proceso, dependiendo del tiempo de residencia del agua contaminada y si se lleva a cabo de manera aerobia o anaerobia. En la figura 6, se presenta un esquema básico de cómo funcionan estos reactores.

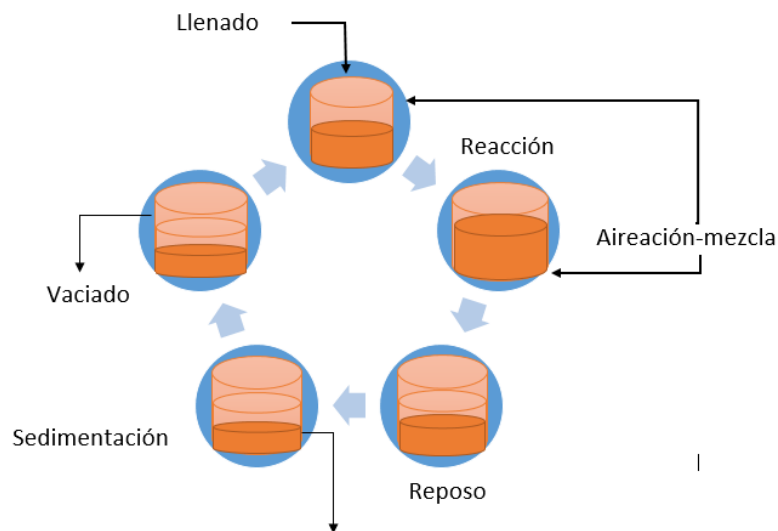


Figura 6. Funcionamiento básico reactor SBR

Las fases de llenado y reacción pueden tener pequeñas variaciones dependiendo de como se lleven a cabo:

- Llenado estático: No hay entrada de energía al sistema, el sustrato se acumula.
- Llenado mixto: Mezcla sin aireación, la actividad aeróbica es mínima, permite cualquier reacción anaerobia.
- Llenado aeróbico: Mezcla con aireación, permite cualquier reacción aeróbica, en ocasiones permite reacciones simultaneas aeróbicas y anaeróbicas.
- Reacción mixta: Mezclado sin aireación, la actividad aeróbica es mínima, permite reacciones aeróbicas y posiblemente reacciones anaeróbicas.
- Reacción aeróbica: Mezclado con aireación forzada, permite reacciones aeróbicas.

Las aguas residuales entran al reactor en la fase de llenado, el grado de interacción entre los componentes entre las aguas residuales y el ciclo anterior dependen del estado del sistema de aireación y mezclado. La reacción aerobia tiene lugar durante la aireación y la reacción aerobia y anaerobia durante la fase mixta.

El volumen del sustrato que se alimenta al reactor está determinado por ΔV_f , luego se añade al volumen de agua y lodo que queda en el reactor al final del ciclo anterior V_0 . Al final de la fase de llenado, el reactor contiene $V_{m\acute{a}x}=V_0+\Delta V_f$. Ya que la fase de reacción ha terminado, los lodos activados (o biomasa, sea en suspensión o inmovilizada) comienzan a sedimentar. Después de desechar el exceso de lodo ΔV_w y la descarga del sobrenadante ya tratado ΔV_d , el reactor está listo para una nueva carga de sustrato.

El proceso de lodos activados en el reactor SBR está caracterizado por los siguientes parámetros:

- t_i = Tiempo de la fase inicial de alimentación
- t_c =tiempo total por ciclo
- FTR=cociente del tiempo de llenado y el tiempo por ciclo t_f/t_c , dónde t_f es el tiempo de llenado.
- V_{ER} = Relación volumétrica $\Delta V_f/ \Delta V_{max}$
- HRT ó τ = tiempo de residencia, $nV_{max}Q^{-1}$, donde n es el número de tanques y Q es el flujo volumétrico del efluente a tratar, para cada tanque se tiene $HRT_i=t_c V_{ER}^{-1}$

Las plantas de tratamiento de lodos activados muestran un diagrama general como el de la figura 7; el sistema consiste en un tratamiento primario, un tanque de retención que es opcional, tanque(s) SBR (n), un tanque de cloración (en algunos países por normatividad se exige) y un tanque de recepción de efluentes con buffer que también es opcional.

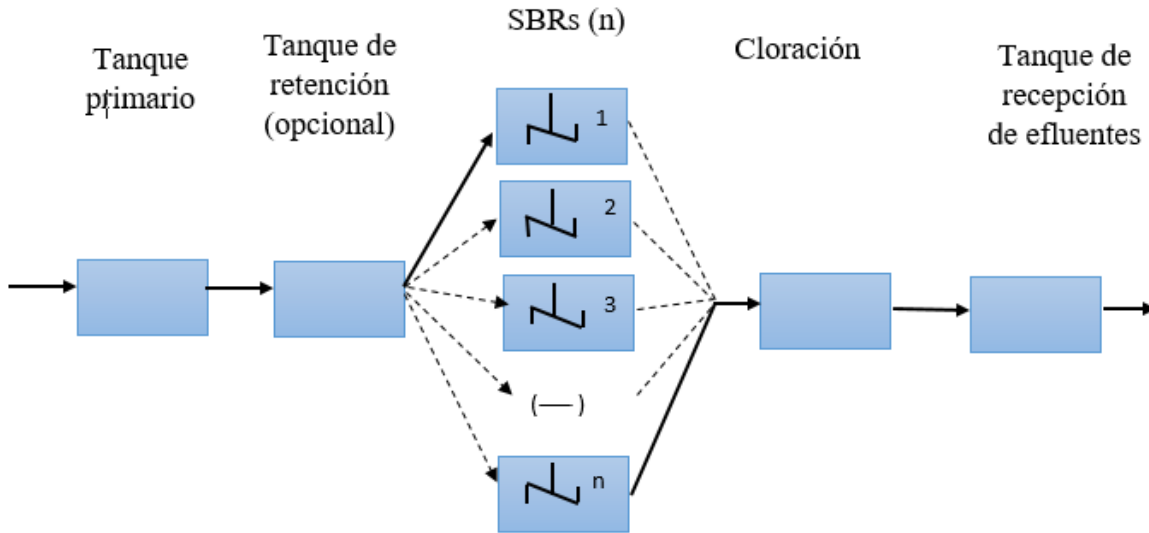


Figura 7. Diagrama funcionamiento planta de tratamiento de lodos activados SBR

Para manejar un flujo continuo de aguas residuales, es necesario tener más de un tanque reactor ya que la fase de llenado es solo una parte del ciclo. Independientemente del criterio opcional del tanque de retención después del tratamiento primario, el tiempo de un ciclo está determinado por el número de tanques de reacción con los que se trabajen y del cociente del tiempo de llenado entre el tiempo del ciclo (FTR).

El número de tanques que se determina usar para un sistema depende de la calidad de agua tratada que se quiera obtener, es decir, de los contaminantes que se quieran eliminar.

Un modelo que describe los procesos de lodos activados nos proporciona información de la remoción de nutrientes de las aguas residuales en términos de variables operacionales. Un proceso de lodos activados es un sistema de crecimiento microbiano, en donde la tasa de crecimiento está afectada por la disponibilidad del sustrato.

4.3. Aclimatación de lodos activados

Si sabemos que la materia orgánica de las aguas residuales es biológicamente degradable, es importante detenerse a estudiar la importancia de los fenómenos biológicos que suceden durante el proceso, los diferentes tipos de microorganismos que lo realizan y los patrones metabólicos que siguen los microorganismos. Uno de los objetivos de los tratamientos biológicos es el de coagular y remover los sólidos coloidales no sedimentables y estabilizar la materia orgánica, aunque en aguas residuales municipales se pretende reducir el contenido orgánico y en algunos casos nutrientes como fósforo y nitrógeno. Para las aguas residuales industriales se requiere reducir la concentración de compuestos orgánicos e inorgánicos y para el caso de las aguas residuales agrícolas, que es el tema principal de este trabajo, se requiere la remoción de nutrientes, principalmente fósforo y nitrógeno.

Las bacterias son los microorganismos encargados de remover la materia orgánica (DBO), la coagulación de sólidos suspendidos y la estabilización de materia orgánica. Para que estos puedan desarrollarse adecuadamente es necesario alimentarlos con la materia orgánica coloidal y disuelta, de esta manera llevaran a cabo sus funciones metabólicas, crecimiento y reproducción. Debido a su diferencia de gravedad específica entre la biomasa y el agua, se pueden separar por sedimentación.

Es necesario tomar en cuenta los siguientes puntos para llevar a cabo un buen proceso de tratamiento biológico de aguas, tales como:

- Necesidades nutricionales de los microorganismos
- Factores ambientales que afectan el crecimiento microbiano
- Metabolismo de los microorganismos
- Relación entre crecimiento microbiológico y utilización del sustrato

Para que los organismos dispongan de un medio confiable es necesaria la regulación de pH con un rango óptimo de entre 6.5 y 8.5, la temperatura afecta directamente el nivel de actividad de las bacterias con un rango óptimo de 25-32 °C, la adición de nutrientes o trazas, que el proceso sea aerobio o anaerobio y la mezcla adecuada del sistema (Esperanza, R., 2018).

Para asegurar que los microorganismos se desarrollen es indispensable tener en cuenta el tiempo de permanencia suficiente en el sistema, el cual está determinado por la tasa de crecimiento microbiano y ésta a su vez, se desarrolla de manera paralela con la velocidad a la que las bacterias metabolizan los sustratos.

La diferencia tiene que ver con los productos que se tiene después de oxidar la materia orgánica contaminante. En el proceso aerobio, las bacterias emplean del 60 al 65% de la energía del sustrato para crear nuevas células y el resto se disipa en calor; para las bacterias anaerobias, utilizan solo el 10% de la energía de su alimento o sustrato para reproducirse y el resto se convierte en metano y dióxido de carbono.

El crecimiento microbiano en presencia de sustancias tóxicas es posible; pues muchos de los microorganismos pueden utilizar estos compuestos como fuente de carbono por mecanismos metabólicos llamados cometabolismo. La degradación puede ser de manera aerobia y/o anaerobia dependiendo del tipo de compuestos, de los microorganismos y de las condiciones ambientales.

El proceso que se lleva a cabo de manera aerobia, se divide en tres fases principales: hidrólisis de la molécula orgánica compleja, la descomposición de los monómeros en intermediarios y el ciclo de Krebs durante el cual se genera agua como producto final, dióxido de carbono y amoníaco como se muestra en la figura 8 A.

Para el proceso anaerobio, los compuestos que se generan son el bióxido de carbono, nitritos y nitratos o sulfatos los cuales se usan como receptores de electrones para dar paso a una serie de reacciones complejas. Los reactores que se utilizan para este proceso pueden ser con crecimiento celular en suspensión o con biomasa fija como se muestra en la figura 8 B.

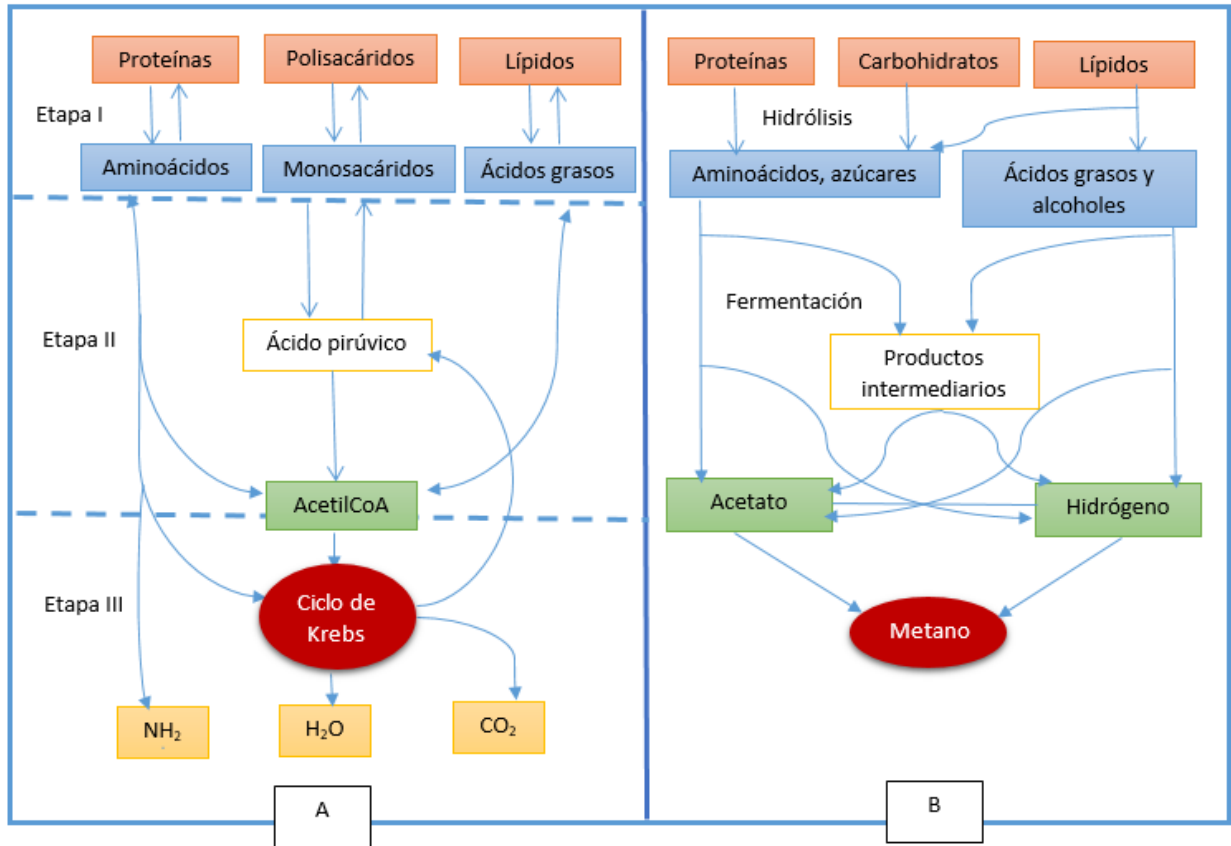


Figura 8. Proceso aerobio (A) y proceso anaerobio (B)

El tiempo de generación de una bacteria, generalmente por fisión binaria requiere de entre veinte minutos y varios días, esto depende del ambiente en el que se desarrollen, tiene que ver con la disponibilidad del sustrato, concentración de nutrientes y del tamaño del sistema (Apella y Araujo, 2018).

La mayoría de los lodos activados contienen colonias de microorganismos mixtas (Moeller y Tomasini, 2018), para las cuales existe una curva particular de crecimiento como la que se presenta en la figura 9.

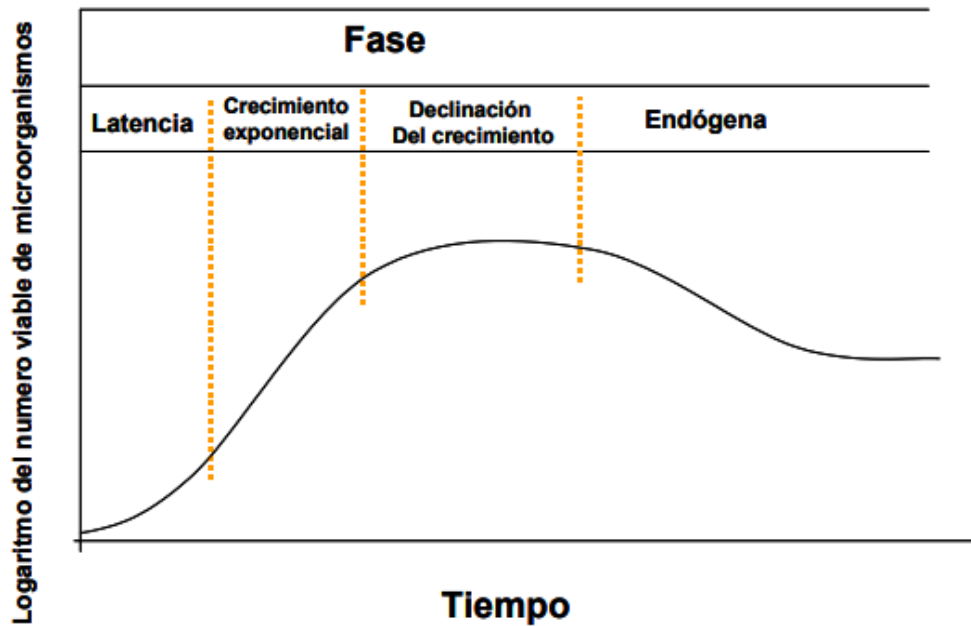


Figura 9. Crecimiento bacteriano para microorganismos mixtos

Endógena: Que se genera por causas internas al sistema de lodos activados

Los criterios que se siguen para la carga de lodos activados están ligados a lo siguiente (Moeller y Tomasini, 2018):

- Relación de alimento-microorganismos (F/M): está expresada en kg de DBO o DQO aplicada por kg de sólidos suspendidos del licor mezclado ($SSLM$) por día, es la masa del sustrato que se alimenta al tanque contra la masa de sólidos suspendidos en el tanque por día .
- Tiempo de retención celular $TMRC$: está representado en días y se refiere al tiempo que permanecen los sólidos biológicos.
- Configuración del reactor: los hay de flujo pistón y mezcla completa, que son los más comúnmente utilizados.
- El volumen basado en la relación alimento-microorganismos está dado por la siguiente relación:

$$V=QS_0XFM \dots(10)$$

Durante la operación de lodos activados se pueden presentar los siguientes obstáculos; abultamiento, que se refiere al fenómeno en el que el lodo del tanque de aeración no sedimenta, esto se presenta por el crecimiento de organismos filamentosos y/o el crecimiento de microorganismos que incorporan volúmenes importantes de agua y entonces la densidad de los lodos se aproxima a la del agua, lo que propicia a la no sedimentación; otro problema es el

espumamiento el cual es causado por el crecimiento de organismos llamados nocardia, que son hidrofóbicos (Moeller y Tomasini, 2018):

Para controlar el crecimiento de organismos filamentosos, se pueden tomar algunas medidas; agregar cloro o peróxido al lodo activado de retorno, adición de nitrógeno y fósforo, modificar la relación F/M con el sustrato, es decir, con la alimentación del tanque. Por otro lado, para controlar el crecimiento de nocardia se puede evitar el contacto de la espuma formada inicialmente con las de más etapas del proceso, así como adicionar cloro disuelto en la superficie en forma de aerosol. Para la relación F/M se considera la cantidad de materia orgánica que entra al reactor y su relación con los microorganismos, los valores típicos para aguas municipales van de 0.15 a 0.45 mg/L pero se explican mejor estos valores en la siguiente tabla dependiendo del origen del agua (Ramírez, E., 2004).

