

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA
ESCUELA DE QUÍMICA**



TRABAJO DE GRADUACIÓN:

**“ESTUDIO DEL PROCESO DE DEGRADACIÓN FOTOCATALITICA DEL
PARAQUAT EN AGUA, CATALIZADO CON OXIDO DE TITANIO”**

PRESENTADO POR:

BESSY EVELYN GALVEZ CARDOZA

PARA OPTAR AL GRADO DE LICENCIADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

MAYO DE 2004

CIUDAD UNIVERSITARIA,

SAN SALVADOR,

CENTROAMÉRICA.

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

RECTORA

DRA. MARIA ISABEL RODRÍGUEZ

SECRETARIA GENERAL

LICDA. MARGARITA MUÑOZ

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS

DECANO

MSC. JOSE HECTOR ELIAS DIAS

SECRETARIO

LICDA. ANA TELMA HERRERA DE GONZALES

ASESOR

MSC. GLORIA CONTRERAS DE PANAMEÑO

LICDA. LETICIA PAUL DE FLORES

JURADOS

DR. LUIS GILBERTO PARADA GOMEZ

DR. NESTOR GUILLERMO ORELLANA VELADO

AGRADECIMIENTOS

A la Msc. Gloria Contreras de Panameño por su constante y desinteresada asesoría, que hizo posible el logro de las metas propuestas.

A la Licda. Leticia Paul de Flores por su acertada asesoría y ayuda en las revisiones del trabajo final.

A la Msc. Rosario de Zepeda por su ayuda prestada en la revisión del escrito.

Al jurado examinador Dr. Luis Gilberto Parada y Dr. Nestor Guillermo Orellana por su tiempo prestado en la revisión del trabajo.

A la escuela de Química de la facultad de ciencias naturales y Matemáticas por su aporte y facilidades brindadas.

A todas aquellas personas que de una u otra forma nos apoyaron en la consecución de los resultados obtenidos

DEDICATORIA

A **Dios** todopoderoso, por su guía, amor, salud, ya que sin el nada de lo que es, fuese o podría ser .

A mis padres que amo tanto: Rafael Gálvez y Sonia Elizabeth de Gálvez por su amor y dedicación durante todos estos años de trabajo y estudio.

A mi hermana Jazmín por estar siempre conmigo en los momentos buenos y malos dándome lo mejor de ella.

A mis abuelitos Luis y Bete por sus consejos y buenos deseos y en memoria de mi abuelita Lola (Q.D.D.G.) quien se sentiría muy orgullosa y feliz al ver este triunfo obtenido.

A mis sobrinitos: Bryan, Daniel y Pablo, por darme animo siempre y llenar mi corazón de muchas alegrías.

A mis amigos Mauricio, Elsy, Libia y José quienes siempre estuvieron pendientes dándome animo en todo momento.

A mi amigo David por su desinteresada ayuda y asesoría informática en toda la elaboración del trabajo.

Con mucho aprecio a mi demás familia y amigos por su solidaridad.

Bessy Evelyn Gálvez

INDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
OBJETIVOS	3
I FUNDAMENTO TEORICO	4
1.1 FUENTES DE CONTAMINACIÓN DEL AGUA	4
1.1.1 FUENTES NATURALES	4
1.1.2 FUENTES ARTIFICIALES	4
1.2 LOS PLAGUÍCIDAS EN AMÉRICA CENTRAL	5
1.2.1 COMPORTAMIENTO DE LOS PLAGUÍCIDAS	5
1.3 CLASIFICACION DE LOS PLAGUICIDAS	6
1.3.1 ORGANOCORADOS	6
1.3.2 ORGANOFOSFORADOS	8
1.3.3 CARBAMATOS	8
1.3.4 PIRETROIDES	8
1.3.5 BIPIRIDILOS	8
II EL PARAQUAT	9
2.1 CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS	9
2.2 TOXICIDAD	10
2.3 VIAS DE ABSORCIÓN Y EFECTOS EN EL ORGANISMO	10
III METODOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS	11
3.1 MÉTODOS DE DEPURACIÓN NATURAL Ó AUTO PURIFICACIÓN	11
3.2 MÉTODOS DE DEPURACIÓN ARTIFICIAL	12
3.3 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN	13
3.3.1 METODOS HOMOGÉNEOS	13
3.3.2 METODOS HETEROGÉNEOS	14
IV INTRODUCCIÓN A LA FOTOCALISIS	14
V MECANISMO DE FOTOCATALISIS HETEROGENEA	15
5.1 VELOCIDAD DE REACCION EN EL PROCESO FOTOCATALITICO	18
VI REACTOR FOTOCATALITICO HETEROGÉNEO	19

6. 1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO UTILIZADO	19
6. 2 COMPONENTES DE DISEÑO DEL REACTOR FOTOCATALITICO	19
6. 2. 1 ESTRUCTURA DEL REACTOR	19
6. 2. 2 FUENTE DE LUZ	20
6. 2. 3 SISTEMAS DE CANASTAS	21
6. 2. 4 TUBO EXTERNO O CUBIERTA EXTERNA	21
6. 2. 5 BOMBA PERISTÁLTICA	21
VII VALIDACION DEL METODO ESPECTROFOTOMETRICO	22
7.1 LINEALIDAD	22
7.2 REPETIBILIDAD	22
7.3 SENSIBILIDAD	22
7.4 LIMITE INFERIOR DE VALIDEZ DEL METODO	23
7.5 PRECISION	23
7.6 LIMITE DE CUANTIFICACION	23
7.7 EXACTITUD	23
VIII DESARROLLO EXPERIMENTAL	24
8.1 REACTIVOS	24
8.2 EQUIPO	24
8.3 DISEÑO EXPERIMENTAL	25
8.3.1 DETERMINACIÓN DE CONDICIONES PRELIMINARES DE TRABAJO	25
8.3.2 VALIDACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO	25
8.3.3 FOTODEGRADACIÓN DEL DICLORURO DE 1,1 ¹ -DIMETIL-4,4 ¹ -BIPIRIDILO	25
8.4 PROCEDIMIENTO	26
8.4. 1 DETERMINACIÓN PRELIMINAR DE CONDICIONES DE TRABAJO	26
8.4.1.1 CALIBRACIÓN DEL ESPECTROFOTÓMETRO	26
8.4.1.2 INTERVALO ÓPTIMO DE ABSORBANCIA O EXACTITUD ESPECTROFOTOMÉTRICA	26
8.4.1.3 DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE ABSORTIVIDAD	26

8.4.1.4 DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIONES ADECUADAS PARA LA LECTURA DENTRO DE DEL INTERVALO DE LA EXACTITUD DEL EQUIPO	27
8.4.2 VALIDACIÓN DEL METODO	27
8.4.2.1 LINEALIDAD	27
8.4.2.2 SENSIBILIDAD	28
8.4.2.3 REPETIBILIDAD	28
8.4.2.4 LÍMITE DE DETECCIÓN	28
8.4.2.5 PRECISIÓN	29
8.4.2.6 LIMITE DE CUANTIFICACIÓN	29
8.4.2.7 EXACTITUD	29
8.5 FOTODEGRADACION DEL DICLORURO DE 1,1 ¹ -DIMETIL-4,4 ¹ -BIPIRIDILO	30
8.5.1 VERIFICACIÓN DE CONDICIONES DE TRABAJO DEL REACTOR	30
8.5.1.1 CALIBRACIÓN DEL FLUJO DEL REACTOR	30
8.5.1.2 PERFIL DE ENERGÍA LUMÍNICA DE LA LÁMPARA DEL REACTOR	30
8.5.1.3 PROCESO DE FOTODEGRADACIÓN	30
8.5.2 DETERMINACIÓN DE PARÁMETRO DE FOTODEGRADACION	31
8.5.2.1 LA CONSTANTE APARENTE PROMEDIO DE VELOCIDAD	31
8.5.2.2 TIEMPO DE VIDA MEDIA ($T^{1/2}$)	32
8.5.2.3 PORCENTAJE DE FOTODEGRADACIÓN (%)	32
8.5.2.4 DETERMINACIÓN DE EFICIENCIA DEL REACTOR	32
IX DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	34
9.1 DETERMINACIÓN PRELIMINAR DE CONDICIONES DE TRABAJO	34
9.1.1 VERIFICACIÓN DE LA CALIBRACIÓN DEL ESPECTROFOTÓMETRO	34

9.1.2 INTERVALO ÓPTIMO DE ABSORBANCIA	35
9.1.3 DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE ABSORTIVIDAD MOLAR DE DICLORURO DE 1,1 ¹ -DIMETIL-4,4 ¹ - BIPIRIDILO	36
9.1.4 DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIONES ADECUADAS PARA LA LECTURA DEL INTERVALO DE LA EXACTITUD DEL EQUIPO	37
9.2 VALIDACIÓN DEL MÉTODO	38
9.2.1 LINEALIDAD	38
9.2.2 REPETIBILIDAD	39
9.2.3 SENSIBILIDAD	40
9.2.4 LÍMITE DE DETECCIÓN	41
9.2.5 PRECISION	42
9.2.6 LIMITE DE CUANTIFICACION	42
9.2.7 EXACTITUD	43
9.3 FOTODEGRADACION DEL DICLORURO DE 1,1 ¹ -DIMETIL-4,4 ¹ -BIPIRIDILO	44
9.3.1 VERIFICACIÓN DE CONDICIONES DE TRABAJO DEL REACTOR	44
9.3.1.1 CALIBRACIÓN DEL FLUJO DEL REACTOR	44
9.3.1.2 PERFIL DE ENERGIA LUMÍNICA DE LA LAMPARA DEL REACTOR	44
9.3.2 FOTODEGRADACION DEL DICLORURO DE 1,1 ¹ -DIMETIL-4,4 ¹ -BIPIRIDILO	46
9.3.2.1 FOTODEGRADACIÓN DEL PARAQUAT A DIFERENTES CONCENTRACIONES	46
9.3.2.2 DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DEL REACTOR	47
IX CONCLUSIONES Y RCOMENDACIONES	49
XI BIBLIOGRAFÍA	50
XII APÉNDICE	51

RESUMEN

La degradación por fotocatalisis heterogénea del dicloruro de 1,1¹-dimetil-4,4¹-bipiridilo (Paraquat), herbicida muy usado en nuestro país; usando el reactor fotocatalítico versión solar llamado PHOTO-CREC, diseñado con un sistema de canastas en las cuales está soportado el catalizador dióxido de titanio (TiO₂) y dentro de las cuales recircula el agua contaminada.

Las concentraciones de contaminante se fueron variando en un rango de concentración de 13.63- 122.71 μM , determinando que el proceso de degradación es más efectivo para bajas concentraciones mientras que a concentraciones altas el porcentaje de degradación decrece, esto es igual para la eficiencia del reactor que es mayor para concentraciones bajas que altas.

Dadas las condiciones de operación del equipo se hizo una validación del método mediante un diseño experimental que involucra parámetros estadísticos como: Linealidad, sensibilidad, repetibilidad, límite de detección y cuantificación, precisión y exactitud.

INTRODUCCIÓN.

El agua es un compuesto esencial para el desarrollo de la vida en nuestro planeta, sin embargo, con el crecimiento industrial y poblacional existentes, las fuentes acuíferas son contaminadas.

Existen muchos métodos de descontaminación de aguas algunos muy costosos. Entre los métodos mas comunes se encuentran: Cloración, ozonización, y la utilización de carbón activado que pueden ser considerados como métodos convencionales para el tratamiento de aguas.⁽⁶⁾ Actualmente surgen nuevas tecnologías de descontaminación de aguas que sustituyen las técnicas convencionales; estos nuevos métodos son llamados “procesos avanzados de oxidación”.

Los procesos avanzados de oxidación tienen su fundamento en la generación de especies químicas altamente oxidantes en forma de radicales libres, tales como los radicales oxidrilos (OH^\cdot) que son iniciadores de las reacciones químicas de oxidación; estos métodos pueden ser: homogéneos ó heterogéneos.⁽¹⁰⁾

En el presente trabajo se aplico un proceso avanzado de oxidación denominado fotocátalisis heterogénea, este es un método de detoxificación que utiliza una parte del espectro de luz ultravioleta cercano (320-380nm) de longitud de onda de baja energía, para producir una reacción de oxidación muy energética; esta reacción ocurre cuando la luz ultravioleta irradia al semiconductor Oxido de Titanio (TiO_2) y lo activa en presencia de oxígeno y agua contaminada generando los radicales oxidrilos (OH^\cdot) que atacan cualquier sustancia tóxica o patógena que se encuentra en el sistema, dando lugar a una progresiva ruptura de enlaces químicos hasta concluir en compuestos más simples como el dióxido de carbono, agua y ácidos inorgánicos.^(1,2)

En este proyecto se utilizo un reactor fotocatalítico que usa luz ultravioleta artificial (PHOTO-CREC), y donde el catalizador se encuentra suspendido en fibra de vidrio; el contaminante a degradar es el dicloruro de 1,1¹-dimetil-4,4¹-bipiridilo, herbicida considerado muy tóxico y comercialmente llamado Paraquat.

OBJETIVO GENERAL.Estudiar la fotocatalisis heterogénea con luz ultravioleta artificial del dicloruro de 1,1¹-dimetil-4,4¹-bipiridilo usado ampliamente en el Salvador.

OBJETIVOS ESPECIFICOS.

1. Validar el método espectrofotométrico para la determinación del dicloruro de 1,1¹-dimetil-4,4¹-bipiridilo .
2. Determinar la eficiencia y condiciones de trabajo del reactor fotocatalítico PHOTO-CREC
3. Estudiar la fotodegradación catalítica del proceso de cambio de concentraciones del dicloruro de 1,1¹-dimetil-4,4¹-bipiridilo.
4. Determinar la constante aparente promedio de velocidad(Kapp) del proceso fotocatalítico, el porcentaje de degradación y el tiempo de vida media de la fotocatalisis del dicloruro de 1,1¹-dimetil-4,4¹-bipiridilo .

I FUNDAMENTO TEORICO.

La contaminación de agua es uno de los principales problemas de nuestro tiempo. No hay prácticamente actividad humana que no genere residuos, existiendo una relación directa entre la cantidad de estos y el nivel de vida de una sociedad o país; El 23% de la población

mundial vive en países desarrollados, consumen el 78% de los recursos y generan el 82% de residuo.

El “Worldwatch Institute”, fundación que anualmente publica “El estado de la tierra”, informa que cada año los países de la Comunidad Europea producen 2200 millones de toneladas de residuos (unos 18Kg por persona al día); de esos: 150 millones de toneladas son catalogados como residuos industriales y de estos a su vez entre 20 y 30 millones de toneladas son residuos catalogados tóxicos y en América del norte esta cantidad se eleva a 278 millones de toneladas. Estos residuos tóxicos son los más preocupantes y problemáticos ya que muchas veces literalmente no se sabe que hacer con ellos y son arrojados directamente a los cauces públicos a través de las aguas residuales; otra parte importante va a vertederos donde el problema solamente se almacena, cuando no se producen filtraciones progresivas que tarde o temprano alcanzan los niveles freáticos y aguas de consumo humano contaminándoles.⁽¹⁾

1.1 FUENTES DE CONTAMINACIÓN DEL AGUA

Se puede decir que las principales fuentes de contaminación del agua son:

1.1.1 FUENTES NATURALES.

Erupciones volcánicas, descomposición animal y vegetal, exceso de minerales en el subsuelo.

1.1.2 FUENTES ARTIFICIALES.

Causadas por el hombre, conocidas como “Antropogénicas”; este tipo de contaminación puede ser puntual (permanente) ó no puntual. Las fuentes puntuales de contaminación pueden ser de origen doméstico, industrial y agrícola.

