



Universidad de San Carlos de Guatemala  
Facultad de Ingeniería  
Escuela de Ingeniería Química

**EVALUACIÓN DE LA FOTOCATÁLISIS SOLAR EN EL TRATAMIENTO DE  
AGUAS CONTAMINADAS CON DOS HERBICIDAS UTILIZADOS EN  
GUATEMALA**

**Claudia Elizabeth Salguero Salguero**

Asesorado por el Dr. José Víctor Quiroa Noriega

Guatemala, mayo de 2009

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**EVALUACIÓN DE LA FOTOCATÁLISIS SOLAR EN EL TRATAMIENTO DE  
AGUAS CONTAMINADAS CON DOS HERBICIDAS UTILIZADOS EN  
GUATEMALA**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
POR

**CLAUDIA ELIZABETH SALGUERO SALGUERO**

ASESORADO POR EL Dr. JOSÉ VÍCTOR QUIROA NORIEGA

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE  
**INGENIERA QUÍMICA**

GUATEMALA, MAYO DE 2009

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA  
FACULTAD DE INGENIERÍA



**NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA**

DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
VOCAL I	Inga. Glenda Patricia García Soria
VOCAL II	Inga. Alba Maritza Guerrero de López
VOCAL III	Ing. Miguel Ángel Dávila Calderón
VOCAL IV	Br. José Milton De León Bran
VOCAL V	Br. Isaac Sultán Mejía
SECRETARIA	Inga. Marcia Ivónne Véliz Vargas

**TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO**

DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
EXAMINADOR	Ing. Otto Raúl de León de Paz
EXAMINADOR	Ing. Williams G. Álvarez Mejía
EXAMINADOR	Ing. César Augusto García Guerra
SECRETARIA	Inga. Marcia Ivónne Véliz Vargas

**HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR**

Cumpliendo con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

**EVALUACIÓN DE LA FOTOCATÁLISIS SOLAR EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS  
CONTAMINADAS CON DOS HERBICIDAS UTILIZADOS EN GUATEMALA,**

tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Química, con fecha 27 de febrero de 2009.



Claudia Elizabeth Salguero Salguero.

Guatemala, 26 de marzo de 2009.

Ingeniero  
Williams G. Álvarez Mejía  
Director de la Escuela de Ingeniería Química  
Facultad de Ingeniería  
Universidad de San Carlos de Guatemala

Ingeniero Williams Álvarez

Por medio de la presente hago constar que he revisado y aprobado el informe final de trabajo de graduación de la estudiante Claudia Elizabeth Salguero Salguero con número de carné 2004-12746 titulado **“EVALUACIÓN DE LA FOTOCATÁLISIS SOLAR EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON DOS HERBICIDAS UTILIZADOS EN GUATEMALA”**.

Por tal motivo y para lo que a la interesada le convenga extendiendo la presente para que se continúe con los trámites respectivos.

Atentamente,



Dr. José Víctor Quiroa Noriega  
INGENIERO QUIMICO  
Colegiado 507

---

José Víctor Quiroa Noriega  
Ingeniero Químico  
Doctor en Ciencias  
Colegiado No. 507



UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

---

Guatemala, 13 de Mayo de 2009  
Ref. EI.Q.279.2009

Ingeniero  
Williams Guillermo Álvarez Mejía  
DIRECTOR  
Escuela de Ingeniería Química  
Facultad de Ingeniería  
Presente.

Estimado Ingeniero Álvarez:

Como consta en el Acta TG-034-09-B-IF le informo que reunidos los Miembros del Tribunal nombrado por la Escuela de Ingeniería Química, se practicó la revisión del informe final del trabajo de graduación, para optar al título de INGENIERA QUÍMICA a la estudiante universitaria **CLAUDIA ELIZABETH SALGUERO SALGUERO**, identificada con carné No. **2004-12746**, titulado: "**EVALUACIÓN DE LA FOTOCATÁLISIS SOLAR EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON DOS HERBICIDAS UTILIZADOS EN GUATEMALA**" el cual ha sido asesorado por el Doctor José Víctor Quiroa Noriega, como consta en el Acta.

Habiendo encontrado el referido informe final **satisfactorio**, se procede a recomendarle autorice a la estudiante **Salguero Salguero** proceder con los trámites requeridos de acuerdo a normas y procedimientos establecidos por la Facultad para su autorización e impresión.

"D Y ENSEÑAR A TODOS"



ESCUELA DE  
INGENIERIA QUIMICA

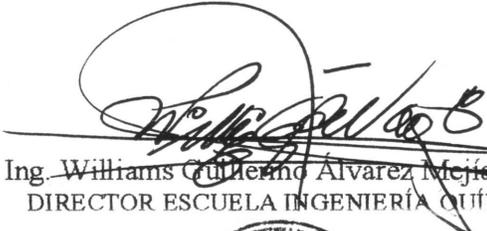
Inga. Teresa Lisely de León Arana, M.Sc.

COORDINADORA  
Tribunal que revisó el informe final  
Del trabajo de graduación

C.c.: archivo



El Director de la Escuela de Ingeniería Química Ing. Williams Guillermo Álvarez Mejía, M.Sc. Después de conocer el dictamen del Asesor y de los Miembros del Tribunal nombrado por la Escuela de Ingeniería Química para revisar el trabajo de graduación de la estudiante **CLAUDIA ELIZABETH SALGUERO SALGUERO** titulado: **“EVALUACIÓN DE LA FOTOCATÁLISIS SOLAR EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON DOS HERBICIDAS UTILIZADOS EN GUATEMALA”**, procede a la autorización del mismo, ya que reúne rigor, coherencia y calidad requeridos.

  
Ing. Williams Guillermo Álvarez Mejía M.Sc.  
DIRECTOR ESCUELA INGENIERÍA QUÍMICA



Guatemala, mayo de 2,009



El Decano de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la aprobación por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, al trabajo de graduación titulado: **EVALUACIÓN DE LA FOTOCATÁLISIS SOLAR EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON DOS HERBICIDAS UTILIZADOS EN GUATEMALA**, presentado por la estudiante universitaria **Claudia Elizabeth Salguero Salguero**, procede a la autorización para la impresión del mismo.

IMPRÍMASE.

A large, handwritten signature in black ink, appearing to be 'Murphy Olimpo Paiz Recinos', written over a large, empty oval shape.

Ing. Murphy Olimpo Paiz Recinos  
DECANO



Guatemala, mayo de 2009

/gdech

## **ACTO QUE DEDICO A:**

Dios, mi Señor, por llenarme de bendiciones a lo largo de mi vida y permitirme ver el cumplimiento de mis sueños y metas, siendo éste solamente uno de los muchos motivos que tengo para exaltar tu nombre. Señor, que tu palabra sea lámpara a mis pies en esta nueva etapa de mi vida.

Mi madre, Sandra Salguero, porque es gracias a su esfuerzo y a su amor que hoy puedo estar aquí. Que este logro también sea tuyo mami.

Mis padres, porque tengo la dicha de tener dos papás, quienes me han apoyado siempre en mis actividades académicas y personales, velando en todo momento por mi bienestar.

Mi hermana, Dianita, gracias por formar parte de mi vida, de todo corazón deseo que tu vida esté tan llena de bendiciones como la mía.

Mi Guatemala, porque es la tierra que me vio nacer, espero poder devolverte un poquito de lo mucho que me has dado, siendo un profesional con valores que te haga crecer.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco profundamente a mi casa de estudios, la Universidad de San Carlos de Guatemala y a la Facultad de Ingeniería, por brindarme una educación de calidad y por prepararme para ser una ingeniera de bien.

A la empresa Quilubrisa y a todo su personal, por abrirme las puertas para poder realizar este trabajo de graduación. En especial al Dr. Víctor Quiroa, quien fue un guía y un mentor, gracias por mostrarme que las personas de éxito pueden ser también humildes y sencillas.

A la ingeniera Lisely de León, por todo el apoyo y orientación brindado en esta última etapa. Gracias por el tiempo y la dedicación que le ha brindado a este trabajo de graduación.

A Gabriel, por ser el bastón en que me sostengo cuando pienso que ya no puedo más, gracias mi amor por impulsarme a sacar siempre lo mejor de mí.

A doña Laura, porque aunque mi mamá está lejos, usted está presente para abrazarme y regañarme cuando lo necesito.

A todos mis amigos y a las personas que han formado parte de mi vida, en especial a Marcela, Priscila, David, Eva, Adolfo, Iván y Alberto. Todos ustedes me han apoyado en los últimos años, hemos pasado buenos y malos momentos dentro y fuera de la universidad, pero lo más importante es que siempre han estado allí.

# ÍNDICE GENERAL

<b>ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....</b>	<b>V</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS .....</b>	<b>VII</b>
<b>GLOSARIO.....</b>	<b>IX</b>
<b>RESUMEN.....</b>	<b>XIII</b>
<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>XV</b>
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>XVII</b>
<b>1. MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>1</b>
1.1 Herbicidas.....	1
1.1.1 Atrazina .....	2
1.1.2 Glifosato .....	4
1.2 Contaminación del agua .....	6
1.2.1 Contaminación del agua por herbicidas y otros plaguicidas.....	7
1.3 Tecnologías avanzadas de oxidación.....	8
1.3.1 Tecnologías fotoquímicas .....	9
1.3.2 Fotocatálisis solar .....	10
1.4 Tratamiento de aguas por fotocatálisis solar .....	11
1.4.1 Control del proceso .....	11
1.4.1.1 Demanda Química de Oxígeno (DQO) .....	11
1.4.1.2 Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) .....	12
1.4.1.3 Carbono Orgánico Total (COT).....	12
1.4.1.4 Determinación de productos inorgánicos.....	12
1.4.1.5 Cantidad de contaminante .....	12
1.4.2 Aplicaciones potenciales .....	13

1.4.2.1 Fenoles.....	13
1.4.2.2 Compuestos orgánicos clorados .....	13
1.4.2.3 Productos farmacéuticos .....	14
1.4.2.4 Eliminación de iones metálicos.....	14
1.4.2.5 Degradación de cianuros.....	14
1.4.2.6 Plaguicidas .....	15
1.4.2.7 Desinfección de agua .....	15
1.5 Reactores para fotocátalisis solar .....	16
1.5.1 Parámetros limitantes de diseño.....	16
1.5.1.1 Disposición del catalizador .....	16
1.5.1.2 Concentración e iluminación del catalizador.....	17
1.5.1.3 Tiempo de residencia .....	18
<b>2. MARCO METODOLÓGICO .....</b>	<b>19</b>
2.1 Localización .....	19
2.2 Recurso humano.....	19
2.3 Recurso físico .....	20
2.4 Diagrama de flujo del trabajo de graduación.....	21
2.5 Revisión bibliográfica .....	22
2.6 Determinación del perímetro del trabajo de graduación.....	22
2.7 Búsqueda de antecedentes.....	22
2.8 Determinación de las variables de estudio.....	22
2.9 Determinación de los objetivos del trabajo.....	24
2.10 Diseño del equipo a utilizar .....	24
2.11 Montaje del equipo a utilizar.....	24
2.12 Tratamiento del agua contaminada mediante fotocátalisis solar .....	25
2.13 Realización de análisis de laboratorio .....	26
2.14 Construcción de tablas y gráficas explicativas .....	26

2.15 Presentación de conclusiones .....	28
<b>3. RESULTADOS .....</b>	<b>29</b>
<b>4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>	<b>37</b>
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>41</b>
<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>43</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>45</b>
<b>APÉNDICE “A”. EQUIPO UTILIZADO .....</b>	<b>47</b>
<b>APÉNDICE “B”. FORMATO DE TOMA DE DATOS DURANTE LA CAPTACIÓN DE LAS MUESTRAS .....</b>	<b>51</b>
<b>APÉNDICE “C”. .....</b>	<b>53</b>



# ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

## FIGURAS

1	Estructura molecular de la Atrazina	3
2	Estructura molecular del Glifosato	5
3	Efecto de apantallamiento en función de la posición de la luz solar de radiación en reactores fotocatalíticos	17
4	Diagrama de flujo del trabajo de graduación	21
5	Concentración de Glifosato a pH=4 y TiO <sub>2</sub> /herbicida=1/1	32
6	Concentración de Glifosato a pH=4 y TiO <sub>2</sub> /herbicida=1/2	33
7	Concentración de Atrazina a pH=4 y TiO <sub>2</sub> /herbicida=1/1	34
8	Concentración de Atrazina a pH=4 y TiO <sub>2</sub> /herbicida=1/2	35
9	Reactores fotocatalíticos	48
10	Agitador de un reactor fotocatalítico	48
11	Motor y motorreductor utilizados	49
12	Plataforma de soporte de los reactores	50
13	Escalones de acceso a los reactores	50
14	Diagrama Causa-Efecto de la aplicación de la fotocatalisis solar	53
15	Árbol de problemas del tratamiento inadecuado de aguas contaminadas con herbicidas	54

## TABLAS

I	Tecnologías avanzadas de oxidación	9
II	Variables utilizadas	23
III	Datos originales, muestreo en el reactor	26
IV	Concentración del herbicida	27
V	Concentración de Glifosato a pH=4 y TiO <sub>2</sub> /herbicida=1/1	29
VI	Concentración de Glifosato a pH=4 y TiO <sub>2</sub> /herbicida=1/2	29
VII	Concentración de Atrazina a pH=4 y TiO <sub>2</sub> /herbicida=1/1	30
VIII	Concentración de Atrazina a pH=4 y TiO <sub>2</sub> /herbicida=1/2	30
IX	Disminución de la concentración de los herbicidas a pH=4	31
X	Disminución de la concentración de los herbicidas a pH=7	31
XI	Disminución de la concentración de los herbicidas a pH=13	31

## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>Símbolo</b>	<b>Significado</b>
%	Porcentaje
Ag	Plata
C <sub>0</sub>	Concentración inicial
Cd	Cadmio
CdS	Sulfuro de Cadmio
C <sub>f</sub>	Concentración final
COT	Carbono Orgánico Total
Cr	Cromo
Cu	Cobre
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
DQO	Demanda química de oxígeno
GC	Cromatografía de gases
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de Hidrógeno
Hg	Mercurio
HP	Caballos de fuerza
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Resolución
Hz	<i>Hertz</i> o hercio
kW	Kilovatios
mg/L	Concentración en miligramos por litro de solución.
Ni	Níquel
nm	Nanómetros ( $1 \times 10^{-9}$ m)

m	Metros
O <sub>3</sub>	Ozono
PAO's	Procesos avanzados de oxidación
pH	Potencial de Hidrógeno
Pt	Platino
rpm	Revoluciones por minuto
TAO's	Tecnologías avanzadas de oxidación
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de Titanio
UV	Radiación Ultra Violeta
UVV	Ultra violeta de vacío
V	Voltios
VOC's	Compuestos orgánicos volátiles
ZnO	Óxido de Zinc
ZnS	Sulfuro de Zinc

## GLOSARIO

<b>Catalizador</b>	Sustancia (compuesto o elemento) capaz de acelerar o retardar una reacción química, permaneciendo éste mismo inalterado durante la reacción. Cuando acelera la reacción se llama catalizador positivo y cuando la retarda es llamado catalizador negativo.
<b>Cromatografía</b>	Conjunto de técnicas basadas en el principio de retención selectiva, cuyo objetivo es separar los distintos componentes de una mezcla, permitiendo identificar y determinar las cantidades de dichos componentes.
<b>Cromatografía de gases</b>	En inglés <i>Gas Chromatography</i> . Técnica cromatográfica en la que la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La muestra es arrastrada por el flujo de una fase móvil de gas inerte, la fase móvil no interacciona con las moléculas de la muestra.
<b>Cromatografía líquida de alta resolución</b>	En inglés <i>High Performance Liquid Chromatography</i> . Es un tipo de cromatografía en columna que se utiliza para separar los componentes de una mezcla. El compuesto pasa

por la fase estacionaria mediante el bombeo de la fase móvil a alta presión a través de la columna. Los componentes de la muestra introducida se retrasan diferencialmente dependiendo de las interacciones químicas o físicas con la fase estacionaria a medida que adelantan por la columna.

### **Fotocatálisis**

Proceso catalítico que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador. Durante el proceso fotocatalítico, ocurren tanto reacciones de oxidación como de reducción, que permite la degradación de gran cantidad de sustancias.

### **Fotocatálisis solar**

Técnica de depuración que consiste en aplicación de energía solar para conseguir la degradación de contaminantes. La energía del sol es absorbida por un catalizador sólido, en la región interfacial entre el sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos.

### **Fotólisis**

Proceso por el cual se lleva a cabo la ruptura de enlaces químicos por causa de energía radiante. Se llama así a la disociación de moléculas por efecto de la luz.

<b>Oxidación</b>	Reacción química donde un compuesto cede electrones, y por lo tanto, aumenta su estado de oxidación.
<b>Oxidación electroquímica</b>	Aplicación de corriente eléctrica entre dos electrodos. En el agua produce reacciones químicas primarias, con el efecto de generación de radicales hidroxilo, que oxidan luego las sustancias encontradas en el agua.
<b>Ozonización</b>	Técnica que consiste en la utilización de ozono para la destrucción de sustancias. El ozono produce la oxidación de materias orgánicas e inorgánicas.
<b>Plaguicida</b>	Sustancia química destinada a matar, repeler, atraer, regular o interrumpir el crecimiento de seres vivos considerados plagas.
<b>Punto isoeléctrico</b>	Es el pH al que ciertas sustancias tienen carga neta cero. A este valor de pH la solubilidad de la sustancia es casi nula.
<b>Radiación Ultra Violeta</b>	Radiación electromagnética cuya longitud de onda comprende entre los 40 nm y los 15 nm. Se llama así ya que su rango inicia desde longitudes de onda más cortas de lo que los humanos identifican como el color violeta.

**Radiólisis**

Efecto de ruptura de los enlaces químicos por la acción de la radiactividad. Se basa en la generación de electrones altamente reactivos por exposición de la sustancia a haces de ondas electromagnéticas de alta energía. Para ello se puede utilizar rayos Gamma o rayos X entre otros.

**Reducción**

Es el proceso por el cual un átomo o ion gana electrones. Implica la disminución de su estado de oxidación, y por lo tanto, el proceso es contrario al de oxidación.

## RESUMEN

En este trabajo de investigación se utilizó fotocatalisis solar utilizando como catalizador  $\text{TiO}_2$  para tratar aguas contaminadas con dos herbicidas, se eligió para ello Atrazina y Glifosato, los cuales son producidos, utilizados y comercializados en el país.

Para llevar a cabo esto, se desarrolló un procedimiento experimental en el cual se realizaron soluciones de cada uno de los dos compuestos estudiados, después se les agregó el catalizador a las soluciones y se expusieron a la luz solar. Durante el tiempo que duró la exposición solar y al finalizar la misma, se recogieron muestras del agua contaminada y se les realizaron análisis mediante HPLC (para el Glifosato) y GC (para la Atrazina), ello con la finalidad de determinar la concentración a la cual se encontraban las muestras recolectadas.

Después, se varió la cantidad de  $\text{TiO}_2$  utilizada manteniendo constante la concentración de herbicida, también se varió el pH al que se operaba, utilizando pH 4, 7 y 13. Se construyeron tablas y gráficas que describieran el comportamiento del sistema.

Las únicas pruebas con las que se obtuvieron resultados significativos fueron las pruebas realizadas a pH=4. Para la Atrazina se obtuvo una disminución del 90% para la proporción  $\text{TiO}_2/\text{herbicida}$  de  $1/1$  y 98% para la proporción  $\text{TiO}_2/\text{herbicida}$   $1/2$ . Para el Glifosato, al mismo pH, se obtuvo una disminución del 18% para la proporción  $\text{TiO}_2/\text{herbicida}$  de  $1/1$  y 13% para la proporción  $\text{TiO}_2/\text{herbicida}$   $1/2$ .

Toda la experimentación, así como los análisis necesarios, se llevaron a cabo en las instalaciones de una fábrica productora de Agro-Químicos, ubicada en Palín, Escuintla. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente y una radiación solar entre  $7.4 \text{ kWh/m}^2\cdot\text{día}$  y  $8.2 \text{ kWh/m}^2\cdot\text{día}$ , datos proporcionados por el INSIVUMEH para los meses de octubre a diciembre de 2008, período en el cual se llevó a cabo la experimentación.

## OBJETIVOS

- **General**

Evaluar la Fotocatálisis Solar, utilizando como catalizador dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), en el tratamiento de aguas contaminadas con los herbicidas Atrazina y Glifosato.

- **Específicos**

1. Diseñar un procedimiento experimental que utilice fotocátalisis solar y utilizarlo para tratar agua contaminada con una cantidad controlada de Atrazina y Glifosato.
2. Evaluar el comportamiento del proceso al variar la proporción de catalizador con respecto a los herbicidas, utilizando proporciones  $\text{TiO}_2/\text{herbicida}$  de  $1/1$  y  $1/2$ , así como el comportamiento al variar el pH, realizando pruebas en pH ácido, neutro y alcalino.
3. Determinar si existe una disminución de la concentración de Atrazina y Glifosato al ser tratados mediante fotocátalisis solar y determinar el porcentaje de dicha disminución, comparando la concentración de los herbicidas al inicio y al final del proceso.
4. Determinar la cantidad de dióxido de titanio más recomendable para el proceso de tratamiento de las aguas contaminadas con los herbicidas y establecer cuál fue el pH utilizado con que se obtuvo mayor degradación.



## INTRODUCCIÓN

Los herbicidas son compuestos de gran utilidad para la Agroindustria, ya que permiten la remoción de plantas perjudiciales para los cultivos. Este aspecto toma una mayor importancia en países como Guatemala que poseen una alta actividad agrícola, traduciéndose en grandes cantidades de herbicidas producidos y utilizados año con año en el país. El problema con estos productos radica en que son tóxicos y muy persistentes y al contaminar las aguas se transforman en un peligro para la población.

La fotocatalisis es uno de los pocos métodos efectivos para degradar compuestos persistentes como los herbicidas, por lo que ha despertado el interés de muchos investigadores en los últimos años.

El presente trabajo de graduación busca evaluar esta novedosa técnica de tratamiento de aguas, utilizando dos herbicidas ampliamente utilizados y producidos en Guatemala, siendo éstos Atrazina y Glifosato, utilizando Dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ) como catalizador del proceso. Así mismo, se busca proporcionar las bases para la determinación de los parámetros de operación adecuados para esta técnica ya que durante la etapa experimental se utilizan diferentes valores de pH y diferentes cantidades de catalizador.

Este trabajo está dirigido a estudiantes, profesionales e investigadores de Ingeniería Química, Ingeniería Ambiental y otras carreras relacionadas que deseen informarse sobre esta nueva tendencia que está tomando cada vez más fuerza.

Además, este trabajo de graduación también está dirigido a empresas productoras de herbicidas y a agricultores con conciencia que estén dispuestos a encontrar una solución al problema de la contaminación generada en sus actividades comerciales.

# 1. MARCO TEÓRICO

## 1.1. Herbicidas

Un herbicida es un producto utilizado para matar plantas indeseadas. Los herbicidas selectivos matan ciertos objetivos, mientras preservan la cosecha relativamente indemne. Algunos actúan interfiriendo con el crecimiento de las malas hierbas y se basan frecuentemente en las hormonas de las plantas. Los herbicidas utilizados para limpiar grandes terrenos no son selectivos y matan toda planta con la que entran en contacto.

No existe un solo sistema de clasificación de los herbicidas. Los diferentes sistemas se basan en criterios muy dispares, como su naturaleza química, su mecanismo de acción o su toxicidad. No obstante, podemos dividirlos en:

- *Herbicidas residuales*: éstos se aplican al suelo, sobre la tierra desnuda y forman una película tóxica que controla la nacencia de las malas hierbas al atravesarla durante su germinación.
- *Herbicidas sistémicos*: se aplican sobre la planta, que absorbe el producto controlándola hasta la raíz, al ser traslocado hasta ésta mediante el floema (Ejemplo: Glifosato).
- *Herbicidas selectivos*: son aquellos herbicidas que respetando el cultivo indicado y matan las malas hierbas, o al menos, un tipo de malas hierbas.