- $F/M = S_0/X_v t$
- F/M = Relación alimento microorganismos, mg /mg -día
- S_0 = DBO o DQO degradable en el influente, mg/L
- X_v = Biomasa en el tanque de aeración, mg SSV/L
- t = tiempo de retención hidráulico, días

5. Clorpirifos como contaminante de preocupación emergente

El clorpirifos etil es un químico organofosforado, clorado, de aspecto cristalino y blanco con aroma fuerte; utilizado como insecticida de alto espectro en las viviendas y en agricultura para controlar plagas de cucarachas, termitas, pulgas, garrapatas en ganado y es rociado en los cultivos para controlar algunas plagas (Cruz, E. *et al*, 2006).

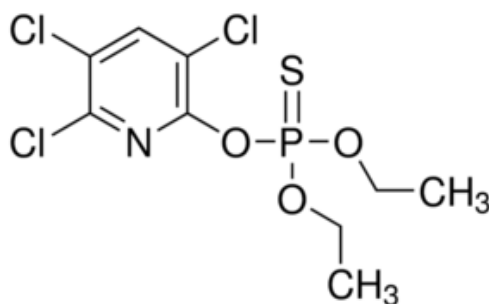


Figura 10. Molécula química clorpirifos etil

Es poco soluble en agua (0.941 mg/L a 20°C (Watts, 2012)), pero se mezcla bien con sustancias oleosas, su persistencia en el suelo es de extrema a no persistente, su movilidad en el suelo es de ligera a inmóvil. En Holanda se tiene un límite de residuos de clorpirifos en agua superficial de 0.003 µg/L (ATSDR, 2016). El tiempo de vida media en el agua está reportado de hasta 200 días sin luz solar y en medio aerobio, esto excede el permisible de insecticidas permitidos en la

convención de Estocolmo, el cual es un acuerdo que tiene como objetivo adoptar medidas de control para la producción, utilización, exportación e importación de los contaminantes orgánicos persistentes, a pesar de que el clorpirifos no entra dentro de los químicos en este tratado, hay estudios que afirman tiene todas las características químicas y toxicológicas para estar dentro del acuerdo (Watts, 2012).

Es estable en medios ácidos o neutros e inestable en alcalinos. Su hidrólisis incrementa con el pH (Cruz,E. et al, 2006). Puede causar irritación ocular que en exposición continua causa síntomas parecidos a los de la influenza, desorientación, pérdida de memoria, pérdida de concentración, depresión, irritabilidad, insomnio y dificultad para hablar. El clorpirifos entra al medio ambiente cuando se aplica a cosechas, prados, animales domésticos y de campo y viviendas, y de manera indirecta por volatilización, los derrames y la eliminación de desechos de clorpirifos. (ATSDR,2016).

El clorpirifos y otros organofosforados fueron creados inicialmente como agentes nerviosos durante la guerra, estos compuestos inhiben la acetilcolina que es vital para transmitir señales al sistema nervioso del cuerpo (Radio bilingüe, 2017).

Afecta principalmente a especies acuáticas como peces, crustáceos, anfibios con toxicidad de media a extrema, siendo para aves alta a media, abejas de extrema a alta, lombrices de tierra media y algas (Cruz,E. et al, 2006).

Este contaminante se absorbe principalmente por vía oral, cutánea y respiratoria. La contaminación de productos alimenticios con trazas de plaguicidas encabeza el contacto por vía oral al ser humano, sin embargo, las personas principalmente expuestas son las encargadas de aplicar el clorpirifos en las zonas rurales. El clorpirifos se ha encontrado en por lo menos 7 de los 1,430 sitios de la lista de prioridades nacionales identificados por la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés).

Los síntomas de intoxicación aguda incluyen dolor de cabeza, náuseas, espasmos musculares y convulsiones y en casos extremos la muerte (Verma, Poonam y Dixit, 2012). Los defectos congénitos humanos también se han asociado con exposición al clorpirifos y sus productos; encontrando este contaminante leche materna, moco cervical y cordón umbilical (Watts, 2012). También afecta al sistema reproductor masculino. Es tóxico para una variedad de artrópodos beneficiosos como escarabajos, mariquitas, avispas y abejas. Mata peces en concentraciones tan bajas como partes por billón (Verma, Poonam y Dixit, 2012).

Capítulo II. Procedimiento experimental

1. Procedimiento experimental

Para el desarrollo del presente proyecto, se efectuaron veinte experimentos para la parte fotocatalítica y diez experimentos para la parte biológica (lodos activados).

Se preparó una serie de soluciones de clorpirifos acuoso en el laboratorio como agua patrón para representar aguas de lavado de recipientes del clorpirifos (representativa de una planta de reciclado de este tipo de residuos peligrosos) con tres concentraciones diferentes (150, 50 y 25 ppm), con la finalidad de hacer pruebas preliminares y conocer las condiciones iniciales de trabajo.

Una vez definida la mejor concentración en el reactor fotocatalítico, que fue a 50 ppm (figura 11) se procedió a hacer experimentaciones preliminares con dos diferentes oxidantes (persulfato de sodio y peróxido de hidrógeno) y con el reactor horizontal.

Ya definida la concentración inicial del contaminante y del oxidante adecuadas, con base en las pruebas preliminares, se hizo la experimentación con cambios de pH (natural, 7,5 y 9) en pruebas por duplicado, ya con el reactor inclinado a 19.4° , 0.5 g/L del fotocatalizador y con seguimiento a la trayectoria solar para captar la mayor cantidad de radiación.

Además, se aclimató una muestra de lodos activados obtenidos de la planta de tratamiento de aguas residuales Perinorte durante nueve semanas, suministrando nutrientes (K_2SO_4 , $MgSO_4$, $CaCl_2$, $FeCl_2$ y NH_4Cl), sacarosa cada tercer día (30.6 g) y clorpirifos a 150 ppm cada tercer día en diferentes cantidades; sin embargo, el clorpirifos no fue consumido por los microorganismos.

Posteriormente, se ensambló el reactor biológico discontinuo o SBR (figura 17) y los efluentes obtenidos del reactor fotocatalítico de experimentos a diferentes valores de pH inicial fueron sometidos a ciclos de reacción biológica de la siguiente manera: dos horas aerobias y dos horas anóxicas; debido a que las absorbancias obtenidas al principio y final de estas reacciones biológicas no indicaban oxidación bioquímica del clorpirifos, se optó por no continuar con una segunda fase de pruebas inicialmente planteadas hacer cambios de fracción en tiempo de la reacción aerobia-anóxica.

Por último, los efluentes de las pruebas fotocatalíticas a pH natural se sometieron a ciclos largos dentro del reactor SBR, con duración de seis días.

Experimentación fotocatalisis heterogénea

Se trataron 1.5 L agua contaminada (patrón) con clorpirifos etil comercial a 50 ppm (representa agua de lavado de envases contenedores del contaminante) en el reactor fotocatalítico heterogéneo, en días soleados con seguimiento a la trayectoria del sol con TiO_2 P25 comercial como catalizador a una concentración de 0.5 g de TiO_2 / L y como oxidante H_2O_2 con un total de 42.5 mL al 3% para cada reacción; se llevaron a cabo experimentaciones por duplicado a cuatro diferentes pH 7, 5, 9 y el pH natural, a la concentración de clorpirifos con mayor eficiencia de oxidación.

Durante la experimentación, se tomaron mediciones de irradiancia en la superficie inclinada del reactor (19.4°) para saber la energía recibida, así como muestreo de 4 mL del agua tratada cada 10 minutos para la primera media hora de reacción y, después cada media hora hasta completar tres horas de reacción.

Para cada tiempo de reacción se toma una muestra de 4 mL, esta se filtra con una membrana “filter type de 45 µm” y se pone en una celda de cuarzo de 10 mm para posteriormente leerla en el espectrofotómetro, desde el tiempo cero hasta culminar las tres horas de reacción. Una vez terminada la reacción se vacía el reactor y se mide el volumen final para calcular el volumen evaporado y corregir la cinética de reacción.

Del efluente obtenido de cada reacción se toman 250 mL, se etiquetan y se congelan para posteriormente tratarlos con el reactor biológico.

Adicionalmente, se efectuaron pruebas a 150 y 25 ppm del contaminante, tratadas de la misma manera que se describió antes.

Aclimatación de lodos

Antes de poner a reaccionar el efluente extraído del reactor fotocatalítico se aclimataron los lodos, los cuales se recolectaron de la planta tratadora de aguas ubicada en galerías peri norte, hacienda de sierra vieja 2, hacienda del parque, en donde se tratan aguas residuales urbanas de Cuautitlán, Naucalpan y Tlalnepantla.

El reactor donde se llevó a cabo la aclimatación de los lodos consiste en un contenedor abierto de aproximadamente 4 litros de capacidad con una bomba de aire de diafragma, conectada a un timer y a un difusor de oxígeno por medio de una manguera. Para aclimatar los lodos a su nuevo entorno se les suministró 32.5 g sacarosa cada tercer día y nutrientes (cloruro de amonio, fosforo de potasio, sulfato de magnesio, cloruro de calcio y cloruro de fierro) a las concentraciones descritas en la tabla 1.

Información adicional de cómo fueron aclimatados los lodos por nueve semanas, se encuentra en el anexo 1.

Tabla 1. Concentraciones de nutrientes aportadas al tanque para aclimatamiento.

Sustancia	Cantidad [g/L]
<i>MgSO₄ * 7H₂O</i>	22.5
<i>CaCl₂</i>	27.5
<i>FeCl₃ * 6H₂O</i>	0.5
<i>NH₄Cl</i>	2.3

Para el sulfato de potasio se, estima una concentración de $1 \times 10^{-3} M$ ya que no se encuentra indicado en el stand methods para DBO.

Reacción biológica (SBR convencional)

Una vez que los lodos fueron sometidos a condiciones de alimentación, se armó el reactor biológico de 390 mililitros, con 310 mililitros de volumen remanente y 80 mililitros de volumen de recambio para cada efluente (véase imagen de reactor en figura 17), como la alimentación de los microorganismos fue con sacarosa, la concentración de azúcar era muy grande por lo que para poner los lodos en el reactor primero se lavaron con agua tridestilada.

El ciclo de reacción biológica sigue cinco pasos, programados cada día en horarios específicos:

- 1) Llenado, se lleva a cabo de manera instantánea (8:59-9:00 h)
- 2) Inicio de reacción (9:00 h)
- 3) Reacción anóxica, se programa timer de mezclado durante dos horas(9:00-11:00 h)
Reacción aerobia, se programa timer de aireación durante dos horas (11:00-13:00 h)
- 4) Decantación, se detiene mezclado y aireación durante hora y media(13:00-14:30 h)
- 5) Vaciado, se programa timer de la bomba conectada a la manguera de vaciado, para vaciar los 80 mililitros de recambio en 2 minutos (14:30-14:32)

Para cada muestra, se filtra con membrana “filter type de $0.45 \mu m$ ” y se dispone en una celda fotocatalítica para leer absorbancia en el espectrofotómetro al inicio y pasando dos y cuatro horas respectivamente.

Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Para medir la demanda química de oxígeno se llevó a cabo el procedimiento de reflujo cerrado de APHA/AWWA/WEF (2013) adaptado a micro escala para la cual se ponen las soluciones que se muestran en la tabla 2 en un tubo de vidrio de borosilicato previamente lavados con agua tridestilada con pipetas volumétricas clase A.

Tabla 2. Cantidades de soluciones DQO a micro escala

Solución	Cantidad (mL)
Muestra	1.0
Solución catalizadora	1.0
Solución de digestión	0.5

La solución catalizadora con tiene $Ag_2SO_4 + H_2SO_4$ y la solución digestora contiene $Cr_2O_7^{2-} + HgSO_4 + H_2SO_4 + H_2O$.

Se agitaron los viales y se cerraron con fuerza para ser llevados al digestor de DQO precalentado a 150 °C, se digirieron por dos horas, programadas en el timer del digestor. Una vez digeridas las muestras, se dejaron enfriar a temperatura ambiente con flujo de aire y se pusieron en una celda de cuarzo de 10 mm para medir su absorbancia en el espectrofotómetro UV y por medio de la ecuación determinar DQO.

Se hizo una curva de calibración de DQO con biftalato de potasio, con blanco de agua tridestilada, las concentraciones son las siguientes: 20 ppm, 60 ppm, 100 ppm y 150 ppm. Las soluciones se llevaron a digestión durante dos horas y se midió la absorbancia en el espectrofotómetro, se hizo una gráfica de concentración de biftalato contra absorbancia, se obtuvo la linealidad de la curva y se determinó la siguiente ecuación.

$$ABS = 9.71212 \times 10^{-5} (DQO) + 0.01018 \dots (12)$$

Donde la absorbancia se mide a 620 nm y DQO es la demanda química de oxígeno. Despejando de la ecuación 12.

$$DQO = \frac{y - 0.01018}{9.71212 \times 10^{-5}} \dots (13)$$

2. Diseño experimental

Se propusieron las siguientes corridas experimentales para determinar el orden de los métodos (fotocatalítico y biológico) en el que se manifiesta una mayor eficiencia para la oxidación del contaminante con un tiempo de reacción de 3 horas para fotocatalítico y 4 horas para el total del biológico.

Tabla 3. Tabla de muestreo para orden de procesos

Condiciones: (fotocatalítico) pH= 7 (biológico) 1:A/1:B		
Orden de tratamiento	Corrida	[Plaguicida]
Fotocatalítico/biológico	1	
	2	
Biológico/fotocatalítico	1	
	2	

Nota: Fracción de tiempo para reactor biológico. A: Anóxico B: Aerobio

Sin embargo, tras efectuar los experimentos fotocatalítico-biológico, se observó que el reactor de lodos activados SBR no presenta los microorganismos necesarios para oxidar la molécula del clorpirifos. Por ello, los experimentos biológico-fotocatalítico no fueron efectuados y se experimentó con base en la tabla 4.

Tabla 4. Tabla de muestreo

Condiciones: (fotocatalítico) pH= 7 (biológico) 1:A/1:B

Orden de tratamiento	Corrida	[Plaguicida]
Fotocatalítico/biológico	1	
	2	

Con el arreglo que presentó una mejor eficiencia de remoción se procedió a proponer diferentes valores de pH (5, 7, 9 y natural) en cada corrida para el tratamiento fotocatalítico. Para el tratamiento biológico se propone tiempo de reacción de cuatro horas con dos horas de reacción aerobia y dos horas de reacción anóxica.

Tabla 5. Tabla de muestreo para fracción de tiempo reactor SBR

	Orden del procedimiento con mayor grado de oxidación del contaminante	pH (fotocatalítico)			
		5	7	9	Natural
Fracción de tiempo para reactor biológico. A: Anóxico B: Aerobio	1A/1B				

3. Material y reactivos

Algunos de los materiales y reactivos utilizados durante el proceso experimental se encuentran en la tabla 7.

Tabla 7. Equipos y reactivos

Reactivos	Equipos
Clorpirifos (suspensión comercial al 20%)	Reactor fotocatalítico tipo CPC
TiO ₂ (P25, Evonik)	Reactor biológico discontinuo de 0.5 L
H ₂ O ₂ [Solución al 3%]	Digestor de DQO Hanna
K ₂ SO ₄ ,MgSO ₄ ,CaCl ₂ ,FeCl ₂ ,NH ₄ Cl [0.1 M]	Espectrofotómetro UV-Visible Shimadzu UV 1601
NaOH [0.1 M]	Radiómetro UVA Lutron, modelo YK35UV
HNO ₃ [1%]	Medidor de pH Hanna
KC ₈ H ₅ O ₄	
K ₂ Cl ₂ O ₇	
Soluciones para DQO	

A continuación, se describirán los equipos principales con los que se llevaron a cabo las experimentaciones.

- Reactor fotocatalítico




Reactor CPC que consiste en un sistema semi-cerrado compuesto por cuatro tubos de vidrio borosilicato, siete codos de media pulgada y tres conectores de media pulgada conectados con tubing flexible. Además, cuenta con un termómetro en la alimentación y descarga para monitorear la temperatura del líquido que se suministra y una bomba que ayuda a recircular el mismo. Es posible trabajarlo de manera inclinada debido a unas pequeñas ménsulas con bisagras agregadas al sistema.

La base del reactor fue construida con ácido poli-láctico (PLA, con una precisión de 0.1mm) mediante impresión 3D, el perfil del CPC en tres dimensiones fue realizado en AutoCAD 2012. Los espejos que recubren la base del perfil CPC están compuestos de aluminio electro-pulido en film auto-adherible (MirrorFilm; Flectech, USA).

El reactor es descrito a detalle en tesis de Trejo Arredondo Víctor Martín, 2017.

Con las siguientes especificaciones:

Tabla 8. Especificaciones reactor fotocatalítico

Parte del reactor	Nombre	Especificaciones
	Cuatro tubos de vidrio pyrex	$G_p = 2 \times 10^{-3} m$ $D_e = 0.031 m$ $L = 0.3 m$ $D_i = 0.027 m$
	Siete codos de PVC, cédula 40 ½ pulgada	$D_e = 0.028 m$ $D_i = 0.014 m$ $V = 15 mL$ $L_1 = 0.082 m$
	Tres conectores de PVC, cédula 40 ½ pulgada	$D_e = 0.021 m$ $D_i = 0.015 m$ $L_1 = 0.03 m$ $L_2 = 0.032 m$ $L_3 = 0.033 m$

$G_p =$ Grosor de pared

$D_e =$ Diámetro externo

$L =$ Longitud

$D_i =$ Diámetro interno

$V =$ Volumen

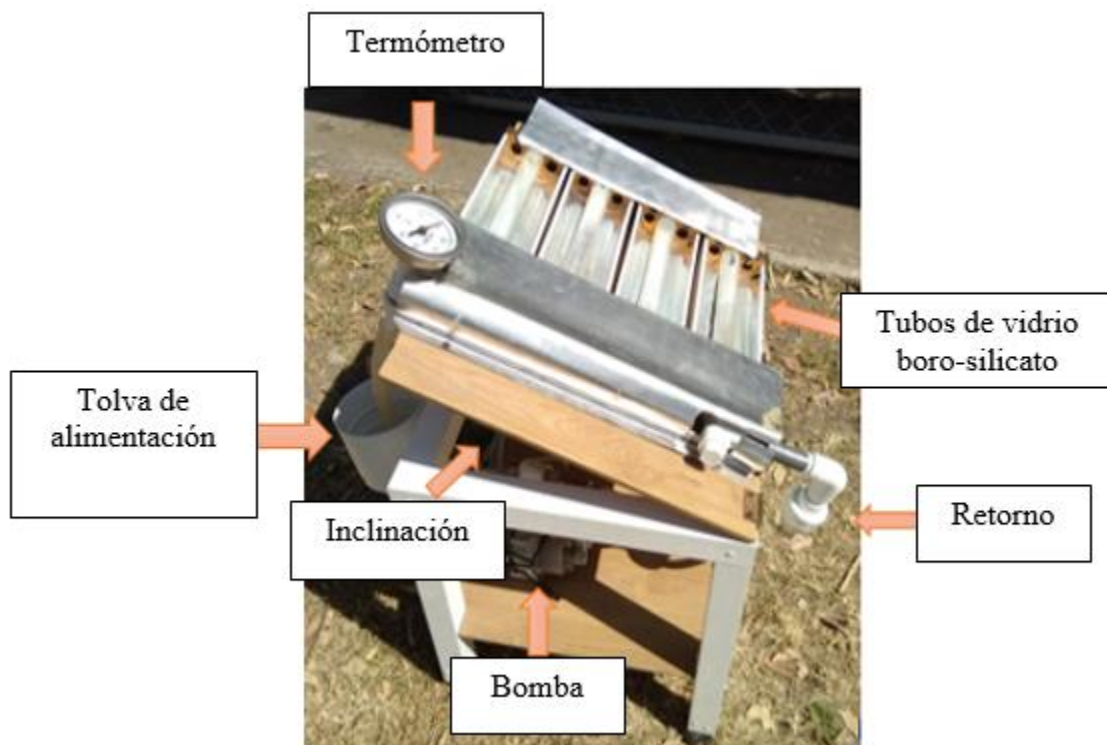


Figura 11. Reactor fotocatalítico heterogéneo

Para mayor descripción del equipo de la figura 11. véase en: Trejo,2017.