Las de origen doméstica constituidas por todas las aguas negras domésticas, las de origen industrial causadas por todas las descargas de las fabricas y son la causa mas peligrosa de contaminación; y las de origen agrícola consecuencia de las actividades agrarias y de ganadería que realiza el hombre, principalmente al aplicar agroquímicos. ⁽⁶⁾

1.2 LOS PLAGUÍCIDAS EN AMÉRICA CENTRAL.

Se estima que en América central se importaron entre 1980 y 1990 cerca de 34 millones de kg / lt de plaguicidas en calidad de producto bruto al año. Esto equivale a una distribución de 2.1 kg / habitante, 16 kg / trabajador agrícola; así como el consumo promedio de 11.8 kg de plaguicidas por hectárea cultivada.

En el cuadro 1.2.1 se presentan los 12 plaguicidas responsables del mayor número de intoxicaciones y muertes agudas en nuestros países centroamericanos.

1.2.1 COMPORTAMIENTO DE LOS PLAGUÍCIDAS.

Los plaguicidas son una fuente de contaminación agrícola y pueden acumularse en el suelo, contaminar la atmósfera, algunos son absorbidos por los animales y plantas incorporándose al hombre a través de la cadena alimenticia, también pueden contaminar las aguas subterráneas y superficiales como efecto de la filtración y escorrentía causada por la lluvia.⁽¹⁾

Siguiendo la pista de los plaguicidas vemos los diferentes caminos que toman, en el diagrama 1.2.

Plaguicidas restringidos, responsables de la mayor morbi-mortalidad en los países del Istmo Centroamericano.

Ingrediente activo	Clasificación toxicológica (según OMS)	Uso principal	Grupo químico
Paratión metílico	1A — Extremadamente peligroso	Insecticida	Organofosforado
Terbufos	1A — Extremadamente peligroso	Insecticida	Organofosforado
Etoprofós	1A — Extremadamente peligroso	Insecticida	Organofosforado
Aldicarb	1A — Extremadamente peligroso	Insecticida	Carbamato
Metamidofós	1B - Altamente peligroso	Insecticida	Organofosforado
Metomil	1B - Altamente peligroso	Insecticida	Carbamato
Monocrotofós	1B - Altamente peligroso	Insecticida	Organofosforado
Carbofurán	1B - Altamente peligroso	Insecticida	Carbamato
Endosulfán	II Moderadamente peligroso	Insecticida	Organoclorado
Clorpirifos	II Moderadamente peligroso	Insecticida	Organofosforado
Paraquat	II Moderadamente peligroso	Herbicida	Bipiridilo
Fosfuro de aluminio	No clasificado por ser fumigante pero considerado de alto riesgo	Fumigación contra roedores e insectos	Compuesto de fósforo

CUADRO I.2

Fuente: WHO/ILO/UNED. The WHO Recommended Classification of Pesticides By Hazard and Guidelines to Classification 1998 — 1999 IPCS Geneva 1998.(12)

1.3 CLASIFICACION DE LOS PLAGUICIDAS .

1.3.1 ORGANOCOLORADOS

En este grupo se incluyen los insecticidas cuya estructura química corresponde a los hidrocarburos aromáticos, aunque algunos de ellos contienen otros elementos, como oxígeno y azufre. Son poco solubles en agua, estables a la luz solar, a la humedad, al aire y al calor lo que los hace muy persistente en el medio ambiente.

Puede ser absorbido por el organismo por vía digestiva, respiratoria ó por la piel; Su principal acción toxica es ejercida al sistema nervioso.

ESQUEMA DE COMPORTAMIENTO DE PLAGUICIDAS.

COMPORTAMIENTO DE LOS PLAGUICIDAS

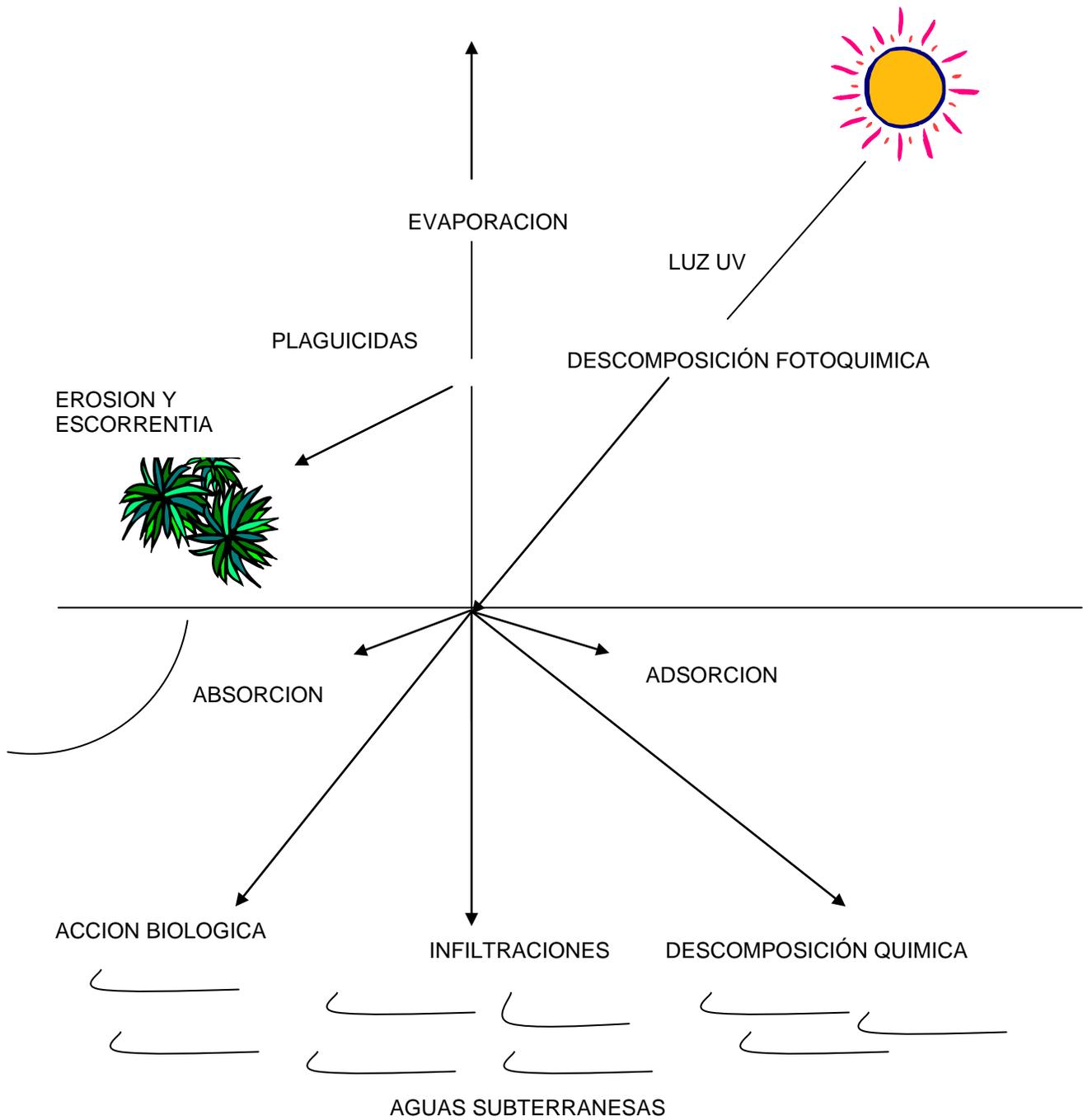


DIAGRAMA 1.2.1

Tomado del *Manual de plaguicidas para América central*.

1.3.2 ORGANOFOSFORADOS.

Bajo esta denominación se incluyen mas de 200 sustancias químicas que se emplean principalmente como insecticidas, sin embargo, algunas de ellas también se utilizan como herbicidas y funguicidas.

Los órgano fosforados son esteres del ácido fosfórico y una variedad de alcoholes, generalmente liposolubles, esto favorece su penetración al organismo. Poseen baja presión de vapor, que los hace poco volátiles.

Ingresan al organismo por vía cutánea, respiratoria o digestiva; la vida media de estos compuestos y sus productos de biotransformación es relativamente corta (alrededor de 48 horas). la eliminación es rápida y tiene lugar por la orina, heces y aire expirado.

1.3.3 CARBAMATOS

El grupo químico de los carbamatos corresponde a esteres derivados de los ácidos N-metil ó dimetil carbamico y comprende mas de 25 compuestos que se emplean como insecticidas y algunos como funguicidas, herbicidas o nematicidas. Del mismo modo que los órganofosforados, los carbamatos son fácilmente hidrolizables en soluciones alcalinas.

1.3.4 PIRETROIDES.

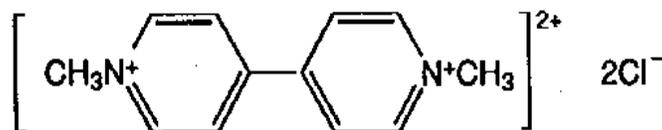
Son insecticidas sintéticos, algunos contienen compuestos organoclorados o carbamatos y otras sustancias con el fin de mejorar su efecto insecticida.

Son biotransformados con gran rapidez y son eliminados en gran parte por los riñones. Esta rápida metabolización, junto con la pobre absorción, explican la relativamente toxicidad para los humanos.

1.3.5 BIPIRIDILOS.

Son herbicidas muy solubles en agua. Desde el punto de vista toxicológico, la ruta de absorción mas importante es la digestiva (accidental suicida).

II EL PARAQUAT



dicloruro de 1,1¹-dimetil-4,4¹-bipiridilo

2.1 CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS.

El *Paraquat* es una sustancia química sintética utilizada como herbicida. Su nombre comercial más conocido es "Gramoxone" pero, también es comercializado bajo otras marcas: Radex, Crisquat, Dextrone, Dexuron, Extra, Herbaxone, Orthoweed, Spot Killer, Sweep. El producto es fabricado por la empresa ZENECA. Es uno de los herbicidas más usado (sino el más usado) para combatir las malezas.⁽⁸⁾

En su presentación comercial el *Paraquat* es un líquido oscuro altamente soluble en agua pero poco volátil. Bajo condiciones adecuadas de almacenamiento, este producto se conserva indefinidamente.⁽⁸⁾

Cuando se aplica en los campos, el *Paraquat* que cae en el suelo es rápida y fuertemente adsorbido por las partículas de tierra, especialmente las de arcilla. Estos residuos ligados a la tierra no pueden ser absorbidos por las plantas, las lombrices de tierra ni los microorganismos. Debido a esta característica, el *Paraquat* tiene una media vida larga en el suelo: desde 16 meses (estudios en laboratorio, condiciones aeróbicas) hasta 13 años (estudio de campo). En Costa Rica, se detectaron residuos de *Paraquat* en suelos de un cafetal donde no se aplicaba dicha sustancia desde hace tres años.⁽¹³⁾

El *Paraquat* no es móvil en suelos francos y franco-arcillosos y levemente móvil en suelos arenosos. El *Paraquat* no adsorbido por las partículas de tierra puede ser descompuesto por las bacterias del suelo en un producto final no-tóxico.

En el agua, los residuos de *Paraquat* son adsorbidos por los lodos o absorbidos por las plantas acuáticas.⁽¹³⁾

2.2 Toxicidad

Paraquat pertenece a la "Docena Sucia", lista de los 12 pesticidas que por su peligrosidad deberían estar prohibidos según la red mundial "Pesticid Action Network" (PAN). Este herbicida es prohibido en varios países como Austria, Bulgaria, Dinamarca, Finlandia, Moldavia, Suecia, Burkina Faso, Argentina, República Dominicana y, es de uso restringido. Sus presentaciones son por lo general líquido a concentraciones variables. También se presenta como componente de anticorrosivos y agentes surfactantes. A estos preparados se le adicionan sustancias de olor nauseabundo, emético y colorantes.

La dosis Letal para hombre se ha calculado en 35 mg / kg de peso corporal. Su clasificación de toxicidad cae en la clase 1: producto altamente tóxico.

ANTÍDOTO.

No existe antídoto específico

2.3 VIAS DE ABSORCIÓN Y EFECTOS EN EL ORGANISMO.

La principal vía de absorción es la oral, por vía dérmica y aérea es poco frecuente, sin embargo se ve incrementada su absorción cuando existen lesiones dérmicas. El contacto del paraquat en la piel intacta daña la dermis, lo que permite que este se adsorba fácilmente.

El daño causado por el paraquat se debe principalmente a la peroxidación lipídica de la membrana y a la disminución de NADPH. El paraquat actúa oxidando al transportador de electrones NADPH. El paraquat reducido es re-oxidado por oxígeno molecular que a su vez queda convertido en radicales superóxido. Los superóxidos, por un proceso de oxidorreducción (en donde participan grupos metálicos), al descomponerse se convierten en peróxidos. Tanto los aniones superóxido como los peróxidos, oxidan a los ácidos grasos poli-insaturados de los fosfolípidos de la membrana de los diferentes organelos celulares, perdiendo con ello la permeabilidad de la membrana con el consiguiente cese de transporte de membrana y luego, muerte celular.

La molécula de paraquat tiene mucho parecido con un receptor de membrana a nivel alveolar; por dicha razón, se considera que ocupa ese receptor y de allí su especificidad por

ese tipo de tejido. Pero en general tiene predilección por tejidos con mayor saturación de oxígeno como el pulmón, hígado y riñón.

Las manifestaciones clínicas que se producen con una intoxicación con paraquat pueden ser muy abundantes, y podemos mencionar: Inflamación y ulceración en la boca, Faringe, esófago, estomago e intestino. También se pueden presentar vómitos y diarreas, ardor y dolor abdominal intenso con hemorragia digestiva.

Estas manifestaciones pueden ser inmediatas o presentarse en las primeras 24 horas.

Después de 48 horas las complicaciones clínicas son mayores: Daño Hepático, en los túbulos renales, en el Miocardio, lesión pulmonar. Conociendo el grado de toxicidad de este contaminante y los 11 restantes y el impacto que pueden causar en la salud humana, vegetal y animal al ser parte de la contaminación del agua, se pone en manifiesto la necesidad de contar con medios y nuevas tecnologías para controlar y aminorar esta contaminación.

III METODOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS.

Estos métodos se clasifican en dos tipos:

3.1 MÉTODOS DE DEPURACIÓN NATURAL Ó AUTO PURIFICACIÓN.

Este tipo de purificación es causado por la naturaleza tanto para aguas superficiales y subterráneas.

La purificación en aguas superficiales se realiza por fenómenos físicos, biológicos y químicos. Los procesos físicos comprenden la sedimentación de sólidos suspendidos, formando los depósitos llamados “bancos de lodo”; los procesos biológicos y químicos dependen del tiempo de permanencia o duración de los desechos en el agua, de la temperatura, del oxígeno presente, del producto de la dilución del agua, del efecto de la luz solar, de la velocidad de flujo y otros factores ambientales.⁽⁶⁾

El problema sustancial de los métodos naturales de depuración de agua son las cantidades de contaminantes que son depositadas en el agua hoy en día, las cuales sobrepasan la capacidad propia del agua de autopurificarse por lo que se recurre a los métodos diseñados por el hombre.