- *Herbicidas de pre-emergencia*: son herbicidas que se aplican antes de la nacencia del cultivo.
- *Herbicidas de post-emergencia*: Son herbicidas que se aplican después de la nacencia del cultivo. (Ejemplo: Atrazina)

Un mismo herbicida puede ser englobado en varias categorías. Así, por ejemplo, un herbicida puede ser sistémico, selectivo y residual.

El problema con los herbicidas es que son compuestos químicos tóxicos que poseen la característica de ser persistentes, lo cual favorece la contaminación de las aguas, la incorporación a suelos, pastizales, vegetales y animales comestibles, los que al ser consumidos actúan como transportadores de estos contaminantes facilitando su acumulación en los organismos vivos en todos los eslabones de la cadena trófica; es por esta razón que son de gran importancia los procesos de degradación y descontaminación de este tipo de contaminantes.

### **1.1.1. Atrazina**

La Atrazina es un herbicida organoclorado, pertenece al grupo de las triazinas, con acción selectiva de pre y post-emergencia, es sistémico selectivo. Usado para controlar la aparición de malezas en cultivos, principalmente de maíz, sorgo, caña de azúcar, trigo y varios tipos de pasturas, y el crecimiento de malezas acuáticas en lagos y estanques.

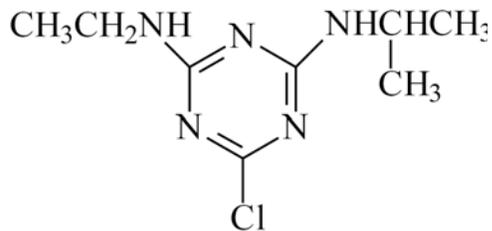
La Atrazina es absorbida por las plantas a través de las raíces, pero también a través del follaje. Una vez absorbido es traslocado ascendentemente y aumenta su concentración principalmente en las hojas nuevas de la planta. En

las especies susceptibles inhibe la fotosíntesis; y en las plantas resistentes se metaboliza. La Atrazina aumenta la captación de arsénico por las plantas tratadas.

Es moderadamente tóxico para las aves, ligeramente tóxico para los organismos acuáticos y no es tóxico para las abejas melíferas.

Al aplicar este herbicida en el campo puede lixiviarse por lluvia o inundación, generando una mayor contaminación.

Figura 1. **Estructura molecular de la Atrazina**



Fuente: Lara, Elvia. **Atrazina**. Pág. 7

Este compuesto es clasificado como “ligeramente tóxico”, se comercializa como un polvo fino, color blanco a beige, inodoro y con un punto de fusión de 176°C, no es soluble en agua pero sí se dispersa en ésta, no es inflamable ni explosivo.

Es un herbicida de baja toxicidad para el ser humano, sin embargo existen estudios que revelan que en exposición crónica puede resultar cancerígeno. Además, el contacto con el polvo de este producto puede agravar las condiciones médicas a personas que tienen una sensibilidad preexistente o que tienen problemas pulmonares, la exposición prolongada puede causar temblores y daños en los pulmones, riñones, hígado, cerebro y corazón.

Es excretado del organismo humano por la orina y el excremento en un plazo de 72 horas. A pesar de no ser altamente tóxico, la atrazina puede resultar peligrosa para los seres humanos ya que no posee un antídoto conocido.

### **1.1.2. Glifosato**

El Glifosato es un herbicida no selectivo de amplio espectro, desarrollado para eliminación de hierbas y de arbustos, en especial los perennes.

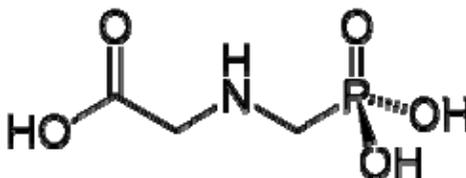
Es un herbicida total. Es absorbido por las hojas y no por las raíces. La aplicación de Glifosato mata las plantas debido a que suprime su capacidad de generar aminoácidos aromáticos.

Este herbicida, al ser no selectivo, ejerce su toxicidad sobre toda clase de vegetación, es de uso *Preemergente*, es decir, debe utilizarse en terrenos sin cultivo, sin embargo, en el caso de algunos cultivos modificados genéticamente, se lo usa como *Postemergente* es decir, es posible aplicar el herbicida después de la emergencia del cultivo, matando las malezas, pero no a las plantas del cultivo transgénico que es resistente al Glifosato.

En el campo es absorbido por el suelo en un período de 1 día hasta 174 días en terrenos de baja carga orgánica. Puede lixiviar por lluvia o inundación. El glifosato es traslocado por la planta desde la raíz. Es metabolizado rápidamente por algunas plantas y por otras permanece intacto.

Este herbicida es ligeramente tóxico para las aves y para los organismos acuáticos y es no tóxico para las abejas melíferas.

Figura 2. **Estructura molecular del Glifosato**



Fuente: Miguel Blesea. **Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea.** Pág.

278

Es clasificado como “ligeramente tóxico”, se comercializa como un líquido, color amarillo a ámbar, posee un ligero olor amoniacal y un punto de fusión de 89°C, es soluble en agua, no es inflamable ni explosivo.

Este herbicida es mayormente comercializado a concentraciones alrededor de 36gramos/litro, a esta concentración se considera de baja toxicidad para el ser humano.

Sin embargo, el contacto con este producto puede agravar las condiciones médicas a personas que tienen una sensibilidad preexistente o que tienen problemas pulmonares, la exposición prologada puede causar daños en el hígado y en los riñones.

Es excretado del organismo humano por la orina y el excremento en un plazo de 10 días. Al igual que la Atrazina, no posee un antídoto conocido lo que resulta en un riesgo para la salud humana.

## **1.2. Contaminación del agua**

Por sus características, el agua constituye un soporte indispensable para la vida. Los seres vivos, en su conjunto, y más concretamente el hombre, que a sus necesidades biológicas añade otras que se incrementan en función del grado de desarrollo económico y social, son absolutamente dependientes del agua para sobrevivir.

El hombre contamina los recursos hídricos con dos tipos de residuos. Están los residuos orgánicos básicos, que, con diferencias en calidad y sobre todo en cantidad, el hombre ha vertido a lo largo de toda su historia, este vertido tradicional está constituido por excrementos humanos y restos vegetales. En segundo lugar, están todos aquellos productos de desecho producidos por el hombre como consecuencia de su actividad industrial, así como los resultantes de la transformación en el tiempo de los numerosos productos manufacturados.

La mayoría de las industrias, de todo tipo, en todo el mundo necesitan grandes cantidades de agua limpia en sus procesos de producción. El agua es un recurso renovable, sin embargo puede llegar a estar tan contaminada por las actividades humanas, llegando a ser nociva.

La utilización masiva de agua en las sociedades industrializadas es la causa directa de una amplia gama de efectos negativos que se agrupan bajo el concepto de contaminación de las aguas. Estos efectos se traducen en una grave alteración del equilibrio natural de la vida acuática. Si el nivel de contaminación no es muy elevado, se soluciona a través de los mecanismos de limpieza natural; en caso contrario, el daño puede ser acumulativo e irreversible.

Las aguas se pueden contaminar por las labores agrícolas, en la actualidad, la fertilización de los suelos agrícolas pasa por el empleo masivo de pesticidas muy solubles en agua, por lo que acaban infiltrándose en las aguas subterráneas.

### **1.2.1. Contaminación del agua por herbicidas y otros plaguicidas**

El hombre ha descubierto productos químicos llamados plaguicidas para controlar o eliminar plagas que causan enfermedades que interfieren con la producción agrícola, así como a la salud humana y animal. Entre los que se encuentran los insecticidas que se usan para combatir a los insectos, los fungicidas contra los hongos, los rodenticidas contra los roedores, los nematocidas contra los nemátodos, los molusquicidas contra los caracoles y los herbicidas contra plantas consideradas nocivas. Se calcula que actualmente se usan más de 3500 plaguicidas orgánicos.

La contaminación del agua por plaguicidas se produce al ser arrastrados por el agua de los campos de cultivo hasta los ríos y mares donde se introducen en las cadenas alimenticias provocando la muerte de varias formas de vida necesarias en el balance de algunos ecosistemas.

Además, las industrias productoras de estos compuestos son también responsables de la contaminación del agua ya que utilizan grandes cantidades de este recurso en sus sistemas productivos y de limpieza de equipo. Estos compuestos químicos pueden provocar la muerte de peces tanto en agua dulce como salada, también se pueden acumular en los tejidos de algunos peces los que a su vez ponen en peligro la vida de sus consumidores.

Los plaguicidas vertidos en las aguas ponen en peligro la vida de animales y vegetales acuáticos. En condiciones de laboratorio se ha observado que

algunos de ellos son cancerígenos, teratogénicos y mutágenos en ratas, hamsters y monos.

Siendo Guatemala un país agrícola, el uso de los herbicidas y demás plaguicidas se ha incrementado enormemente durante los últimos años, representando un problema tanto para los ecosistemas acuáticos como para la depuración de las aguas, ya que muchos de estos compuestos son muy estables, y por lo tanto de difícil degradación.

Las aguas contaminadas con herbicidas pueden ser tratadas por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (cloro), sin embargo, estos métodos presentan ineficiencia y no son prácticos en cuanto a la eliminación de compuestos termodinámicamente estables.

En los últimos años se han investigado y aplicado los procedimientos para la purificación de aguas, basados en las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAO's, PAO's) los cuales pueden usarse solos o combinados entre ellos o con los métodos convencionales de tratamiento.

### **1.3. Tecnologías avanzadas de oxidación**

Las Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO's) son procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en los contaminantes. Estos procesos involucran la generación y uso de radicales hidroxilo ( $\text{HO}^{\bullet}$ ) los cuales poseen alta efectividad para la oxidación (es el compuesto más oxidante después del Flúor) y pueden ser producidos por medios fotoquímicos o por otros medios de energía.

El siguiente cuadro muestra una lista de las TAO's, clasificadas en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos.

Tabla I. **Tecnologías avanzadas de oxidación**

<b>Procesos no fotoquímicos</b>	<b>Procesos fotoquímicos</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ozonización en medio alcalino</li> <li>• Ozonización con Peróxido de Hidrógeno (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</li> <li>• Procesos Fentón</li> <li>• Oxidación Electroquímica</li> <li>• Radiólisis y tratamiento con haces de electrones</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)</li> <li>• UV/Peróxido de Hidrógeno</li> <li>• UV/O<sub>3</sub></li> <li>• Foto-Fentón</li> <li>• Fotocatálisis</li> </ul>

Fuente: Fuente: Miguel Blesea. **Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea.** Pág. 4

### 1.3.1. **Tecnologías fotoquímicas**

Como su nombre lo indica, las tecnologías fotoquímicas utilizan luz para su funcionamiento, esto proporciona ventajas en el tratamiento de aguas.

Usualmente, la luz aumenta apreciablemente la velocidad de reacción de las TAO's en comparación con la misma tecnología en ausencia de iluminación.

La luz utilizada en estos procesos es luz ultra violeta y puede ser artificial (lámparas UV) o natural (luz solar). La primera produce una mayor eficiencia en el proceso pero representa un mayor coste económico. El uso de luz solar asegura un considerable ahorro de energía así como instalaciones industriales

más seguras, por lo que se prefiere el uso de luz solar para llevar a cabo las reacciones fotoquímicas.

### **1.3.2. Fotocatálisis solar**

La fotocatálisis solar es una técnica de depuración que consiste en aplicar la energía solar para conseguir la degradación de los contaminantes por oxidación. La energía del sol es absorbida por un catalizador sólido, en la región interfacial entre el sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos.

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo las reacciones fotosensibilizadas como, por ejemplo,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ , óxidos de hierro,  $\text{WO}_3$  y  $\text{ZnS}$ , entre otros.

Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos, particularmente el  $\text{TiO}_2$ , el cual presenta una elevada estabilidad química, además de ser no tóxico, lo que lo hace apto para su utilización.

Se ha comprobado que al utilizar  $\text{TiO}_2$  en la fotocatálisis solar es posible eliminar compuestos orgánicos tóxicos, metales como cromo o arsénico y hasta puede destruir bacterias y virus.

Una de las ventajas de la fotocatálisis solar es que no es selectiva con los contaminantes a tratar, lo cual permite que sea utilizada para tratar mezclas complejas de contaminantes. Por otro lado, la utilización de la radiación solar como fuente de energía, le otorga un importante y significativo valor

medioambiental, el proceso constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible.

#### **1.4. Tratamiento de aguas por fotocátalisis solar**

Como ya se ha indicado, la fotocátalisis solar pertenece al grupo de las denominadas Tecnologías Avanzadas de Oxidación. También se ha dicho ya que es una tecnología no selectiva, lo que permite que sea posible tratar aguas con mezclas de diferentes tipos de contaminantes.

##### **1.4.1. Control del proceso**

Para llegar a la completa mineralización de un determinado contaminante, pueden aparecer y desaparecer previamente toda una serie de compuestos intermedios de la reacción. Sin embargo, resulta realmente difícil realizar el seguimiento de la formación y eliminación de todos los compuestos intermedios.

Para un adecuado seguimiento del proceso fotocatalítico se utiliza una amplia variedad de mediciones químicas, siendo las más importantes las que se describen a continuación.

##### **1.4.1.1. Demanda Química de Oxígeno (DQO)**

Es la medida del oxígeno necesario para la oxidación química de la materia orgánica e inorgánica contenida en una muestra.

Los valores de este parámetro están asociados al grado de avance de la oxidación de los contaminantes, por lo que la determinación de DQO es una herramienta útil de seguimiento del proceso.

#### **1.4.1.2. Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)**

Mide la cantidad de oxígeno utilizado para la biodegradación de materia orgánica e inorgánica contenida en una muestra. Se determina el oxígeno disuelto al inicio y al final de un tiempo de incubación determinado, la DBO es la diferencia entre la concentración inicial y final de oxígeno disuelto. Las mediciones de DBO permiten seguir la evolución de los compuestos biodegradables.

#### **1.4.1.3. Carbono Orgánico Total (COT)**

Mide la cantidad de dióxido de carbono producido en la mineralización total de una muestra. El seguimiento del proceso mediante esta herramienta es importante, porque valores de COT cercanos a cero son los únicos que garantizan que no se acumulen contaminantes iniciales o intermedios. La determinación del COT es un índice del grado de avance de la oxidación y una herramienta indispensable para el seguimiento del proceso fotocatalítico.

#### **1.4.1.4. Determinación de productos inorgánicos**

El seguimiento del proceso de fotocátalisis también puede realizarse midiendo las concentraciones de iones inorgánicos como cloruro, nitrato, nitrito, fosfato, amonio y sulfato, que resultan de la eliminación u oxidación de los contaminantes degradados como resultado del proceso oxidativo.

#### **1.4.1.5. Cantidad de contaminante**

Cuando lo que se requiere es conocer es la degradación de un compuesto específico y no la de los intermediarios, es posible realizar el seguimiento del

proceso con métodos que permitan conocer la concentración de dicho compuesto utilizando algunas técnicas como Cromatografía, Espectrofotometría, etc.

### **1.4.2. Aplicaciones potenciales**

La experiencia acumulada en los últimos años, muestra que el proceso de fotocátalisis solar puede ser aplicado, entre otros, al tratamiento de los siguientes contaminantes en agua.

#### **1.4.2.1. Fenoles**

Los fenoles son productos muy tóxicos que producen un sabor desagradable en el agua. Estos compuestos son difícilmente degradables por los métodos convencionales de tratamiento de aguas, sin embargo, son degradados fácilmente mediante fotocátalisis.

#### **1.4.2.2. Compuestos orgánicos clorados**

El proceso de fotocátalisis solar ha demostrado su eficiencia en la degradación de solventes halogenados, que pertenecen al grupo de los llamados VOC's (por sus iniciales en inglés *Volatile Organic Compounds* - compuestos orgánicos volátiles).

Una posible aplicación interesante de este caso es el tratamiento del agua procedente de las torres de lavado, que controlan e impiden la emisión de VOC's a la atmósfera.

### **1.4.2.3. Productos farmacéuticos**

La producción de antibióticos y otros fármacos genera residuos intrínsecamente biocidas que no pueden ser tratados mediante sistemas biológicos. Tanto los procesos de limpieza periódica o los residuos de los propios procesos de fabricación pueden generar aguas contaminadas. Los procedimientos llevados a cabo mediante fotocátalisis solar utilizando  $\text{TiO}_2$  han demostrado gran efectividad.

### **1.4.2.4. Eliminación de iones metálicos**

Es posible reducir iones metálicos tóxicos mediante fotocátalisis solar, llevándolos al estado metálico, lo que facilita su remoción de la solución acuosa. La factibilidad de la remoción fotocatalítica de metales depende del potencial de reducción estándar del par  $\text{M}^{n+}/\text{M}^0$ . Así, por ejemplo, se puede remover  $\text{Ag(II)}$ ,  $\text{Cr(VI)}$ ,  $\text{Hg(II)}$  y  $\text{Pt(II)}$ , pero no  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  y  $\text{Ni}^{+2}$ .

### **1.4.2.5. Degradación de cianuros**

La degradación fotocatalítica de cianuros es otra aplicación interesante ya que con esta técnica no se producen lodos ni compuestos altamente tóxicos, como el cloruro de cianógeno, se evita el uso de productos de difícil manejo como el cloro y no es necesario almacenar reactivos químicos. Otra ventaja adicional es la posible recuperación del metal normalmente complejado al cianuro.

#### **1.4.2.6. Plaguicidas**

Esta familia comprende un amplio rango de productos químicos, extensamente utilizados en agricultura. Algunos compuestos son solubles en agua, otros son dispensados como suspensiones, otros tienen base oleica y otros son utilizados como polvos.

La destrucción de plaguicidas es una de las aplicaciones más adecuadas de la tecnología de fotocatalisis, porque generalmente se deben tratar soluciones o suspensiones multicomponentes. Se han obtenidos muy buenos resultados con pesticidas organohalogenados, organofosforados, carbamatos, tiocarbamatos y triacinas, entre otros.

#### **1.4.2.7. Desinfección de agua**

El cloro es el producto químico más comúnmente utilizado para la desinfección de agua. Sin embargo, la presencia de impurezas orgánicas en el agua puede generar subproductos no deseados, tales como halometanos y otros compuestos cancerígenos.

El proceso de fotocatalisis mediante  $\text{TiO}_2$ , utilizando luz solar es menos activo como germicida. Sin embargo, el efecto antibacterial ha sido demostrado en varios microorganismos, incluyendo *Escherichia Coli* y *Lactobacillus Streptococos*, también se ha informado la desinfección de virus tales como Phage MS2 y poliovirus1.

## **1.5. Reactores para fotocátalisis solar**

Debido a que la reacción de fotocátalisis es una reacción activada por la radiación, el conocimiento de la distribución espacial de ésta es un requisito indispensable tanto para el objetivo de crear reactores de laboratorio como para el modelado y aplicaciones de reactores fotocatalíticos en otras escalas (piloto, industrial).

### **1.5.1. Parámetros limitantes de diseño**

#### **1.5.1.1. Disposición del catalizador**

El catalizador puede ser agregado al reactor en forma de suspensión o inmovilizado por un soporte de material inerte (como vidrio o cerámica). La ventaja de trabajar con el catalizador inmovilizado en vez de en suspensión es clara: se evita la separación posterior al tratamiento lo que garantiza su reutilización total en el proceso.

Las desventajas de la utilización de soportes dentro del reactor son:

1. La disminución de superficie de  $\text{TiO}_2$  activada, en un determinado volumen del reactor, en comparación con el mismo volumen con catalizador en suspensión.
2. Limitaciones en la transferencia de materia a bajos caudales. Este fenómeno es más intenso cuando se aumenta la potencia de iluminación, no aprovechándose una buena parte de ella.
3. Dificultades para conseguir una correcta iluminación.

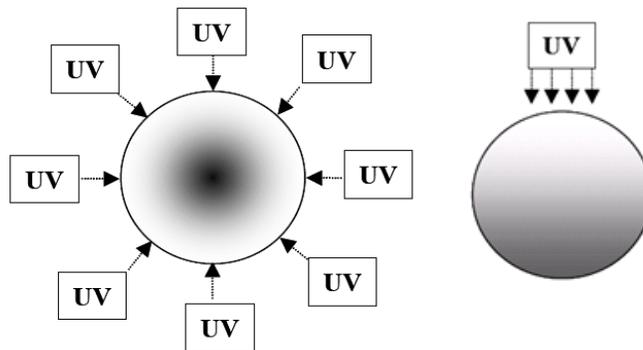
### 1.5.1.2. Concentración e iluminación del catalizador

La forma en que la radiación incide sobre el reactor y la longitud del camino óptico de ésta en su interior son fundamentales para determinar la concentración óptima de catalizador.

Cuando la concentración de  $\text{TiO}_2$  es muy alta, se produce un efecto de “apantallamiento”, cuando esto sucede la velocidad de reacción disminuye debido a la excesiva opacidad de la disolución, que impide que el catalizador de la parte más interna del reactor se ilumine.

La intensidad de iluminación afecta a la relación entre la velocidad de reacción y la concentración de  $\text{TiO}_2$ , a mayor intensidad, más elevada puede ser la concentración de catalizador.

Figura 3. **Efecto de apantallamiento en función de la posición de la luz solar de radiación en reactores fotocatalíticos**



Fuente: Miguel Blesea. **Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea.** Pág.

Por todo lo anterior, se hace necesario determinar experimentalmente la concentración de catalizador óptima para cada tipo de reactor considerado con el objetivo de determinar la concentración mínima a la que se obtiene la velocidad de reacción máxima.

Otro parámetro importante de diseño es la determinación de las dimensiones del reactor, ya que en cualquier proceso fotocatalítico se debe de garantizar que el máximo número posible de fotones útiles que llegan a dicho reactor es utilizado por el mismo.

Finalmente, en el caso de fotocátalisis solar con catalizador  $\text{TiO}_2$  en suspensión es importante diseñar el sistema evitando cualquier posible sedimentación del catalizador, lo que puede ocurrir en determinadas circunstancias si se alcanza un flujo laminar en alguna zona del circuito hidráulico. En este sentido, se debe de realizar el diseño teniendo en cuenta que se debe garantizar un caudal turbulento.

#### **1.5.1.3. Tiempo de residencia**

El tiempo de residencia es el tiempo que cada unidad de fluido va estar expuesto a la radiación en su pase por el reactor. Este parámetro puede no ser relevante en el caso de procesos en recirculación pero sí resulta evidente que se trata de un parámetro fundamental cuando se pretende completar el proceso fotocatalítico con un único paso por el reactor ya que en este último caso hay que conseguir que el tiempo de residencia en el reactor sea, cuando menos, igual al tiempo requerido por el proceso fotocatalítico.

## **2. MARCO METODOLÓGICO**

El presente Trabajo de Graduación es una investigación de tipo experimental exploratoria.

Para cumplir los objetivos propuestos se llevó a cabo la siguiente metodología.

### **2.1. Localización**

- Planta productora de Agro-Químicos, Quilubrisa, km 36.5 carretera al Pacífico, Palín, Escuintla.
- Laboratorio de Control de Calidad, Quilubrisa, km 36.5 carretera al Pacífico, Palín, Escuintla.