- Radiómetro UV YK-35UV

La sonda color negro tiene un sensor al centro en donde entra la luz UV y manda una señal enviando la respuesta a la pantalla en mW/cm^2



Figura 12. Radiómetro UV YK-35UV

- Espectrofotómetro UV-1601

Espectrofotómetro de doble haz, en la parte interna cuenta con la fuente luminosa, también conocido como haz, el cual pasa por una rendija de entrada y después por un prisma de dispersión, la luz ya dispersa pasa por la rendija de salida y después por la muestra que se encuentra en celdas de cuarzo de 10 mm, para al final pasar por un detector y mandar la señal a la computadora a la que se encuentra conectado.

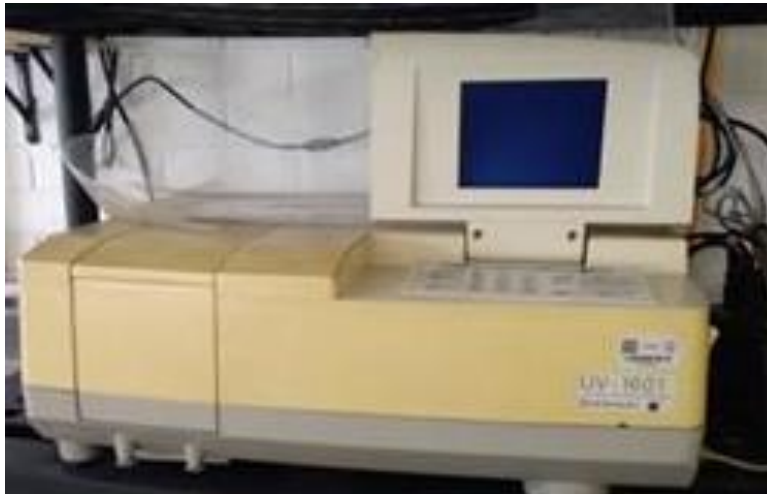


Figura 13. Espectrofotómetro UV-1601

- Celdas de cuarzo con paso óptico de 10 mm marcadas con una Q para región UV

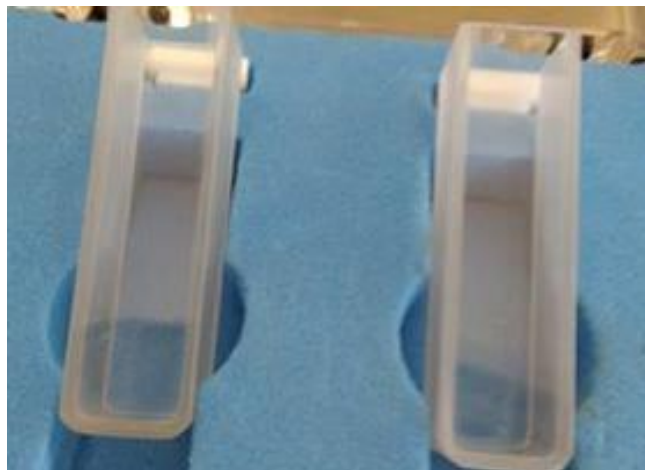


Figura 14. Celdas de cuarzo con paso óptico 10 mm

- Digestor DQO

Reactor HI 839800 de Hanna tiene un bloque metálico en el que se pueden poner hasta 25 muestras simultáneamente, cuenta con un sistema de control de temperatura de 105 y 150 °C según lo demanden los métodos estándar; además tiene un temporizador que se programa previamente, acompañado de una alarma para saber cuándo ha terminado la digestión.



Figura 15. Digestor DQO

- Medidor de pH

El medidor de pH HI-9124 de mano es resistente al agua, pre calibrado con soluciones tampón, también cuenta con un sensor de temperatura de acero inoxidable y una pantalla en donde arroja los datos de potencial de hidrógeno y temperatura.



Figura 16. Medidor de pH

- Reactor biológico

Consiste en un recipiente plástico de medio litro de capacidad en donde se pusieron lodos activados provenientes de la compañía mexicana de aguas S.A. de C.V. ubicada en hacienda del parque, 54769 Cuautitlán Izcalli, México los cuales fueron aclimatados por nueve semanas, teniendo como volumen remanente 310 mililitros y como volumen de recambio 80 mililitros, dentro de este

recipiente se tiene un difusor de piedra porosa conectado a un timer, además una manguera al nivel del volumen remanente conectada a una bomba para poder extraer el agua tratada, la alimentación en este reactor es instantánea y está montado sobre una parrilla magnética y dentro del recipiente también hay un agitador magnético para poder manejar la reacción de manera anóxica.



Figura 17. Reactor SBR

4. Variables

Existen variables de control y de respuesta, las primeras son las que controlamos con el fin de neutralizar o eliminar los defectos de la variable de respuesta y determinamos antes de experimentar; las de respuesta, también llamadas dependientes son los factores que observamos o medimos para determinar el efecto de la variable de control (Hernández, *et al*, 2001).

Durante la experimentación se tiene variables de control descritas en el apartado 6.3.1. y variables de respuesta, expuestas en el 6.3.2.

4.1. Variables de control

- pH inicial, se propone la variación de potencial de hidrógeno a cuatro diferentes valores, el natural, que es al que se encuentra el agua tridestilada del laboratorio, pH de 5, 7 y 9 ya que se espera un cambio en la estabilidad de la molécula clorpirifos.
- Tiempo de reacción tanto del reactor biológico como fotocatalítico, para el fotocatalítico es de tres horas y para el biológico de cuatro horas.

- Orientación del reactor fotocatalítico, con seguimiento manual, en un eje, de la trayectoria solar.
- Concentración de clorpirifos.

5. Variables de respuesta

- Absorbancia medida en el espectrofotómetro a lo largo del tiempo de reacción.
- Irradiancia medida con el radiómetro a lo largo del tiempo de reacción.
- Constante cinética aparente (k_{app}) de la reacción la cual depende en específico de la absorbancia que se mide durante el tiempo de reacción.
- Temperatura del agua tratada que depende de la energía que recibe el reactor durante la experimentación.
- DQO demanda química de oxígeno.

Capítulo III. Resultados

1. Resultados y análisis

Los primeros experimentos se llevaron a cabo para determinar las condiciones óptimas a las que podría operar el reactor fotocatalítico.

1.1. Preliminares

El experimento 1 se llevó a cabo el 14 de diciembre de 2018 con 1.5 L de clorpirifos a 150 ppm, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ a 1×10^{-3} M como oxidante, 0.2 g/L de TiO_2 como catalizador con un caudal de 1.75 L/min, con el reactor horizontal y clima soleado a pH natural.

Tabla 9. Resultados experimentales fotocatalisis heterogénea experimento 1

Tiempo de reacción [min]	Hora local	Irradiancia UV mW/cm ²	Energía UV [kJ]	Temperatura del agua [°C]	Absorbancia a volumen constante	Abs/Abs ₀	Eficiencia
0	12:07	-		-			
0	12:23	2.12	0.00	24	1.83	1.00	0.00
10	12:33	2.09	0.82	26	1.41	0.77	0.23
20	12:43	1.26	1.47	28	1.16	0.63	0.36
30	12:53	1.94	2.09	28	1.12	0.61	0.39
60	13:23	1.4	4.04	30	1.20	0.66	0.33
75	13:38	1.64	4.93	32	1.37	0.74	0.24
90	13:53	1.57	5.87	32	1.24	0.68	0.31
120	14:23	1.28	7.54	32	1.15	0.63	0.35
150	14:53	0.97	8.85	32	1.11	0.61	0.37

Para calcular el volumen final, se midió el volumen que se extrajo tras la prueba y se sumaron los mililitros que fueron utilizados para las muestras de medición en el espectrofotómetro como en la ecuación 14.

$$V_f = V_R + V_M \dots (14)$$

Dónde:

- V_R = Volumen extraído del reactor
- V_M = Volumen total de muestras

$$V_f = 1400 \text{ mL} + 40 \text{ mL} = 1440 \text{ mL}$$

Para obtener el volumen evaporado se restó el volumen inicial menos el final como en la ecuación 15.

$$V_e = V_0 - V_f \dots (15)$$

Dónde:

- V_0 = Volumen inicial
- V_f = Volumen final

$$V_e = 1500 \text{ mL} - 1440 \text{ mL} = 60 \text{ mL}$$

Como el clorpirifos absorbe a 250 nm se midió las absorbancias de la cinética de reacción a este valor, posteriormente se obtuvo la fracción de absorbancia como en la ecuación 16:

$$\text{Fracción de absorbancia} = \frac{Abs}{Abs_0} \dots (16)$$

Dónde:

- Abs= Absorbancia a través del tiempo
- Abs_0 = Absorbancia inicial

Se calculó la tasa de evaporación como en la ecuación 17 para saber cuántos mililitros de agua se evaporaron a lo largo de la reacción, para ello se dividieron los mililitros evaporados entre el tiempo total de reacción.

$$T_v = \frac{V_e}{t_T} \left[\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right] \dots (17)$$

Dónde:

- T_v = Taza de vaporización
- V_e = Volumen evaporado en mL
- t_T = Tiempo total de la reacción en minutos

Para el caso de la primera experimentación tenemos que la tasa de vaporización fué:

$$T_v = \frac{60 \text{ mL}}{150 \text{ min}} = 0.4 \text{ mL/min}$$

Se calculó entonces el volumen remanente como se muestra en la ecuación 18, que es el volumen que va quedando en el reactor a lo largo del tiempo, tras la evaporación:

$$V_R = V_0 - (t_n * T_v) \dots (18)$$

Dónde:

- V_R = Volumen remanente
- V_0 = Volumen inicial
- t_n = tiempo que lleva la reacción
- T_v = Taza de vaporización

Entonces la absorbancia a volumen constante que está expresada como Abs^* se obtuvo con la ecuación 19 de la siguiente manera:

$$Abs^* = \frac{Abs * V_R}{V_0} \dots (19)$$

Dónde:

- Abs^* = Absorbancia corregida o absorbancia a volumen constante
- Abs = Absorbancia en el tiempo de reacción
- V_R = Volumen remanente
- V_0 = Volumen inicial

Y se obtuvo la fracción de absorbancia corregida, como en la ecuación 20:

$$Abs^* / Abs_0^* \dots (20)$$

Luego, el menos logaritmo natural de la fracción corregida de absorbancia es obtenido como:

$$G_{UV} = -\ln \frac{Abs^*}{Abs_0^*} \dots (21)$$

Posteriormente, se obtuvo la integral gráfica de la irradiancia, con ayuda del programa origin8

$$E_{UV} = \int_0^t G_{UV} * dt \dots (22)$$

La dosis de energía del reactor se obtuvo de la multiplicación de la integral de la irradiancia por el área del reactor, que fue de $0.0648 m^2$

$$Energía UV = E_{UV} * A \dots (23)$$

El experimento 2 se llevó a cabo el 9 de enero de 2019 bajo las mismas condiciones del experimento 1.

Tabla 10. Resultados experimentales fotocatalisis heterogénea experimento 2

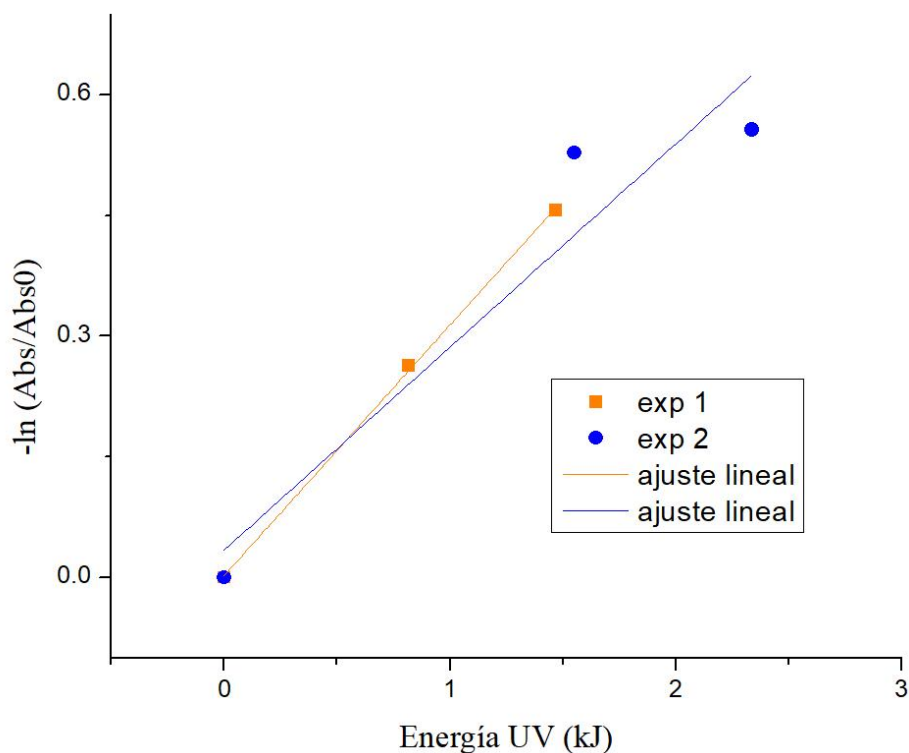
Tiempo de reacción [min]	Hora local	Irradiancia UV mW/cm ²	Energía UV [kJ]	Temperatura del agua [°C]	Absorbancia a volumen constante	Abs/Abs ₀	Eficiencia
0	10:40	-		-			
0	11:02	2.05	0.00	20	2.05	1.00	0.00
10	11:12	1.98	0.78	22	1.06	0.52	0.48
20	11:22	1.97	1.55	24	1.21	0.59	0.41
30	11:32	2.07	2.34	24	1.18	0.57	0.42
60	11:47	2.16	4.80	26	1.15	0.56	0.43
75	12:02	2.31	6.11	28	1.25	0.61	0.38
90	12:32	2.56	7.53	30	1.44	0.70	0.29
120	13:02	2.7	10.59	32	1.54	0.75	0.23

El volumen final y evaporado se calcula con la ecuación 14 y 15 respectivamente:

$$V_f = 1430 \text{ mL} + 36 \text{ mL} = 1466 \text{ mL}$$

$$V_e = 1500 \text{ mL} - 1466 \text{ mL} = 34 \text{ mL}$$

Con los datos anteriores de energía UV y el menos logaritmo de la fracción de absorbancia para la cinética de reacción de la experimentación 1 y 2 se graficaron los datos y se obtuvo la linealidad de la reacción, tomando en cuenta una reacción de pseudo orden uno.



Gráfica 1. Cinética de reacción fotocatalisis heterogénea experimentación 1 y 2

Según los resultados gráficos, el experimento 1 tiene una k'_{app} de 0.311 kJ^{-1} con una linealidad de r^2 de 0.998 y para el experimento 2 se obtuvo una k'_{app} de 0.252 kJ^{-1} con una r^2 de 0.835.

Como podemos ver en las dos experimentaciones anteriores, las eficiencias de oxidación de la molécula son muy bajas, de 32.55%, bajo estas condiciones la reacción no está en sus óptimas condiciones y se decide cambiar el oxidante a uno más fuerte que el persulfato de sodio a peróxido de hidrógeno.

1.2. Oxidaciones fotocatalíticas solares

El experimento 3 se llevó a cabo el 11 de enero de 2019 con 1.5 L de clorpirifos a 150 ppm, 10 mililitros de H_2O_2 al 3% como oxidante, 0.2 g/L de TiO_2 como catalizador, con el reactor horizontal y el clima se encontraba nublado a pH natural.