3.2 MÉTODOS DE DEPURACIÓN ARTIFICIAL.

Siguen los mismos pasos que los métodos naturales, es decir que se desarrollan a través de fenómenos físicos, biológicos y químicos. Estos tratamientos de aguas residuales se llevan a cabo según el orden de utilización y grado de contaminación. (6)

a. *Tratamiento previo:* se hace remoción de aquellos desechos que impidan la actuación de procesos y tratamientos posteriores. En este proceso solo se separan los sólidos grandes que están suspendidos en el agua y es considerado un fenómeno físico.

b. *Tratamiento primarios:* Incluye todos los dispositivos diseñados para la remoción de materia sobrenadante y sedimentable por medios físicos y mecánicos, el objetivo es la reducción de la turbiedad. Las principales técnicas utilizadas son la sedimentación usando como agente floculante $Al_2(SO_4)_3$ y la filtración que puede ser rápida o lenta; Estas técnicas son de naturaleza física y solo remueven las sustancias indeseables sin producir ningún cambio en los mismos.

c. *Tratamientos secundarios:* Se realizan a través de procesos biológicos o bioquímicos donde los microorganismos utilizan la materia orgánica y nutrientes biológicos para su reproducción, removiendo la materia orgánica soluble, coloidal ó en suspensión.

d. *Tratamientos terciarios:* Estos se efectúan a través de procesos químicos para destruir patógenos y compuestos químicos orgánicos, el principal objetivo de este tratamiento es la desinfección del agua y la reducción de la demanda química de oxígeno(DQO) y tiene la finalidad de proveer agua reutilizable. Las técnicas más utilizadas son Cloración, Ozonización y la utilización de carbón activado. Estos procesos presentan algunas desventajas, en la cloración algunos compuestos orgánicos reaccionan especialmente el fenol produciendo hidrocarburos clorados altamente tóxico; el carbón activado solo se transfiere el contaminante de una fase a otra y la ozonización es muy efectiva pero los costos económicos son muy altos. (3, 6)

Estos pueden verse como métodos terciarios convencionales para el tratamiento de aguas, actualmente hay nuevas tecnologías en estos métodos y se les denomina “Procesos avanzados de oxidación” cuyo objetivo es remover simultáneamente patógenos y compuestos orgánicos.

3.3 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN.

Estos procesos tienen su fundamento en la generación de especies químicas altamente oxidantes, en forma de radicales libres, tales como los radicales oxidrilos (OH^\cdot) que son iniciadores de las reacciones químicas de oxidación. En el tratamiento de aguas producen la mineralización de los contaminantes hasta CO_2 y H_2O como productos principales.

El radical oxidrilo tiene el valor más alto de potencial de reducción. Por lo que es considerado el mejor agente oxidante en el tratamiento de aguas, los procesos avanzados de oxidación son métodos que pueden sustituir a las técnicas convencionales. (3,6)

Los procesos avanzados de oxidación pueden clasificarse en homogéneos y heterogéneos.

3.3.1 METODOS HOMOGÉNEOS.

Los radicales oxidrilos son formados directamente en la fase del agua a través de un agente oxidante que se encuentra en el mismo medio acuoso y frecuentemente el catalizador se consume en la reacción.

Los métodos homogéneos más comunes:

1. *La fotólisis homogénea (UV/O_3 y $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$):* Esta fundamentada en la absorción de luz ultravioleta por el ozono y el peróxido de hidrógeno, generando fotoquímicamente radicales oxidrilos que estimularan la oxidación de contaminantes orgánicos y microorganismos en el agua.

2. *Oxidación homogénea oscura "Reacción Fenton" (O_3/pH alto y $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$):* Usando ozono y peróxido de hidrógeno en ausencia de luz ultravioleta para formar radicales oxidrilos.

La desventaja de estos métodos es que la degradación oxidativa no ocurre en su totalidad y no alcanza a destruir completamente los contaminantes del agua considerándose una degradación oxidativa parcial. (3,6)

3.3.2 METODOS HETEROGÉNEOS.

Al igual que los métodos anteriores se basa en la formación de radicales oxidrilos como resultado de irradiación por luz ultravioleta. Entre estos métodos pueden mencionarse:

1. *Radiólisis*: En esta técnica el agua contaminada es irradiada con electrones de alta energía, para generar radicales oxidrilos, radicales hidronio y radicales hidratados, los cuales estimulan la degradación de los contaminantes orgánicos.
2. *Fotocatálisis heterogénea*: utiliza la parte más energética del espectro solar (longitud de onda menor a 400nm) para provocar una reacción de oxidación muy enérgica, esto tiene lugar cuando dicha radiación ultravioleta activa un semiconductor en presencia de oxígeno. El catalizador que actúa como semiconductor es el óxido de titanio (TiO_2), producto no tóxico, abundante y barato que se utiliza entre otras aplicaciones, como pigmento en la fabricación de pinturas; este semiconductor es muy selectivo en su espectro de absorción de la radiación pues no absorbe en el visible pero sí en una amplia franja del ultravioleta (longitud de onda menor de 387nm).^(3,6)

IV INTRODUCCIÓN A LA FOTOCALISIS.

Un sistema fotocatalítico solar podemos decir que consiste en partículas de semiconductor que, suspendidas en un disolventes o fijadas en una superficie, se encuentran iluminadas por radiación ultravioleta. Las partículas del catalizador absorben la radiación. ⁽¹⁾

El semiconductor contiene una banda de valencia, completa de electrones y una banda de conducción con sus estados energéticos vacíos. La radiación ultravioleta posee la suficiente energía para producir un salto desde la banda de valencia a la banda de conducción (Energía de banda prohibida) provocando un par electrón/hueco y su separación entre la banda de conducción para los electrones y la banda de valencia para los huecos.

Estas partículas cargadas eléctricamente migran rápidamente a la superficie del catalizador donde son atrapadas y facilitan una reacción de oxidación-reducción (redox) como se observa en el diagrama IV. En el caso del dióxido de titanio, su energía de banda prohibida es de $E_{BP} = 3.2 \text{ eV}$, y solo la radiación con una longitud de onda inferior a 387 nanómetros posee una energía igual o superior a este valor. ^(1,2,4)

Muchas investigaciones en el campo de la fotocatalisis ya han demostrado que esta reacción puede destruir completamente compuestos disueltos en agua, en principio en baja concentración, y recientemente se ha comenzado con éxito a ensayar la degradación de aguas residuales industriales con alto contenido en carbono orgánico. Además, el proceso también es valido en el caso de gases utilizando partículas de catalizador tanto en suspensión como soportado, lo que permite visualizar un potencial de aplicación enorme en el campo de la descomposición y degradación de una gran cantidad de sustancias.

ILUSTRACIÓN DEL PROCESO DE FOTOCATALISIS.

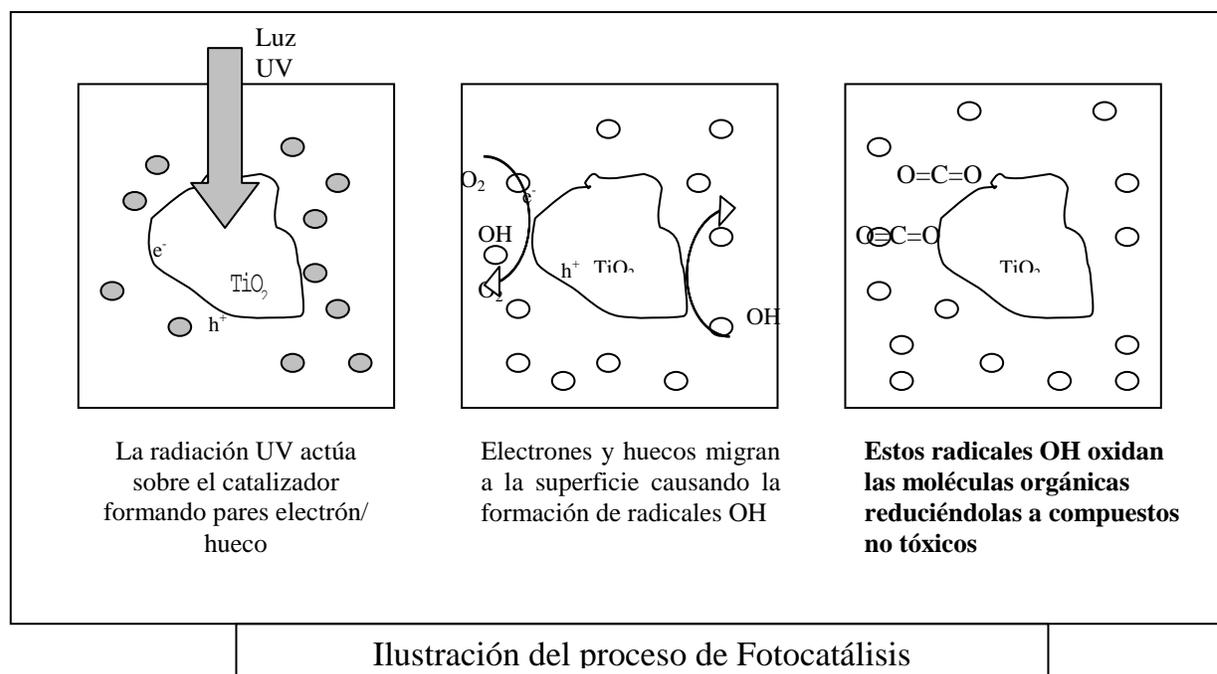


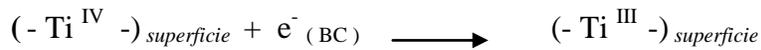
Diagrama 4 . Tomado de “ Tecnología fotocatalítica solar “.

V MECANISMO DE FOTOCATALISIS HETEROGENEA.

Como ya se ha mencionado, la luz UV del espectro solar posee la suficiente energía ($h\nu > E_{BP}$) para provocar la generación de pares electrón (e^-_{BC}) / hueco (h^+_{BV}) en el catalizador, dando lugar a su separación entre la bandas de conducción y valencia.

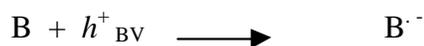


Estas partículas cargadas eléctricamente migran rápidamente a la superficie donde son captadas en trampas de energía sub-superficiales del catalizador, $[\text{Ti}^{\text{IV}} - \text{O}^{2-} - \text{Ti}^{\text{IV}}]$, para los huecos, y trampas superficiales, $[- \text{Ti}^{\text{IV}} -]$, para los electrones.

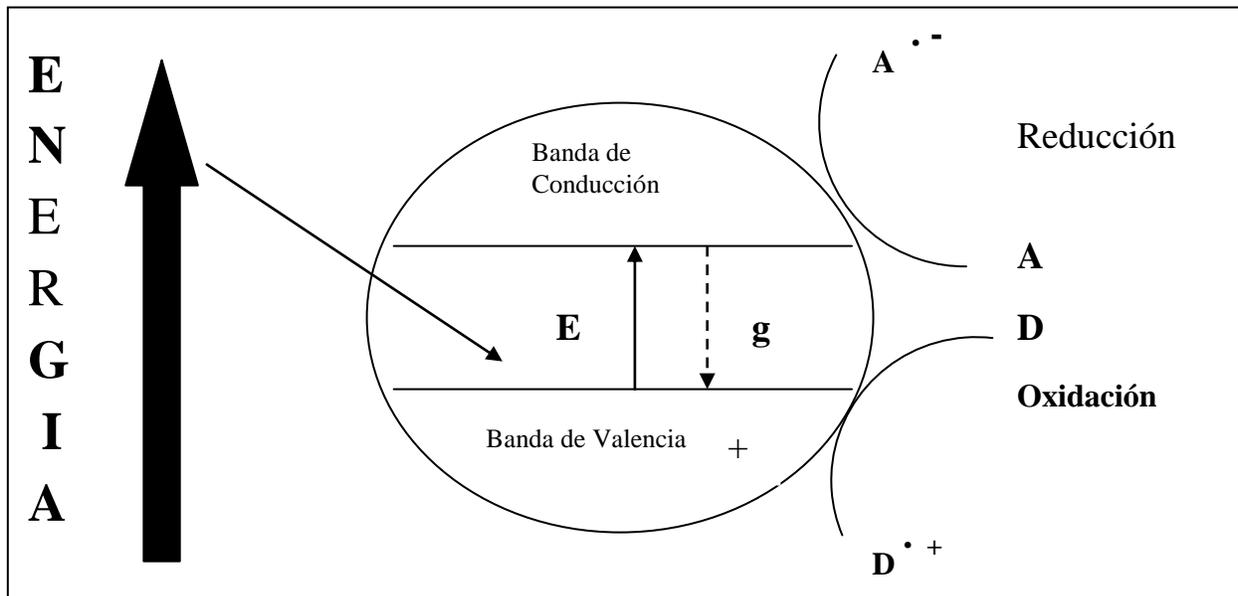
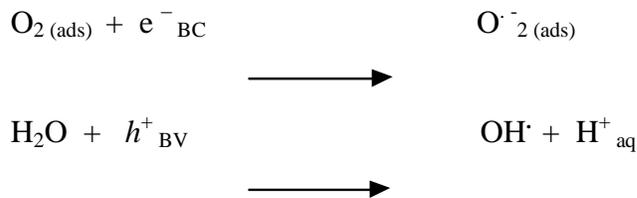


Estas trampas de energía son debidas al hecho que en la superficie de la partícula semiconductor queda truncada la malla cristalina provocando una serie de irregularidades al quedar los átomos de titanio y oxígeno rodeados solo parcialmente por otros átomos. La consecuencia de esto es la existencia de una serie de átomos con un estado energético distinto al que se tiene en el interior de la partícula y con capacidad de retener los electrones y los huecos generados.

Estos huecos y electrones pueden también quedar fijados externamente a la superficie del catalizador vía transferencia electrónica con donante o receptor de electrones adsorbidos sobre el TiO_2 (sustancia reductora y oxidante respectivamente). Esto quiere decir que si además existe la presencia en el medio de una pareja de compuestos apropiada para llevar a cabo la reacción de oxidación-reducción (redox), las partículas portadoras de carga darán lugar a las siguientes reacciones:

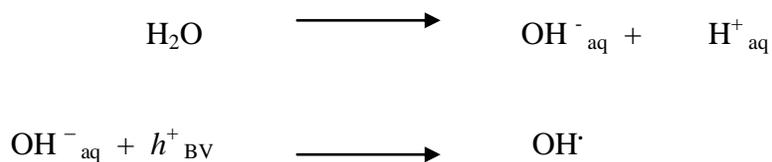


El elemento A es el oxidante que, normalmente, suele ser oxígeno introducido en el sistema mediante inyección bien de oxígeno puro o bien de aire. Este elemento oxidante también puede ser obtenido mediante adición de agua oxigenada (H_2O_2) previamente al proceso de iluminación. El elemento B es el reductor, en la figura se muestra una representación esquemática de una partícula de semiconductor así como sus características energéticas y termodinámicas. En fase acuosa y con la adición de oxígeno molecular como elemento oxidante, las ecuaciones son las siguientes:



Representación esquemática de la formación del par electrón / hueco en una partícula semiconductor.
Diagrama V.⁽⁵⁾

Otra posibilidad para la reacción anterior es:



En este caso es el agua el que actúa como elemento reductor produciendo radicales oxidrilos (OH^{\cdot}) en la superficie del catalizador.

Dado que una de las características más importantes de los óxidos metálicos semiconductores radica en que $h^+_{\text{(BV)}}$ posee un potencial de oxidación positivo extremadamente alto, se puede afirmar que estamos ante un proceso capaz, en principio, de oxidar casi cualquier compuesto químico.

5.1 VELOCIDAD DE REACCION EN EL PROCESO FOTOCATALITICO

Varios estudios realizados sobre la cinética del proceso de oxidación – reducción fotocatalizado mediante activación de partículas semiconductoras. han obtenido que se ajuste a un modelo del tipo “Langmuir – Hinshelwood”, mediante la siguiente ecuación.(1)

$$\frac{(dC)}{dt} = -k\theta; \theta = \frac{KC}{(1 + KC)} \quad \text{Ec 1}$$

Donde k es la constante de la reacción, θ es la proporción de superficie del catalizador sobre la que se adsorbe la sustancia a tratar, K es el coeficiente de adsorción y C la concentración de la sustancia ensayada.

De la ecuación de Langmuir – Hinshelwood ; a elevadas concentraciones, en el denominador se tiene $1 \lll KC$, la ecuación se reduce a una cinética de cero orden.

$$v = -k \quad \text{Ec.2}$$

integrando

$$C = -Kt + C_0 \quad \text{Ec.3}$$

Trabajando a concentraciones bajas, para el denominador, en la ecuación tenemos:

$1 \ggg KC$, la ecuación entonces se reduce a una cinética de primer orden.

$$v = -kKC \quad \text{Ec. 4}$$

cuya expresión integrada es:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kKt \quad \text{Ec.5}$$

La ecuación 1 es una función implícita de la concentración y puede representarse como la suma de los términos de una ecuación de orden cero y de una ecuación de orden uno.

