



Instituto Mexicano de Tecnología del Agua

Programa de Posgrado

Tesis

DEGRADACIÓN DE 2,4-D MEDIANTE FOTO-FENTON MODIFICADO

que para obtener el grado de
Maestría en Ciencias y Tecnología del Agua
(Sistemas Ambientales)

Presenta
Camilo Vázquez Bustos

Tutora: Dra. Silvia L. Gelover Santiago

Jiutepec, Morelos

2009



Instituto Mexicano de Tecnología del Agua

Programa de Posgrado

Tesis

DEGRADACIÓN DE 2,4-D MEDIANTE FOTO-FENTON MODIFICADO

que para obtener el grado de
Maestría en Ciencias y Tecnología del Agua
(Sistemas Ambientales)

presenta
Camilo Vázquez Bustos

Tutora: Dra. Silvia L. Gelover Santiago

Con fundamento en los artículos 21 y 27 de la Ley Federal del Derecho de Autor y como titular de los derechos moral y patrimoniales de la obra titulada "DEGRADACIÓN DE 2,4-D MEDIANTE FOTO-FENTON MODIFICADO", otorgo de manera gratuita y permanente al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, autorización para que fijen la obra en cualquier medio, incluido el electrónico, y la divulguen entre su personal, estudiantes o terceras personas, sin que pueda percibir por tal divulgación una contraprestación.

CAMILO VÁZQUEZ BUSTOS

Jiutepec, Morelos a 11 de diciembre 2009

Lugar y fecha

Camilo Vázquez B.

Firma

*El desarrollo de esta tesis se realizo gracias al apoyo económico proporcionado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) a través del proyecto **Tratamiento fotocatalítico de aguas de lavado en envases de plaguicidas** con clave: FOSEMARNAT-2004-CO1-165.*

Dedicada a mis Padres.

En especial a la mujer que expresa la fuerza, la belleza y la heroicidad, mi Madre.

AGRADECIMIENTOS

"El principio de la educación es predicar con el ejemplo."

Turgot

A la Dra. Silvia L. Gelover Santiago, por su asesoría, paciencia, estricta enseñanza y ejemplo de compromiso al trabajo.

A la Dra. María Teresa Leal Ascencio, por sus observaciones objetivas, claras, precisas y ejemplo de congruencia

A la Dra. Petia Mijaylova Nacheva, por su apoyo en la coordinación de este posgrado y ejemplo de determinación.

Al Dr. Raúl Suárez Parra por su vocación a la investigación, apoyo incondicional, respeto y ejemplo de servicio a la patria.

Al M. en I. Juan Matías Chacón Castillo por enseñarme la importancia de la responsabilidad y compromiso.

Al equipo del programa de posgrado del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua por las facilidades otorgadas, profesionalismo y compañerismo.

A todos ellos gracias.

INDICE

INTRODUCCIÓN.....	6
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES.....	7
1.1 Riesgos ambientales derivados del uso de plaguicidas en México.....	7
1.1.1 2,4-D en ambientes acuáticos.....	10
1.1.2 Evidencia de la contaminación con 2,4-D.....	11
1.1.3 Efectos agudos en la salud.....	12
1.2 Características del 2,4-D	15
1.2.1 Uso	16
1.2.2 Propiedades físicas	16
1.2.3 Manufactura	18
1.3 Opciones de tratamiento.....	18
1.3.1 Tratamientos terciarios	20
1.4 Procesos avanzados de oxidación.....	20
1.4.1 Ventajas de los Procesos Avanzados de Oxidación	21
1.4.2 Eficiencia de los Procesos Avanzados de Oxidación	22
1.5 Proceso Fenton.....	23
1.5.1 Ventajas de procesos Fenton.....	25
1.5.2 Desventajas de procesos Fenton.....	25
1.6 Tecnologías fotoquímicas	27
1.6.1 Ventajas de las tecnologías fotoquímicas	27
1.6.2 Aplicación de la radiación solar a la fotocatalisis	28
1.6.3 Aplicación de la fotocatalisis a la descontaminación de aguas contaminadas con plaguicidas ..	29
1.6.4 Procesos Foto-Fenton	30
1.6.5 Proceso foto/ferrioxalato/ H ₂ O ₂	31
CAPÍTULO II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	35
2.1 Objetivo	35
2.2 Hipótesis	35
2.3 Justificación.....	35
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA	36