Tabla 11. Resultados experimentales fotocatalisis heterogénea experimento 3

Tiempo de reacción [min]	Hora local	Irradiancia UV mW/cm^2	Energía UV [kJ]	Temperatura del agua [$^{\circ}\text{C}$]	Absorbancia a volumen constante	Abs/Abs ₀	Eficiencia
0	11:19			-	-		
0	11:34	1.38	0.00	1.38	22	1.00	0.00
10	11:44	1.71	0.60	1.71	24	0.58	0.42
20	11:54	1.96	1.31	1.96	26	0.52	0.48
30	12:02	2	2.08	2.00	28	0.43	0.57
60	12:34	1.85	4.33	1.85	30	0.38	0.62
90	13:04	1.92	6.53	1.92	32	0.37	0.63
120	13:34	1.67	8.62	1.67	34	0.37	0.63

$$V_f = 1420 \text{ mL} + 32 \text{ mL} = 1452 \text{ mL}$$

$$V_e = 1500 \text{ mL} - 1452 \text{ mL} = 48 \text{ mL}$$

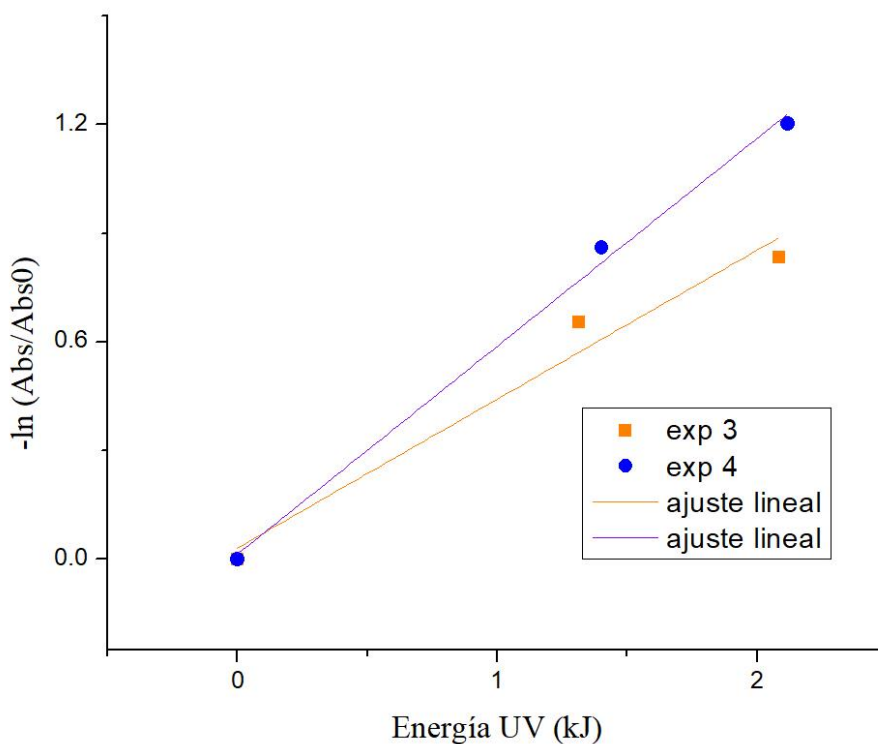
El experimento 4 se llevó a cabo el 15 de enero de 2019 bajo las mismas condiciones del experimento 3.

Tabla 12. Resultados experimentales fotocatalisis heterogénea experimento 4

Tiempo de reacción [min]	Hora local	Irradiancia UV mW/cm2	Energía UV [kJ]	Temperatura del agua [°C]	Absorbancia a volumen constante	Abs/Abs ₀	Eficiencia
0	11:30	-		-			
0	11:40	1.94	0.00	20	4.00	1.00	0.00
10	11:50	1.77	0.72	22	1.82	0.46	0.54
20	12:00	1.73	1.40	24	1.69	0.42	0.58
30	12:10	1.96	2.12	26	1.20	0.30	0.70
60	12:40	1.65	4.25	28	1.29	0.32	0.68
75	12:55	0.95	5.02	28	1.31	0.33	0.67
90	13:10	1.18	5.64	28	1.26	0.31	0.69
120	13:40	1.00	6.91	28	1.40	0.35	0.65

$$V_f = 1400 \text{ mL} + 32 \text{ mL} = 1432 \text{ mL}$$

$$V_e = 1500 \text{ mL} - 1432 \text{ mL} = 68 \text{ mL}$$



Gráfica 2. Cinética de reacción fotocatalisis heterogénea experimentación 3 y 4

La cinética de reacción del experimento 3 tiene una k_{app} de 0.410 kJ^{-1} con una r^2 de 0.944, mientras que el experimento 4 tiene una k_{app} de 0.573 kJ^{-1} con una r^2 de 0.993, podemos decir que el experimento 4 tiene una velocidad de reacción mayor que el 3, aunque son equiparables.

El cambio del oxidante inicial por el peróxido de hidrógeno al resultó de ayuda para la oxidación de la molécula, ya que ahora se observó eficiencia promedio de 64.55% en los experimentos 3 y 4; se pretenden que las eficiencias sean mayores que las obtenidas y para alcanzar el objetivo se debe cambiar la posición del reactor pues hasta el momento se trabajó de manera horizontal, pero, estudios realizados en la UNAM por Morales y Almanza (2018), comprueban que las superficies inclinadas reciben mayor energía solar por lo que ahora el reactor se trabajará de manera inclinada con ayuda de las ménsulas que el reactor tiene como soporte a 19.4° .

Tabla 13. Análisis ANOVA (Bonferroni) de oxidantes: peróxido de hidrógeno y persulfato de sodio

	Media	Estadístico t	Probabilidad	Significancia
peróxido persulfato	32	12.33968	0.0065	1

El análisis ANOVA de la tabla 13. para los oxidantes muestra los resultados según Bonferroni, el valor de sigma en 1 nos confirma que los resultados de las eficiencias son significativamente diferentes entre sí y se puede constatar de manera certera que el mejor oxidante para seguir con las experimentaciones fue el peróxido de hidrógeno y no el persulfato de sodio como se había planteado en un inicio.

Nota: Todos los análisis estadísticos se realizaron con un alpha de 0.05

El experimento 5 se llevó a cabo el 16 de enero de 2019 con 1.5 L de clorpirifos a 150 ppm, 10 mililitros de H_2O_2 al 3% como oxidante, 0.2 g/L de TiO_2 como catalizador, con el reactor inclinado y el clima se encontraba nublado a pH natural.

Tabla 14. Resultados experimentales fotocátalisis heterogénea experimento 5

Tiempo de reacción [min]	Hora local	Irradiancia UV mW/cm ²	Energía UV [kJ]	Temperatura del agua [°C]	Absorbancia a volumen constante	Abs/Abs ₀	Eficiencia
0	11:14	-		-			
0	11:32	2.73	0.00	22	4.00	1.00	0.00
10	11:42	2.40	1.00	24	2.45	0.61	0.39
22	11:54	2.35	2.11	26	0.37	0.09	0.91
30	12:02	2.29	2.83	28	0.34	0.08	0.92
60	12:32	2.90	5.85	30	0.33	0.08	0.92
90	13:02	3.81	9.77	32	0.42	0.10	0.90
120	13:32	2.13	13.23	34	0.47	0.12	0.88
180	14:32	2.39	18.50	34	0.49	0.12	0.88
223	15:15	1.59	21.83	34	0.48	0.12	0.88

$$V_f = 1350 \text{ mL} + 41 \text{ mL} = 1391 \text{ mL}$$

$$V_e = 1500 \text{ mL} - 1391 \text{ mL} = 109 \text{ mL}$$

Como se puede observar en la fila de irradiancia UV es mayor la incidencia de los rayos ya que el reactor se encuentra con una inclinación de 19.4° respecto a la horizontal.

El experimento 6 se llevó a cabo el 18 de enero de 2019 bajo las mismas condiciones del experimento 5.

Tabla 15. Resultados experimentales fotocátalisis heterogénea experimento 6

Tiempo de reacción [min]	Hora local	Irradiancia UV mW/cm ²	Energía UV [kJ]	Temperatura del agua [°C]	Absorbancia a volumen constante	Abs/Abs ₀	Eficiencia
0	10:38	-		-			
0	10:53	2.32	0.00	22	0.33	1.00	0.00
10	11:03	2.80	1.00	22	0.29	0.90	0.10
22	11:13	2.55	2.24	24	0.28	0.86	0.14
30	11:23	3.19	3.14	26	0.26	0.80	0.20
60	12:03	3.40	6.98	28	0.29	0.89	0.11
90	12:33	3.30	10.89	30	0.35	1.08	-0.08
105	12:48	1.79	12.37	30	0.36	1.11	-0.11
120	13:03	1.89	13.44	28	0.37	1.13	-0.13
150	13:33	3.99	16.87	30	0.38	1.18	-0.18

$$V_f = 1400 \text{ mL} + 42 \text{ mL} = 1442 \text{ mL}$$

$$V_e = 1500 \text{ mL} - 1442 \text{ mL} = 58 \text{ mL}$$

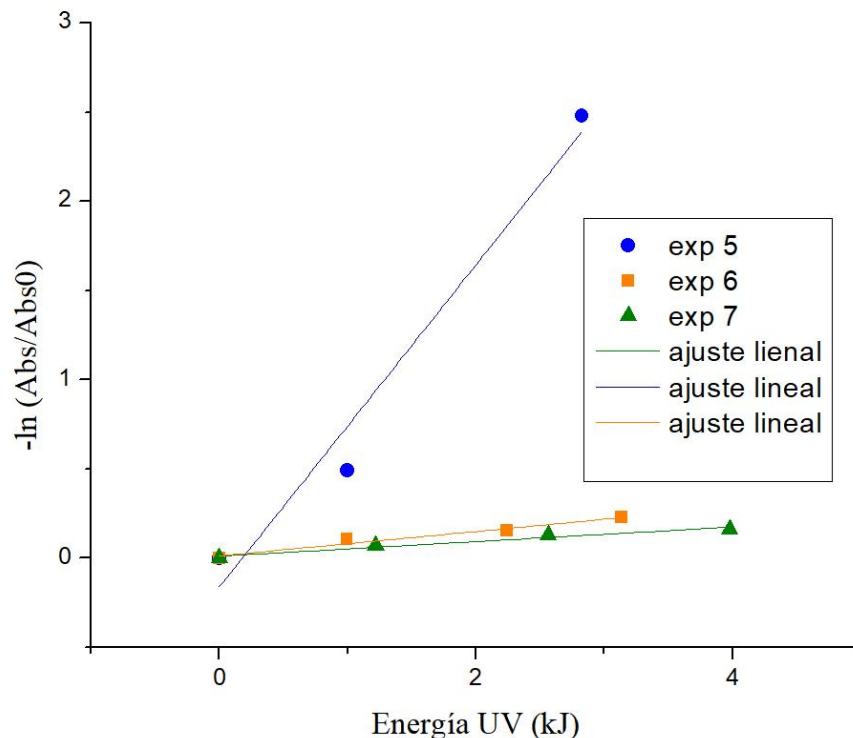
El experimento 7 se llevó a cabo el 21 de enero de 2019 bajo las mismas condiciones el experimento 5 y 6.

Tabla 16. Resultados experimentales fotocatalisis heterogénea experimento 7

Tiempo de reacción [min]	Hora local	Irradiancia UV mW/cm2	Energía UV [kJ]	Temperatura del agua [°C]	Absorbancia a volumen constante	Abs/Abs₀	Eficiencia
0	10:35	-		-			
0	11:00	3.02	0.00	22	0.32	1.00	0.00
10	11:10	3.25	1.22	24	0.29	0.93	0.07
20	11:20	3.67	2.56	26	0.28	0.88	0.12
30	11:30	3.61	3.98	28	0.27	0.85	0.15
60	12:00	4.32	8.60	32	0.28	0.87	0.13
90	12:30	4.69	13.86	34	0.36	1.15	-0.15
120	13:00	5.17	19.61	36	0.40	1.28	-0.28
150	13:30	5.05	25.57	38	0.41	1.29	-0.29
180	14:00	5.16	31.52	38	0.42	1.32	-0.32

$$V_f = 1320 \text{ mL} + 42 \text{ mL} = 1362 \text{ mL}$$

$$V_e = 1500 \text{ mL} - 1362 \text{ mL} = 138 \text{ mL}$$



Gráfica 3. Cinética de reacción fotocatalisis heterogénea experimentación 5,6 y 7

Las k_{app} del experimento 5 es de 0.9024 kJ^{-1} con una r^2 de 0.944, para el experimento 6 la k_{app} es de 0.068 kJ^{-1} mucho más baja que la primera con una r^2 de 0.951 y por último el experimento 7 tiene una k_{app} de 0.040 kJ^{-1} con una r^2 de 0.953.

En la experimentación número 5 se observa una eficiencia alta cercana al 80% sin embargo bajo las mismas condiciones se lleva a cabo el experimento 6 y 7 y las eficiencias son bajas a pesar de que el día es soleado, incluso en las tablas 15 y 16 se pueden observar eficiencias negativas lo cual es indicativo para pensar que se pueden estar formando subproductos y que el clorpirifos no se está oxidando adecuadamente. Para descartar cualquier posibilidad de error por experimentación se limpia el reactor completamente por fuera y por dentro pues se observaban residuos de materia sólida incrustada a la pared de los tubos pyrex de color café claro y se sigue trabajando bajo las mismas condiciones de reacción. Cabe destacar que hasta el momento la concentración que se ha trabajado de clorpirifos es bastante alta, de 150 ppm.

El experimento 8 se llevó a cabo el 20 de febrero de 2019 con 1.5 L de clorpirifos a 150 ppm, 10 mililitros de H_2O_2 al 3% como oxidante, 0.2 g/L de TiO_2 como catalizador, con el reactor inclinado y el clima se encontraba soleado a pH natural.

Tabla 17. Resultados experimentales fotocatalisis heterogénea experimento 8

Tiempo de reacción [min]	Hora local	Irradiancia UV mW/cm2	Energía UV [kJ]	Temperatura del agua [°C]	Absorbancia a volumen constante	Abs/Abs ₀	Eficiencia
0	12:18	-		-			
0	12:40	5.68	0.00	24	0.31	1.00	0.00
10	12:50	5.79	1.21	28	0.30	0.97	0.03
20	13:00	6.00	2.49	32	0.27	0.89	0.11
30	13:10	5.86	4.80	34	0.24	0.79	0.21
60	13:40	6.10	11.77	36	0.28	0.90	0.10
90	14:10	5.72	18.70	38	0.29	0.94	0.06
120	14:25	5.45	21.97	38	0.29	0.95	0.05
150	14:40	5.22	25.14	38	0.29	0.94	0.06
180	15:10	4.22	30.76	38	0.28	0.92	0.08

$$V_f = 1280 \text{ mL} + 44 \text{ mL} = 1324 \text{ mL}$$

$$V_e = 1500 \text{ mL} - 1324 \text{ mL} = 176 \text{ mL}$$

El experimento 9 se llevó a cabo el 21 de febrero de 2019 bajo las mismas condiciones del experimento 8.

Tabla 18. Resultados experimentales fotocatalisis heterogénea experimento 9

Tiempo de reacción [min]	Hora local	Irradiancia UV mW/cm2	Energía UV [kJ]	Temperatura del agua [°C]	Absorbancia a volumen constante	Abs/Abs ₀	Eficiencia
0	09:44	-		-			
0	10:00	3.12	0.00	22	0.29	1.00	0.00
10	10:10	3.53	1.29	24	0.26	0.89	0.11
20	10:20	3.83	2.72	26	0.23	0.79	0.21
30	10:30	4.20	4.28	28	0.21	0.70	0.30
60	11:00	5.42	9.89	32	0.21	0.70	0.30
90	11:30	5.18	16.08	32	0.24	0.80	0.20
105	11:45	5.70	19.25	34	0.25	0.85	0.15
120	12:00	5.60	22.54	34	0.25	0.86	0.14
150	12:30	6.26	29.46	36	0.27	0.91	0.09
180	13:00	6.40	36.84	38	0.27	0.92	0.08

$$V_f = 1380 \text{ mL} + 44 \text{ mL} = 1424 \text{ mL}$$

$$V_e = 1500 \text{ mL} - 1424 \text{ mL} = 76 \text{ mL}$$

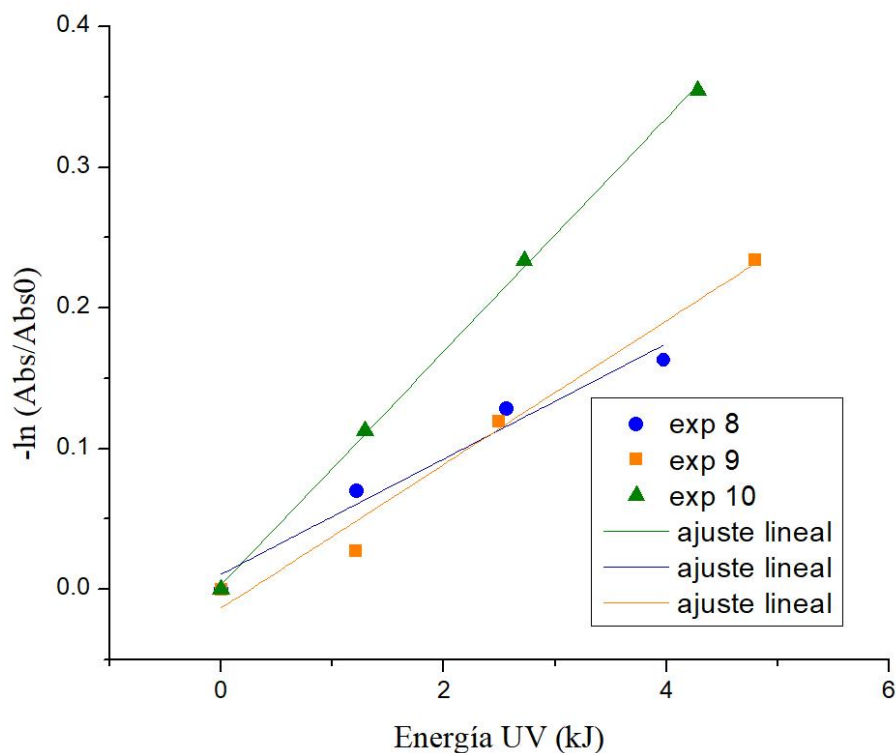
El experimento 10 se llevó a cabo el 26 de febrero de 2019 bajo las mismas condiciones del experimento 8 y 9.

Tabla 19. Resultados experimentales fotocatalisis heterogénea experimento 10

Tiempo de reacción [min]	Hora local	Irradiancia UV mW/cm ²	Energía UV [kJ]	Temperatura del agua [°C]	Absorbancia a volumen constante	Abs/Abs ₀	Eficiencia
0	10:20						
0	10:45	4.02	0.00	22	0.32	1.00	0.00
10	10:55	4.11	1.58	26	0.32	0.98	0.02
20	11:05	5.15	3.38	28	0.30	0.93	0.07
30	11:15	5.27	5.41	30	0.29	0.89	0.11
60	11:45	5.55	11.72	34	0.36	1.11	-0.11
75	12:00	6.00	15.08	36	0.40	1.25	-0.25
90	12:15	6.37	18.69	38	0.44	1.35	-0.35
120	12:45	6.42	26.15	40	0.46	1.43	-0.43
150	13:15	6.37	33.61	40	0.45	1.39	-0.39
180	13:45	5.77	40.69	42	0.44	1.37	-0.37

$$V_f = 1200 \text{ mL} + 44 \text{ mL} = 1244 \text{ mL}$$

$$V_e = 1500 \text{ mL} - 1244 \text{ mL} = 256 \text{ mL}$$



Gráfica 4. Cinética de reacción fotocatalisis heterogénea experimentación 8,9 y 10

Las kápp de las experimentaciones 8, 9 y 10 son de 0.051 kJ⁻¹, 0.083 kJ⁻¹ y 0.051 kJ⁻¹ respectivamente con r² de 0.970 para el experimento 8 y 0.999 para los experimentos 9 y 10.