Si se despejan las constantes de la ecuación 5, tenemos: ⁽¹⁾

$$kK = - \frac{1}{t} \ln (C/ C_0) \text{ Ec.6}$$

Donde kK puede sustituirse por K_{app}

Afirmando que el proceso obedece a una cinética de primer orden, cuya pendiente corresponde a kK (constante aparente de velocidad) cuyo valor indica la velocidad específica aparente, de la Fotodegradación; de la ecuación 6 puede saberse el tiempo que tarda el sistemas en fotodegradar a la mitad de su concentración inicial, llamando este parámetro tiempo de vida medio.⁽¹⁾

VI REACTOR FOTOCATALITICO HETEROGÉNEO.

6. 1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO UTILIZADO.

En la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática en la Universidad de El Salvador, se cuenta con una versión del reactor fotocatalítico llamado PHOTO-CREC que utiliza luz UV artificial que simula la luz solar, diseñado por H.I. De Lasa y manufacturado por el Centro de Ingeniería de Reactores Químicos (CREC) de la Universidad de Western Ontario en London, Ontario Canadá.

6. 2 COMPONENTES DE DISEÑO DEL REACTOR FOTOCATALITICO.

6. 2.1 ESTRUCTURA DEL REACTOR.

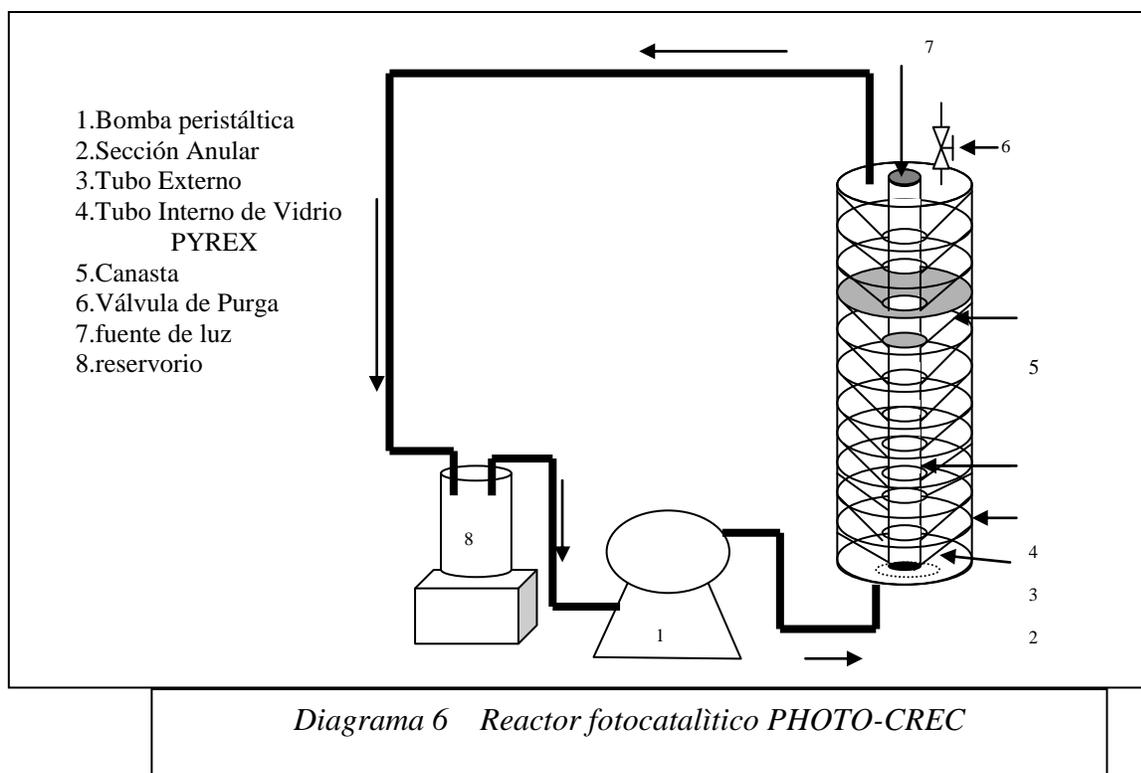
Este tiene una estructura modular compuesta de tres secciones de longitud de 14 cm. por sección y una longitud total de 42 cm. Cada sección esta constituida de 5 canastas haciendo

un total de 15 canastas dentro del reactor , la unidad esta construida de esta manera para poder ser armada o desarmada en cualquier momento con el propósito de poder asear o cambiar el catalizador.

6. 2. 2 FUENTE DE LUZ.

El funcionamiento de un reactor esta directamente afectado por la fuente de irradiación, el reactor fotocatalitico heterogéneo a escala de laboratorio usado, emplea una lámpara de radiación ultravioleta de 15 watt con una banda de intensidad de 365 nm esta lámpara proporciona al TiO_2 la energía requerida para producir electrones y hoyos, los cuales son necesarios para producir radicales oxidrilos (OH°) e iniciar la Fotodegradación de las aguas contaminadas.

La lámpara esta colocada dentro de un tubo central de vidrio pyrex, ubicada verticalmente dentro del reactor. El tubo es transparente a la radiación ultravioleta y tiene 80% de transmisión de la luz hacia el catalizador, este diseño asegura que la malla de vidrio conteniendo el TiO_2 sea irradiado por la fuente de luz para la generación de especies químicas oxidantes.



6. 2.3 SISTEMAS DE CANASTAS.

Estas son las que contienen el TiO_2 impregnado en la malla de vidrio, están elaboradas de una hoja de metal de acero inoxidable diseñadas en forma de embudo, tienen un 41% de área abierta y con 25 hoyos de 3 mm de diámetro. La inclinación de las canastas es de 45° grados, esto asegura que las mallas sean lentamente irradiadas y excitadas por la fuente de luz .

6. 2.4 TUBO EXTERNO O CUBIERTA EXTERNA.

Esta elaborado con acero inoxidable, permitiendo que dentro del reactor se almacene la luz emitida para poder así alcanzar a irradiar las mallas.

6. 2.5 BOMBA PERISTÁLTICA.

Esta realiza el bombeo del agua dentro del reactor hasta el reservorio de agua.

VII VALIDACION DEL METODO ESPECTROFOTOMETRICO.

La validación consiste en una serie de verificaciones necesarias para asegurar las características de eficiencia del método y demostrar que este está científicamente rigido bajo las condiciones para las cuales debe ser aplicado.

Los parametros que deben medirse son: Linealidad, limite de deteccion, sensibilidad, repetibilidad, precision y exactitud.

7.1 LINEALIDAD

Usando un modelo de línea recta: $Y = b_0 + b_1X$; donde Y representa la respuesta medida y X La concentración de analito presente. En el proceso de validación la linealidad consiste en la verificación experimental de que el modelo matemático constituya una simplificación correcta de la serie de puntos experimentales que se tienen. El grado de acoplamiento del modelo lineal establecido respecto a los puntos experimentales utilizados para su construcción puede verificarse mediante un test de análisis de varianza y de esta manera se puede determinar la utilidad de la recta de regresión calculada como instrumento para predecir respuestas a concentraciones desconocidas.

7.2 REPETIBILIDAD.

Verifica si el método analítico garantiza concordancia entre los resultados obtenidos de pruebas individuales cuando se hacen análisis sucesivos a muestras múltiples de una misma muestra de referencia, durante un periodo corto.

El tratamiento estadístico que se aplica, es el análisis de varianza (ANOVA) que incluye la prueba denominada distribución F.

7.3 SENSIBILIDAD.

Se define como la concentración de un elemento en $\mu\text{g} / \text{ml}$ (o ppm) que produce una señal de transmitancia a una correspondiente absorbancia.

La sensibilidad determina la eficiencia del aparato, los valores de sensibilidad para determinadas condiciones instrumentales, son generalmente dadas por un instrumento, el

conocimiento de la sensibilidad esperada, permite a un operador, determinar si las condiciones instrumentales están optimizadas y si el instrumento está rindiendo de acuerdo a sus especificaciones.

La sensibilidad es una convención para definir la pendiente de la curva con respecto a la concentración de cada elemento.

7.4 LIMITE INFERIOR DE VALIDEZ DEL METODO.

Se define como la concentración o cantidad que deriva de la menor medida que puede ser detectada con una certeza razonable para un determinado procedimiento analítico.⁽⁹⁾

7.5 PRECISION

Cuando hablamos de precisión nos referimos exclusivamente al error aleatorio y dice que un método es preciso cuando da lugar a series de resultados con valores pequeños (menos del 5%) de desviación estándar relativa (dsr) o coeficiente de variación (cv). En caso contrario el caso no es preciso.

7.6 LIMITE DE CUANTIFICACION

Se define como la concentración mas baja de analito en una muestra que puede ser determinada cuantitativamente con un nivel aceptable de precisión y exactitud. Este se establece cuando es necesario especificar el limite mas bajo de las medidas en el rango de trabajo del método, que permite obtener un nivel aceptable de exactitud.

7.7 EXACTITUD

Se define como la diferencia entre el valor promedio y el valor real cuando este ultimo se conoce o se asume. Para poder realizar un calculo de exactitud del método a validar es necesario disponer de un valor de referencia de otra manera se utiliza un porcentaje de recobro.

VIII Desarrollo experimental.

8.1 REACTIVOS.

- Dicromato de potasio Merck A.R.
- Hidróxido de potasio Merck A.R.
- Dicloruro de 1,1¹-dimetil-4,4¹-bipiridilo grado técnico 20% P/v
(Zeneca Limited Inglaterra)
- Ditionito de sodio Merck A.R.
- Hidróxido de sodio Merck A.R.
- Metanol Merck A.R. 90%
- Ácido nítrico concentrado 70% p/p Merck

8.2 EQUIPO.

- Lámpara de radiación ultravioleta(15w, 380nm)
- Bomba peristáltica de alta velocidad
- Hot place con agitación magnética
- Agitador magnético
- Reactor fotocatalítico de laboratorio (Photo-Crec)
- Balanza semianalítica, marca Sartorius BP160P
Precision : 0.1 mg (30 g) 0.2 mg (60 g)
0.5 mg (110 g) 1 mg (160g)
- Espectrofotómetro UV/VIS (un haz)
Jenway , modelo 6105

8.3 DISEÑO EXPERIMENTAL.

8.3.1 DETERMINACIÓN DE CONDICIONES PRELIMINARES DE TRABAJO.

- Verificación de la calibración del espectrofotómetro con solución de dicromato de potasio en hidróxido de potasio
- Intervalo óptimo de absorbancia
- Determinación de coeficiente de Absortividad molar del paraquat
- Determinación de concentraciones adecuadas para la lectura dentro del intervalo de la exactitud del equipo
- Calibración del flujo del reactor PHOTO-CREC
- Perfil de energía lumínica de la lámpara del reactor

8.3.2 VALIDACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO EN BASE AL ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS ANALÍTICOS SIGUIENTES:

- Linealidad
- Sensibilidad
- Repetibilidad
- Límite de detección
- Precisión
- Límite de cuantificación
- Exactitud

8.3.3 FOTODEGRADACIÓN DEL DICLORURO DE 1,1¹-DIMETIL-4,4¹-BIPIRIDILO.

- Fotodegradación del dicloruro de 1,1¹-dimetil-4,4¹-bipiridilo.
- Determinación de parámetro de Fotodegradación
 - Constante aparente promedio de velocidad
 - Tiempo de vida media

- Porcentaje de Fotodegradación
- Determinación de eficiencia del reactor

8.4 PROCEDIMIENTO

8.4.1 DETERMINACIÓN PRELIMINAR DE CONDICIONES DE TRABAJO

8.4.1.1 Calibración del espectrofotómetro.

Para calibrar el equipo UV / VIS, se prepara una solución de dicromato de potasio(40 ppm) en hidróxido de potasio (0.05N), se tomaron lecturas de absorbancia cada 5nm en un intervalo de 240-500nm(haciendo tres medidas de longitud de onda para sacar un promedio), se saca el espectro y se compara con un patrón determinando.

8.4.1.2 Intervalo óptimo de absorbancia o Exactitud espectrofotométrica.

En el máximo de longitud de onda se hacen treinta lecturas de transmitancia con una solución de $K_2Cr_2O_7 / KOH$, se calcula el delta de porcentaje de transmitancia para utilizarlo en la formula:

$$\% \mathcal{E} = \frac{\Delta T \%}{2.303 \times 10^{-A} \cdot A}$$

Luego se tabula los resultados $\% \mathcal{E}$ y A.

8.4.1.3 Determinación del coeficiente de Absortividad.

El coeficiente de absortividad molar \mathcal{E} , viene dado por la pendiente del calibrado, absorbancia versus concentración (μM).

Se prepararon diez soluciones con tres replicas cada una, de paraquat en el intervalo de 13.63-122.71 μM obteniendo 3 curvas con las lecturas de absorbancia; analizando las pendientes tomando el promedio de ellas.

8.4.1.4 Determinación de concentraciones adecuadas para la lectura dentro del intervalo de la exactitud del equipo.

Utilizando la ley de Beer, las concentraciones que corresponden a la máxima exactitud, se obtienen del intervalo de absorbancia que presentan el mínimo % ϵ .(ver figura de exactitud espectrofotométrica)

$$A = \epsilon bc \text{ litros } M^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Donde:

A = Absorbancia

ϵ = Coeficiente de Absortividad molar

c = Concentración

b = Espesor de la celda en centímetros

Despejando tenemos:

$$c = \frac{A}{\epsilon b}$$

8.4.2 VALIDACIÓN DEL METODO.

8.4.2.1 Linealidad.

Se prepararon soluciones estándar de Paraquat de concentraciones de 13.63, 27.26, 54.54, 68.17, 81.80, 95.44, 109.07, 122.71 μM (*tres replicas de cada una*) y se midió la absorbancia de cada solución a la longitud de onda máxima (600nm).

A los resultados se les hace un test de análisis de varianza comparando el valor de F calculada con el de F tabulados a un nivel de significación de 0.05.⁽⁹⁾

8.4.2.2 Sensibilidad.

Se preparan tres curvas diarias durante tres días, y se mide su absorbancia; cada curva comprende nueve concentraciones diferentes del herbicida, con los resultados obtenidos se somete a análisis de varianza ANOVA para comparar pendientes y de no haber diferencia significativa entre ellas el valor promedio establecerá la sensibilidad del método.

8.4.2.3 Repetibilidad.

Se prepararon 5 soluciones de Paraquat de concentraciones 13.63, 27.26, 54.54, 68.17, 81.80 μM y se hacen tres curvas diarias durante 3 días, a los resultados se les aplica análisis de varianza para establecer si existe diferencia significativa entre las lecturas de los diferentes días.

Si no existe diferencia significativa, según la prueba F al 5% se establece que el método es repetible en el intervalo de concentraciones de trabajo.

8.4.2.4 Límite de detección.

Este parámetro se establece tomando 16 lecturas de absorbancia a un solo blanco, cada 15 min, La fuente de varianza que se considera son fluctuaciones de corriente.

La desviación estándar del blanco es dividido por la pendiente de la recta (para expresar el LD en unidades de concentración)

$$LD = \frac{3.29 S}{b}$$

Donde: LD = límite de detección

S = desviación estándar del blanco

b = pendiente

8.4.2.5 Precisión.

Para este análisis se eligió de la curva de calibrado una concentración intermedia (μM). Se prepararon diez réplicas a las cuales se le tomó lectura de absorbancia. El tratamiento estadístico se realiza determinando la desviación estándar relativa; este valor (RSD%) deberá ser menor del 5% para aceptar que el método es preciso.

$$\text{RSD \%} = \frac{\text{C . V . } * 100}{\text{Media aritmética}}$$

8.4.2.6 Limite de cuantificación.

Este se establece tomando 10 lecturas de absorbancia del blanco; luego se obtiene la desviación estándar la cual se divide entre la pendiente.

$$\text{Limite de cuantificación : } \frac{\text{Desviación estándar del blanco}}{\text{pendiente.}}$$

8.4.2.7 Exactitud.

Se prepara 10 muestras de la misma concentración y se les adiciona una cantidad conocida de contaminante; se mide la absorbancia de cada una y utilizando la ley de Beer se calcula su concentración, obteniendo un promedio de está; luego se calcula el porcentaje de recobro.