3.1	Diseño de experimentos.....	36
3.1.1	Importancia del diseño de experimentos.....	36
3.1.2	Diseño factorial 2^k	37
3.2	Materiales y equipos	37
3.3	Descripción de los experimentos.....	38
3.3.1	Comparación proceso cobalto/peroximonosulfato (Co/PMS), Foto-Fenton y Foto/ferrioxalato/ H_2O_2	38
3.3.2	Proceso Foto-Fenton modificado (Foto/ferrioxalato/ H_2O_2).....	40
3.4	Determinaciones analíticas.....	43
3.4.1	Determinación del pH.....	43
3.4.2	Determinación del 2,4-D	43
3.4.3	Determinación del peróxido de hidrógeno (H_2O_2).....	44
3.5	Cálculo del área de colección	45
3.5.1	Consideraciones para el cálculo del área	45
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		47
4.1	Determinación cromatográfica del 2,4-D.....	47
4.2	Determinación espectrofotométrica de 2,4-D.....	48
4.3	Resultados de comparación de procesos cobalto/peroximonosulfato (Co/PMS), Foto-Fenton y Foto/ferrioxalato/ H_2O_2	51
4.4	Resultados de la degradación de 2,4-D proceso Foto-Fenton modificado.....	53
4.4.1	Resultados de la degradación de 2,4-D concentración inicial de 10 g/L.....	53
4.4.2	Resultados de la degradación de 2,4-D concentración inicial de 1 g/L.....	58
4.5	Resultados de las 3 repeticiones de la condición óptima del proceso foto-Fenton modificado	66
4.6	Resultados del cálculo de área de colección.....	68
4.7	Resultados de la determinación del tiempo de proceso.....	71
4.8	Determinación del tiempo del proceso para degradar el 80% de 2,4-D, variando el volumen y manteniendo la misma área del colector.....	73
CONCLUSIONES.....		74
PERSPECTIVAS.....		76
GLOSARIO.....		77
BIBLIOGRAFÍA.....		82

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Foto Izquierda, manera común de encontrar los envases desechados. Foto derecha, Centro de acopio de Villa Guerrero, Estado de México	9
Figura 2. Proceso en que el medio ambiente se ve afectado por los plaguicidas	10
Figura 3. Estructura química del 2,4-D, algunas de sus sales y ésteres	15
Figura 4. Ácido indolacético, representante más abundante de la auxina en la naturaleza	15
Figura 5. Montaje del equipo	40
Figura 6. El color amarillo es atribuible a la formación de ácido pertitánico	44
Figura 7. Irradiación local en el instituto mexicano de tecnología de agua	46
Figura 8. Porcentaje de 2,4-D presente en la muestra, determinación por HPLC	47
Figura 9. Gráfica de barrido de la muestra de 2,4-D concentración 0.1 g/L	48
Figura 10. Porcentaje de 2,4-D en la muestra, método analítico espectrofotométrico	49
Figura 11. Correlación lineal entre valores de absorbancia y cromatografía con una $R^2 = 99.28\%$	50
Figura 12. Comparación método cromatográfico vs espectrofotométrico	50
Figura 13. Comportamiento de la degradación del 2,4-D, con respecto al tiempo de los tres diferentes procesos	51
Figura 14. Precipitado del proceso Co/PMS	52
Figura 15. Degradación del 2,4-D, concentración 10 g/L, pH = 3	53
Figura 16. Degradación de 2,4-D con respecto al tiempo. Condición 13	54
Figura 17. Aspecto visual de la muestra al final del proceso	54
Figura 18. Diagrama de Pareto, concentración presente de 2,4-D diseño factorial 2^4	57
Figura 19. Comportamiento de la degradación de 2,4-D con respecto al tiempo	58
Figura 20. Degradación del 2,4-D con respecto al tiempo de proceso. Condición 5	59
Figura 21. Degradación del 2,4-D comportamiento atípico	59
Figura 22. Peróxido de hidrógeno presente en el proceso	60
Figura 23. Comportamiento del peróxido de hidrógeno presente en el proceso	61
Figura 24. Diagrama de Pareto para concentración presente de 2,4-D, diseño factorial 2^3 con un nivel de confianza del 95%	64
Figura 25. Diagrama de Pareto para concentración presente de 2,4-D, diseño factorial 2^3 con un nivel de confianza del 90%	64
Figura 26. Efectos principales para la concentración presente de 2,4-D, en el diseño factorial 2^3	65
Figura 27. Superficie de respuesta estimada	65
Figura 28. Gráfica de cubo para concentración presente de 2,4-D	66
Figura 29. Desviación estándar entre cada una de las repeticiones	67
Figura 30. Comportamiento típico de degradación de 2,4-D, con respecto al tiempo	68
Figura 31. Degradación vs tiempo de proceso	69
Figura 32. Degradación de 2,4-D con las condiciones estimadas de operación	70

Figura 33. Comportamiento degradación 2,4-D72
Figura 34. Comportamiento degradación 2,4-D con respecto al tiempo de proceso74

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Efectos del 2,4-D sobre la Salud 13
Tabla 2. Nombres comerciales del 2,4-D 14
Tabla 3. Propiedades físico-químicas destacables del 2,4-D (Howard, 1991) 16
Tabla 4. Productos de hidroxilación de 2,4-D identificados por análisis HPLC (Oturan M. 2000) 17
Tabla 5. Ejemplo de alternativas de tratamiento para herbicidas 19
Tabla 6. Los Procesos avanzados de oxidación 21
Tabla 7. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes 23
Tabla 8. Constantes de velocidad (k en $L mol^{-1} s^{-1}$) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos 23
Tabla 9. Condiciones iniciales de los tres diferentes procesos avanzados de oxidación 39
Tabla 10. Factores y niveles del experimento 40
Tabla 11. Diseño factorial 2^4 41
Tabla 12. Combinaciones de experimentos 42
Tabla 14. Valores de porcentaje de 2,4-D presentes en la muestra, con respecto al tiempo en ambos métodos analíticos 49
Tabla 15. Factores y niveles estudiados diseño factorial 2^4 55
Tabla 16. Efectos estimados para concentración presente de 2,4-D (g/L) 56
Tabla 17. Análisis de Varianza para concentración presente de 2,4-D 56
Tabla 18. Factores y niveles estudiados diseño factorial 2^3 62
Tabla 19. Efectos estimados para concentración presente 2,4-D (g/L) 62
Tabla 20. Análisis de Varianza para concentración presente 2,4-D 63
Tabla 21. Promedio de energía y 2,4-D presente 67
Tabla 22. Condiciones estimadas de operación para lograr una degradación del 80% 70
Tabla 23. Condiciones de estimadas de operación para el cálculo del tiempo de proceso 72
Tabla 24. Condiciones estimadas de operación para determinación del tiempo de proceso 74