### **2.2. Recurso humano**

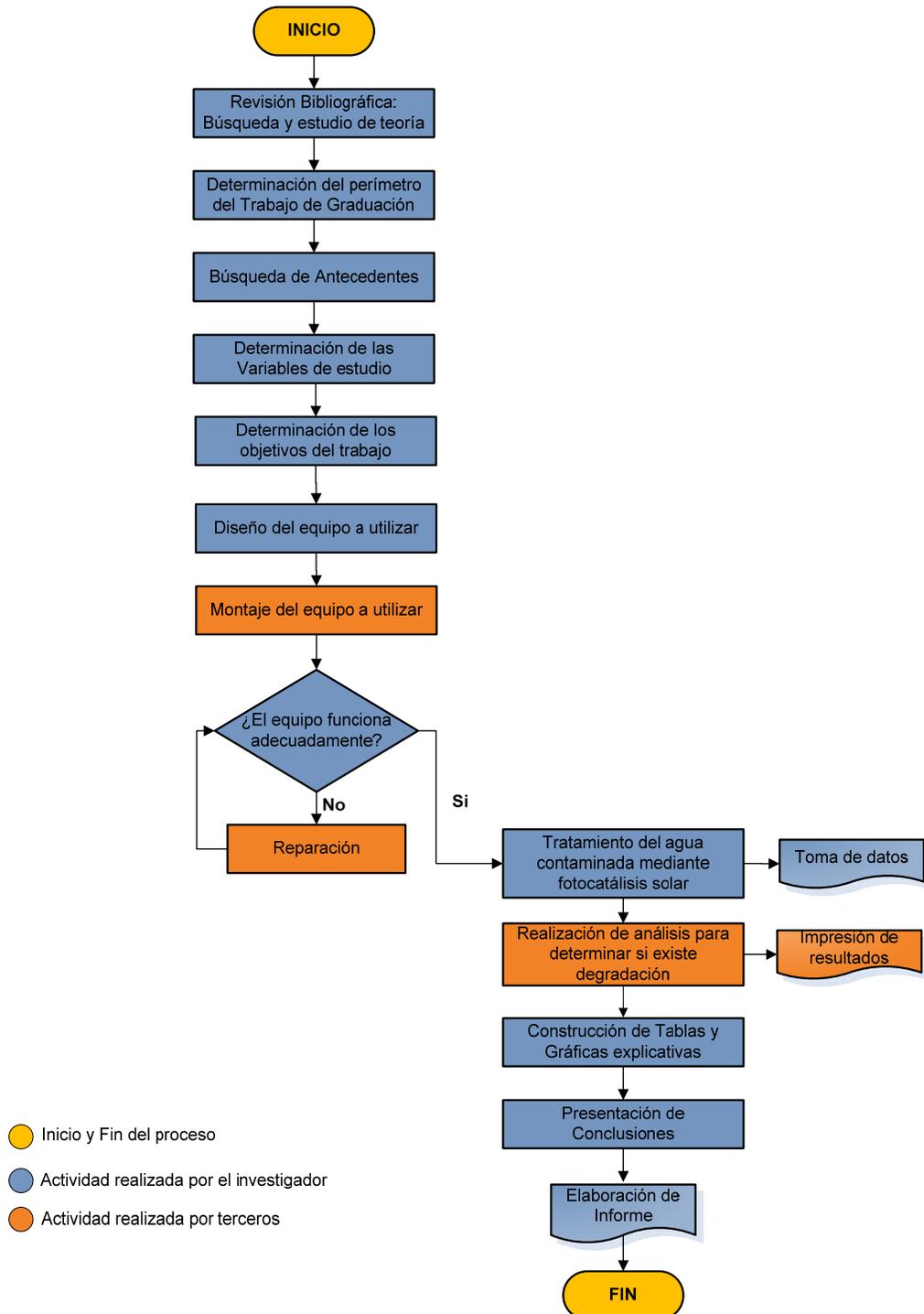
- Investigador  
Claudia Elizabeth Salguero Salguero.
- Asesor  
Dr. José Víctor Quiroa Noriega.
- Colaboradores  
Analista de laboratorio (Especialista en HPLC y GC)  
Mecánico-soldador.

### 2.3. Recurso físico

- Cristalería:
  - Beackers
  - Frascos de vidrio con taparroscas
  - Probetas graduadas
  - Erlenmeyers
  - Pipetas
  - Balones
  - Varilla de agitación.
  
- Equipo:
  - Balanza
  - Termómetro
  - Papel pH
  - Reactor diseñado para el trabajo de graduación
  - Cromatógrafo de Gases (GC)
  - Cromatógrafo HPLC
  
- Reactivos:
  - Atrazina (90%)
  - Glifosato (36%)
  - Dióxido de Titanio
  - Agua proveniente de un pozo privado
  - Hidróxido de Sodio (50%)
  - Ácido Fosfórico (50%)

## 2.4. Diagrama de flujo del trabajo de graduación

Figura 4. Diagrama de flujo del trabajo de graduación



## **2.5. Revisión bibliográfica**

El primer paso necesario para la elaboración del Trabajo de Graduación es la revisión bibliográfica, esto implica sondear libros, revistas, folletos, artículos, etc. que posean información sobre el fenómeno de fotocatalisis solar. Con ello se logró introducirse en el tema y obtener las bases teóricas necesarias para los pasos posteriores.

## **2.6. Determinación del perímetro del trabajo de graduación**

Se delimitó el trabajo de graduación para poder definir de una manera adecuada el campo de estudio. Este trabajo se llevó a cabo con concentraciones iniciales de herbicidas controladas y no se utilizaron aguas residuales reales.

## **2.7. Búsqueda de antecedentes**

Se llevó a cabo una búsqueda de trabajos previos publicados con temas relacionados con el tema de este trabajo de graduación. Debido a que el tema de tratamiento de aguas es extremadamente extenso y puede llevar a desviaciones del tema a estudiar, se buscaron trabajos publicados sobre Fotocatalisis, tratamiento solar de aguas residuales y aguas contaminadas con pesticidas.

## **2.8. Determinación de las variables de estudio**

Antes de iniciar el proceso experimental, se establecieron las variables contempladas en el trabajo de graduación.

Las variables independientes en el sistema son el pH (se experimentó a pH ácido, neutro y alcalino) y la concentración del TiO<sub>2</sub>, el cual fue utilizado en una proporción TiO<sub>2</sub>/herbicida de 1/1 y 1/2. Se determinó como variable respuesta la concentración de la solución en un tiempo determinado.

Tabla II. **Variables utilizadas**

pH	ACIDO = 4													
TiO <sub>2</sub> /Activo	1/1							1/2						
TIEMPO (horas)														
CONCENTRACIÓN ACTIVO														
pH	NEUTRO = 7													
TiO <sub>2</sub> /Activo	1/1							1/2						
TIEMPO (horas)														
CONCENTRACION ACTIVO														
pH	ALCALINO = 13													
TiO <sub>2</sub> /Activo	1/1							1/2						
TIEMPO (horas)														
CONCENTRACION ACTIVO														

Las concentraciones iniciales de las soluciones fueron concentraciones controladas de cada uno de los herbicidas, con un valor de 500mg/L para la Atrazina y 250mg/L para el Glifosato, siendo éstas las concentraciones máximas posibles de las aguas residuales de la planta de Quilubrisa.

El propósito de relacionar las variables de esta manera es el posterior análisis de los efectos generados en el sistema al modificar cada una de ellas, esperando una disminución de la concentración al transcurrir el tiempo y determinando bajo cuáles de estas condiciones se obtienen mejores resultados, es decir, mayor disminución del herbicida.

## **2.9. Determinación de los objetivos del trabajo**

Se debió establecer los objetivos que se deben cumplir con el estudio a realizar. Se determinó un objetivo general y varios específicos que contribuyan al cumplimiento del objetivo general. (Ver sección Objetivos)

## **2.10. Diseño del equipo a utilizar**

Para poder cumplir con los objetivos planteados, se diseñó un equipo que permitiera mezclar los herbicidas y el  $\text{TiO}_2$  con el agua, al mismo tiempo que proporcionara oxigenación al sistema.

El equipo consistió en dos reactores situados al aire libre (expuestos a la luz del sol directa) hechos a partir de cilindros de polietileno cortados horizontalmente, mezclados mediante agitadores hechos de acero inoxidable girando a 45 rpm impulsados por un motor de 2HP. Estos reactores están ubicados en la planta de Quilubrisa, en el municipio de Palín, Escuintla.

## **2.11. Montaje del equipo a utilizar**

Esta etapa no se llevó a cabo por el investigador sino por un mecánico y soldador que fue responsable de la construcción y montaje del equipo previamente diseñado.

## **2.12. Tratamiento del agua contaminada mediante fotocátalisis solar**

Una vez que el equipo funcionaba adecuadamente se inició con la etapa experimental, en la cual se llevó a cabo el tratamiento del agua contaminada. Para llevar a cabo la experimentación se elaboraron soluciones con concentraciones controladas de herbicida, con un valor de 500mg/L para la Atrazina y 250mg/L para el Glifosato, siendo éstas las concentraciones máximas posibles de las aguas residuales de la planta de Quilubrisa.

Se recolectó una muestra inicial (tiempo=0), se ajustó el pH de la solución y se agregó TiO<sub>2</sub>. La solución se expuso a la luz solar con agitación constante provista por el equipo y se obtuvieron muestras en intervalos de 1 hora.

Las muestras obtenidas de Glifosato se analizaron mediante HPLC y las de Atrazina mediante Cromatografía de Gases (GC), ésto con el fin de determinar la concentración de cada una de las muestras. Todas las muestras obtenidas a lo largo de la experimentación deben estar debidamente identificadas para evitar confusiones.

El producto corresponde al herbicida utilizado (Atrazina o Glifosato), el Lote está representado por una serie de números y letras codificados de la siguiente manera: primero el origen de la muestra (PP = Planta Piloto de tratamiento de agua), después el número de muestra obtenida en el día (01, 02, 03, etc.), luego el mes en que se realizaron las pruebas representado mediante una letra del alfabeto (enero=A, febrero=B, marzo=3, abril=4, ..., diciembre=L), a continuación el día en que se llevaron a cabo las pruebas (1, 2, 3, 4, ..., 31) y por último el año en curso (año 2008 = 08, 2009 = 09).

Todos los datos obtenidos a partir de las mediciones fueron documentados como evidencia del proceso, recopilándolos en hojas de toma de datos originales.

Tabla III. **Datos originales, muestreo en el reactor**

HORA	TIEMPO DE EXPOSICIÓN	LOTE	OBSERVACIONES

### **2.13. Realización de análisis de laboratorio**

Los análisis de HPLC y GC fueron realizados por un Analista especialista en el uso de estos equipos y no por el experimentador. Los resultados de estos análisis fueron documentados como evidencia del proceso.

### **2.14. Construcción de tablas y gráficas explicativas**

Una vez obtenidos los resultados de los análisis de HPLC y GC, fueron organizados de una manera adecuada que permitiera su estudio. Con este fin se construyeron tablas en las cuales se representaban los resultados de una manera ordenada que permitiera su comparación.

Se construyó una tabla para cada prueba realizada en donde se muestra la concentración en cada período de tiempo muestreado, a determinado pH y concentración de catalizador. A continuación se muestra una de dichas tablas.

Tabla IV. **Concentración del herbicida**

TIEMPO DE EXPOSICIÓN (horas)	CONCENTRACIÓN (mg/L)

Posteriormente, a partir de las tablas, se construyeron gráficas que muestran el comportamiento de la concentración a lo largo del tiempo para poder determinar si existió una disminución de la misma o si ésta permaneció sin variaciones en todas las muestras captadas.

Las gráficas se realizaron Concentración versus Tiempo, una gráfica para cada pH utilizado con dos líneas cada una, representando las dos proporciones de catalizador utilizadas.

## **2.15. Presentación de conclusiones**

A partir de las gráficas concentración versus tiempo se determinó si el proceso provocó o no una degradación de los herbicidas, de haber una degradación se estableció el porcentaje de la misma. También se determinó cuál es la proporción más adecuada de catalizador con respecto a la cantidad de herbicida, se estableció el comportamiento del proceso al variar el pH y por último, se determinó cuál es el pH más recomendable para llevar a cabo la degradación de los herbicidas.