Cálculos a realizar:

Cantidad encontrada: es la cantidad calculada a partir de las concentraciones de las muestras.

Cantidad recuperada: Cantidad encontrada – Cantidad adicionada a la muestra

$$\text{Porcentaje de recuperación (\%) : } \frac{\text{Cantidad recuperada}}{\text{Cantidad adicionada}} * 100$$

Cantidad original en la muestra

$$\text{Porcentaje de error (\%)} = \frac{\text{Valor teórico} - \text{Valor experimental}}{\text{Valor teórico}} * 100$$

Grado de exactitud: 100 - Porcentaje de error.

8.5 FOTODEGRADACION DEL DICLORURO DE 1,1¹-DIMETIL-4,4¹-BIPIRIDILO.

8.5.1 Verificación de condiciones de trabajo del reactor.

8.5.1.1 Calibración del flujo del reactor.

Con el reactor puesto en marcha a determinada velocidad fijada en la bomba peristáltica, se mide el tiempo que se necesita para extraer un litro del agua que recircula. Este procedimiento se repite a diferentes velocidades de flujo, para determinar la velocidad optima de trabajo. Que será aquella en la cual no hay vibraciones ni derrames de liquido para garantizar la máxima adsorbancia del contaminante en la superficie del catalizador.

8.5.1.2 Perfil de energía lumínica de la lámpara del reactor.

Para verificar el buen funcionamiento de la lámpara se mide la intensidad de radiación en distintos puntos de la lámpara (perfil de energía lumínica de la lámpara).

8.5.1.3 Proceso de Fotodegradación.

El contaminante en solución fue degradado por fotocatalisis heterogénea en el reactor fotocatalítico PHOTO-CREC, se preparó una solución patrón de $50 \times 10^4 \mu M$, por dilución se obtuvieron otros patrones en un intervalo de 26.6 a $270 \mu M$.

Se establecen las condiciones de flujo de la bomba a la velocidad 4 (0.9038 lt / min), haciendo recircular la solución por un tiempo promedio de 2 a 3 horas, tomando muestras a tiempos de 5,15 y 30 minutos, luego éstas son llevadas al laboratorio para realizar la lectura de absorbancia.

Se determina el contenido del ión Paraquat de una solución acuosa por reducción con una solución alcalina de ditionito de sodio, para dar una coloración azul del radical libre. Se mide la absorbancia de la solución a 600 nm, y el contenido de Paraquat se obtiene de una curva de calibración preparada para este propósito.

A continuación se detalla el procedimiento a seguir para el tratamiento de la muestra:

Preparar solución de ditionito de Sodio al 1 % en peso/ volumen; en NaOH al 0.1N

Procedimiento:

- Adicionar 10 ml de la solución A (a medir) en un matraz volumétrico de 25 ml.
- Agregar agua destilada hasta un 80 % de capacidad del matraz.
- Agregar 2.5 ml de Ditionito de sodio
- Aforar con agua destilada
- Agitar suavemente 2-3 veces, evitando la agitación excesiva, ya que se pueden dar fallas en la coloración resultante, debido a una oxidación de la muestra.
- Leer inmediatamente a 600 nm en el espectrofotómetro.

8.5.2 DETERMINACIÓN DE PARÁMETRO DE FOTODEGRADACION

8.5.2.1 La constante aparente promedio de velocidad.

La constante aparente promedio de velocidad (K_{app}), indica la velocidad específica aparente de la Fotodegradación del Paraquat,

$$K_{app} = -1/t * \ln (C/Co)$$

Donde:

t = tiempo en minutos

Co = concentración inicial

C = Concentración final

Ln = logaritmo natural

8.5.2.2 Tiempo de vida media ($t^{1/2}$)

Este parámetro está indicando el tiempo que tarda el sistema en fotodegradar el contaminante a la mitad de su concentración inicial y se calcula mediante la expresión

$$t^{1/2} = \ln 2 / K_{app} = 0.693 / K_{app}$$

8.5.2.3 Porcentaje de Fotodegradación (%)

Indica la cantidad de pesticida fotodegradado desde el instante en que el catalizador es iluminado por la luz ultravioleta, y se determina mediante la siguiente expresión.

$$\% \text{ de Fotodegradación} = 100 - (C / C_0) * 100$$

8.5.2.4 Determinación de eficiencia del reactor.

La determinación de la eficiencia del Reactor, se toma sobre la base de la degradación de Paraquat en corridas con iluminación, previo calentamiento de la lámpara, y realizando corridas sin ninguna iluminación (fase Oscura), descartando de esta manera la adsorción del Contaminante sobre el Catalizador (TiO_2). Se realizaron dos corridas en fase oscura a distintas concentraciones; y dos corridas con luz UV, correspondientes a las concentraciones en fase oscura

La determinación de la eficiencia, se basa en la degradación del Paraquat a diferentes Tiempos, y el descarte de Adsorción en fase oscura, esto es:

- La determinación de la concentración inicial (C_0) en corridas con y sin luz UV
- La determinación de la concentración final (C_f) en corridas con y sin luz UV
- De aquí encontrar la diferencia de concentraciones (ΔC)

$$\Delta C = C_0 - C_f$$

- Definiendo a la Eficiencia (E) como:

$$E(a) = \left| \frac{\Delta C_{s/l} - \Delta C_c}{\Delta C_c} \right| * 100$$

$$C_{o\ s/l} \quad C_{o\ c/l}$$

Suponiendo que la $C_{o\ s/l} = C_{o\ c/l}$

$$E(b) = \left| \frac{\Delta C_{s/l} - \Delta C_{c/l}}{C_{o\ m}} \right| * 100$$

Donde

$C_{o\ s/l}$ = Concentración inicial sin luz

$C_{o\ c/l}$ = Concentración inicial con luz

$\Delta C_{s/l}$ = Diferencia de concentraciones sin luz

$\Delta C_{c/l}$ = Diferencia de concentraciones con luz

$C_{o\ m}$ = Concentración inicial promedio de ambas fases

IX DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

9.1 Determinación preliminar de condiciones de trabajo.

9.1.1 Verificación de la calibración del espectrofotómetro.

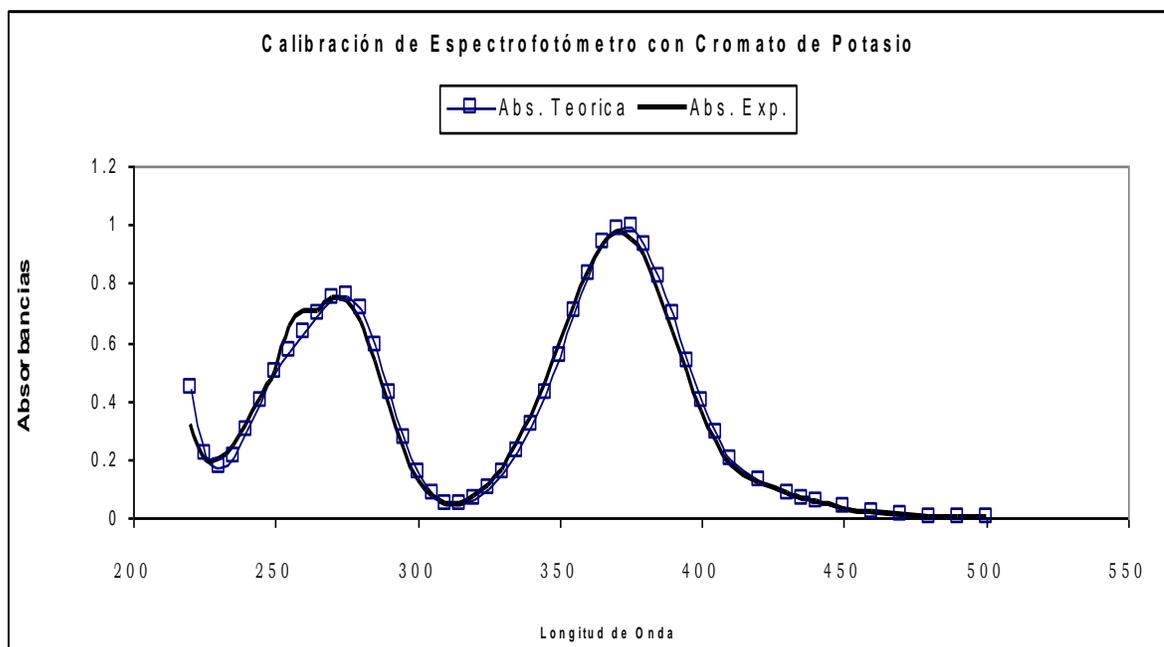


Figura 9.1.1 absorbancia versus longitud de onda $K_2Cr_2O_4 / KOH$

La figura muestra que el máximo de absorbancia se encuentra en $371 \pm 1nm$. Lo que concuerda con la curva patrón. Y verifica la calibración del aparato.

9.1.2 Intervalo óptimo de absorbancia.

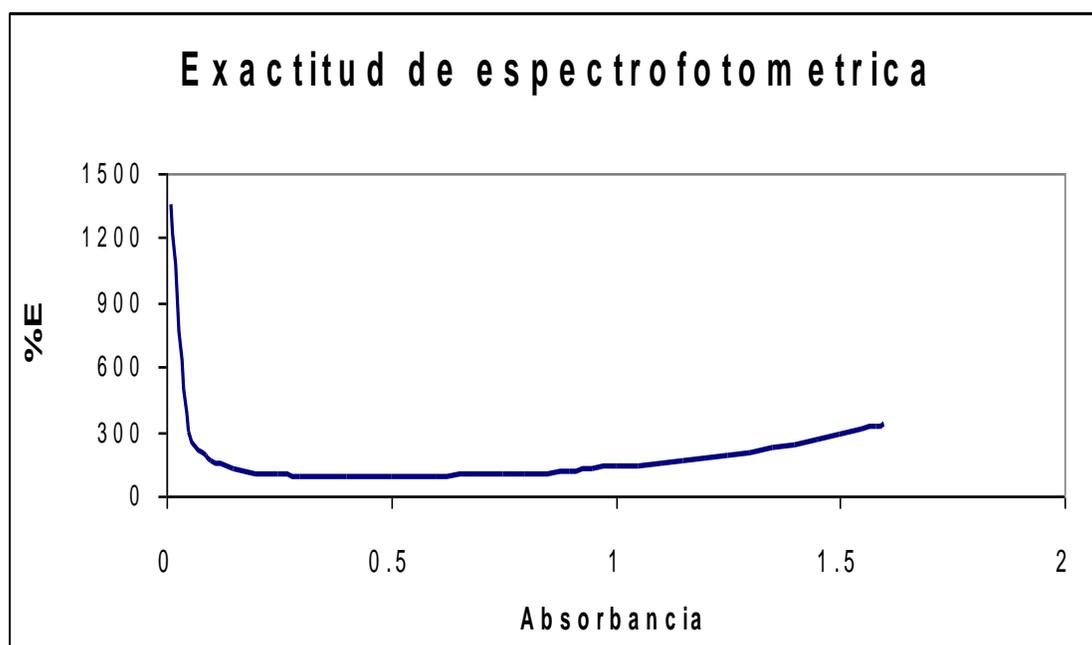


Figura 9.1.2 Exactitud espectrofotométrica ($K_2Cr_2O_4$ / KOH 0.5M)

El análisis de la figura nos muestra que el intervalo óptimo de medidas de absorbancia se encuentra entre 0.15 y 1.5; y el punto óptimo 0.5 que corresponde al 0.083% de error.

9.1.3 Determinación del coeficiente de absortividad molar de dicloruro de 1,1¹-dimetil-4,4¹-bipiridilo (paraquat).

Lecturas de absorbancia (3 replicas) A, B, C.

Concentración	Absorbancia		
<i>uM</i>	A	B	C
13.63	0.078	0.082	0.077
27.26	0.156	0.164	0.161
54.54	0.317	0.332	0.315
68.17	0.386	0.404	0.389
81.8	0.489	0.474	0.475
95.44	0.540	0.560	0.539
109.07	0.627	0.637	0.624
122.71	0.690	0.695	0.697

Cuadro 9.1.3.1 Lecturas de Absorbancia (3 replicas) A,B,C.

Análisis de regresión (A,B, C).

Curva	r	a	b
A	0.9990	4.383×10^{-3}	5.672×10^{-3}
B	0.9993	1.215×10^{-2}	5.677×10^{-3}
C	0.9998	4.055×10^{-3}	5.6667×10^{-3}
		$x = 0.005671 \pm 0.0001$	

Cuadro 9.1.3.2 Análisis de regresión (A,B, C).

r = coeficiente de correlación

a = intercepto

b = pendiente

Al hacer un análisis estadístico de comparación de pendiente, utilizando el programa ULC (Univariante linear calibration) de la universidad de Tarragona se encontró que no existe diferencia significativa; por lo que se ha tomado el promedio de las pendientes para calcular el coeficiente de absortividad molar.

$$b = 0.0057 \pm 0.0001 \text{ L } \mu\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

$$\epsilon = 5700 \text{ LM}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

9.1.4 DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIONES ADECUADAS PARA LA LECTURA DEL INTERVALO DE LA EXACTITUD DEL EQUIPO.

El intervalo de 0.15 – 1.5 unidades de absorbancia, donde el equipo presenta menor porcentaje de error espectrofotométrico, podemos calcular por medio de la ley de Beer las concentraciones respectivas.

$$A = \epsilon bc$$

Donde :

A = absorbancia

ϵ = coeficiente de absortividad $\text{LM}^{-1}\text{cm}^{-1}$

b = Longitud de la celda (1 cm)

c = concentración (μM)

$$A = 0.15 \longrightarrow c = 26.32 \mu\text{M}$$

$$A = .1.5 \longrightarrow c = 263.16 \mu\text{M}$$

9.2 VALIDACIÓN DEL MÉTODO.

9.2.1 LINEALIDAD.

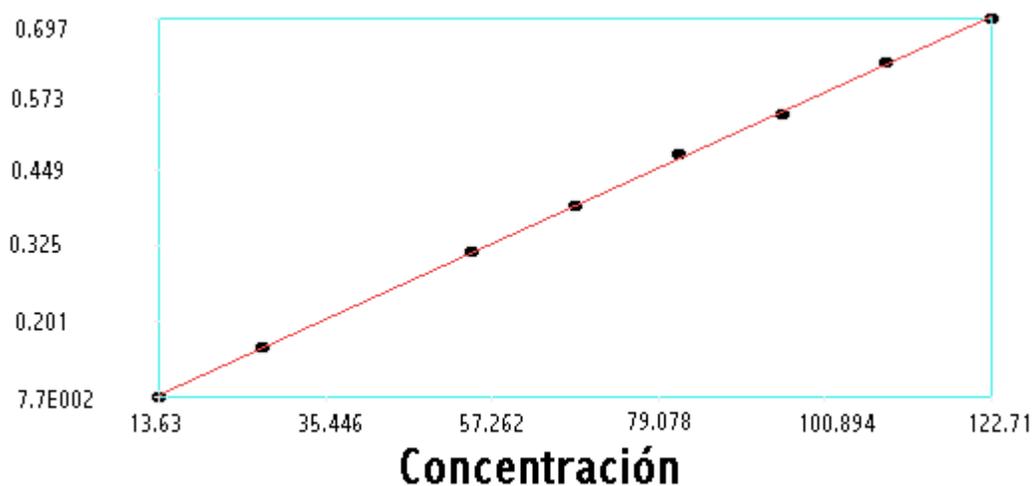


Figura 9.2.1 Promedio de lectura de absorbancia versus concentración de Paraquat (μM)

Al aplicar el test del análisis de la varianza (programa ULC, univariante linear calibration) prueba $F_{0.05}$ a los datos del cuadro 9.1.3.1 se encuentra que no existe diferencia significativa entre las lecturas de absorbancia A,B y C la cual nos indica la concordancia de los datos al graficar: promedio de absorbancia versus concentración (figura.) se observa la tendencia lineal y el valor del coeficiente de correlación ($r = 0.9998$), que es un parámetro informativo de la calidad del ajuste de los puntos experimentales en un modelo lineal.(9)

9.2.2 REPETIBILIDAD.

Aplicamos el análisis de varianza ANOVA, y tomamos como ejemplo el procesamiento de datos a una concentración de 54.54 μM (concentraciones restantes en anexos)

ABSORBANCIA								
REPETICIÓN								
Días	1	2	3	\bar{X}_n	ΣX_n	ΣX_n^2	S_n	C.V.
1	0.317	0.332	0.315	0.321	0.964	0.30994	0.0202	6.3
2	0.317	0.315	0.315	0.3156	0.947	0.29894	8.03×10^{-3}	2.5
3	0.315	0.316	0.315	0.315	0.946	0.29831	0.178	5.64
\bar{X}	0.316	0.321	0.315	0.317				
ΣX_n	0.949	0.963	0.945		2.857			
ΣX_n^2	0.300203	0.30931	0.29768			0.9072		
S_n	0.0178	9.54×10^{-3}	0.0					
C.V.	5.6	2.97	0.0					

Cuadro 9.2.2.1 Análisis de varianza ANOVA

Análisis de varianza (ANOVA).