RESUMEN

En este trabajo se buscó el proceso más eficiente para degradar una muestra del lavado de un reactor de producción de ácido 2,4-dicloro fenoxiacético (2,4-D) con una concentración de 100 g/L. Para ello se hizo una disolución a 10 g/L y posteriormente se realizó una comparación entre tres procesos avanzados de oxidación. El de cobalto/peroximonosulfato (Co/PMS) con una $[\text{Co}^{+2}]_0 = 0.8 \text{ mM}$, $[\text{KHSO}_5]_0 = 0.008 \text{ mM}$, Foto-Fenton con $[\text{Fe}]_0 = 1.5 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4.5 \text{ mM}$ y Foto/ferrioxalato/ H_2O_2 $[\text{Fe}]_0 = 1.5 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4.5 \text{ mM}$, $[\text{Ox}]_0 = 1.5 \text{ mM}$. Todos ellos tuvieron como variables independientes una concentración inicial de 2,4-D de 10 g/L y $\text{pH} = 3$. Se logró una degradación del 86%, 12% y 40% de 2,4-D respectivamente en un tiempo de 240 min. La cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) es la técnica más versátil y más utilizada para el análisis o determinación de compuestos orgánicos. En este caso, debido al costo del análisis de la muestra por este método, y conociendo que la concentración inicial de 2,4-D presente en nuestra disolución es elevada (1 – 10 g/L), se decidió determinar el contenido de 2,4-D por espectrofotometría.

Para la determinación de peróxido de hidrógeno, se usó un método que está basado en la medición fotoeléctrica de la intensidad del color de la solución de peróxido de hidrógeno tratada con el reactivo sulfato de titanio.

Con los resultados obtenidos en los experimentos comparativos se optó por el sistema Foto/ferrioxalato/ H_2O_2 para degradar 2,4-D a concentraciones de 1 y 10 g/L. Para ello se diseñó un experimento factorial 2^K donde se tomaron como variables las concentraciones iniciales de 2,4-D, hierro, oxalato y peróxido de hidrógeno, manteniendo como constante un $\text{pH} = 3$, el diseño fue de 2^4 con un total de 16 condiciones experimentales. La mejor condición fue dada por $[\text{Fe}]_0 = 0.45 \text{ mM}$, $[\text{Ox}]_0 = 1.5 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4.5 \text{ mM}$, con una degradación del 82% para 1 g/L y de 57% para 10 g/L de 2,4-D. Esta condición fue validada realizando tres repeticiones obteniendo un degradación promedio del 82%. Posteriormente se obtuvo la relación de energía acumulada por litro sobre área de colección la cual permitió la determinación del área requerida del colector solar, así como prever el tiempo de proceso, aún variando los volúmenes de tratamiento con un mínimo de error.

INTRODUCCIÓN

El uso desmedido de plaguicidas actualmente en México trae consigo un grave riesgo ambiental y de salud debido al mal manejo de sus residuos y la mala disposición final. Uno de estos plaguicidas, es el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) que por sus características es uno de los 12 contaminantes orgánicos persistentes (COPs) registrados en el convenio de Estocolmo como prioritario para su eliminación y/o reducción global y del cual, México es el mayor productor en América Latina.

Se han estudiado varias opciones de tratamiento para su mineralización o degradación, como los tratamientos físicos, la adsorción y filtros percoladores, hasta tratamientos biológicos. En algunos casos, estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de mineralización requerido. Además, estas tecnologías no resultan factibles y el tratamiento de efluentes para la eliminación de 2,4-D es extraordinariamente caro. Por otra parte, existen las tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) que pueden aplicarse a la remediación y desintoxicación de aguas contaminadas con plaguicidas, generalmente en pequeña o mediana escala. Los (PAO), se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, ya que involucran la generación de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica (Doménech *et al.*, 2001).