En las experimentaciones 8, 9 y 10 se observa en las tablas de cinética de reacción para cada una de las eficiencias son muy bajas, no superan el 10% además se sigue observando la formación del sólido color café incrustado en los tubos pyrex, lo cual impide el paso de los rayos UV; como ya se había mencionado anteriormente, el clorpirifos se encuentra a muy alta concentración y se tiene como hipótesis que si se baja la concentración del contaminante de 150 ppm a 50 y 25 ppm con el fin de evitar la formación del sólido incrustado en los tubos se mejoraría la eficiencia, además se propone aumentar la cantidad de catalizador y oxidante, quedando para las próximas experimentaciones 42.5 mL de H₂O₂ de y 0.75 g de TiO₂ de en 1.5 L de agua, esto con el fin de mejorar las eficiencias de oxidación.

El experimento 11 se llevó a cabo el 27 de febrero de 2019 con 1.5 L de clorpirifos a 50 ppm, 42.5 mililitros de H₂O₂ al 3% como oxidante, 0.5 g/L de TiO₂ como catalizador, con el reactor inclinado y el clima se encontraba soleado a pH natural.

Tabla 20. Resultados experimentales fotocátalisis heterogénea experimento 11

Tiempo de reacción [min]	Hora local	Irradiancia UV mW/cm ²	Energía UV [kJ]	Temperatura del agua [°C]	Absorbancia a volumen constante	Abs/Abs ₀	Eficiencia
0	11:19	-		-			
0	11:30	5.46	0.00	22	0.75	1.00	0.00
10	11:40	5.93	2.21	28	0.67	0.89	0.11
20	11:50	6.04	4.54	30	0.57	0.75	0.25
30	12:00	6.27	6.93	34	0.47	0.62	0.38
60	12:30	6.39	14.32	38	0.28	0.38	0.62
90	13:00	6.38	21.77	38	0.19	0.26	0.74
120	13:30	5.87	28.91	40	0.18	0.24	0.76
150	14:00	5.53	35.56	38	0.17	0.23	0.77
180	14:30	5.11	41.76	40	0.16	0.22	0.78

$$V_f = 1400 \text{ mL} + 40 \text{ mL} = 1440 \text{ mL}$$

$$V_e = 1500 \text{ mL} - 1440 \text{ mL} = 60 \text{ mL}$$

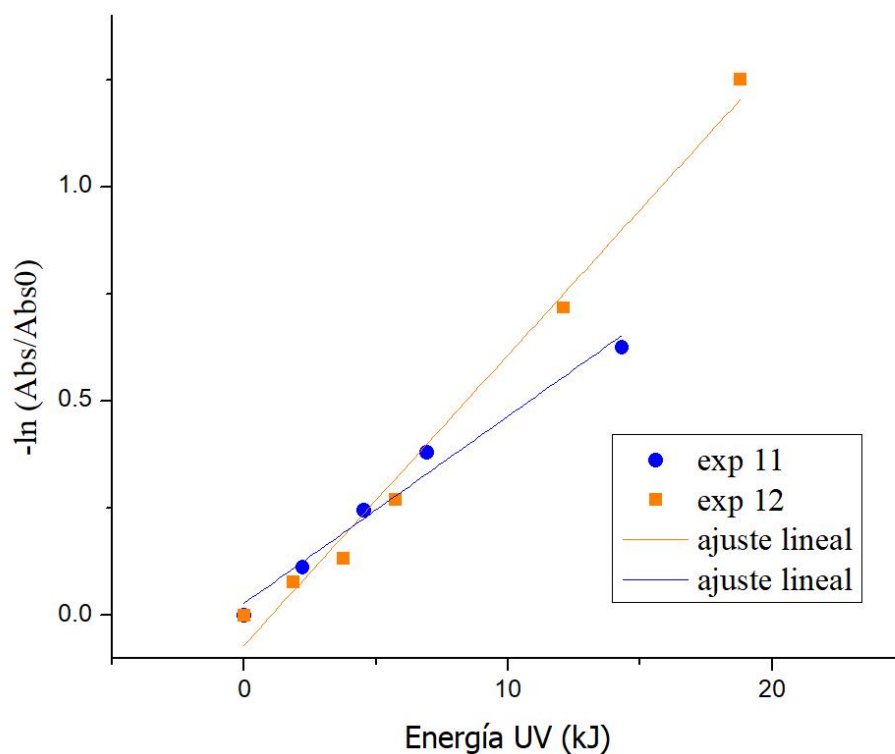
El experimento 12 se llevó a cabo el 28 de febrero de 2019 bajo las mismas condiciones que el experimento 11.

Tabla 21. Resultados experimentales fotocátalisis heterogénea experimento 12

Tiempo de reacción [min]	Hora local	Irradiancia UV mW/cm ²	Energía UV [kJ]	Temperatura del agua [°C]	Absorbancia a volumen constante	Abs/Abs ₀	Eficiencia
0	10:37	-		-			
0	11:00	4.77	0.00	24	0.83	1.00	0.00
10	11:10	4.76	1.85	26	0.77	0.93	0.07
20	11:20	5.02	3.75	30	0.73	0.88	0.12
30	11:30	5.23	5.75	32	0.63	0.76	0.24
60	12:00	5.68	12.11	38	0.40	0.49	0.51
90	12:30	5.82	18.82	38	0.24	0.29	0.71
120	13:00	5.78	25.58	40	0.13	0.16	0.84
150	13:30	5.30	32.04	40	0.12	0.14	0.86
180	14:00	4.78	37.92	40	0.11	0.13	0.87

$$V_f = 1300 \text{ mL} + 40 \text{ mL} = 1340 \text{ mL}$$

$$V_e = 1500 \text{ mL} - 1340 \text{ mL} = 160 \text{ mL}$$



Gráfica 5. Cinética de reacción fotocátalisis heterogénea experimentación 11 y 12

Las kápp de las experimentaciones 11 y 12 fueron de 0.044 kJ⁻¹, 0.544 h⁻¹ y 0.067 kJ⁻¹, 0.78 h⁻¹ con una r² de 0.974 y 0.985 respectivamente.

En los experimentos 11 y 12 se puede observar en las tablas de cinética de reacción que hay una buena eficiencia para la concentración de 50 ppm y bajo las condiciones de reacción propuestas, cercanas al 70-80%, además, durante estas experimentaciones ya no se observó la formación del sólido café que antes se incrustaba en los tubos en donde se lleva a cabo la reacción.

El experimento 13 se llevó a cabo el 01 de marzo de 2019 con 1.5 L de clorpirifos a 25 ppm, 42.5 mililitros de H₂O₂ al 3% como oxidante, 0.5 g/L de TiO₂ como catalizador, con el reactor inclinado y el clima se encontraba soleado.

Tabla 22. Resultados experimentales fotocátalisis heterogénea experimento 13

Tiempo de reacción [min]	Hora local	Irradiancia UV mW/cm ²	Energía UV [kJ]	Temperatura del agua [°C]	Absorbancia a volumen constante	Abs/Abs ₀	Eficiencia
0	11:34	-		-			
0	11:50	5.63	0.00	24	0.68	1.00	0.00
10	12:00	5.55	2.17	28	0.69	1.02	-0.02
20	12:10	5.57	4.34	32	0.66	0.98	0.02
30	12:20	5.90	6.56	36	0.63	0.93	0.07
60	12:50	5.86	13.42	38	0.52	0.76	0.24
90	13:20	5.68	20.15	40	0.42	0.61	0.39
120	13:50	5.06	23.29	40	0.30	0.45	0.55

$$V_f = 1350 \text{ mL} + 32 \text{ mL} = 1382 \text{ mL}$$

$$V_e = 1500 \text{ mL} - 1382 \text{ mL} = 118 \text{ mL}$$

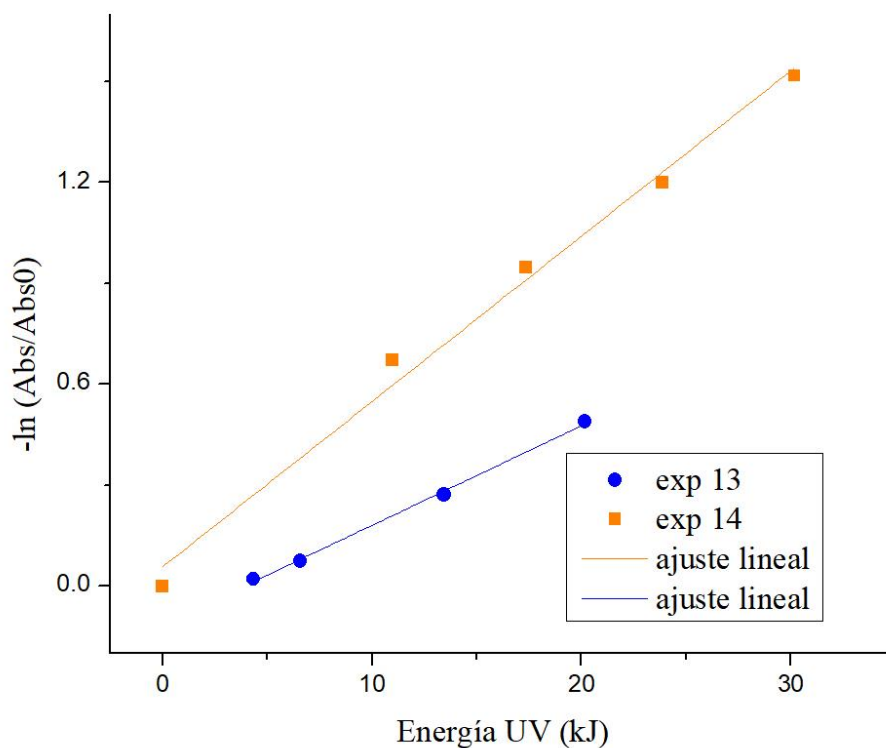
El experimento 14 se llevó a cabo el 05 de marzo de 2019 bajo las mismas condiciones que el experimento 13.

Tabla 23. Resultados experimentales fotocátalisis heterogénea experimento 14

Tiempo de reacción [min]	Hora local	Irradiancia UV mW/cm2	Energía UV [kJ]	Temperatura del agua [°C]	Absorbancia a volumen constante	Abs/Abs0	Eficiencia
0	10:36	-		-			
0	10:55	4.08	0.00	24	1.37	1.00	0.00
10	11:05	4.38	1.64	26	0.79	0.58	0.42
20	11:15	4.58	3.39	28	0.75	0.55	0.45
30	11:25	4.63	5.18	30	0.72	0.52	0.48
60	11:55	5.29	10.96	34	0.70	0.51	0.49
90	12:25	5.64	17.34	36	0.53	0.39	0.61
120	12:55	5.56	23.87	38	0.41	0.30	0.70
150	13:25	5.25	30.17	38	0.30	0.22	0.78
180	13:55	4.66	35.95	38	0.18	0.13	0.87

$$V_f = 1400 \text{ mL} + 40 \text{ mL} = 1440 \text{ mL}$$

$$V_e = 1500 \text{ mL} - 1440 \text{ mL} = 60 \text{ mL}$$



Gráfica 6. Cinética de reacción fotocátalisis heterogénea experimentación 13 y 14

Las kápp de los experimentos 13 y 14 fueron de 0.029 kJ⁻¹ con r² de 0.997 y 0.049 kJ⁻¹ con r² de 0.988.

De las experimentaciones 11, 12, 13 y 14 se observa que a pesar de que en las dos condiciones de reacción (50 y 25 ppm respectivamente) hay una buena eficiencia a cierto corte de energía, siendo cercanas entre ellas, tomamos en cuenta la kapp que nos indica la velocidad de la reacción, mientras que para las de 50 ppm la kapp en promedio es de 0.05725 JK⁻¹, para la de 25 ppm la kapp promedio es de 0.03625 kJ⁻¹, entonces la reacción más rápida se da a 50 ppm, los cambios de pH para las próximas experimentaciones serán bajo la concentración de 50 ppm y condiciones asentadas anteriormente.

Tabla 24. Análisis ANOVA (Bonferroni) de las concentraciones
Concentración Media Estadístico Probabilidad Significancia
t

Concentración	Media	Estadístico t	Probabilidad	Significancia
50 ppm 150 ppm	63.59	50.67401	5.08E-05	1
25 ppm 150 ppm	50.79	40.47387	9.96E-05	1
25 ppm 50 ppm	-12.8	-10.20015	0.00602	1

Según el análisis ANOVA de la tabla 24. para las concentraciones el valor de signa es 1 en todos los casos, por lo que se puede distinguir entre el mejor, mediano y peor valor de eficiencias, a concentraciones de 150 ppm la eficiencia es de 8.41%, para la concentración de 50 ppm la eficiencia promedio es de 72% y para la de 25 ppm la eficiencia es de 59.2% por lo que efectivamente la mejor concentración para trabajar es de 50 ppm.

El experimento 15 se llevó a cabo el 07 de marzo de 2019 con 1.5 L de clorpirifos a 50 ppm, 42.5 mililitros de H₂O₂ al 3% como oxidante, 0.5 g/L de TiO₂ como catalizador, con el reactor inclinado y el clima se encontraba soleado a pH de 7.01.

Tabla 25. Resultados experimentales fotocatalisis heterogénea experimento 15

Tiempo de reacción [min]	Hora local	Irradiancia UV mW/cm ²	Energía UV [kJ]	Temperatura del agua [°C]	Absorbancia a volumen constante	Abs/Abs0	Eficiencia
0	11:30	-		-			
0	11:45	5.18	0.00	24	0.75	1.00	0.00
10	11:55	4.51	1.88	26	0.70	0.93	0.07
20	12:05	5.23	3.78	30	0.68	0.91	0.09
30	12:15	5.34	5.83	32	0.66	0.88	0.12
60	12:45	5.86	12.36	36	0.58	0.77	0.23
90	13:15	5.10	18.76	38	0.51	0.67	0.33
120	13:45	4.95	24.62	38	0.43	0.58	0.42
150	14:15	3.95	29.81	38	0.36	0.48	0.52
180	14:45	3.11	33.92	38	0.31	0.42	0.58

$$V_f = 1400 \text{ mL} + 40 \text{ mL} = 1440 \text{ mL}$$

$$V_e = 1500 \text{ mL} - 1440 \text{ mL} = 60 \text{ mL}$$

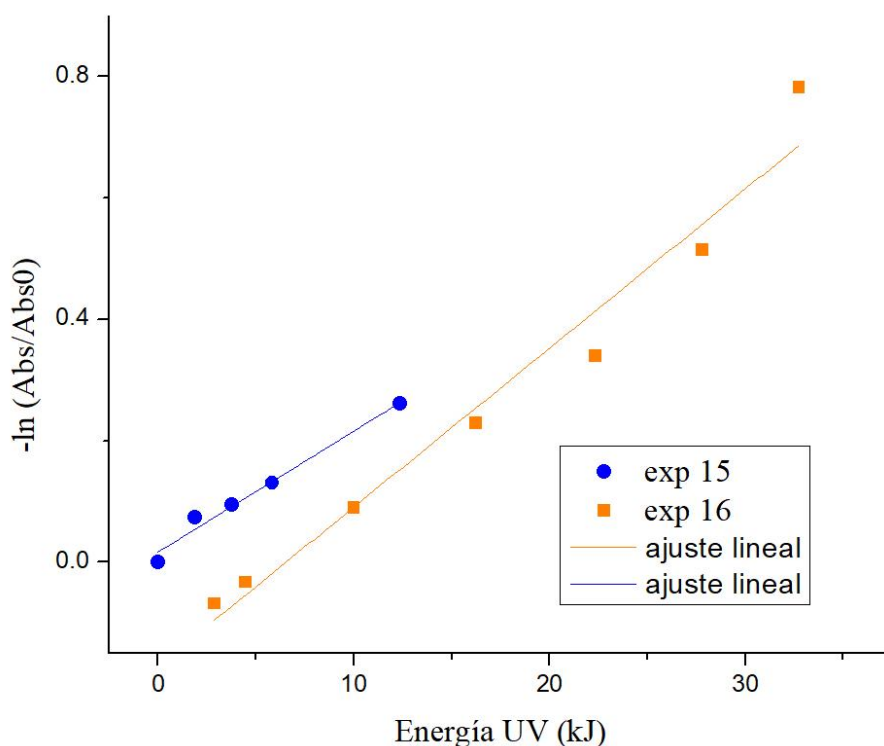
El experimento 16 se llevó a cabo el 11 de marzo de 2019 bajo las mismas condiciones que el experimento 15.

Tabla 26. Resultados experimentales fotocatalisis heterogénea experimento 16

Tiempo de reacción [min]	Hora local	Irradiancia UV mW/cm ²	Energía UV [kJ]	Temperatura del agua [°C]	Absorbancia a volumen constante	Abs/Abs0	Eficiencia
0	10:10	-		-			
0	10:41	3.41	0.00	24	0.65	1.00	0.00
10	10:51	3.68	1.38	28	0.71	1.10	-0.10
20	11:01	3.92	2.86	30	0.69	1.07	-0.07
30	11:11	4.32	4.46	32	0.67	1.03	-0.03
60	11:41	5.19	10.00	36	0.59	0.91	0.09
90	12:01	5.48	16.23	38	0.51	0.80	0.20
120	12:41	5.00	22.34	38	0.46	0.71	0.29
150	13:11	4.38	27.81	40	0.39	0.60	0.40
180	13:41	4.09	32.75	42	0.30	0.46	0.54

$$V_f = 1300 \text{ mL} + 40 \text{ mL} = 1340 \text{ mL}$$

$$V_e = 1500 \text{ mL} - 1340 \text{ mL} = 160 \text{ mL}$$



Gráfica 7. Cinética de reacción fotocatalisis heterogénea experimentación 15 y 16

Las kápp de los experimentos 15 y 16 fueron de 0.02 kJ^{-1} , 0.2887 h^{-1} y 0.026 kJ^{-1} , 0.2692 h^{-1} con r^2 de 0.975 y 0.961 respectivamente.

Los experimentos 15 y 16 fueron a pH de 7.01 que fue modificado por medio de una solución de hidróxido de sodio a 0.1N y ácido nítrico a 0.1M midiendo el pH con el potenciómetro. Se puede observar una menor eficiencia que las de pH natural cercanas al 50% en ambos casos de los experimentos 15 y 16 incluso en el 16 se ven en la tabla 26. Cinética de reacción fotocatalisis heterogénea experimentación 16 [11/03/19] se observan eficiencias negativas al inicio de la reacción, lo cual indica formación de subproductos que posteriormente se oxidan según los datos de eficiencia.