Factor de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	F calculada	F tabulada		Decision	Error experimental
					1%	5%		
Día	2	1.07×10^{-4}	5.35×10^{-5}	1.66	10.9	5.14	NEDES	1.79%
Error	6	1.93×10^{-4}	3.217×10^{-5}					
Total	8	3×10^{-4}						

Cuadro 9.2.2.2 Análisis de varianza ANOVA

Interpretación de ANOVA y decisiones.

CONCENTRACIÓN <i>uM</i>	13.63	27.26	54.54	68.17	81.8	95.44	109.07	122.71
ERROR EXPERIMENTAL	2.06	0.48	1.79	6.09	1.092	1.47	1.81	3.62
F CALCULADA	3	0.34	1.66	1.032	0.703	0.014	0.574	9.096X10 ⁻³
RESULTADO DE F AL 1% (F TAB. 10.9)	Menor	Menor						
RESULTADO DE F AL 5% (F TAB. 5.14)	Menor	Menor						
DECISIÓN	NEDES	NEDES						

Cuadro 9.2.2.3 Interpretación de ANOVA y decisiones. (NEDES: no existe diferencia significativa)

El análisis de varianza indica que hay repetibilidad en las lecturas de absorbancia en un rango de 13.63 a 122.71 *uM* ya que no existe diferencia alguna entre las variables.

9.2.3 SENSIBILIDAD.

La sensibilidad se obtiene con los datos obtenidos para la prueba de repetibilidad (ver en apéndice cuadro 12.2.1).

Se efectúa el tratamiento estadístico de comparación de pendiente por programa ULC, obteniendo para la sensibilidad del método con el valor de 0.0028 ± 0.0001 .

9.2.4 LÍMITE DE DETECCIÓN.

lectura	absorbancia	Desviación estándar
1	0.042	9.16 X 10 ⁻⁴
2	0.043	
3	0.042	
4	0.044	
5	0.042	
6	0.043	
7	0.042	
8	0.041	
9	0.042	
10	0.041	
11	0.043	
12	0.042	
13	0.044	
14	0.043	
15	0.041	
16	0.042	

Límite de detección según IUPAC 95.

$$\text{L.D.} = \frac{3.39 \times 9.16 \times 10^{-4}}{5700}$$

$$\text{L.D.} = 5.45 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$= 0.545 \mu\text{M}$$

9.2.5 PRECISION.

Diez replicas de 54.54 μM con lectura de absorbancia se muestra en el siguiente cuadro

Conc. 54.54	absorbancia	σ_{n-1}
1	0.317	9.944x10 ⁻⁴
2	0.315	
3	0.317	
4	0.315	
5	0.316	
6	0.315	
7	0.317	
8	0.317	
9	0.315	
10	0.317	
X = 0.316		

$$\text{RSD}\% = \frac{\sigma_{n-1}}{x} \cdot 100$$

$$\text{RSD}\% = 0.31 \%$$

Se dice que el método es preciso, pues el valor es menor que el 5 %

9.2.6 LIMITE DE CUANTIFICACION.

Lectura	Absorbancia	Desviación estándar
1	0.042	9.19x10 ⁻⁴
2	0.043	
3	0.042	
4	0.044	
5	0.042	
6	0.043	
7	0.042	
8	0.041	
9	0.042	
10	0.041	

$$\begin{aligned} \text{Limite de cuantificación} &= \frac{9.19 \times 10^{-4}}{0.0057} \\ &= 0.16 \end{aligned}$$

9.2.7 EXACTITUD.

Se hizo 10 muestras de concentración inicial de 1.2699978 mg y se les adiciono 0.2539996 mg de contaminante.

Continuación se detalla las lecturas de absorbancia y la concentración correspondiente.

lecturas	A	Concentracion
1	0.450	78.70
2	0.451	78.88
3	0.450	78.70
4	0.450	78.70
5	0.450	78.70
6	0.451	78.88
7	0.450	78.70
8	0.450	78.70
9	0.450	78.70
10	0.451	78.88
		X = 78.703

La cantidad encontrada fue de 1.48089627 mg (78.703 μM)

$$\begin{aligned}\text{Cantidad recuperada} &= 1.48089627 - 0.2539996 \\ &= 1.22689667\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Porcentaje de recuperación (\%)} &= \frac{1.22689667}{1.2699978} * 100 \\ &= 96.61 \%\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Porcentaje de error (\%)} &= \frac{100 - 96.61}{100} * 100 \\ &= 3.39\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Grado de exactitud} &= 100 - 3.39 \\ &= 96.61\%\end{aligned}$$

9.3 FOTODEGRADACION DEL DICLORURO DE 1,1¹-DIMETIL-4,4¹-BIPIRIDILO.

9.3.1 VERIFICACIÓN DE CONDICIONES DE TRABAJO DEL REACTOR.

9.3.1.1 CALIBRACIÓN DEL FLUJO DEL REACTOR.

Con el objeto de investigar la velocidad óptima de flujo durante el proceso es necesario conocer la velocidad de flujo optimo para una mejor eficiencia en el trabajo a realizar.

Calibración de Flujo a través del reactor Photo-Crec

según las distintas velocidades marcadas por el regulador de velocidad de la bomba.

Velocidad Indicada	Flujo	
	Lt / seg	Lt/min
6	0.0218	1.313
5	0.0203	1.222
4	0.015	0.9038
3	0.01075	0.6455
2.5	0.00885	0.5314
2	0.00706	0.4237

Cuadro 9.3.1.1 Calibración de flujo del reactor PHOTO-CREC

Se eligió la velocidad de flujo 4 ya que es una velocidad intermedia en la que se provoca poca vibración en el reservorio, no hay derrames de liquido y la absorción es optima..

9.3.1.2 PERFIL DE ENERGIA LUMÍNICA DE LA LAMPARA DEL REACTOR.

La iluminación es un factor crucial en el proceso de fotocátalisis, por lo cual se determino un perfil de energía lumínica de la lámpara, tomado a distintas posiciones longitudinales de la misma (tabla 9.3.1.2), expresando los resultados en volts. (DC), el perfil de iluminación se observa en la figura 9.3.1.2.

.Perfil de Iluminación de la lámpara para el reactor Photo-Crec

Características:		
Longitud de la lámpara:	43.5 cm	
Longitud de la lámpara excluyendo las bases:	41.0 cm	
Potencia	15 w	
	Longitud (cm) Volts (DC)	
Base 1	0	0
	0	0.129
	3.72	0.172
	7.44	0.183
	11.16	0.186
	14.88	0.193
	18.6	0.194
	22.32	0.195
	26.04	0.196
	29.76	0.196
	33.48	0.192
	37.2	0.189
	40	0.149
	41	0.129
Base 2	41	0

Nota: Base 1 y Base 2 se toman como los valores extremos del tubo iluminado, pero con una potencia igual a 0 Volts, dado que es ahí donde se encuentran las conexiones a la fuente de energía.

Tabla 9.3.1.2 Perfil de iluminación de la lámpara del reactor PHOTO-CREC

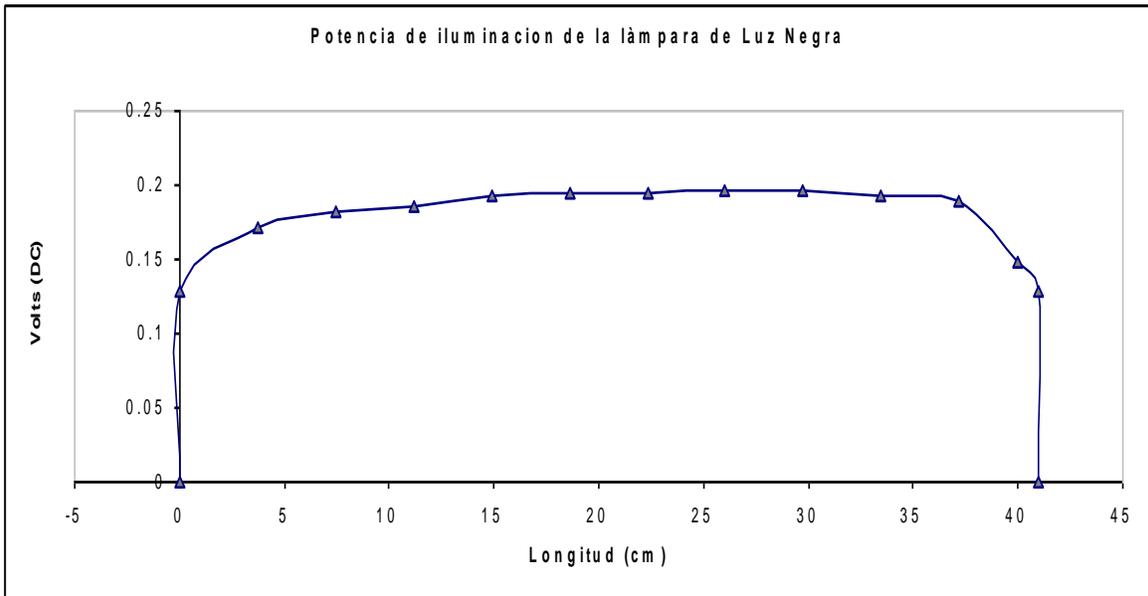


Figura 9.3.1.2 Grafico de potencia de iluminación de la lámpara del reactor PHOTO-CREC.

Se puede decir que al observar la grafica, se verifica la condiciones optimas de la lámpara para ser usada en el reactor.

9.3.2 FOTODEGRADACION DEL DICLORURO DE 1,1¹-DIMETIL-4,4¹-BIPIRIDILO.

9.3.2.1 FOTODEGRADACIÓN DEL PARAQUAT A DIFERENTES CONCENTRACIONES.

26.6 Micro moles

T	Concentración	Ln C	Kapp	t _{1/2}	%Fotodegra	Tiempo de luz
0	27.0904	3.29917942				
15	19.1688	2.95328396				
30	16.7089	2.81594151				
60	14.9519	2.70483838				LUZ
61	14.6005	2.68105577	0.6181	1.121415921	46.1045241	1
65	14.6005	2.68105577	0.1236	5.607986898	46.1045241	5
90	8.0990	2.0917406	0.0402	17.24246718	70.1038006	30
135	1.4228	0.35262676	0.0393	17.63733284	94.747955	75
180	0.0001	-9.21034037	0.104246	6.649149051	99.9996309	120
			0.1850892	3.744935857		

Tabla 9.3.2.1.1, Datos del proceso de Fotodegradación del Paraquat (26 μ M)

En esta tabla se observa la Fotodegradación del contaminante en un tiempo estimado de tres horas, y se presentan los valores de Kapp, t_{1/2} y %Fotodegradación de la muestra a medida transcurre el tiempo de irradiación de luz negra.

Concentración (μ M)	kapp	t _{1/2}	%Fotodegradación
26.6	0.1850892	3.74493586	99.99963087
37.6	0.23786	2.91409729	99.54132102
46.37	0.1621	4.27604676	85.32120832
112	0.0623	11.125958	52.05051601
150	0.0279	24.843985	28.8056167
214	0.04083	16.9764188	31.57894243
270	0.0254	27.2892591	21.98953856

Tabla 9.3.2.1.2, Resultados del proceso de Fotodegradación del Paraquat (26 μ M)

En el cuadro se enlistan las constantes aparentes de velocidad, el tiempo de vida media y el porcentaje de Fotodegradación de la muestra a diferentes concentraciones.

Se observa que el tiempo de vida media se incrementa al aumentar la concentración y el porcentaje de Fotodegradación y la constante aparente de velocidad disminuye al aumentar la concentración del contaminante.

Gráfico de prueba de Fotodegradación del Paraquat a 26.6 micromoles.

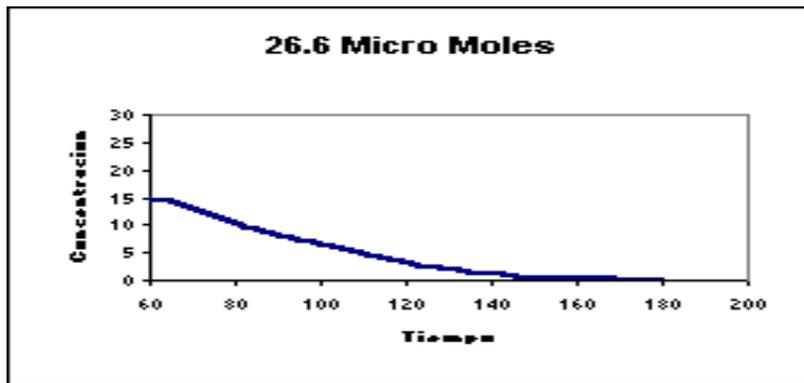


Gráfico 9.3.2.1, Visualización de proceso de Fotodegradación

9.3.2.2 DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DEL REACTOR.

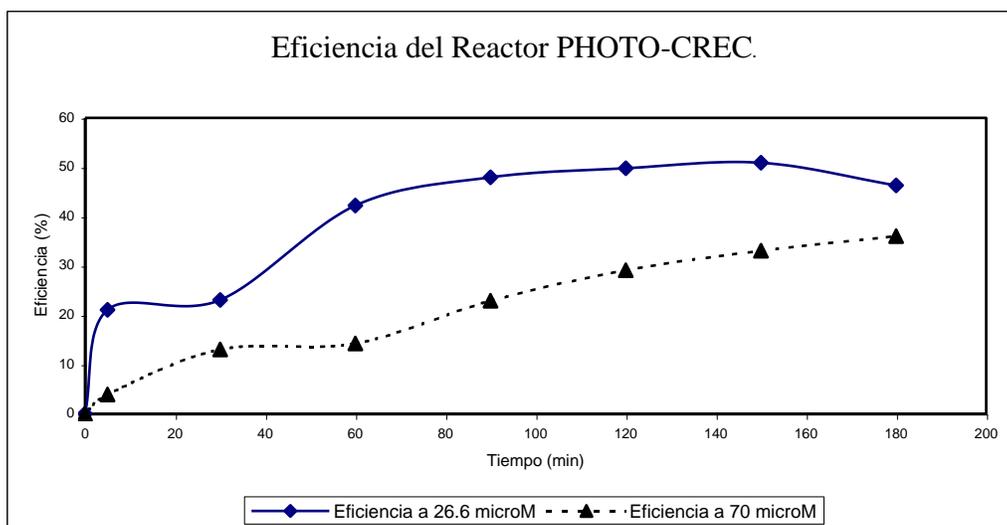


Gráfico 9.2.2, Eficiencia del reactor photo-crec.