Desde algunas décadas se han estado realizando investigaciones sobre un nuevo PAO, en el que la generación de radicales hidroxilos puede iniciarse mediante la absorción de radiación solar por complejos férricos y peróxido de hidrógeno (reacción de Foto/Fenton asistida con radiación solar). El ferrioxalato, por ejemplo, es uno de estos complejos, y ha sido usado como actinómetro durante décadas, ya que absorbe radiación hasta 500 nm. Por lo tanto, la utilización de este complejo férrico para la destrucción de contaminantes orgánicos vía reacción de Foto/Fenton asistida con radiación solar, tiene la ventaja de aprovechar tanto la radiación solar ultravioleta como parte de la visible.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

1.1 Riesgos ambientales derivados del uso de plaguicidas en México

Sobre la contaminación por pesticidas en México, usualmente la población se entera sólo cuando ocurre algún desastre ecológico, como la muerte de aves migratorias o de formas de vida acuática. En el país no hay cifras oficiales fidedignas sobre el tipo de contaminantes y niveles de contaminación de cuerpos de agua dulce, lagunas, presas o ríos.

Algunos investigadores han detectado contaminación por herbicidas en las zonas de Pátzcuaro o Chapala, donde el trabajo de eliminación de melazas o flora de acompañamiento de cultivos se realiza por vías distintas de la manual, debido a presiones de comercialización.

Uno de los herbicidas más utilizados es el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), al lado de una amplia gama de pesticidas dentro del grupo de las triazinas que se consume en el país.

Los herbicidas se usan sobre todo en las regiones de la República Mexicana donde se cultivan maíz y granos diversos. El problema es aún más complicado porque estos productos también se usan indiscriminadamente en jardines, en zonas urbanas o suburbanas. Algunos pesticidas provocan daño ecológico, afectan la cadena alimenticia y terminan por alterar el entorno ecológico de grandes áreas. El problema de contaminación por estos productos puede ser muy grave, ya que algunos de ellos causan serias alteraciones genéticas en distintas especies animales (batracios y peces), particularmente en sus etapas juveniles, independientemente de los daños de diverso grado provocados en humanos.

Durante años en México, se ha observado de manera tradicional en el campo, que los envases de los agroquímicos comúnmente son desechados de forma irresponsable en los canales de riego, ríos, arroyos, zanjas, brechas, barrancas, campo abierto y en otros casos son quemados o enterrados, generando focos de contaminación del medio ambiente (aire, tierra y mantos acuíferos) representando un peligro para la salud de las personas y de los animales. Con el paso

del tiempo, la generación de los envases vacíos de agroquímicos y afines en nuestro país ha sido abordada desde distintos ángulos; por desgracia, no siempre de manera eficaz o eficiente.

Para ello, La Asociación Mexicana de la Industria Fitosanitaria A.C. (AMIFAC) ha asesorado El Plan de Manejo de Envases Vacíos de Agroquímicos y Afines (PLAMEVAA) que describe los procedimientos que se usarán para el manejo adecuado de los envases vacíos de agroquímicos y afines entendiendo por estos últimos aquellos envases cuyo uso del producto incluye el urbano, doméstico, forestal, pecuario y jardinería. (GEMI, 2004)

Actualmente el PLAMEVAA de AMIFAC, cuenta con 18 Centros de Acopio Temporales (C.A.T.) en funcionamiento los cuales son unas naves de tipo industrial, donde reciben los envases vacíos de agroquímicos y afines con el requisito fundamental que los envases hayan sido sometidos a la técnica del triple lavado, posteriormente los separan, acondicionan y compactan.

En el municipio de Villa Guerrero del Estado de México, se encuentra un C.A.T donde los envases vacíos de plaguicida son compactados y almacenados para su reciclaje y posteriormente procesados, el problema radica en que estos envases solo cuentan con un triple lavado llevado a cabo por los agricultores, sin la certeza de que este lavado se ejecute correctamente, ya que no existe un control para su verificación, pues se pudo observar que algunos envases aun tenían remanente del producto y estos eran vertidos a un galón de 20 litros si conocer la disposición final del mismo.

La experiencia en Almería España, donde realizan el tratamiento de aguas residuales procedentes de una planta de reciclado de envases de plaguicidas, considerando una concentración de 100 mg/L como la concentración máxima a tratar, porque a esta concentración los plaguicidas comerciales producen una espuma apreciable en el agua y esto produce problemas de operación



Figura 1. Foto izquierda, manera común de encontrar los envases desechados. Foto derecha, Centro de acopio de Villa Guerrero, Estado de México

La entrada del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), al mercado de plaguicidas, después de la Segunda Guerra Mundial, es considerada como el inicio de la historia moderna de los herbicidas; es decir, del uso de sustancias químicas sintetizadas en el laboratorio que son producidas industrialmente para ser usadas en el control de las plantas indeseables. El 2,4-D sigue siendo uno de los herbicidas de mayor venta en el mundo, recomendado en la agricultura, las plantaciones forestales, e incluso para el cuidado de céspedes y jardines domésticos. La expansión comercial global del uso de los herbicidas y demás plaguicidas químicos ha traído graves consecuencias ambientales y de impacto a la salud pública, frente a lo cual los gobiernos han reaccionado de manera tardía (Bejarano, 2007).

En América Latina y el Caribe, el 2,4-D, es uno de los herbicidas de mayor uso, junto con el glifosato, atrazina. Se usa para controlar malezas de hoja ancha, en una gran variedad de cultivos. En México, por ejemplo, se recomienda para el control de malezas en arroz, caña de azúcar, maíz, sorgo, trigo, cebada, avena, limón, naranja, mandarina, tangerina, lima, centeno, potreros, pastizales, sitios acuáticos, e incluso en el césped en la ciudad (Bejarano, 2007).