### 3. RESULTADOS

Tabla V. Concentración de Glifosato a pH=4 y TiO<sub>2</sub>/herbicida=1/1

TIEMPO DE EXPOSICIÓN (horas)	CONCENTRACIÓN (mg/L)
0	250
1	250
2	247
3	234
4	233
5	207
6	205

Fuente: Análisis de *HPLC*, laboratorio de Aseguramiento de Calidad, Quilubrisa

Tabla VI. Concentración de Glifosato a pH=4 y TiO<sub>2</sub>/herbicida=1/2

TIEMPO DE EXPOSICIÓN (horas)	CONCENTRACIÓN (mg/L)
0	250
1	247
2	241
3	235
4	234
5	224
6	218

Fuente: Análisis de *HPLC*, laboratorio de Aseguramiento de Calidad, Quilubrisa

Tabla VII. **Concentración de Atrazina a pH=4 y TiO<sub>2</sub>/herbicida=1/1**

<b>TIEMPO DE EXPOSICIÓN (horas)</b>	<b>CONCENTRACIÓN (mg/L)</b>
0	500
1	380
2	371
3	380
4	374
5	372
6	183
7	109
8	51

Fuente: Análisis de cromatografía de gases, laboratorio de Aseguramiento de Calidad, Quilubrisa

Tabla VIII. **Concentración de Atrazina a pH=4 y TiO<sub>2</sub>/herbicida=1/2**

<b>TIEMPO DE EXPOSICIÓN (horas)</b>	<b>CONCENTRACIÓN (mg/L)</b>
0	500
1	90
2	71
3	64
4	62
5	47
6	38
7	35
8	12

Fuente: Análisis de cromatografía de gases, laboratorio de Aseguramiento de Calidad, Quilubrisa

Tabla IX. Disminución de la concentración de los herbicidas a pH=4

	Atrazina		Glifosato	
<b>TiO<sub>2</sub> (mg/L)</b>	500	250	250	125
<b>C<sub>o</sub> (mg/L)</b>	500	500	250	250
<b>C<sub>f</sub> (mg/L)</b>	51	12	205	218
<b>Disminución de la concentración</b>	90%	98%	18%	13%

Fuente: Análisis cromatográficos, laboratorio de Aseguramiento de Calidad, Quilubrisa

Tabla X. Disminución de la concentración de los herbicidas a pH=7

	Atrazina		Glifosato	
<b>TiO<sub>2</sub> (mg/L)</b>	500	250	250	125
<b>C<sub>o</sub> (mg/L)</b>	500	500	250	250
<b>C<sub>f</sub> (mg/L)</b>	500	491	250	248
<b>Disminución de la concentración</b>	0%	2%	0%	1%

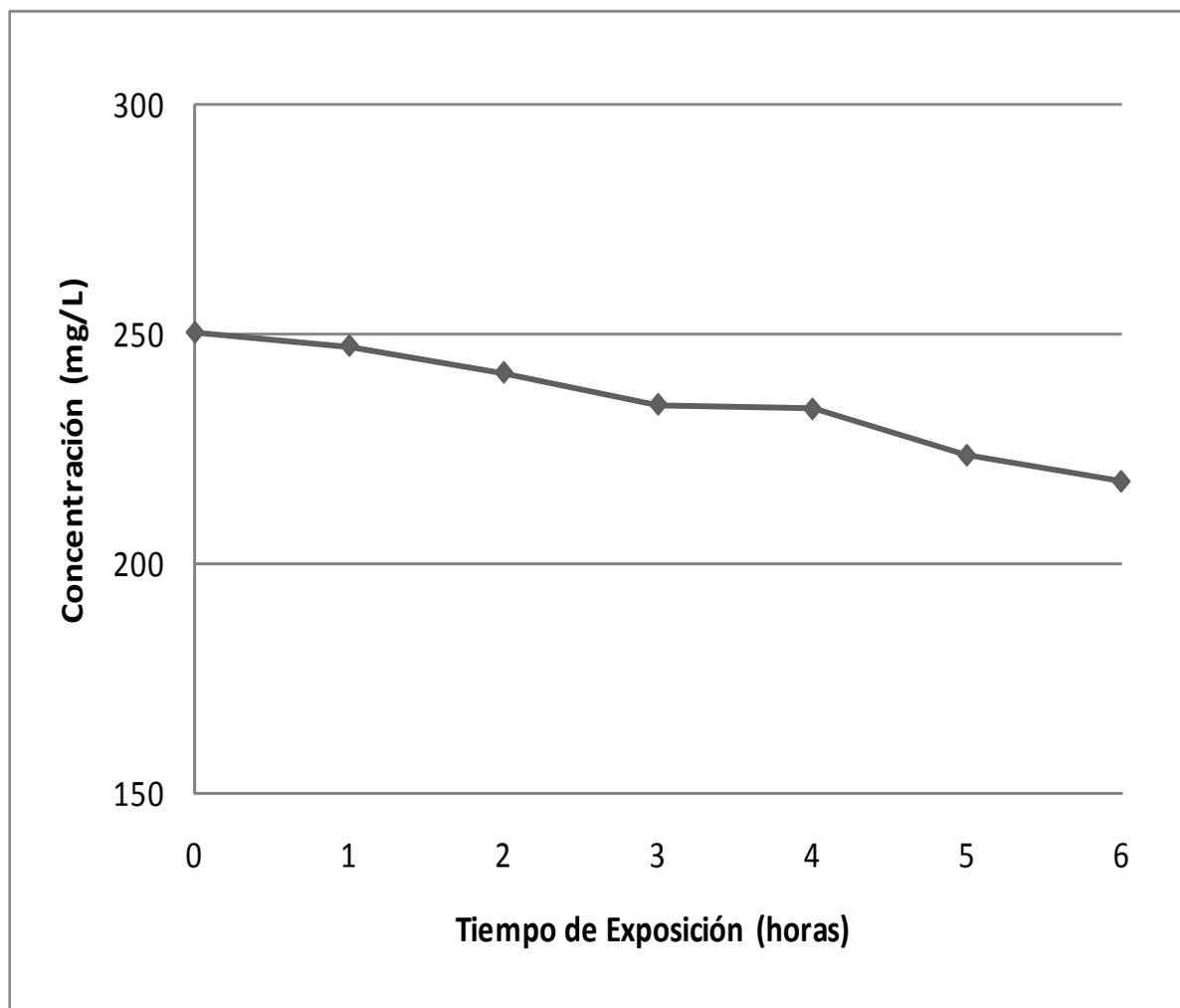
Fuente: Análisis cromatográficos, laboratorio de Aseguramiento de Calidad, Quilubrisa

Tabla XI. Disminución de la concentración de los herbicidas a pH=13

	Atrazina		Glifosato	
<b>TiO<sub>2</sub> (mg/L)</b>	500	250	250	125
<b>C<sub>o</sub> (mg/L)</b>	500	500	250	250
<b>C<sub>f</sub> (mg/L)</b>	500	500	250	250
<b>Disminución de la concentración</b>	0%	0%	0%	0%

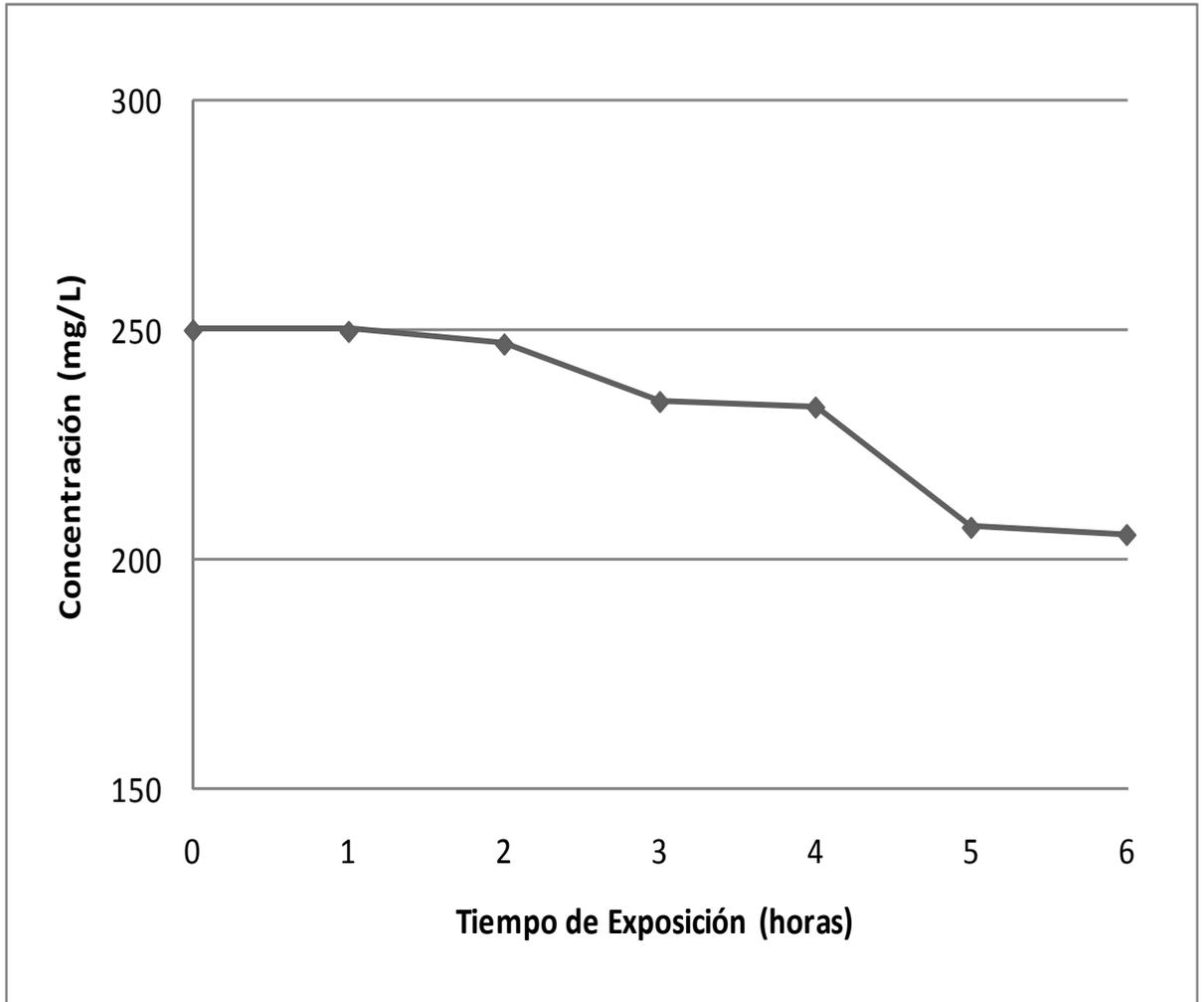
Fuente: Análisis cromatográficos, laboratorio de Aseguramiento de Calidad, Quilubrisa