La eficiencia del Reactor Photo-Crec, determinó en base a dos variables; el tiempo de reacción dentro del reactor, y el tiempo de degradación del contaminante, tomándose como no variables, la cantidad de catalizador (por el hecho de estar soportado sobre canastas), y la irradiación (que se consideró constante al tener una fuente de energía fija para la iluminación de la lámpara); obteniéndose así una eficiencia en base a la desaparición de Paraquat, sin considerar los productos intermediarios de este tras su degradación de la solución.

Eficiencia del reactor para una concentración de:

26.6 μM , E= 52.06

70.0 μM , E= 36.18

X CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

9.1 CONCLUSIONES.

1. Se concluye que en el proceso de Fotodegradación del Paraquat existe una relación inversamente proporcional con respecto a la concentración de herbicida y el porcentaje de Fotodegradación al igual que con la constante aparente de velocidad el proceso. Mientras que el tiempo de vida medio del contaminante aumenta con la concentración del mismo.
2. Este proceso de degradación es mucho más efectivo para bajas concentraciones ya que el porcentaje de degradación para el rango de 26.6 – 46.37 es casi del 100% mientras que en el rango de concentraciones más altas entre 112 – 270 el porcentaje de degradación decrece
3. La eficiencia del reactor es inversamente proporcional a la concentración ya que decrece cuando esta aumenta

9.2 RECOMENDACIONES.

1. Podría aumentarse el porcentaje de degradación para las altas concentraciones si se aumenta el tiempo de radiación de luz durante el proceso de Fotodegradación.
2. La eficiencia del reactor podría ser aumentada si el catalizador fijado en las canastas es retirado y se soporta nuevo catalizador.
3. Dado que el proceso de Fotodegradación da resultados bastante aceptables se recomienda su aplicación a otros pesticidas e herbicidas.

XI BIBLIOGRAFÍA

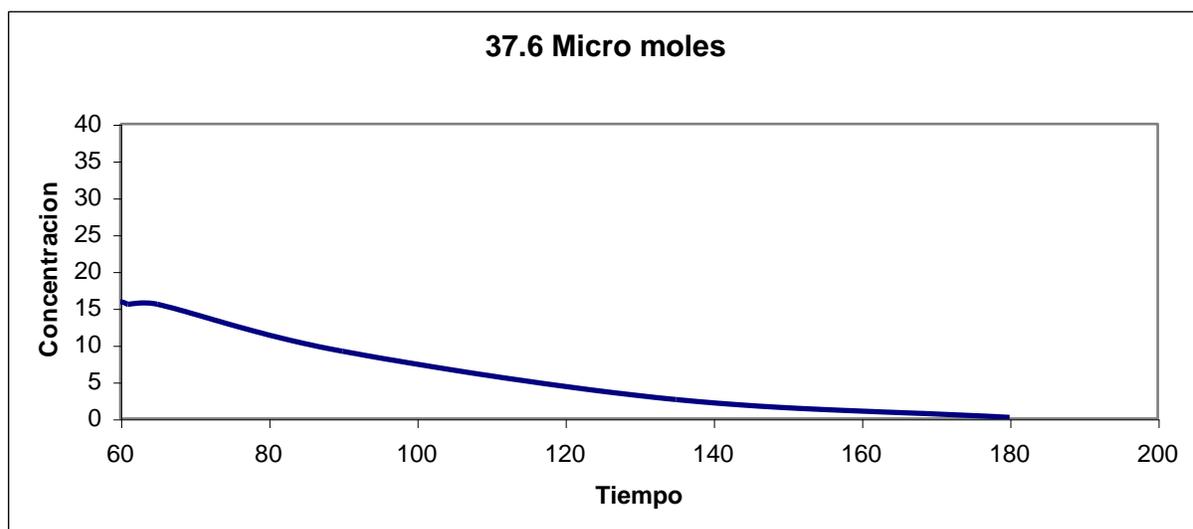
1. Blanco Galvez, Julián y Malato Rodríguez, “Tecnología fotocatalítica solar”, Escobar impresores, 1996.
2. Blanco Galvez, Julián y Malato Rodríguez, Sixto, “Descomposición de aguas residuales mediante fotocatalisis solar”, Revista de Ingeniería Química N° 286(1993).
3. García Bonilla José Willian, “ Fotodegradación del fenol en fase liquida utilizando luz ultravioleta y dióxido de titanio inmovilizado en fibra de vidrio”, Escuela de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, Universidad de El Salvador, 1999.
4. Minero, C., Pelizzetti, E., Malato, S., Blanco, J., “Large solar plant photocatalytic Water decontamination: degradation of pentachlorophenol”, Chemosphere, 26, 2103-2119(1993).
5. Ollis, D.F. and Al-Ekadi, H., “Photocatalytic purification and treatment water and air”. *Proceedings of 1st intern Conf. on TiO₂ photocatalytic purification and treatment of water and air*. Elsevier Sci. publish. B.V., Amsterdam(1993).
6. Organización Panamericana para la Salud OPS, Guía para la calidad del agua potable, criterios relativos de la salud, Vol.2(1987).
7. Pelizzetti, E., Carlin, C., Minero, C. and Gratzel, M., “Enhancement of the rate of photocatalytic degradation on TiO₂ of 2-chlorophenol, 2,7-dichlorodibenzodioxin and atrazine by inorganic oxidizing species”, New. J. Chem., 15-351-359(1991).
8. Programa de plaguicidas Universidad Nacional de Costa Rica, Manual de plaguicidas para América central, 7-1994.
9. Ramos Guillermo, “Curso de Quimiometría”, maestría de Química analítica, Universidad de Valencia, España; Universidad Autónoma de Nicaragua, León, Nicaragua, 1997.
10. Valladares, Julio E., “Introduction to photocatalytic and its applications”, Department of chemistry, University of Western Ontario, London, Canada(1997).

XII APENDICE.

12.1 resultados y gráficos del proceso de Fotodegradación del PARAQUAT a diferentes concentraciones.

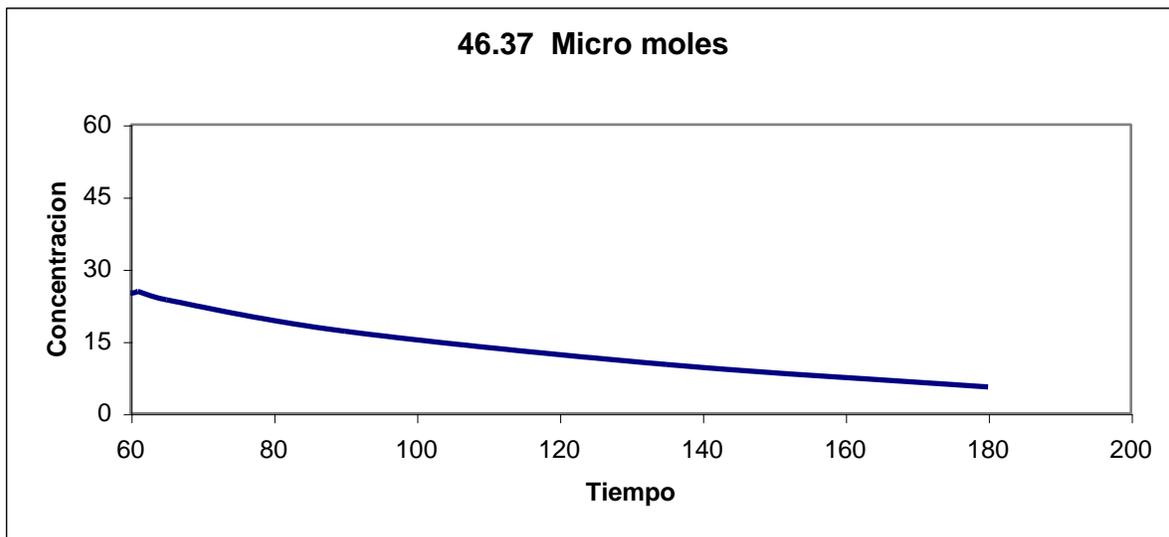
37.6 Micro moles

T	Concentración	Ln C	kapp	T1/2	%Fotodegra	T. De luz
0	37.5862	3.62663696				
15	20.0000	2.99573227				
30	17.5862	2.8671145				
60	15.8621	2.76393262				LUZ
61	15.5172	2.74194909	0.8847	0.783482741	58.7156988	1
65	15.5172	2.74194909	0.1769	3.918299494	58.7156988	5
90	9.1379	2.2124306	0.0471	14.71650065	75.6881515	30
135	2.5862	0.95018962	0.0357	19.41588741	93.1192831	75
180	0.1724	-1.75793792	0.0449	15.4375764	99.541321	120
			0.23786	2.914097286	99.541321	



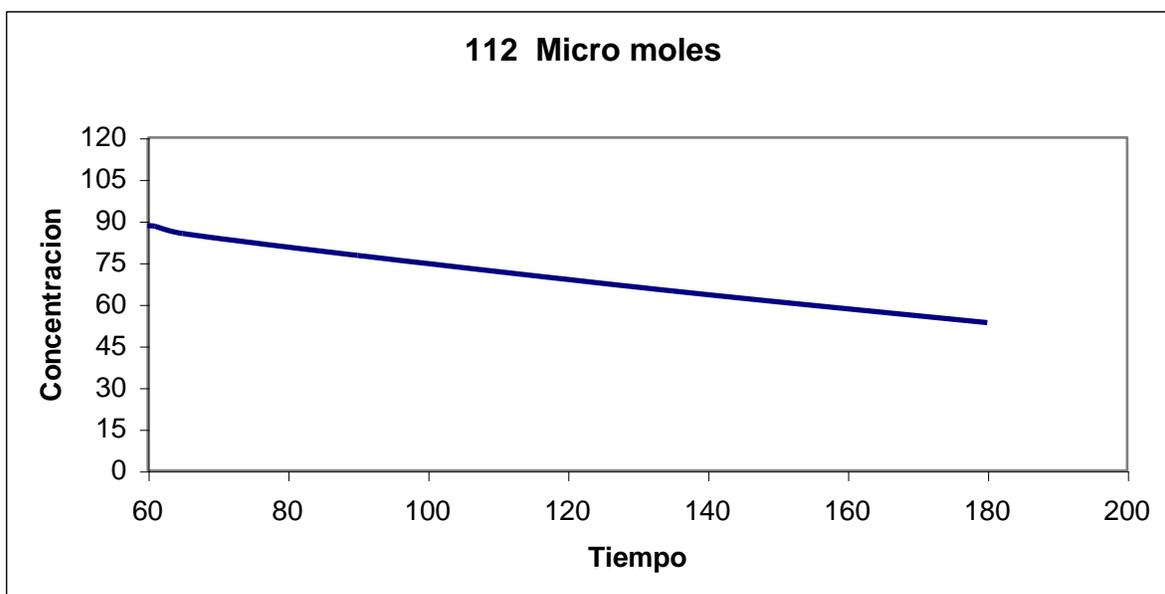
46.37 Micro moles

T	Concentracion	Ln C	kapp	T1/2	%Fotodegra	T. De luz
0	46.3793	3.83685324				
15	30.8621	3.42952889				
30	27.2414	3.30473787				
60	25.0000	3.21887582				LUZ
61	25.3448	3.23257358	0.6043	1.147024955	45.3532071	1
65	23.6207	3.16212345	0.1349	5.138229656	37.1559242	5
90	17.0689	2.83725809	0.0333	20.81523065	54.5873219	30
135	10.1724	2.31967817	0.0202	34.31421686	72.9358115	75
180	5.5172	1.70787049	0.0177	39.16085766	85.3212083	120
			0.1621	4.276046765	85.3212083	



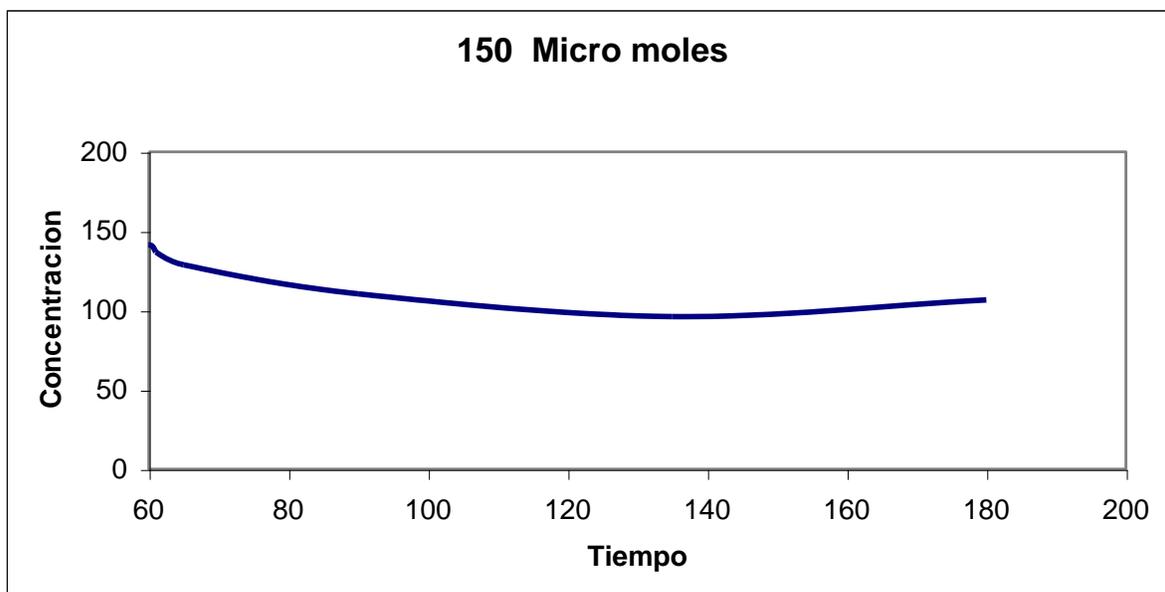
112 Micro moles

T	Concentracion	Ln C	kapp	T1/2	%Fotodegra	T. De luz
0	111.2281	4.71158305				
15	89.4737	4.49394473				
30	86.3158	4.45801266				
60	88.2456	4.48012384				LUZ
61	88.0702	4.47813422	0.2334	2.969782265	20.8201884	1
65	85.4386	4.44779799	0.0528	13.12778751	23.1861373	5
90	77.5438	4.35084294	0.012	57.76226505	30.283984	30
135	64.7368	4.17032982	0.0072167	96.04766452	41.7981607	75
180	53.3333	3.9765609	0.0061246	113.1742776	52.050516	120
			0.0623	11.12595795	52.050516	



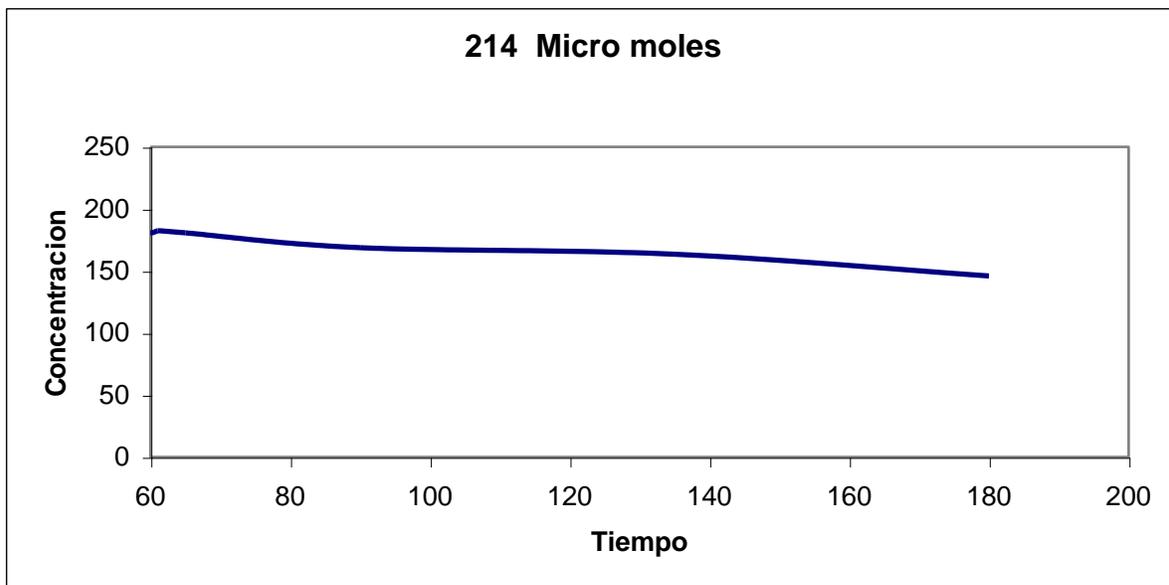
150 Micro moles

T	Concentracion	Ln C	kapp	T1/2	%Fotodegra	T. De luz
0	149.8246	5.00946528				
15	143.8596	4.96883782				
30	136.8421	4.91882771				
60	141.4035	4.95161751				LUZ
61	136.8421	4.91882771	0.0906	7.650631132	8.66513243	1
65	128.7719	4.85804262	0.0303	22.87614457	14.0515643	5
90	110.5263	4.7052535	0.0101	68.62843372	26.2295377	30
135	96.1404	4.56580962	0.005915	117.1846459	35.8313655	75
180	106.6667	4.66970902	0.002831	244.8418158	28.8056167	120
			0.0279	24.84398497	28.8056167	