El experimento 17 se llevó a cabo el 12 de marzo de 2019 con 1.5 L de clorpirifos a 50 ppm, 42.5 mililitros de H_2O_2 al 3% como oxidante, 0.5 g/L de TiO_2 como catalizador, con el reactor inclinado y el clima se encontraba poco soleado a pH de 5.01.

Tabla 27. Resultados experimentales fotocátalisis heterogénea experimento 17

Tiempo de reacción [min]	Hora local	Irradiancia UV mW/cm ²	Energía UV [kJ]	Temperatura del agua [°C]	Absorbancia a volumen constante	Abs/Abs ₀	Eficiencia
0	09:43	-		-			
0	09:58	3.09	0.00	24	0.68	1.00	0.00
10	10:08	3.48	1.28	24	0.69	1.01	-0.01
20	10:18	3.79	2.69	26	0.68	0.99	0.01
30	10:28	3.95	4.20	28	0.66	0.97	0.03
60	10:58	4.50	9.12	30	0.59	0.87	0.13
90	11:28	5.13	14.74	32	0.53	0.77	0.23
120	11:58	5.00	20.65	34	0.43	0.63	0.37

$$V_f = 1400 \text{ mL} + 40 \text{ mL} = 1440 \text{ mL}$$

$$V_e = 1500 \text{ mL} - 1440 \text{ mL} = 60 \text{ mL}$$

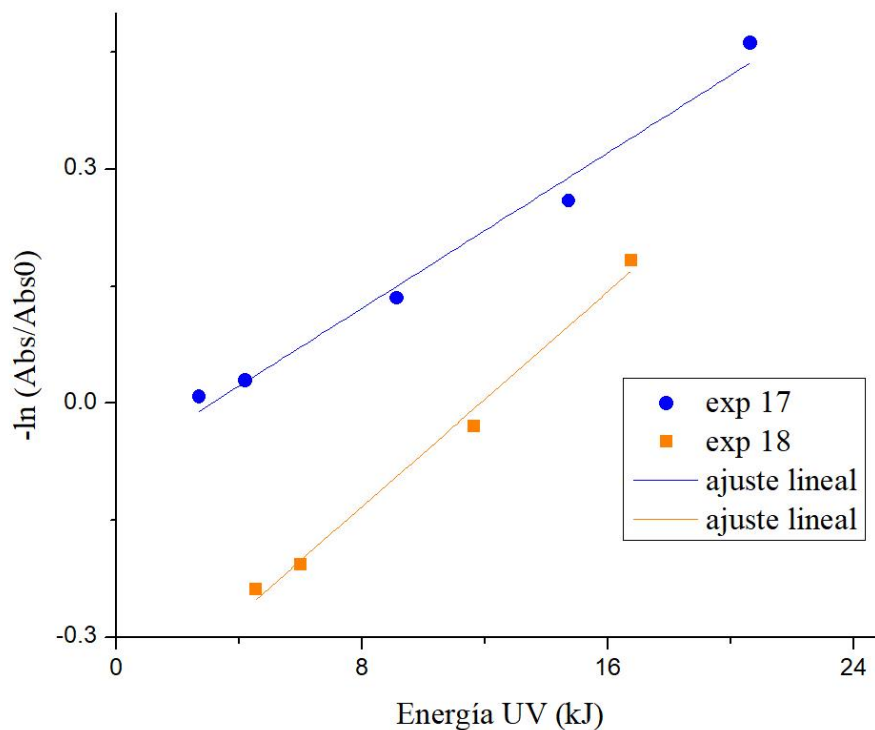
El experimento 18 se llevó a cabo el 13 de marzo de 2019 bajo las mismas condiciones que el experimento 17.

Tabla 28. Resultados experimentales fotocátalisis heterogénea experimento 18

Tiempo de reacción [min]	Hora local	Irradiancia UV mW/cm ²	Energía UV [kJ]	Temperatura del agua [°C]	Absorbancia a volumen constante	Abs/Abs ₀	Eficiencia
0	11:10	-		-			
0	11:20	4.92	0.00	24	0.52	1.00	0.00
15	11:35	5.14	2.93	30	0.67	1.29	-0.29
23	11:43	5.25	4.55	32	0.66	1.27	-0.27
30	11:50	5.34	5.99	34	0.64	1.23	-0.23
60	12:20	4.36	11.65	36	0.54	1.03	-0.03
90	12:50	4.41	16.76	36	0.44	0.83	0.17
120	13:20	4.53	19.60	38	0.34	0.65	0.35
150	13:50	3.45	21.87	38	0.26	0.49	0.51
180	14:10	3.16	25.73	40	0.20	0.38	0.62

$$V_f = 1250 \text{ mL} + 40 \text{ mL} = 1290 \text{ mL}$$

$$V_e = 1500 \text{ mL} - 1290 \text{ mL} = 210 \text{ mL}$$



Gráfica 8. Cinética de reacción fotocatalisis heterogénea experimentación 17 y 18

Las kápp de los experimentos 17 y 18 son de 0.025 kJ^{-1} , 0.232 h^{-1} y 0.034 kJ^{-1} , 0.3899 h^{-1} con una r^2 de 0.979 y 0.988 respectivamente.

En los experimentos 17 y 18 el valor de pH se cambió a 5.01, nos arroja una baja eficiencia y una reacción lenta, por las constantes aparentes bajas, su eficiencia de oxidación de la molécula es de aproximadamente 35% a un corte de energía.

El experimento 19 se llevó a cabo el 14 de marzo de 2019 con 1.5 L de clorpirifos a 50 ppm, 42.5 mililitros de H_2O_2 al 3% como oxidante, 0.5 g/L de TiO_2 como catalizador, con el reactor inclinado y el clima se encontraba poco soleado a pH de 9.03.

Tabla 29. Resultados experimentales fotocatalisis heterogénea experimento 19

Tiempo de reacción [min]	Hora local	Irradiancia UV mW/cm ²	Energía UV [kJ]	Temperatura del agua [°C]	Absorbancia a volumen constante	Abs/Abs ₀	Eficiencia
0	09:20	-		-			
0	09:30	2.62	0.00	24	0.71	1.00	0.00
15	09:45	3.09	1.67	26	0.68	0.95	0.05
20	09:50	3.28	2.28	28	0.66	0.93	0.07
30	10:00	3.47	3.60	28	0.63	0.89	0.11
60	10:30	4.26	8.10	32	0.54	0.76	0.24
90	11:00	4.48	13.20	36	0.43	0.60	0.40
120	11:30	5.05	18.76	36	0.31	0.43	0.57
150	12:00	5.08	24.67	36	0.19	0.27	0.73
180	12:30	5.16	30.64	38	0.10	0.14	0.86

$$V_f = 1300 \text{ mL} + 44 \text{ mL} = 1344 \text{ mL}$$

$$V_e = 1500 \text{ mL} - 1344 \text{ mL} = 156 \text{ mL}$$

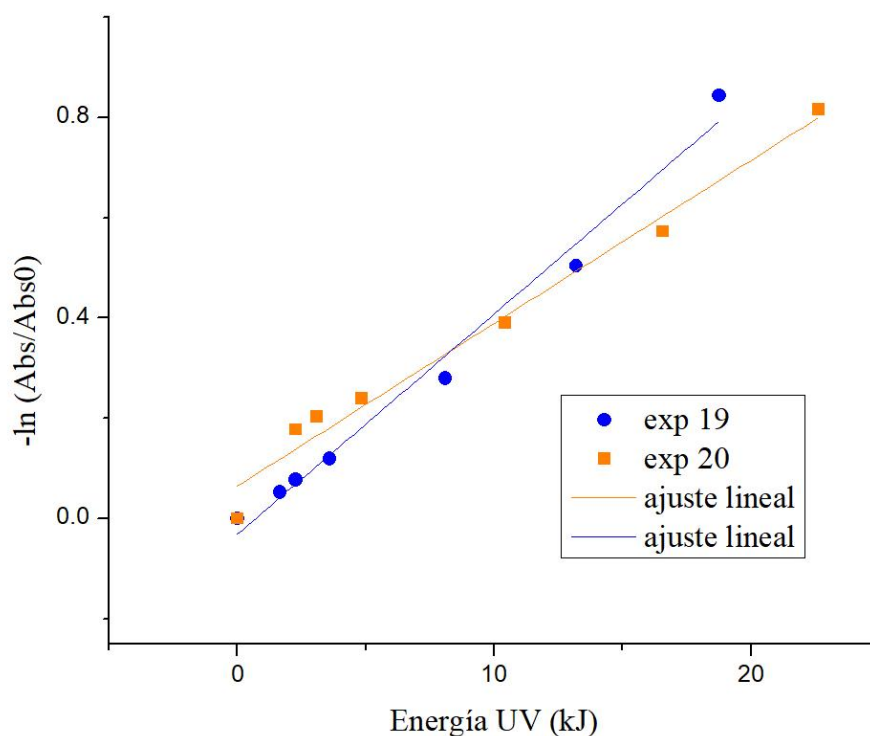
El experimento 20 se llevó a cabo el 19 de marzo de 2019 bajo las mismas condiciones del experimento 20.

Tabla 30. Resultados experimentales fotocatalisis heterogénea experimento 20

Tiempo de reacción [min]	Hora local	Irradiancia UV mW/cm ²	Energía UV [kJ]	Temperatura del agua [°C]	Absorbancia a volumen constante	Abs/Abs ₀	Eficiencia
0	09:43	-		-			
0	09:51	3.60	0.00	22	0.84	1.00	0.00
15	10:01	4.18	2.27	22	0.70	0.84	0.16
20	10:11	4.42	3.10	24	0.68	0.82	0.18
30	10:21	4.46	4.83	26	0.66	0.79	0.21
60	10:51	5.13	10.42	30	0.57	0.68	0.32
90	11:21	5.40	16.56	32	0.47	0.56	0.44
120	11:51	5.00	22.63	34	0.37	0.44	0.56
150	12:21	4.20	28.00	34	0.27	0.32	0.68
180	12:51	3.80	32.70	34	0.17	0.20	0.80

$$V_f = 1350 \text{ mL} + 40 \text{ mL} = 1350 \text{ mL}$$

$$V_e = 1500 \text{ mL} - 1350 \text{ mL} = 150 \text{ mL}$$



Gráfica 9. Cinética de reacción fotocatalisis heterogénea experimentación 19 y 20

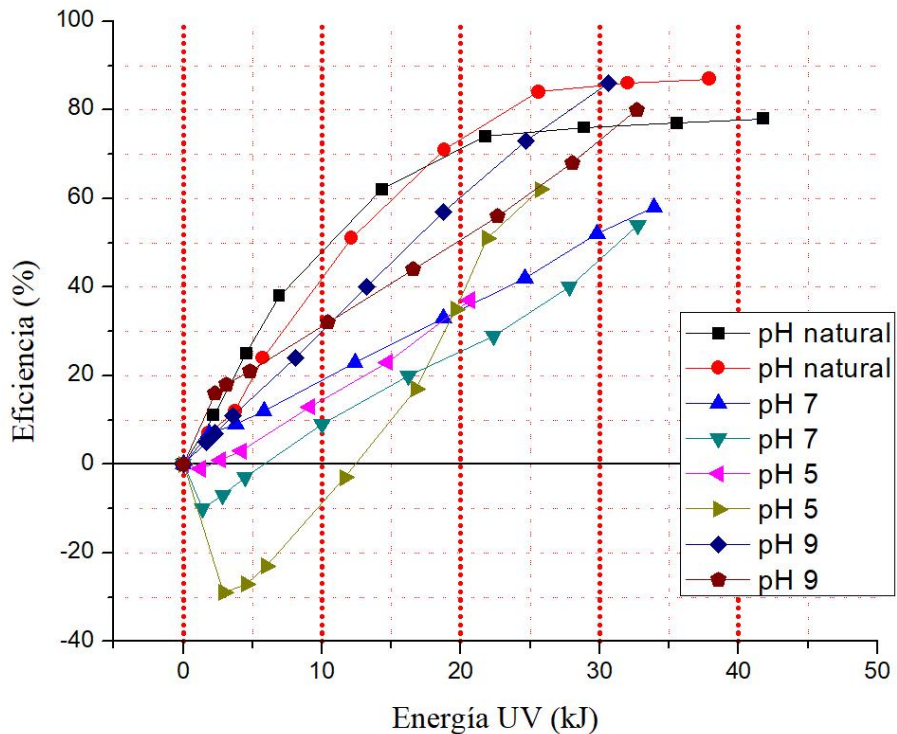
Las kápp de los experimentos 19 y 20 fueron de 0.044 kJ^{-1} , 0.6126 h^{-1} y 0.032 kJ^{-1} , 0.476 h^{-1} con r^2 de 0.983 y 0.977 respectivamente.

Resumiendo, los resultados de cambios de pH para las experimentaciones a 50 ppm en la tabla 31 se hace un corte de energía a 10 y 20 KJ para obtener eficiencias certeras, ya que la energía recibida en el reactor fotocatalítico heterogéneo no es siempre la misma, las constantes aparentes para cada caso y el promedio de las mismas para determinar la mejor.

Tabla 31. Concentración de resultados para reactor fotocatalítico heterogéneo a 50 ppm

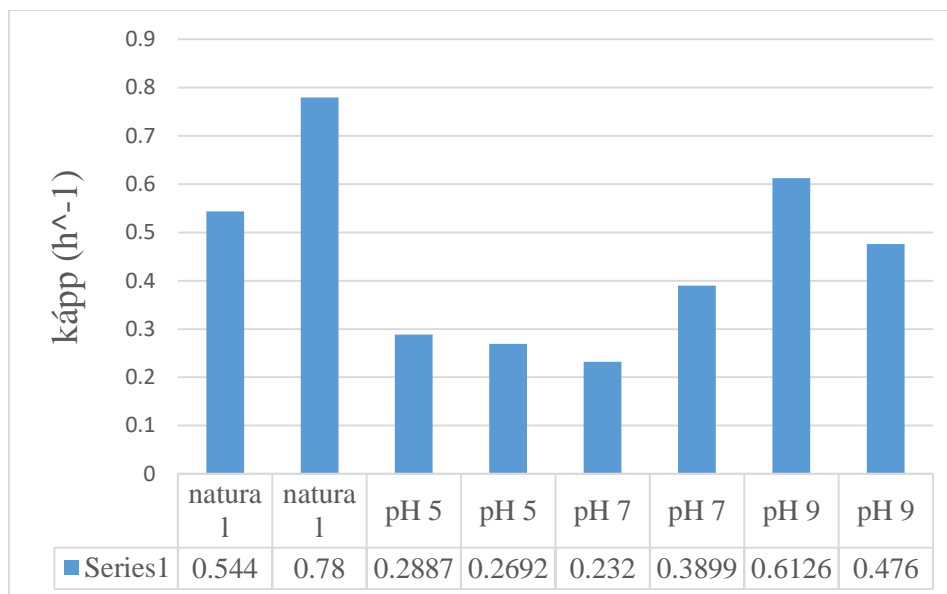
pH	Día	Concentración [ppm]	K' app [1/kJ]	k'ap*[1/kJ]	η 20	η^* 20
Natural	27/02/2019	50	0.044	0.0429	0.71	0.72
Natural	28/02/2019	50	0.042		0.73	
7.01	07/03/2019	50	0.020	0.023075	0.34	0.295
7.01	11/03/2019	50	0.026		0.25	
5.01	12/03/2019	50	0.025	0.02966	0.34	0.335
5.02	13/03/2019	50	0.034		0.33	
9.03	14/03/2019	50	0.044	0.03817	0.58	0.535
9.05	19/03/2019	50	0.032		0.49	

Como se observa en la tabla 31. Concentración de resultados para reactor fotocatalítico heterogéneo a 50 ppm los mejores resultados son para pH natural con una eficiencia de 0.72 en promedio y una k' promedio de 0.0429 1/kJ.



Gráfica 10. Eficiencias de oxidación del clorpirifos a 50 ppm

Como se observa en la gráfica 10, la eficiencia de oxidación a 20 kJ de corte de energía es mayor para el pH natural, con un porcentaje promedio de 72.5%, seguida del pH 5 con eficiencia promedio de 38.5%, luego el pH 9 con eficiencia promedio de 32.5% mientras que la menos eficiente es a pH 7 con un promedio de eficiencia de 31.5%.

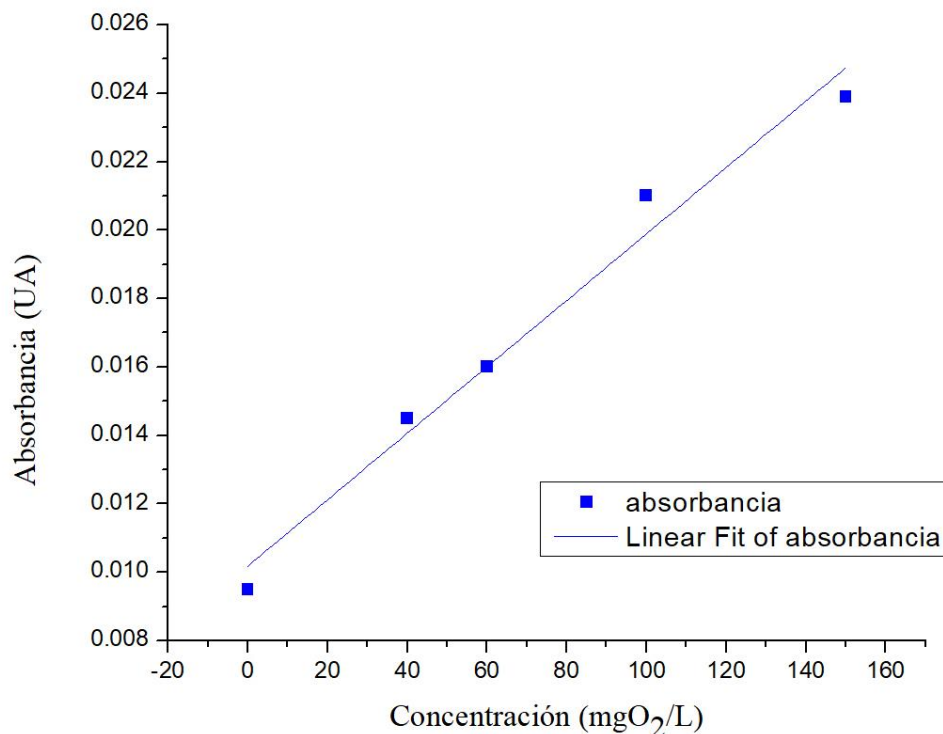


Gráfica 11. Constantes aparentes de velocidad de reacción a 50 ppm

Las k_{app} para fines comparativos se expresan en la gráfica 11 en unidades de h^{-1} en lugar de unidades de energía.