Figura 5. Concentración de Glifosato a pH=4 y TiO<sub>2</sub>/herbicida=1/1



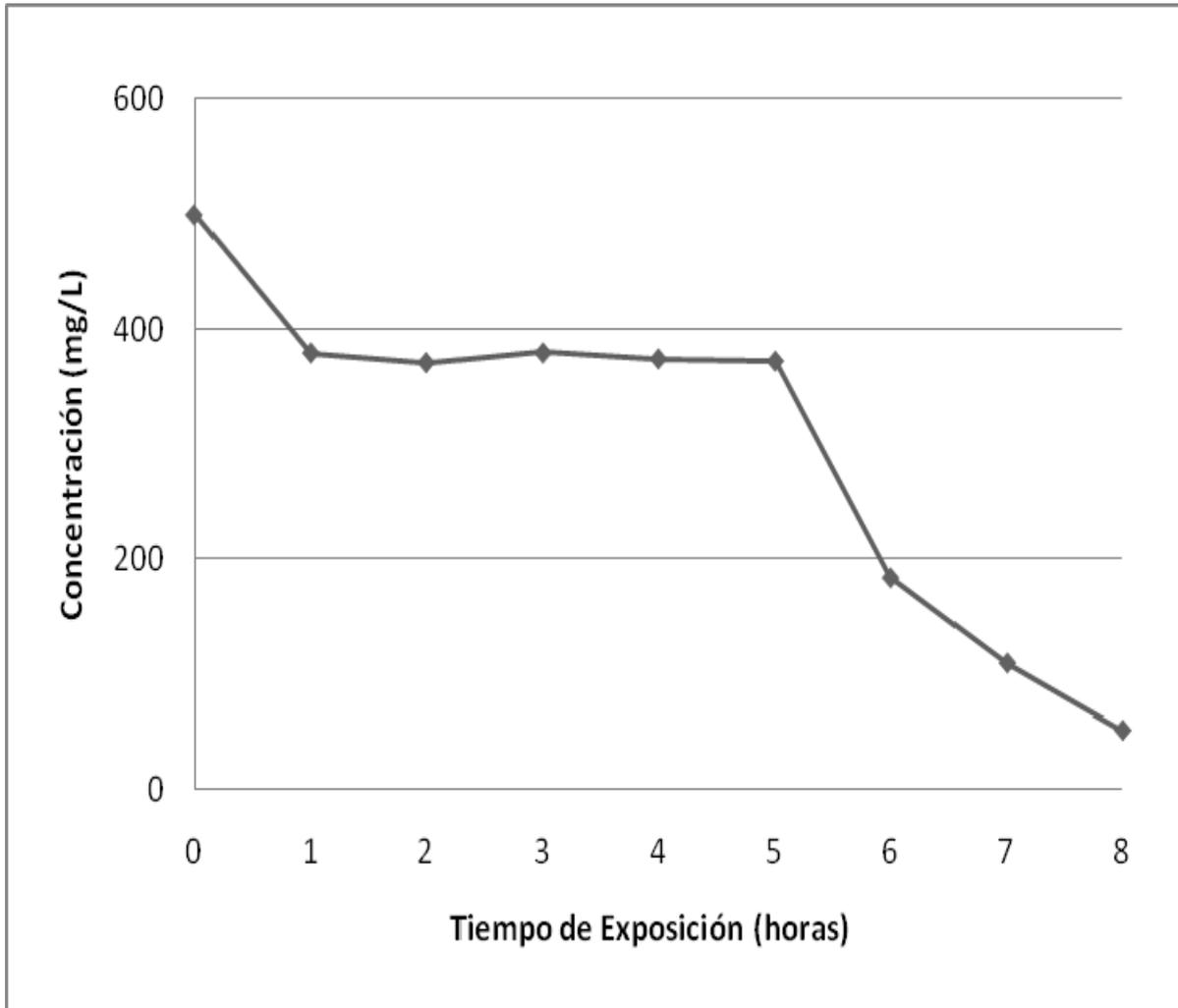
Fuente: Análisis de *HPLC*, laboratorio de Aseguramiento de Calidad, Quilubrisa

Figura 6. **Concentración de Glifosato a pH=4 y TiO<sub>2</sub>/herbicida=1/2**



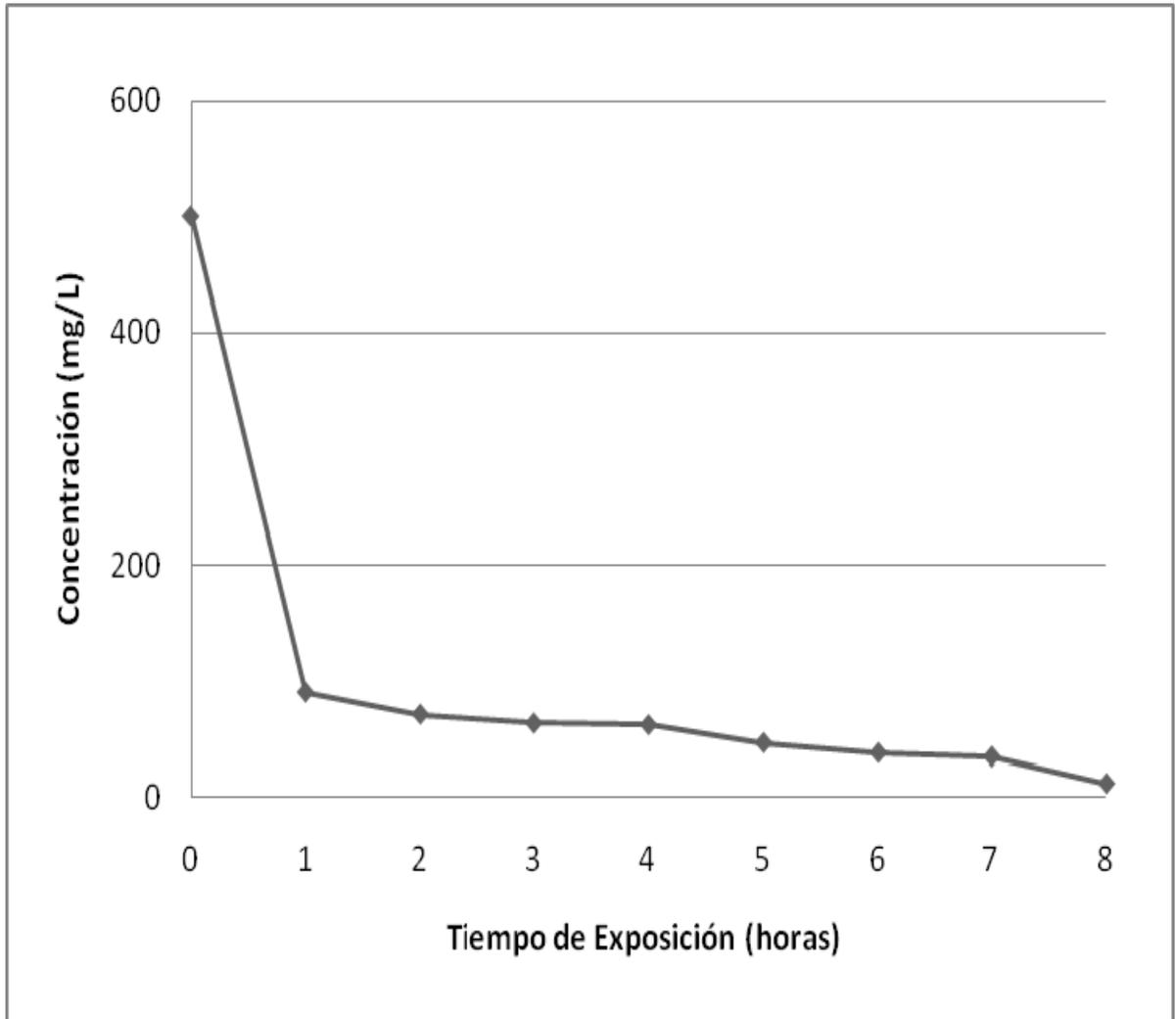
Fuente: Análisis de *HPLC*, laboratorio de Aseguramiento de Calidad, Quilubrisa

Figura 7. **Concentración de Atrazina a pH=4 y TiO<sub>2</sub>/herbicida=1/1**



Fuente: Análisis de cromatografía de gases, laboratorio de Aseguramiento de Calidad,  
Quilubrisa

Figura 8. **Concentración de Atrazina a pH=4 y TiO<sub>2</sub>/herbicida=1/2**



Fuente: Análisis de cromatografía de gases, laboratorio de Aseguramiento de Calidad,  
Quilubrisa



## 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Durante la etapa experimental del trabajo de graduación se realizaron pruebas a pH 4,7 y 13. Sin embargo, solamente se obtuvo degradación de Atrazina y Glifosato en las pruebas a llevadas a cabo a pH=4, representadas en la sección de resultados.

La degradación de ambos contaminantes a pH=4 se debe a un factor determinante en la utilización de  $\text{TiO}_2$  como catalizador y es que esta sustancia es anfótera con un punto isoeléctrico a pH=6. Esto provoca que a valores de pH arriba de 6 la superficie del  $\text{TiO}_2$  se cargue negativamente y a valores de pH abajo de 6 la superficie se cargue positivamente. Por otro lado, la atrazina es un herbicida organoclorado en el cual los iones  $\text{Cl}^-$  son liberados a la solución, mientras que el glifosato es un herbicida organofosforado en el cual son los iones fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) los que son liberados a la solución. Siendo los iones liberados de ambos contaminantes negativos, son atraídos a la superficie del  $\text{TiO}_2$  cuando ésta está cargada positivamente (pH=4) y repelidos cuando está cargada negativamente (pH=7 y pH=13), provocando que la fotocatalisis sea efectiva sólo en pH=4.

Al estudiar los resultados, sintetizados en la tabla IX, se observa que las aguas contaminadas con atrazina produjeron una mayor disminución del contaminante que las contaminadas con glifosato, esto significa que a las condiciones trabajadas la atrazina es más susceptible a la degradación fotocatalítica que el glifosato.

En la tabla V se observa la concentración de glifosato en las muestras captadas a través del tiempo, donde el agua contaminada se expuso a la radiación solar, utilizando una relación  $\text{TiO}_2/\text{herbicida}=1/1$ , es decir 250mg/L de  $\text{TiO}_2$  y 250mg/L de glifosato. Estas mismas condiciones son representadas en la figura 5, en donde se muestra una línea que describe el comportamiento de la concentración de glifosato en el tiempo de exposición solar. Se observa que la concentración de glifosato disminuye con el tiempo, obteniendo una concentración al finalizar la exposición de 205mg/L, lo que significa una disminución del 18% de glifosato con respecto a la concentración inicial.

La tabla VI y la figura 6 muestran el comportamiento de la concentración de glifosato en el tiempo utilizando una relación  $\text{TiO}_2/\text{herbicida}=1/2$ , es decir 125mg/L de  $\text{TiO}_2$  y 250mg/L de glifosato al inicio. En ellas se observa que, al igual que el caso anterior, la concentración de glifosato disminuye con el tiempo a medida que avanza el período de exposición, obteniendo una concentración final de 218mg/L, lo que equivale a 13% de disminución de la concentración inicial de glifosato.

Analizando los resultados obtenidos en el agua contaminada con glifosato, se observa que las muestras que contenían una concentración inicial mayor de catalizador fueron las que proporcionaron una mayor disminución o remoción de glifosato al finalizar la exposición solar, esto debido a que se contaban con más moléculas de  $\text{TiO}_2$  interviniendo en el proceso.

Para la atrazina, la tabla VII y la figura 7 muestran el comportamiento de la concentración de este herbicida en función del tiempo, utilizando una relación  $\text{TiO}_2/\text{herbicida}=1/1$ , es decir 500mg/L de cada uno al inicio del proceso. En éstas se observa que también se llevó a cabo una disminución en la concentración de atrazina durante el período de exposición, obteniendo una

concentración final de 51mg/L, lo que significa una disminución de 90% de glifosato con respecto a la concentración inicial.

Además, la tabla VIII y la figura 8 muestran el comportamiento de la concentración de atrazina, utilizando una relación  $\text{TiO}_2/\text{herbicida}=1/1$ , es decir 250mg/L de  $\text{TiO}_2$  y 500mg/L de atrazina al inicio. En este caso, la disminución en la concentración de atrazina equivale a 98% ya que se obtuvo una concentración final de este herbicida de 12mg/L.

Analizando los resultados obtenidos en el agua contaminada con atrazina, se observa que las muestras que contenían una concentración inicial menor de catalizador (250mg/L) fueron las que proporcionaron una mayor remoción del herbicida al finalizar la exposición solar, caso contrario a lo observado con el glifosato.

El contaminante que presentó una degradación mayor fue la atrazina, por lo que esta molécula es más susceptible a degradación fotocatalítica que la molécula del glifosato. Sin embargo, se obtuvo una mayor degradación de ésta con la concentración de catalizador más baja utilizada y no con la más alta como se esperaría, esto debido a que tanto el catalizador como el herbicida son sólidos insolubles en agua que producen una solución blancuzca con las partículas de ambos suspendidas. Cuando la concentración de catalizador es más alta (500mg/L) la penetración de la luz UV proveniente del sol se ve dificultada, formando el apantallamiento descrito en la figura 3.