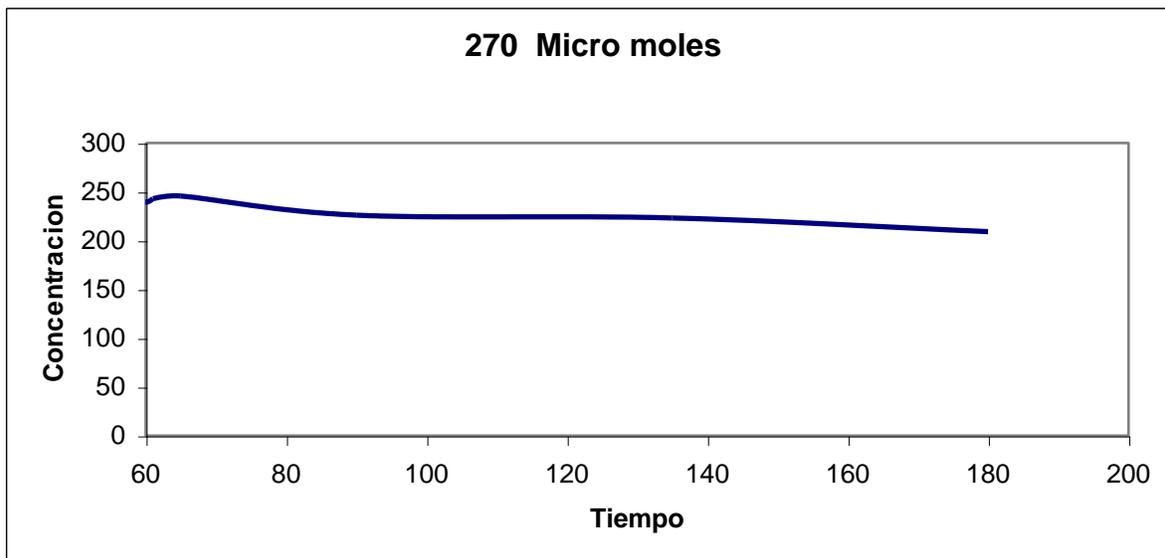
214 Micro moles

T	Concentracion	Ln C	kapp	T1/2	%Fotodegra	T. De luz
0	213.3333	5.36285573				
15	191.2881	5.25378067				
30	180.7017	5.19684761				
60	180.7017	5.19684761				LUZ
61	182.4561	5.2065096	0.1563	4.434722844	14.4736898	1
65	180.7017	5.19684761	0.0332	20.87792713	15.2960649	5
90	168.7719	5.1285481	0.00781	88.75123951	20.8881595	30
135	163.5088	5.09686681	0.003546	195.4729782	23.355238	75
180	145.9649	4.98336618	0.003162	219.2116321	31.5789424	120
			0.04083	16.97641882	31.5789424	



270 Micro moles

T	Concentracion	Ln C	kapp	T1/2	%Fotodegra	T. De luz
0	268.0702	5.36285573				
15	250.5263	5.52356391				
30	237.1929	5.46887373				
60	239.2982	5.47771047				LUZ
61	242.807	5.49226689	0.09898	7.0029014	9.42409861	1
65	245.614	5.5037612	0.01797	38.57246414	8.37698483	5
90	225.9649	5.42037968	0.0056956	121.6987114	15.7068186	30
135	223.1579	5.40787959	0.002445	283.4957794	16.7539324	75
180	209.1228	5.34292164	0.002069	335.0155537	21.9895386	120
			0.0254	27.28925908	21.9895386	



12.2 Datos para calculo de repetibilidad.

CONCENTRACIÓN μM	ABSORBANCIA		
	DIA 1	DIA 2	DIA 3
13.63	0.078	0.078	0.077
	0.082	0.077	0.078
	0.077	0.077	0.077
27.26	0.156	0.156	0.155
	0.164	0.164	0.164
	0.161	0.161	0.161
54.54	0.317	0.317	0.315
	0.332	0.315	0.316
	0.335	0.315	0.315
68.17	0.386	0.389	0.390
	0.404	0.389	0.321
	0.389	0.389	0.388
81.8	0.489	0.475	0.475
	0.474	0.474	0.479
	0.475	0.474	0.475
95.44	0.540	0.538	0.538
	0.560	0.539	0.539
	0.539	0.560	0.539
109.07	0.627	0.624	0.624
	0.637	0.625	0.623
	0.624	0.637	0.626
122.71	0.690	0.695	0.696
	0.695	0.698	0.698
	0.697	0.695	0.696

Concentración 13.63 μM

REPETICIÓN DIA		ABSORBANCIA			X_n	ΣX_n	ΣX_n^2	S_n	C.V.
		1	2	3					
1		0.078	0.082	0.077	0.079	0.237	0.018737	2.65×10^{-3}	3.35
2		0.078	0.077	0.077	0.077	0.232	0.017942	8.8×10^{-3}	11.43
3		0.077	0.078	0.077	0.077	0.232	0.017942	8.8×10^{-3}	11.43
X		0.078	0.079	0.077	0.0776				
ΣX_n		0.233	0.237	0.231		0.701			
ΣX_n^2		0.018097	0.018737	0.017787			0.05462		
S_n		0.00	2.646×10^{-3}	0.00					
C.V.		0.00	3.35	0.00					

Factor de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media de cuadrado	F calculada	F tabulada		Decision	Error experimental
					1%	5%		
Día	2	5.667×10^{-6}	7.667×10^{-6}	3.0	10.9	5.14	NEDES	2.06%
Error	6	5.667×10^{-6}	2.555×10^{-6}					
Total	8	5.555×10^{-6}						

Concentración 26.27 μM

REPETICIÓN	ABSORBANCIA			\bar{X}_n	ΣX_n	ΣX_n^2	S_n	C.V.
	1	2	3					
1	0.156	0.164	0.161	0.160	0.481	0.0772	0.014	9
2	0.156	0.164	0.161	0.160	0.481	0.0772	0.014	9
3	0.155	0.164	0.161	0.160	0.48	0.077	4.6×10^{-3}	3
\bar{X}	0.156	0.164	0.161	0.160				
ΣX_n	0.467	0.492	0.483		1.442			
ΣX_n^2	0.0730	0.0807	0.0778			0.2314		
S_n	0.0	0.0	0.0					
C.V.	0.0	0.0	0.0					

Factor de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media de cuadrado	F calculada	F tabulada		Decision	Error experimental
					1%	5%		
Día	2	4.067×10^{-5}	2.033×10^{-5}	0.34	10.9	5.14	NEDES	0.048%
Error	6	3.593×10^{-4}	5.988×10^{-5}					
Total	8	4×10^{-4}						

Concentración 68.17 μ M

REPETICIÓN	ABSORBANCIA			\bar{X}_n	ΣX_n	ΣX_n^2	S_n	C.V.
	1	2	3					
1	0.386	0.404	0.389	0.393	1.179	0.46353	9.644	2.45
2	0.389	0.389	0.389	0.389	1.167	0.453963	0.00	0.0
3	0.390	0.321	0.388	0.366	1.099	0.405685	0.0437	11.93
\bar{X}	0.388	0.371	0.389	0.383				
ΣX_n	1.165	1.114	1.166		3.445			
ΣX_n^2	0.45242	0.417578	0.45319			1.32306		
S_n	7.85×10^{-4}	2.33×10^{-3}	0.00					
C.V.	0.20	0.63	0.00					

Factor de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media de cuadrado	F calculada	F tabulada		Decision	Error experimental
					1%	5%		
Día	2	1.124×10^{-3}	5.62×10^{-4}	1.032	10.9	5.14	NEDES	6.09%
Error	6	3.266×10^{-3}	5.44×10^{-4}					
Total	8	4.39×10^{-3}						

Concentración 81.8 μ M

		ABSORBANCIA							
REPETICIÓN				\bar{X}_n	ΣX_n	ΣX_n^2	S_n	C.V.	
	1	2	3						
1	0.489	0.474	0.475	0.479	1.438	0.68942	0.023	4.89	
2	0.475	0.474	0.474	0.474	1.423	0.67498	0.022	4.6	
3	0.475	0.479	0.475	0.476	1.429	0.680691	0.022	4.61	
\bar{X}	0.4796	0.4756	0.4746	0.476					
ΣX_n	1.439	1.427	1.424		4.29				
ΣX_n^2	0.690371	0.678793	0.675926			2.0451			
S_n	1.307X10 ⁻⁴	0.0102	9.76X10 ⁻³						
C.V.	0.0273	2.14	2.1						

Factor de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	F calculada	F tabulada		Decision	Error experimental
					1%	5%		
Día	2	3.8x10 ⁻⁵	1.9x10 ⁻⁵	0.703	10.9	5.14	NEDES	1.092%
Error	6	1.62x10 ⁻⁴	2.7x10 ⁻⁵					
Total	8	2x10 ⁻⁴						

Concentración 95.44 μ M

REPETICIÓN	ABSORBANCIA			\bar{X}_n	ΣX_n	ΣX_n^2	S_n	C.V.
	1	2	3					
1	0.540	0.560	0.539	0.546	1.639	0.8957	0.0262	4.8
2	0.538	0.539	0.560	0.545	1.637	0.89357	0.0353	6.47
3	0.538	0.539	0.539	0.539	1.616	0.90	0.119	22.12
\bar{X}	0.539	0.546	0.546	0.543				
ΣX_n	1.616	1.638	1.638		4.892			
ΣX_n^2	0.90	0.8946	0.8946			2.6893		
S_n	0.119	0.0112	0.0112					
C.V.	22.12	2.056	2.056					

Factor de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media de cuadrado	F calculada	F tabulada		Decision	Error experimental
					1%	5%		
Día	2	1.82x10 ⁻⁴	9.1x10 ⁻⁵	0.014	10.9	5.14	NEDES	14.68%
Error	6	0.03812	6.35x10 ⁻³					
Total	8	0.0303						

Concentración 109.07 μM

REPETICIÓN		ABSORBANCIA			\bar{X}_n	ΣX_n	ΣX_n^2	S_n	C.V.
		1	2	3					
1		0.627	0.637	0.624	0.629	1.888	1.888	0.026	4.1
2		0.624	0.625	0.637	0.6286	1.886	1.886	0.0171	2.72
3		0.624	0.623	0.626	0.624	1.873	1.873	0.025	4.01
\bar{X}		0.625	0.628	0.629	0.627				
ΣX_n		1.875	1.885	1.887		5.647			
ΣX_n^2		1.1719	1.185	1.1870			3.544		
S_n		1.732×10^{-3}	0.0262	7×10^{-3}					
C.V.		0.280	4.7	1.11					

Factor de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media de cuadrado	F calculada	F tabulada		Decision	Error experimental
					1%	5%		
Día	2	2.23×10^{-4}	7.433×10^{-5}	0.574	10.9	5.14	NEDES	1.81%
Error	6	7.77×10^{-4}	1.295×10^{-4}					
Total	8	1×10^{-3}						

Concentración 122.71 μM

REPETICIÓN	ABSORBANCIA			\bar{X}_n	ΣX_n	ΣX_n^2	S_n	C.V.
	1	2	3					
1	0.690	0.695	0.697	0.694	2.082	1.445	3.61×10^{-3}	0.52
2	0.695	0.698	0.695	0.696	2.088	1.453	1.73×10^{-3}	0.25
3	0.696	0.698	0.696	0.697	2.09	1.46	0.036	5.15
\bar{X}	0.6936	0.697	0.696	0.696				
ΣX_n	2.081	2.091	2.088		6.26			
ΣX_n^2	1.443541	1.457433	1.45325			4.358		
S_n	0.0122	1.732×10^{-3}	1×10^{-3}					
C.V.	1.76	0.25	0.1437					

Factor de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media de cuadrado	F calculada	F tabulada		Decision	Error experimental
					1%	5%		
Día	2	1.155×10^{-5}	5.778×10^{-6}	9.096×10^{-3}	10.9	5.14	NEDES	3.62%
Error	6	3.811×10^{-3}	6.352×10^{-4}					
Total	8	3.82×10^{-3}						

12.3 Datos para calculo de eficiencia de reactor PHOTO-CREC.

Reactor Photo-Crec	
Contaminante:	Paraquat
Concentración:	26,6 microM
Tiempo:	180 min
Flujo:	0,9038 Lt/min
Volumen total de solución	3 litros
Fase	Obscura

Reactor Photo-Crec	
Contaminante:	Paraquat
Concentración:	26,6 microM
Tiempo:	180 min
Flujo:	0,9038 Lt/min
Volumen total de solución	3 litros
Fase	Luz UV

Tiempo	Concentración microM
0	23.44827586
5	18.10344828
15	16.37931034
30	13.27586207
60	14.13793103
90	13.96551724
120	13.79310345
150	13.44827586
180	12.06896552

Tiempo (min)	Concentración microM
0	25.40983607
5	14.26229508
15	11.31147541
30	8.524590164
60	4.590163934
90	2.950819672
120	2.295081967
150	1.639344262
180	1.31147541

Reactor Photo-Crec	
Contaminante:	Paraquat
Concentración:	80 microM
Tiempo:	180 min
Flujo:	0,9038 Lt/min
Volumen total de solución	3 litros
Fase	Obscura

Reactor Photo-Crec	
Contaminante:	Paraquat
Concentración:	80 microM
Tiempo:	180 min
Flujo:	0,9038 Lt/min
Volumen total de solución	3 litros
Fase	Luz UV

Tiempo (min)	Concentración microM
0	69.48275862
5	55.68965517
15	49.48275862
30	46.55172414
60	41.89655172
90	41.03448276
120	39.13793103
150	38.44827586
180	37.93103448

Tiempo (min)	Concentración microM
0	23.44827586
5	18.10344828
15	16.37931034
30	13.27586207
60	14.13793103
90	13.96551724
120	13.79310345
150	13.44827586
180	12.06896552

EFICIENCIA del reactor PCW a 26.6 microMolar

Tiempo (min)	Ea (%)	Eb (%)
0	0	0
5	21.0771885	23.7537353
30	23.0690921	27.4788162
60	42.2277578	47.1116296
90	47.946061	53.1183839
120	49.7917567	55.0972205
150	50.9013553	56.3694789
180	46.309199	52.0652913

EFICIENCIA del reactor PCW a 70 microMolar

Tiempo (min)	Ea (%)	Eb (%)
0	0	0
5	3.91123788	3.96527759
30	13.045712	13.1436605
60	14.2581854	14.3742391
90	22.918371	23.0482299
120	29.09982	29.2441019
150	33.0577336	33.2093795
180	36.0262409	36.1834095