1.1.1 2,4-D en ambientes acuáticos

Distintas cantidades de productos a base de 2,4-D aplicados en un área, pueden distribuirse en el medio ambiente general en el curso de unas pocas horas o días, debido a los movimientos del aire, el agua o la tierra, especialmente en épocas de lluvia, vientos fuertes o alta temperatura. El 2,4-D y sus derivados se descomponen por hidrólisis, fotólisis y por acción biológica (figura 2). En ocasiones puede producirse persistencia o acumulación de los residuos de 2,4-D correspondientes a un uso normal, especialmente en condiciones de sequedad o de frío, cuando existe poca actividad biológica (Bejarano, 2007).

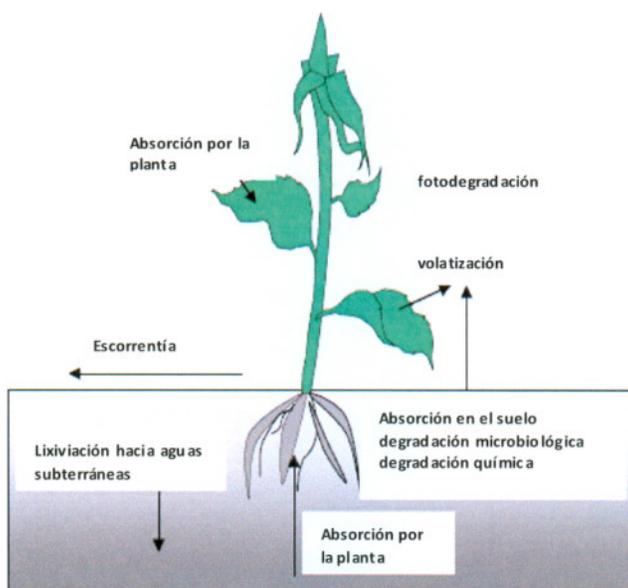


Figura 2. Proceso en que el medio ambiente se ve afectado por los plaguicidas

En ambientes acuáticos los microorganismos y la fotólisis son las causas principales de la degradación del 2,4-D. Los residuos de 2,4-D se dispersan rápidamente en aguas en movimiento, pero los residuos pueden detectarse hasta seis meses más tarde en aguas tranquilas. Las tasas de descomposición aumentan junto con el aumento de los nutrientes, la carga sedimentaria y el carbono orgánico disuelto. En condiciones oxigenadas la vida media fluctúa entre una y varias semanas. Los ésteres de 2,4-D se degradan con mayor rapidez en condiciones básicas y pueden persistir por más tiempo en aguas pobres en nutrientes.

La mayoría de las formulaciones de 2,4-D tienen el potencial de filtrarse hacia la columna del suelo y de alejarse del lugar de la aplicación a través del flujo de las aguas superficiales o subsuperficiales. En el agua se descompone para formar 2,4-diclorofenol (2,4-DCP), que puede causar problemas a los mamíferos. El uso de 2,4-D para controlar las malezas acuáticas contamina las fuentes de riego y de agua potable. También contamina las aguas marinas y las aguas subterráneas. Pueden aparecer residuos de 2,4-D en los sistemas acuosos debido a la sedimentación del producto que escapa de las fumigaciones aéreas, debido a los restos de 2,4-D contenidos en el vapor o en las gotas que se forman en la atmósfera durante la lluvia, debido a los escurrimientos que se producen desde los campos tratados con el producto, o luego de la aplicación de 2,4-D al agua para controlar las malezas acuáticas. Las descargas industriales, ya sea por derrames accidentales o a través de los sistemas de alcantarillado, pueden contribuir también a la contaminación del agua (Harikrishan y Usha, 2007).

1.1.2 Evidencia de la contaminación con 2,4-D

El 2,4-D es neurotóxico. Se absorbe con facilidad a través de la piel o por inhalación y puede causar daños al hígado, a los riñones, a los músculos y al tejido cerebral. La exposición al 2,4-D, a sus formulaciones en ésteres y sales, se ha asociado a una diversidad de efectos adversos para la salud de los seres humanos y para distintas especies animales. Estos efectos varían desde la embriotoxicidad y la teratogenicidad a la neurotoxicidad. Una vez dentro del cuerpo, el 2,4-D se distribuye rápidamente y las mayores concentraciones aparecen en los riñones, el hígado y en el sistema nervioso central. Los productos toxicológicamente significativos son el 2,4-D y un producto de su descomposición, el 2,4-diclorofenol (2,4-DCP). En los casos de intento de suicidio, se ha informado de toxicidad neurológica, cardíaca, hepática y renal (Harikrishan y Usha, 2007).

1.1.3 Efectos agudos en la salud

Los síntomas de la exposición incluyen dolor del pecho y del abdomen, dolor de cabeza, irritación de la garganta y del pecho, náuseas, vómitos, mareos, fatiga, diarrea, pérdida temporal de la visión, irritación del tracto respiratorio, confusión, contracciones musculares, alcalinización de la orina, sensibilidad o rigidez, adormecimiento y cosquilleo, dificultades respiratorias, parálisis flácida, sangramiento e hipersensibilidad química, baja presión sanguínea, aumento de la temperatura corporal, pérdida del apetito. En algunos casos los efectos neurotóxicos incluyen la inflamación de las terminaciones nerviosas. Se presenta dilatación y congestión grave de los vasos sanguíneos de los pulmones, el hígado y los riñones; la muerte se produce por congestión del hígado y por neumonía. En los casos de ingestión directa se ha informado de pérdida de sangre por la boca y la nariz (Harikrishan y Usha, 2007).