Como se observa en la gráfica 11 de las constantes aparentes de velocidad de reacción las que tienen una mayor rapidez son las de pH natural con una k_{app} promedio de $0.66 h^{-1}$ seguida de pH 7 con una k_{app} promedio de $0.28 h^{-1}$, para pH 5 la k_{app} promedio es de $0.31 h^{-1}$ y por último la de pH 9 es de $0.5443 h^{-1}$ en promedio. La constante aparente reportada en el trabajo de Verma, Poonam y Dixit en el 2012 con una fotooxidación del clorpirifos con $100mg/L$ de concentración con TiO_2 como catalizador a concentración de $4 g/L$ y de H_2O_2 como oxidante con concentración de $3 g/L$ a pH de 6.5; se tiene reportada una k_{app} de $0.28 h^{-1}$; según las constantes que se observan en la gráfica 11 las constantes aparentes son equiparablemente buenas, pues entre más alta sea la constante cinética la velocidad de reacción es mayor.

Para determinar DQO fue necesario realizar una curva de calibración que se muestra en la siguiente gráfica.



Gráfica 12. Curva de calibración DQO

Si la ecuación de la tendencia lineal es:

$$y = a + bx \dots (24)$$

Dónde:

$$y = \text{absorbancia}$$

$$x = \text{DQO}$$

Tenemos que para esta curva de calibración:

$$y = 9.71212 \times 10^{-5}(\text{DQO}) + 0.01018 \dots (25)$$

Despejando la ecuación 7.11. para obtener DQO:

$$\text{DQO} = \frac{\text{Absorbancia} - 0.01018}{9.71212 \times 10^{-5}} \dots (26)$$

Durante las experimentaciones también se tomaron valores de absorbancia del procedimiento experimental para obtener DQO al inicio y final de cada reacción, solo para las de 50 ppm y variación de pH para determinar la materia orgánica total oxidada durante la reacción, obteniendo los siguientes resultados.

Tabla 32. Remoción de la DQO

pH	Fecha	Absorbancia 0	Absorbancia f	DQO 0	DQO F	Remoción [%]
Natural	27/02/2019	0.099	0.021	923	115	87.5
	28/02/2019	0.089	0.021	821	109	86.7
7	07/03/2019	0.097	0.031	897	217	75.8
	11/03/2019	0.066	0.029	573	192	66.6
5	12/03/2019	0.045	0.043	361	340	5.7
	13/03/2019	0.047	0.044	382	352	7.8
9	14/03/2019	0.091	0.089	829	807	2.6
	19/03/2019	0.089	0.088	818	809	1.1

Para obtener el porcentaje de DQO removido se tiene que:

$$Remoción (\%) = 100 - \left(\frac{DQO_{final} * 100}{DQO_{inicial}} \right) \dots (27)$$

A continuación, se presenta una tabla comparativa de eficiencia de oxidación en base a la absorbancia de la cinética de reacción y la DQO.

Tabla 33. Comparativa de eficiencias de absorbancia y DQO

pH	Eficiencias DQO [%]	Promedio Eficiencia DQO	Eficiencias abs*/Abs0* a 20 KJ [%]	Promedio Eficiencias Abs*/Abs0* a 20 KJ
Natural	87.4930269	87.1116207	71	72
	86.7302145		73	
7	75.7575758	71.1402046	34	29.5
	66.5228335		25	
5	5.71102227	6.76176114	34	33.5
	7.8125		33	
9	2.60804769	1.86384269	58	53.5
	1.11963769		49	

Comparado con resultados obtenidos en otros experimentos a condiciones similares de reacción, con TiO₂ al 30%, H₂O₂ + UV (300-400nm), con 3 horas de reacción en un reactor de 250 mL de capacidad se tiene una eficiencia de oxidación de 68.29% y para la eficiencia de DQO de 74.38% a un pH de entre 6 y 8 (Parteek., *et al*, 2018), contra las eficiencias obtenidas durante este trabajo de tesis que fueron de 72% a un corte de energía de 20 KJ y 87% de eficiencia para DQO.

Tabla 34. Análisis ANOVA (Bonferroni test) de las eficiencias en base a absorbancias a diferentes pH

pH	Media	Estadístico t	Probabilidad	Significancia
7 natural	- 15.97142	-4.69712	0.05597	0
5 natural	- 80.34986	-23.63053	1.14E-04	1
5 7	- 64.37844	-18.93341	2.75E-04	1
9 natural	- 85.24778	-25.07099	9.02E-05	1
9 7	- 69.27636	-20.37387	2.06E-04	1
9 5	-4.89792	-1.44046	1	0

Según el análisis ANOVA de la tabla 34, nos muestra la diferencia en las eficiencias entre los pH a los que se trabajaron, entre el pH 7 y natural no hay una diferencia significativa ya que el valor de sigma es 0, lo mismo para la comparación de datos de eficiencias entre pH 9 y 5, mientras que para el resto de las comparaciones entre pH 5 y natural; 5 y 7; 9 y natural; 9 y 7, la diferencia si es significativa, es decir, los mejores resultados son para pH 7 y natural ya que entre ellos no tienen diferencia.

Tabla 35. Análisis ANOVA (Bonferroni test) de las eficiencias en base a las constantes aparentes a diferentes pH

pH	Media	Estadístico t	Probabilidad	Significancia
7 natural	-0.01983	-3.45984	0.15493	0
5 natural	-0.01324	-2.31063	0.49185	0
5 7	0.00659	1.14921	1	0
9 natural	-0.00473	-0.82548	1	0
9 7	0.01509	2.63437	0.34753	0
9 5	0.00851	1.48516	1	0

Según el análisis ANOVA de la tabla 35. en base a las constantes aparentes con variación de pH no presentan diferencias significativas a los diferentes pH.

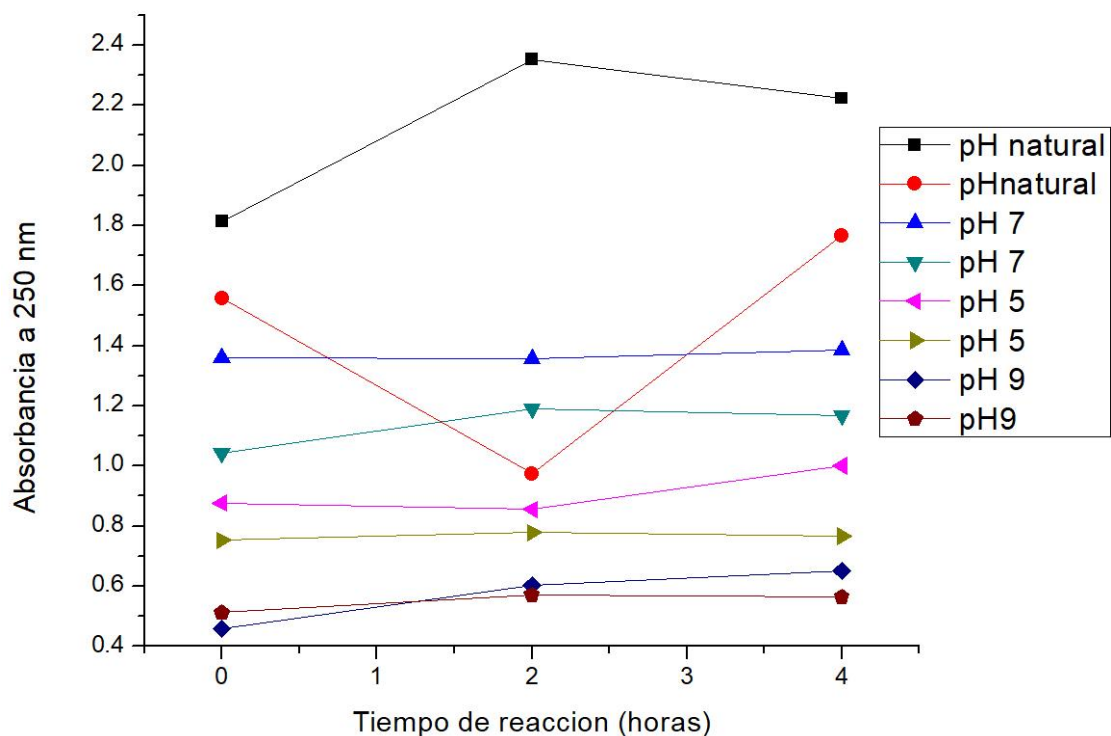
Tabla 36. Análisis ANOVA (Bonferroni test) de las eficiencias en base a la DQO a diferentes pH

pH	Media	Estadístico t	Probabilidad	Significancia
7 natural	-15.97142	-4.69712	0.05597	0
5 natural	-80.34986	-23.63053	1.14E-04	1
5 7	-64.37844	-18.93341	2.75E-04	1
9 natural	-85.24778	-25.07099	9.02E-05	1
9 7	-69.27636	-20.37387	2.06E-04	1
9 5	-4.89792	-1.44046	1	0

En base a la tabla 36 del análisis ANOVA de las eficiencias de la DQO a diferentes pH no existe una diferencia significativa entre pH 7 y natural y lo mismo para pH 9 y 5, mientras que para las de más combinaciones de pH si existe diferencia significativa con valor de sigma de 1 para los pH:5 y natural; 5 y 7; 9 y natural; 9 y 7.

1.3. Oxidaciones biológicas

Para la parte experimental biológica se obtuvieron resultados de absorbancias a los diferentes pH: natural, 5, 7 y 9 respectivamente, haciendo reaccionar el efluente obtenido en las experimentaciones fotocatalíticas.



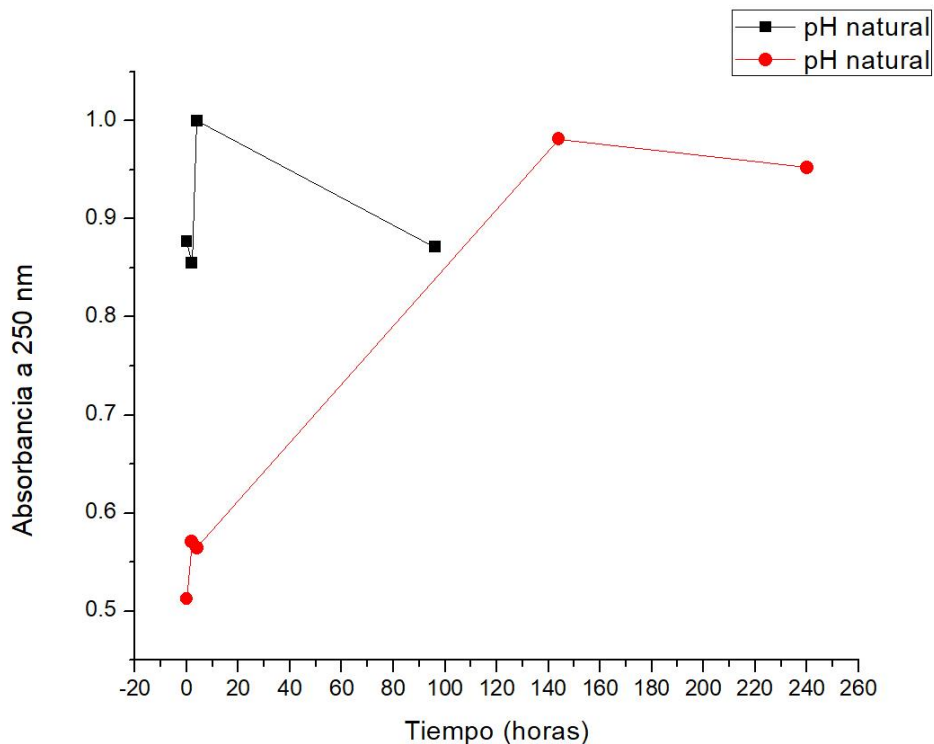
Gráfica 13. Absorbancias reactor SBR de estancias cortas

Para la gráfica 13 se puede observar en las primeras dos tendencias los efluentes del reactor fotocatalítico heterogéneo con pH natural, en donde la primera línea tiene una tendencia a aumentar la absorbancia en la etapa anóxica y posteriormente bajar en la parte aerobia, sin embargo la absorbancia sigue siendo más alta al finalizar el tiempo de reacción que al inicio, mientras que en la segunda línea la tendencia a través del tiempo, en la parte anóxica la absorbancia baja, lo cual pareciera indicar que la molécula del clorpirifos se está oxidando, pero, no se confirma en la siguiente etapa donde se observa una absorbancia mayor que al inicio de reacción, esto podría entenderse como que en la primera parte de reacción (la parte anóxica) los microorganismos absorben el contaminante pero posteriormente lo liberan, pensando así en proceso de adsorción-desorción.

Las líneas de tendencia de los pH 7, se ve que la absorbancia al inicio y al final de reacción permanece casi constante.

Las líneas del pH 5, tienen un comportamiento similar a las líneas de absorbancia 3 y 4, no se observa que haya una oxidación del contaminante.

Finalmente, en las líneas del pH 9 se observa que, en ambas etapas, tanto anóxica como aerobia se libera materia, las absorbancias al final de cada etapa son mayores que las iniciales.



Gráfica 14. Absorbancias reactor SBR de estancias largas

Además de los resultados anteriores de la gráfica 14 con tiempo de residencias de 4 horas como máximo se dejó trabajar en dos ciclos iguales en tarde y noche dos de los efluentes, en la primera línea negra de absorbancia 1 se dejó durante 4 días o 96 horas como se muestra en el gráfico, teniendo resultados no positivos para la oxidación del contaminante, posteriormente se dejó el último de los efluentes por 10 días o su equivalente en horas de 240, que de igual manera no tienen un panorama favorable, pues las absorbancias finales del proceso son mayores que las iniciales, lo cual nos da un indicativo de un proceso adsorción-desorción en lugar de oxidación.

También se midieron absorbancias para obtener DQO para cada experimentación de lodos activados.

Tabla 37. Demanda química de oxígeno pH natural (SBR)
pH natural

Tiempo (horas)	Absorbancia	DQO (02/04/19)
0	0.0117	16
2	0.0481	390
4	0.0533	443

Nota: en la tabla 37 solo se pudo obtener la DQO de un solo experimento ya que el del día 01/04/19 se evaporaron todas las muestras, por lo tanto, solo tenemos un valor de DQO inicial y final a pH natural.

Tabla 38. Demanda química de oxígeno pH 7 (SBR)
pH 7

Tiempo (horas)	Absorbancia	DQO (03/04/19)	Absorbancia	DQO (04/04/19)
0	0.0271	174	0.0392	299
2	0.0404	311	0.0323	228
4	0.0349	254	0.0394	301

Tabla 39. Demanda química de oxígeno pH 5 (SBR)
pH 5

Tiempo (horas)	Absorbancia	DQO (05/04/19)	Absorbancia	DQO (08/04/19)
0	0.04876	397	0.02778	181
2	0.0486	395	0.02306	133
4	0.0493	403	0.026226	165

Tabla 40. Demanda química de oxígeno pH 9 (SBR)
pH 9

Tiempo (horas)	Absorbancia	DQO (09/04/19)	Absorbancia	DQO (10/04/19)
0	0.0189	90	0.0179	79
2	0.011	84	0.0172	72
4	0.0185	86	0.0182	82

Tabla 41. Porcentaje de remoción DQO (SBR)

pH	Remoción [%]	Promedio [%]
Natural	-2736.84211	-2736.84211
7	-46.0992908	-23.3942353
	-0.68917988	
5	-1.39968896	3.71492825
	8.82954545	
9	4.58715596	0.3505728
	-3.88601036	

Tabla 42. Análisis ANOVA en base a la DQO del reactor SBR

pH	Media	Estadístico t	Probabilidad	Significancia
7 natural	2713.44787	114.70226	8.77E-06	1
5 natural	2740.55704	115.84821	8.51E-06	1
5 7	27.10916	1.4035	1	0
9 natural	2737.19268	115.70599	8.54E-06	1
9 7	23.74481	1.22932	1	0
9 5	-3.36436	-0.17418	1	0

Según el análisis ANOVA de la tabla 42 entre el pH 5 y 7; 9 y 7; 9 y 5, no presenta una diferencia significativa ya que el valor de sigma es de 0, mientras que para los pH de 7 y natural; 5 y natural; 9 y natural si presentan una diferencia significativa pues el valor de sigma es de 1 en estos casos.

De acuerdo a la tabla 45. se observan porcentajes de remoción negativas para pH natural y 7, mientras que para los pH de 5 y 9 son muy bajas, lo que quiere decir que el proceso biológico no tuvo un resultado favorable para la remoción del clorpirifos etíl.

Conclusiones

- La concentración del clorpirifos etil afectó la velocidad de reacción, así como la eficiencia de oxidación de la molécula contaminante, siendo más rápida y eficiente a 50 ppm que a 25 y 150 ppm con una k_{app} promedio de 0.05725 kJ^{-1} y una eficiencia de oxidación de 85%
- El oxidante que presentó los mejores resultados fue el H_2O_2 (42.5 mL al 3%), pues cuando se utilizó como oxidante el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [$1 \times 10^{-3} \text{ M}$] no se observaron eficiencias superiores al 10%, al ser un oxidante débil se considera que hubo recombinación del par hueco-electrón.
- La irradiancia que recibió el reactor fotocatalítico fue mayor en un ángulo de inclinación de 19.4° respecto a la horizontal y con seguimiento a la trayectoria solar, que de manera horizontal y sin seguimiento.
- La dosis de energía con mejores eficiencias de eliminación fue de 20 kJ, ya que, con mayores dosis, no se encontró diferencia significativa en las eficiencias, y en algunos casos incluso bajó, debido a la evaporación del agua en tratamiento y con ello, la concentración de productos en fase acuosa se incrementó.
- El pH afectó la eficiencia y velocidad de la reacción fotocatalítica: a pH natural y con una dosis de energía UV de 20 kJ la eficiencia alcanzó el 72% en promedio, con una k'_{app} de 0.0429 kJ^{-1} , mientras que a los demás valores de pH (7,5 y 9) las eficiencias no superaron el 53%. El efecto del pH también se vio reflejado en la DQO, con una remoción promedio de 87% a pH natural, seguida de pH 7 con 71% y con remociones muy bajas en pH 5 y 9.
- El análisis ANOVA indicó una diferencia no significativa entre los valores de pH 7 y pH natural, mientras que para el resto de valores de pH (5 y 9) si hubo una diferencia significativa con respecto al de mayor eficiencia (pH natural).
- La temperatura ambiente fue adecuada para trabajar el reactor fotocatalítico heterogéneo, pues en su interior no se rebasó de 40°C durante la experimentación, siendo reportado un rango de temperaturas óptimas entre 20 y 80°C (Hermann, 1995) asegurando así la adsorción del contaminante y la activación fotónica.
- Los lodos obtenidos de la compañía mexicana de aguas S.A. de C.V. que se aclimataron durante las nueve semanas y se colocaron en el reactor SBR, no fueron capaces de oxidar la molécula del clorpirifos remanente ni a los principales productos de su oxidación fotocatalítica, pues si bien nueve semanas de aclimatamiento suelen ser más que suficientes para un efluente municipal, no lo fueron para desarrollar bacterias capaces de destruir la molécula de clorpirifos. Las bacterias necesarias para degradar la molécula, son: *brucella melitensis*, *bacillus subtitis* y *klebsiella sp*, con las cuales se reportan oxidaciones de hasta un 72% del clorpirifos en un periodo de 20 días (Maya *et al.*, 2010); sin embargo, los microorganismos ahí referidos fueron tomados de tierras explotadas y tratadas con clorpirifos durante muchos años, pues la forma de alimentación fue muy similar a la presentada en el anexo 1 de este trabajo.
- En el SBR se tuvo porcentajes de remoción de DQO negativos o muy bajos, indicación de posible formación de subproductos de oxidación o un proceso de adsorción-desorción del clorpirifos sobre los lodos activados.