## CONCLUSIONES

1. Se diseñó un procedimiento experimental adecuado de fotocatalisis solar que determinó los parámetros más adecuados de pH y cantidad de  $\text{TiO}_2$ , para el tratamiento de agua contaminada con cantidades controladas de atrazina y glifosato.
2. A pH =4 el glifosato obtuvo mayor degradación utilizando una proporción  $\text{TiO}_2/\text{herbicida}=1/1$ , mientras que la atrazina obtuvo mayor degradación utilizando una proporción  $\text{TiO}_2/\text{herbicida}=1/2$ .
3. A pH=4, la disminución de la concentración de glifosato con una proporción  $\text{TiO}_2/\text{herbicida}=1/1$  fue de 18%, mientras que con una proporción  $\text{TiO}_2/\text{herbicida}=1/2$  fue de 13%. La disminución de la concentración de atrazina a pH=4 con una proporción  $\text{TiO}_2/\text{herbicida}=1/1$  fue de 90%, mientras que con una proporción  $\text{TiO}_2/\text{herbicida}=1/2$  fue de 98%.



## RECOMENDACIONES

1. Establecer la cinética en función de la intensidad lumínica, para lo cual se puede utilizar lámparas que proporcionen luz UV artificial, a diferentes niveles de iluminación para establecer la disminución de contaminante al variar la intensidad lumínica.
2. Utilizar fotocátalisis en aguas que contengan otro tipo de contaminantes, como colorantes, metales, cianuros, entre otros, para evaluar la eficacia de este proceso.
3. Elaborar mezclas de herbicidas y utilizar la fotocátalisis para tratar agua contaminada con estas mezclas, para evaluar la eficacia de este proceso.
4. Utilizar fotocátalisis solar en aguas residuales reales de una empresa productora de herbicidas, para evaluar la eficacia de este proceso en condiciones reales.



## BIBLIOGRAFÍA

1. Albert, Liliana. **Toxicología ambiental**. México: Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud, 1985.
2. Blesea, Miguel A. y Litter, Marta I. **Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea**. Argentina: Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología, CYTED. Comisión Nacional de Energía Atómica, Unidad de Actividad Química, 2001.
3. Bourke, John B. y Felsot, Allan S. **Pesticide waste management, technology and regulation**. (ACS Symposium, Series 510.) New York: American Chemical Society, 1999.
4. Comité de expertos de la Organización Mundial de la Salud. **Empleo inocuo de plaguicidas**. (Noveno informe del comité de expertos de la OMS en Biología de los Vectores y lucha Antivectorial). Ginebra: OMS, 1985.
5. Galvao, Luis Augusto. Escamilla, José Antonio. **Plaguicidas y salud en el istmo centroamericano**. (Programa medio ambiente y salud en el ISTMO). Washington, D.C.: OMS, 2001.
6. Lara, Elvia. **Atrazina**. (Guía para la salud y la seguridad No. 47). México: OMS, 1993.

7. Ragsdale, Nancy N, y Kuhr, Ronald J. **Pesticides, minimizing the risks.** (ACS Symposium, Series 336). Washington, D.C.: American Chemical Society, 1987.

## **APÉNDICE “A”**

### **EQUIPO UTILIZADO**

#### **1. Ubicación**

El equipo utilizado durante la experimentación del trabajo de graduación fue diseñado y construido en las instalaciones de Quilubrisa.

Para que el equipo estuviera expuesto a la luz solar, el montaje del mismo se llevó a cabo en el área posterior de dicha empresa.

#### **2. Descripción**

##### **2.1. Reactores**

Se construyeron dos reactores cilíndricos de polietileno debidamente identificados como Reactor 1 y Reactor 2.

Los reactores se encuentran expuestos a la luz solar, conteniendo cada uno 20 litros de agua contaminada. Cada uno de los reactores tiene 90cm de largo, 55cm de diámetro. La superficie expuesta a luz solar es de 0.5m<sup>2</sup>.

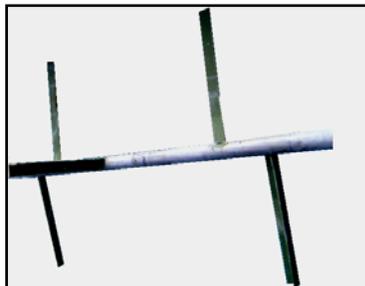
**Figura 9. Reactores fotocatalíticos**



## **2.2. Agitadores**

Se construyó y se colocó en cada uno de los reactores un agitador de acero inoxidable. Dicho agitador cuenta con seis paletas en forma de V para proporcionar agitación. El agitador gira a 45rpm, siendo ésta la velocidad máxima permisible para evitar pérdidas de agua por salpicaduras. El agitador recorre el largo del reactor y la longitud de cada una de las paletas corresponde al radio del reactor, con un espacio entre cada una de 8cm.

**Figura 10. Agitador de un reactor fotocatalítico**



### 2.3. Fuente de potencia

Para que fuera posible el movimiento de los agitadores fue necesario colocarle al equipo un motor trifásico con las siguientes especificaciones:

1.5kW

3.7 A

220V

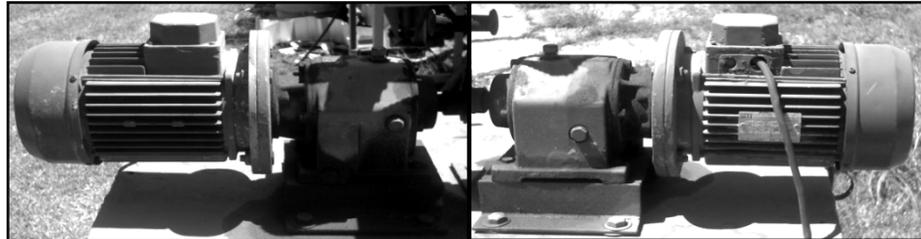
50 Hz

1400rpm

2HP

Para obtener la velocidad máxima permisible se colocó un motorreductor con relación 1,400rpm a 45rpm.

Figura 11. **Motor y motorreductor utilizados**



### 2.4. Soporte

Se instaló una plataforma metálica que actúa como soporte para los reactores. La plataforma mide 3.5m de largo, 0.93m de ancho y proporciona a los reactores una elevación del suelo de 1m para evitar sombra sobre los reactores y contar con un plano de trabajo apropiado durante el muestreo.

La plataforma está construida con láminas de acero inoxidable de  $\frac{1}{8}$  pulgadas de grosor. Además, se colocaron tres escalones para obtener un fácil acceso a los reactores al tomar las muestras de agua.

Figura 12. **Plataforma de soporte de los reactores**

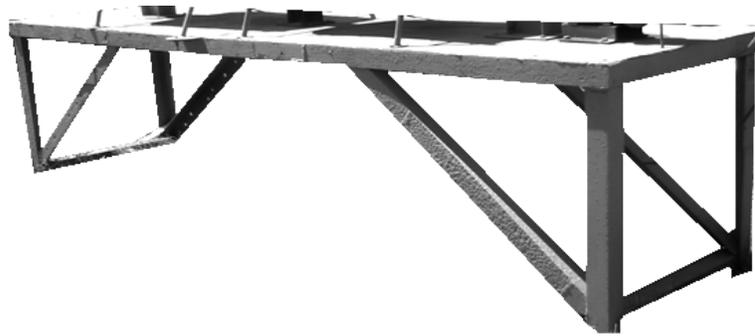


Figura 13. **Escalones de acceso a los reactores**



## APÉNDICE “B”

### FORMATO DE TOMA DE DATOS DURANTE LA CAPTACIÓN DE LAS MUESTRAS

REACTOR No. \_\_\_\_\_

PRODUCTO: \_\_\_\_\_

HORA DE INICIO: \_\_\_\_\_

TiO<sub>2</sub>: \_\_\_\_\_

pH: \_\_\_\_\_

HORA	TIEMPO DE EXPOSICIÓN	LOTE	OBSERVACIONES

OBSERVACIONES GENERALES: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



## APÉNDICE “C”

Figura 14. Diagrama Causa-Efecto de la aplicación de la fotocatalisis solar

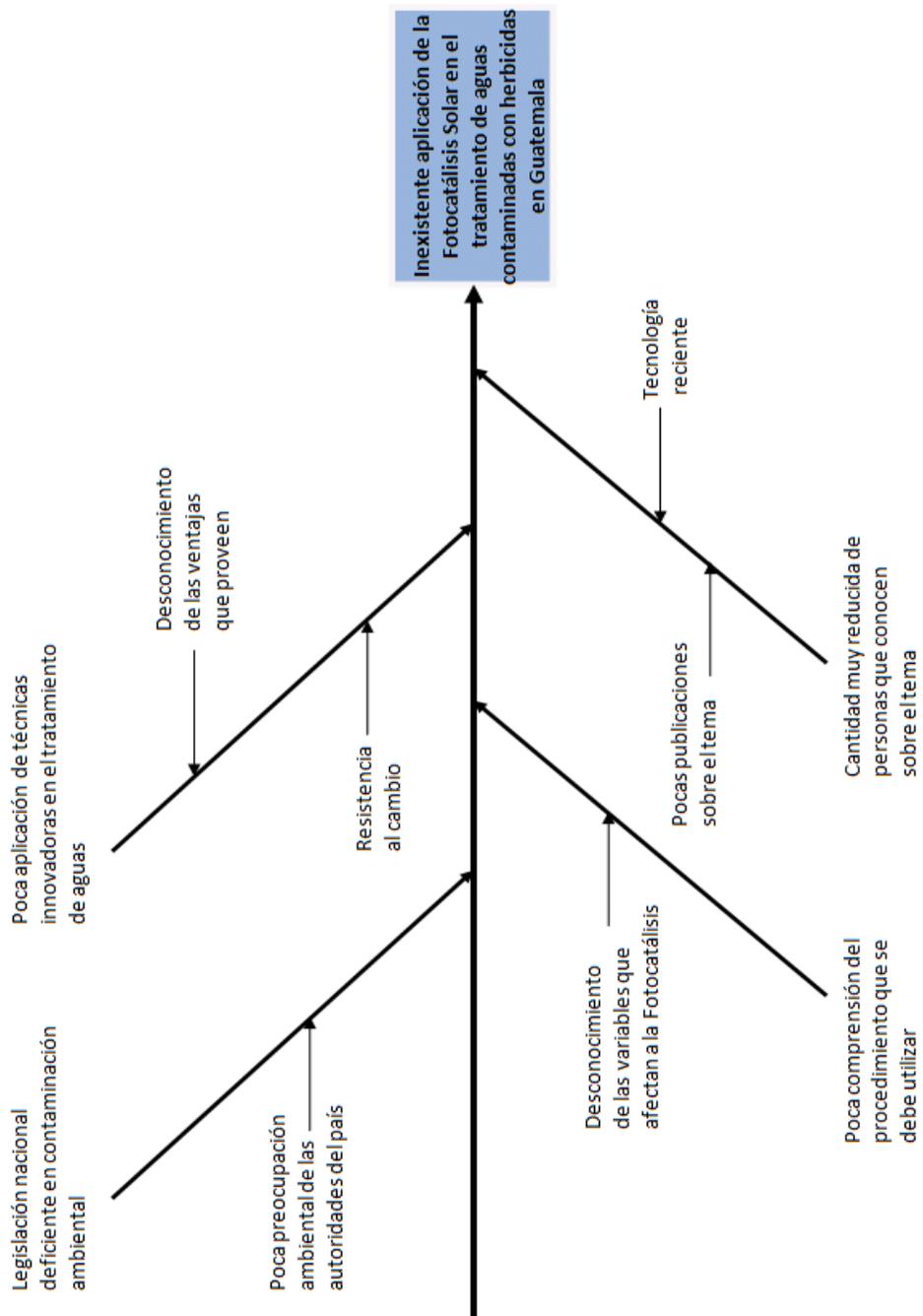


Figura 15. **Árbol de problemas del tratamiento inadecuado de aguas contaminadas con herbicidas**