En los seres humanos se ha sabido que exposiciones aparentemente menores han causado neuropatías periféricas (pérdida irreversible de la sensibilidad en las extremidades).

Los signos más característicos de envenenamiento grave con 2,4-D corresponden a los de la miotonía, pero se han descrito también otros cambios fisiológicos, hematológicos, bioquímicos e histológicos. En concentraciones altas (inhalación o exposición oral agudas) afecta el sistema nervioso central de los seres humanos, con síntomas que incluyen rigidez de brazos y piernas, descoordinación, letargo, anorexia, estupor y coma. El 2,4-D también es irritante del tracto gastrointestinal, causa náuseas, vómitos y diarrea. También se ha informado de proteína en la orina después de una exposición aguda. El 2,4-D irrita la piel, los ojos y las membranas mucosas. Si la exposición afecta a los ojos puede causarles un daño permanente.

El envenenamiento con dosis menores de 2,4-D ha causado síntomas tales como problemas neuromusculares que duraron varios meses después de la ingestión. Pueden agravarse condiciones médicas preexistentes, tales como asma o lesiones de la piel. El contacto cutáneo con el 2,4-D puede causar sarpullido o dermatitis en los seres humanos (Bejarano, 2007).

Otros efectos a la salud, son presentados en la siguiente tabla 1

Tabla 1. Efectos del 2,4-D sobre la Salud

EFECTOS	
Crónicos (No cancerígenos)	La exposición oral crónica (de largo plazo) al 2,4-D tiene efectos sobre el sistema nervioso central, la sangre, el hígado y los riñones. La exposición crónica puede causar dermatitis de contacto, debilidad, fatiga rápida, dolor de cabeza, mareos, sensación de ebriedad, alteraciones gastrointestinales y cardiovasculares, deterioro del funcionamiento del hígado, dolor en la región del estómago y del hígado, úlceras en la boca y la faringe, aumento de la salivación, sabor dulce en la boca, incremento de la sensibilidad auditiva. También se sabe que causa efectos psicológicos adversos.
Mutagénicos	Los trabajadores que realizaron aplicaciones de 2,4-D mostraron un número mayor de células sanguíneas blancas multinucleares. En los conejos, la exposición dio como resultado una cantidad inusual de cromosomas en las células cerebrales. El 2,4-D puede causar mutación genética en procariontas, insectos y células de mamíferos (in vitro).
Reproductivos y efectos sobre el desarrollo	Se demostró que el 2,4-D causa un aumento del número de espermios anormales en los agricultores expuestos. Se observó un aumento de la mortalidad y de la pérdida de peso de las crías de ratas expuestas por vía oral a niveles elevados de 2,4-D. Se ha reportado menor peso fetal, mayor mortalidad fetal y malformaciones esqueléticas en las crías de ratones, ratas y hamster expuestos al 2,4-D por vía oral.
Teratogénicos	En lugares donde había un alto uso de 2,4-D se observaron tasas elevadas de defectos congénitos en seres humanos. En animales de laboratorio el herbicida produce efectos teratogénicos. Se comprobó que los residuos de plaguicidas, incluyendo el 2,4-D, afectan directamente a los embriones aviares, alterando su desarrollo normal y causando cambios patosicológicos y morfológicos. El 2,4-D se distribuye a través de todo el cuerpo, pero no hay mucha evidencia de que se acumule. Se ha informado que se bioacumula en los peces. La transformación del producto químico en los mamíferos parece ocurrir sólo hasta cierto punto y corresponde fundamentalmente a la formación de conjugados de 2,4-D con azúcares o aminoácidos.
Alteraciones endocrinas	El 2,4-D es además un alterador endocrino y puede interferir en el sistema hormonal y ponerlo en riesgo, con la posibilidad de causar muchos problemas graves, incluso cáncer. El Instituto Nacional de Ciencias de la Salud (Estados Unidos) lo considera un posible alterador endocrino. Los aplicadores de herbicida que se expusieron al producto químico mostraron niveles elevados de hormona luteinizante en el suero y una estabilidad genómica alterada.

Fuente: (Harikrishan y Usha, 2007)

Cabe decir que México destaca como productor de 2,4-D en América Latina, en la tabla 2 se muestran sus nombres comerciales.