Referencias

- Anónimo, *El potencial de la radiación solar*, pp 1-26-54, recuperado el 12 de octubre de 2018, <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/277/A5.pdf>
- Apella, M., Araujo, P., (2018), *Microbiología del agua, conceptos básicos*, recuperado el 10 de mayo de 2019 de: https://www.psa.es/es/projects/solarsafewater/documents/libro/02_Capitulo_02.pdf
- Arroyo, M (2015), *Importancia de la calidad del agua y su manejo*, recuperado el 28 junio de 2019 de: <https://ucienegam.mx/wp-content/uploads/2017/08-Doc/Servicios%20Escolares/Alumnos/Optativas-Febrero/Importancia de la calidad del agua y su manejo.pdf>
- ATSDR (2018), *clorpirifos*, recuperado el 10 de febrero de 2018 de: [http://www.cvs.saude.sp.gov.br/up/49\)CLORPIRIFOS.pdf](http://www.cvs.saude.sp.gov.br/up/49)CLORPIRIFOS.pdf)
- ATSDR, *Resúmenes de salud pública-clorpirifos (chlorpyrifos)* (2016), recuperado el 1 de diciembre de 2018, https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs84.html
- Badii M. y Varela S., (2008), *Insecticidas organofosforados: efectos sobre la salud y el ambiente, toxicología de insecticidas*, Recuperado el 10 marzo de: <https://www.google.com.mx/search?q=Insecticidas+organofosforados%3A+efectos+sobre+la+salud+y+el+ambiente%2C+toxicolog%C3%ADa+de+insecticidas.&oq=Insecticidas+organofosforados%3A+efectos+sobre+la+salud+y+el+ambiente%2C+toxicolog%C3%ADa+de+insecticidas.&aqs=chrome..69i57.620j0j7&sourceid=chrome&ie=UTF-8>
- Baird, C., *Química ambiental*, España, 2004. Nan, C. M.; Jin, B.; Chow, W.K. & Saint, C. (2010). *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review*. Water Research, vol. 40, pp2997-3027. https://www-sciencedirect-com.pbidi.unam.mx:2443/science/article/pii/S0043135410001739?_rdoc=1&fmt=high&origin=gateway&docanchor=&md5=b8429449ccfc9c30159a5f9aeaa92ffb&ccp=y
- Benítez P. , Contreras L. (2013), *Contaminación de aguas superficiales por residuos de plaguicidas en Venezuela y otros países de Latinoamérica*, recuperado el 5 de marzo de 2018 de: <http://www.revistascca.unam.mx/rica/index.php/rica/article/viewFile/41043/38384>
- Carbajo J., (2013), *Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nano estructurados de TiO₂*, recuperado el 23 de julio de 2019 de: http://digital.csic.es/bitstream/10261/100081/1/Carbajo%20Olleros%2C%20J.%20Tesis_2013.pdf
- Ccalluche, E., (2015), *Diseño de un sistema híbrido de generación de baja potencia para fines didácticos*, recuperado el 1 de abril de 2019 de: <http://repositorio.unsa.edu.pe/bitstream/handle/UNSA/3242/MCccaled.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

- CENAPRECE (2017), *productos recomendados para el combate de insectos vectores de enfermedades*, recuperado el 23 de julio de 2019 de: [http://www.cenaprece.salud.gob.mx/programas/interior/vectores/descargas/pdf/Lista actualizada productos recomendadosCenaprece2017.pdf](http://www.cenaprece.salud.gob.mx/programas/interior/vectores/descargas/pdf/Lista_actualizada_productos_recomendadosCenaprece2017.pdf)
- Cisterna P. (2018), *Determinación de la relación DQO/DBO5 en aguas residuales de comunas con población menor a 25,000 habitantes en la VIII región*, recuperado el 10 de mayo de 2019 de: <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/chile13/trab-12.pdfn>
- CONAGUA (2016), *Estadísticas del agua en México, edición 2016*, recuperado el 20 de abril de 2019 de: http://201.116.60.25/publicaciones/eam_2016.pdf
- CONAGUA, SEMARNAR, Gobierno Federal (2018), *Sistema de tratamiento de aguas residuales*, recuperado el 18 de febrero de 2018 de: [http://www.interapas.gob.mx/Cultura/folleto/sistema de tratamiento de aguas residuales .pdf](http://www.interapas.gob.mx/Cultura/folleto/sistema_de_tratamiento_de_aguas_residuales.pdf)
- Cruz, E., Bravo, V., Ramírez, F., *Manual de plaguicidas de Centroamérica, clorpirifos* (2006), recuperado el 1 de diciembre de 2018, <http://www.plaguicidasdecentroamerica.una.ac.cr/index.php/base-de-datos-menu/153-clorpirifos>
- Cuadra, S. (2018), *Importancia del manejo y calidad de las colmenas de abejas en la polinización del palto*, recuperado el 23 de julio de 2019 de: http://www.avocadosource.com/WAC4/WAC4_p145.pdf
- Dow Agro Sciences (2018), *ficha técnica insecticida.*, recuperado el 2 de marzo de 2018 de: [https://www.google.com.mx/search?q=12\)+Dow+Agrosciences,+ficha+t%C3%A9cnica+insecticida&spell=1&sa=X&ved=0ahUKEwiC1_C8rNbaAhWxiOAKHVz9C2cQBQglKAA&biw=1366&bih=662](https://www.google.com.mx/search?q=12)+Dow+Agrosciences,+ficha+t%C3%A9cnica+insecticida&spell=1&sa=X&ved=0ahUKEwiC1_C8rNbaAhWxiOAKHVz9C2cQBQglKAA&biw=1366&bih=662)
- Esperanza, R (2018), *Fundamentos teóricos de lodos activados y aireación extendida*, recuperado el 5 de junio de 2019 de: [http://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/bvirtual/018834/MEMORIAS2004/Capitulo II/1Fundamentosdelprocesodelodosactivados.pdf](http://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/bvirtual/018834/MEMORIAS2004/CapituloII/1Fundamentosdelprocesodelodosactivados.pdf)
- Esteban, A. (2001), *Norma mexicana, NMX-AA-034-SCFI-2015, Análisis de agua-medición de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas, -método de prueba*, recuperado el 19 de julio de 2019 de: <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166146/nmx-aa-034-scfi-2015.pdf>
- Ficha técnica *clordano* (2018), recuperado el 7 de marzo de 2018 de: <http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/pdf/clordano.pdf>
- Gaona, R.(2006), *El agua en México: lo que todos y todas debemos saber*, recuperado el 3 de marzo de 2018 de: https://www.cemda.org.mx/wp-content/uploads/2011/12/agua-mexico_001.pdf

- García C. y Rodríguez G. (2012), *Problemática y riesgo ambiental por el uso de plaguicidas en Sinaloa*, recuperado el 10 de mayo de 2019 de: <https://www.redalyc.org/pdf/461/46125177005.pdf>
- García, J. y García, E.,(2012), *Tratamientos avanzados del agua*, recuperado el 5 de marzo de 2018 de: http://aula.aguapedia.org/pluginfile.php/14412/mod_resource/content/0/Tratamientos_avanzados.pdf
- García, J.,Leyva, J., Martínez, I., Hernández, M., Aldana, M., Rojas,A., Betancourt, M., Pérez, N. y Perera, J., (2018) *Estado actual de la investigación sobre plaguicidas en México*, recuperado el 7 de marzo de 2019 de: https://www.researchgate.net/publication/322549538_Estado_actual_de_la_investigacion_sobre_plaguicidas_en_Mexico
- Hasen, A., Treviño, L., Marqués, H., Villada, M., González, L., Guillén, R.. y Hernández, A., (2013), *Atrazina: un herbicida polémico*, recuperado el 10 de marzo de 2018 de: <http://www.redalyc.org/html/370/37028958004/>
- Hernández, A. y Hansen, A. (2011), *Uso de plaguicidas en dos zonas agrícolas en México y evaluación de la contaminación de agua y sedimento*, recuperado el 11 de febrero de 2018 de: <http://www.scielo.org.mx/pdf/rica/v27n2/v27n2a3.pdf>
- Hernández, F.; Buendía, L. y Colás, P. (2001), *Tipos de variables en un experimento*, recuperado el 5 de junio de 2019 de: https://www.ugr.es/~ugr_unt/Material%20M%F3dulo%201/variables.pdf
- Herrmann,J., *Heterogeneous photocatalysis involving multiphase systems*, Elsevier, Francia, 1995.
- IDEARA, (2013), *Radiaciones ópticas artificiales, factores relacionados con la fuente y las medidas de control*, recuperado el 5 de abril de 2019 de: <http://www.madrid.org/bvirtual/BVCM010773.pdf>
- Jiménez Cisneros, Blanca E., *La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada*. México: Limusa, colegio de ingenieros ambientales de México A.C., instituto de ingeniería de la UNAM y FEMISCA, 2001.
- Kerry, J., Hand, D., Crittenden, J., Trussell, R. y Tchobanoglous, G., *Principios de tratamiento del agua*, CENGAGE learning, México, 2017.
- LGEEPA (2012), *Ley general del equilibrio ecológico y protección al ambiente*,
- Martínez, J. y Merlo, F.(2014), *Importancia de la diversidad de abejas*, recuperado el 10 de febrero de 2018 de: http://www.scielo.org.bo/pdf/jsaas/v1n2/v1n2_a03.pdf
- Maya, K., Singh, R., Upadhyay, S. y Suresh, K. (2010), *kinetic analysis bacterial efficacy for biodegradation of chlorpyrifos and its hydrolyzing metabolite TCP*, recuperado el 23 de mayo de 2019 de: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135951131100287X>
- Moeller, G., Tomasini, C., (2018), *Microbiología de lodos activados*, recuperado de 7 de mayo de 2019 de:

<http://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/bvirtual/018834/MEMORIAS2004/CapituloII/5Microbiologiadelodosactivados.pdf>

• Morales, J. y Almanza, R. (2018), Irradiancia UVA solar sobre superficies inclinadas 19.4° y fijas en el sur de la ciudad de México.

• Muñoz, J. y Ramos, M. (2014), *Reactores discontinuos secuenciales: una tecnología versátil en el tratamiento de aguas residuales*, recuperado el 20 de febrero de 2018 de: <http://www.scielo.org.co/pdf/cein/v24n1a03.pdf>

• Oliaz F.(1995), *NOM-127-SSA1-1994 salud ambiental, agua para uso y consumo humano- límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someter el agua para su potabilización*, recuperado el 12 de febrero de 2018 de: <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/127ssa14.html>

• Orta, A.(2002), *Contaminación de las aguas por plaguicidas químicos*, recuperado el 19 de febrero de 2018 de: <http://www.redalyc.org/pdf/2091/209118292006.pdf>

• Ortíz I., Ávila M., Torres L. (2013), *Plaguicidas en México: usos, riesgos y marco regulatorio*, Recuperado el 11 de marzo de 2019 de: <https://www.globalsciencejournals.com/content/pdf/10.7603%2Fs40682-013-0003-1.pdf>

• Parteek,S; Dev,K; Siby, J (2018), TiO₂/H₂O₂ mediated UV photocatalysis of chlorpyrifos: optimization of process parameters using response surface methodology, recuperado el 15 de de marzo de 2019 de: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343717302221#!>

• QUIMECO (2018), Efecto del pH sobre la estabilidad de los pesticidas y su eficiencia, recuperado el 11 de mayo de 2019 de: https://www.agroconsultasonline.com.ar/ticket.html/Microsoft%20Word%20-%20Vida%20media%20de%20drogas%20a%20distintos%20pH%20-%20Quimeco.pdf?op=d&ticket_id=1048&evento_id=2182

• Radio bilingüe (2017), *La EPA libera el uso del clorpirifos a pesar de la evidencia científica de su toxicidad*, recuperado el 27 de julio de 2019 de: <http://radiobilingue.org/features/la-epa-libera-el-uso-del-clorpirifos-a-pegar-de-su-alta-toxicidad/>

• Ramalho, R.(1993), *Tratamiento secundario: El proceso de lodos activados*, recuperado el 12 de febrero de 2018 de: <http://cidta.usal.es/cursos/ETAP/modulos/libros/TRATAMIENTO.pdf>

• Ramalho, R., *tratamiento de aguas residuales*. España: Reverté (1993).

• Ramírez E., *Fundamentos teóricos de lodos activados y aereación extendida* (2004), recuperado el 1 de diciembre de 2018, <http://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/bvirtual/018834/MEMORIAS2004/CapituloII/1Fundamentosdelprocesodelodosactivados.pdf>

recuperado el 5 de mayo de 2019 de: <https://www.conacyt.gob.mx/cibiogem/images/cibiogem/protocolo/LGEEPA.pdf>

• Repetto, M. (1995), *Toxicología avanzada*, recuperado el 15 de febrero del 2018 de: <https://books.google.com.mx/books?id=opad2FFk9g0C&pg=PA576&dq=vida+media+clor>

- pirifos&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKEwi5 PXZoZjbAhVQcq0KHRe5BmgQ6AEILzAB#v=onepage&q=vida%20media%20clorpirifos&f=false
- Rodríguez C. (2007), *Demanda química de oxígeno por refluo cerrado y volumetría*, recuperado el 10 de mayo de 2019 de: <http://www.ideam.gov.co/documents/14691/38155/Demanda+Qu%C3%ADmica+de+Ox%C3%ADgeno..pdf/20030922-4f81-4e8f-841c-c124b9ab5adb>
 - SEMARNAT (2006), *Consumo aparente de plaguicidas*, recuperado el 2 de marzo de 2018 de: http://apps1.semarnat.gob.mx/dgeia/indicadores_2008/conjunto_basico/conjunto/dgeiawf.semarnat.gob.mx_8080/ibi_apps/WFServlet1115.html?IBIF_ex=plantilla_01&IDINDICADOR=2.2-5&IBIC_user=dgeia_mia&IBIC_pass=dgeia_mia
 - SEMARNAT (2018) agua, recuperado el 27 de febrero de 2019 de: https://apps1.semarnat.gob.mx:445/dgeia/informe_12/pdf/Cap6_agua.pdf
 - Taniguichi, Y. (2006), *Encyclopedia of desalination and water resources*. Water reuse promotion center, Japan: Yokohama National University.
 - Vázquez M. (2007), *Sistema de tratamiento de aguas mediante osmosis inversa*, recuperado el 30 de abril de 2019 de: <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/15143/Informe.pdf?sequence=3>
 - Verma, Poonam y Dixit (2012), *photocatalytic degradability of insecticide chlorpyrifos over UV irradiated titanium dioxide in aqueous phase*, recuperado el 8 de Agosto de 2019 de: <https://pdfs.semanticscholar.org/161a/3c2c3b7af1ddf17f7fa44c18232f40180555.pdf>
 - Watts, M (2012), *Clorpirifos: un posible COP a nivel mundial*, recuperado el 8 de agosto de 2019 de: https://rap-al.org/wp-content/uploads/2017/09/Clorpirifos_Rev_-2.pdf

Anexo 1

Semana	Día	K ₂ SO ₄ [mL]	MgSO ₄ [mL]	CaCl ₂ [mL]	FeCl ₂ [mL]	NH ₄ Cl [mL]	Sacarosa [g]	Clorpirifos [mL] a 150 ppm	Observaciones
1	28/01/2019	1	1	1	1	1	10.2	x	Principio de semana con mucha espuma y pocos lodos, al final de la semana menos lodos y más flóculos.
	30/01/2019	x	x	x	x	x	10.2	x	
	31/01/2019	2	2	2	2	2	x	x	
2	05/02/2019	2	2	2	2	2	20.4	x	Flóculos más grandes, el agua tiene menos espuma y cambia de color de café claro a marrón.
	06/02/2019	x	x	x	x	x	20.4	x	
	07/02/2019	x	x	x	x	x	30.6	x	
	08/02/2019	2	2	2	2	2	x	x	
3	11/02/2019	2	2	2	2	2	30.6	100	Flóculos grandes, nada de espuma. Comienza a haber insectos muertos en el reactor.
	13/02/2019	x	x	x	x	x	30.6	200	
	15/02/2019	2	2	2	2	2	30.6	300	
4	18/02/2019	2	2	2	2	2	30.6	x	Agua color marrón más intenso, insectos muertos, nada de espuma, más flóculos.
	19/02/2019	x	x	x	x	x	x	200	
	21/02/2019	x	x	x	x	x	30.6	x	
	22/02/2019	2	2	2	2	2	30.6	100	
5	25/02/2019	2	2	2	2	2	30.6	100	Se observan menos flóculos y más microorganismos en forma de ojuela, agua color marrón intenso, olor a sacarosa e insectos muertos
	27/02/2019	x	x	x	x	x	30.6	100	
	01/03/2019	2	2	2	2	2	30.6	100	

6	04/03/2019	2	2	2	2	2	30.6	100	Sólidos de color claro y agua color marrón, insectos muertos flotando en el reactor.
	06/03/2019	x	x	x	x	x	30.6	100	
	08/03/2019	2	2	2	2	2	30.6	100	
7	11/03/2019	2	2	2	2	2	30.6	100	
	13/03/2019	x	x	x	x	x	30.6	100	
	15/03/2019	2	2	2	2	2	30.6	100	
8	18/03/2019	2	2	2	2	2	30.6	100	
	20/03/2019	x	x	x	x	x	30.6	100	
	22/03/2019	2	2	2	2	2	30.6	100	
9	25/03/2019	2	2	2	2	2	30.6	x	Se midieron sólidos sedimentables y se obtuvo un valor de 33 mL en un litro de muestra, se observa color marron.
	27/03/2019	x	x	x	x	x	x	x	
	29/03/2019	2	2	2	2	2	x	x	