Tabla 2. Nombres comerciales del 2,4-D

Empresa	Marca comercial	Ingrediente activo	Concentración
Agricultura Nacional	CIRRUS	Dicamba + 2,4-D amina	12.40% + 35.70%
Agricultura Nacional	DRAGOESTER 47	2,4-D éster	49.84%
Agricultura Nacional	FITO-AMINA 40	2,4-D amina	49.50%
Agricultura Nacional de Jalisco	2,4-D AMINA 720	2,4-D amina	81.00%
Agricultura Nacional de Jalisco	CANA D	Ametrina + 2,4-D éster	25.50% + 16.40%
Agricultura Nacional de Jalisco	MACHETAZO 2000	2,4-D	49.60%
Agronoma	CROSSER	Picloram+2,4-D; Sal triisopropandamina	02.51% + 26.11%
Agronoma	NOVAMINA 480	2,4-D amina	49.60%
Agronoma	NOVAMINA SUPER	2,4-D amina	81%
Agroquímicos Versa	2,4-D AMINA	2,4-D amina	49.90%
Agroquímicos Versa	2,4-D ÉSTER	2,4-D éster	49.64%
Agroquímicos Versa	DEFENSA	Picloram+2,4-D; Sal triisopropandamina	10% + 98%
BASF Mexicana	DRAGOPAX 375	Ametrina + 2,4-D éster	25% + 16.50%
Cheminova Agro de México	CHAPOLEO-A / ARRASADOR 480 SC	2,4-D amina	49.40%
Cheminova Agro de México	CHAPOLEO-E 400 CE	2,4-D éster	49.60%
Dow Agro Sciencias de México	DMA*6M	2,4-D amina	81%
Dow Agro Sciencias de México	ESTERON PLUS	2,4-D éster	84%
Dow Agro Sciencias de México	ESTERON 47 M	2,4-D éster	49.20%
Dow Agro Sciencias de México	FITO ÉSTER 47	2,4-D éster	48.94%
Dow Agro Sciencias de México	FULL-MINA*40 Y/O FORMULA 48/DM4	2,4-D amina	49.60%
Dow Agro Sciencias de México	GESAPAX H 375	Ametrina + 2,4-D éster	25% + 18.50%
Dow Agro Sciencias de México	GESAPAX H AUTOSENSIBLE	Ametrina + 2,4-D; Sal sódica	30.9% + 19.1%
Ducor Agro	MARMINA 4-D	2,4-D amina	46.30%
Ducor Agro	MARMINA 6-D	2,4-D amina	81.00%
Ducor Agro	NUFARMESTER 2,4-D	2,4-D éster	48.94%
Ingeniería Industrial	YERBISOL	2,4-D amina	49.50%
Insecticidas del Pacífico	DAMINE 480	2,4-D amina	46.30%
Mezfer (Mezclas y Fertilizantes)	RAPIDO 2,4-D	2,4-D	N.D.
Monsanto Comercial	INTERPAX 2,4-D	2,4-D, ametrina	N.D.
Polaquimia	HERBIPOL 2,4-D, AMINA N° 4	2,4-D amina	49.40%
Polaquimia	HERBIPOL 2,4-D, AMINA N° 6	2,4-D amina	70.00%
Polaquimia	HERBIPOL 4 EB	Acido 2,4-D éster	49.60%
PYOSA	QURON* / HACHA/GALOP E	Picloram + 2,4-D sal amina	86.67% + 20.55%
Química AMVAC de México	ALCO/CITRUS FIX	2,4-D éster	45%
Química de Cobre	TORDON* 101	Picloram + 2,4-D sal amina	10.70% + 38%
Química Lucava	LUCAMINA 4	2,4-D amina	50.43%
Syngenta Agro	HIERBAMINA	2,4-D amina	49.40%
Syngenta Agro	HIERBESTER	2,4-D	49.60%
Syngenta Agro	TRINATOX D CE	Ametrina + 2,4-D éster	25.50% + 16.40%
Syngenta Agro	VERSATIL 240 CE	Ametrina + 2,4-D éster	25.50% + 16.40%
Técnica Agrícola Chiapas	TACSAMINA	2,4-D amina	46.30%
Técnica Agrícola Chiapas	TACSARON	2,4-D éster	48.94%
United Phosphorus de México	UNIAMINA 720 C.E.	2,4-D amina	70.00%
Velsimex	AGRAMINA 480	2,4-D amina	49.60%
	AGRESTER 400 C.E.	2,4-D éster	49.00%

Fuente: Diccionario de Especialidades Agroquímicas Fertilizantes, Plaguicidas y productos orgánicos. PLM (2004). 2,4-D amina: Sal dimetilamina; 2,4-D éster: Éster isobutilico

1.2 Características del 2,4-D

El plaguicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) se presenta en forma de sal de amonio (amina) o de éster (figura 3). Sus sales son absorbidas rápidamente por las raíces vegetales, en tanto que los ésteres son absorbidos rápidamente por las hojas; el ingrediente activo es transportado luego a través de toda la planta, actuando como un inhibidor del crecimiento, al imitar a la hormona auxina (figura 4) de la planta. Controla selectivamente las malezas de hoja ancha en los cereales (luego de que han brotado los cultivos), en los pastizales, los bosques, los parques y los jardines caseros; también se usa para controlar las malezas acuáticas de hoja ancha.

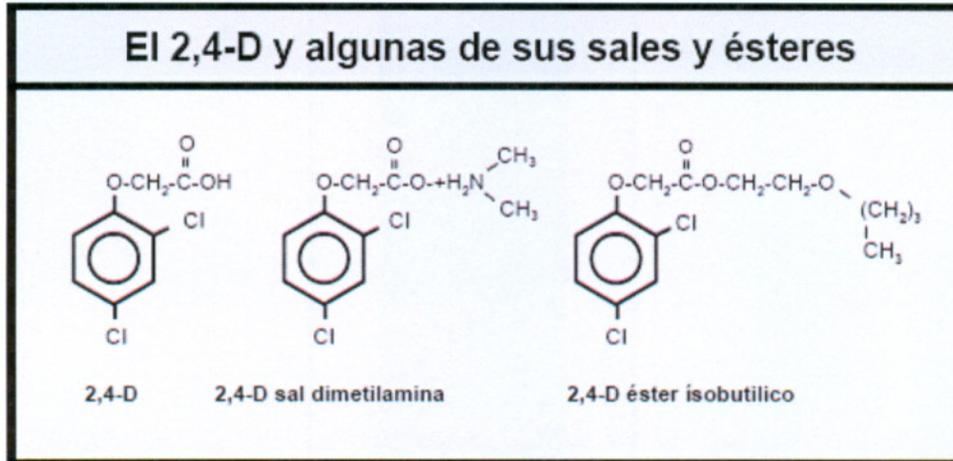


Figura 3. Estructura química del 2,4-D, algunas de sus sales y ésteres

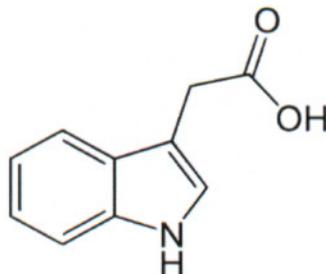


Figura 4. Ácido indolacético, representante más abundante de la auxina en la naturaleza

1.2.1 Uso

El herbicida 2,4-D se ha transformado en uno de los herbicidas más usados desde su aparición en la década de 1940 y es actualmente el mayor éxito de ventas entre los ácidos o ésteres clorofenoxiacéticos, una clase de compuestos similares que se usan como herbicidas. La mayoría de ellos se vende en mezclas con otros herbicidas, a fin de aumentar el espectro del control de malezas. En el sector no correspondiente a cultivos el 2,4-D estuvo entre los cinco plaguicidas más utilizados a nivel global.

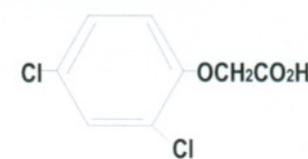
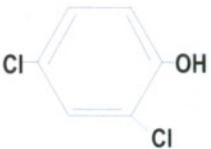
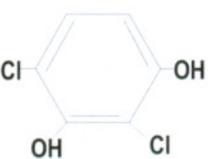
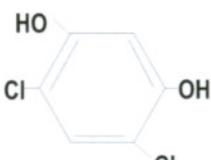
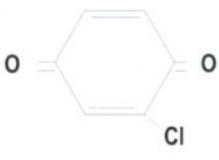
2,4-D se vende en varias formulaciones bajo una amplia variedad de nombres registrados (ver Tabla 2). Sigue usándose por su bajo costo, a pesar de disponerse de productos más selectivos, más efectivos y menos tóxicos. Hay más de 1500 formulaciones de herbicidas con 2,4-D como un ingrediente activo.

1.2.2 Propiedades físicas

Tabla 3. Propiedades físico-químicas destacables del 2,4-D (Howard, 1991)

Descripción	Valor
Nombre común	2,4-D
Nomenclatura química	Ácido 2,4 – Diclorofenoxiacético
Fórmula molecular	$C_8H_6Cl_2O_3$
Solubilidad en agua (mg/l)	682 (25°C)
Vida media en el campo (días)	7
Coefficiente de adsorción (ml/g)	1
Presión de vapor (mm Hg)	$2.4 \cdot 10^{-5}$
Productos de hidroxilación	Ver (Tabla 4)

Tabla 4. Productos de hidroxilación de 2,4-D identificados por análisis HPLC (Oturán M. 2000)

Nº	Tiempo de retención (min)	Identificación	Fórmula química
I	22.45	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4 - D)	
II	25.17	2,4-diclorofenol (2,4 - DCP)	
III	17.83	2,4-diclororesorcinol (2,4 - DCR)	
IV	12.67	4,6-diclororesorcinol (4,6 - DCR)	
V	10.92	2,cloro 1,4-hidroquinona (2-CHQ)	
VI	10.23	2,cloro 1,4-benzoquinona (2-CBQ)	
VII	6.34	1,2,4-trihidroxibenceno (1,2,4-THB)	

Estudio seguido por cromatografía fase-reversa usando un sistema Gilson HPLC, equipado con un detector UV (modelo 118) fija a $\lambda = 280 \text{ nm}$ y equipado con una fase reversa Hypersil ODS $5 \mu\text{m}$, $4.6 \text{ mm} \times 25 \text{ cm}$ columna de Supelco Inc. Los análisis se realizaron a temperatura ambiente, método isocrático donde la composición de la fase móvil fue: $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{HAc} : 58:40:2 \text{ v/v}$, con un flujo $= 0.5 \text{ ml min}^{-1}$

1.2.3 Manufactura

El 2,4-D es un miembro de la familia de herbicidas fenoxi, incluyendo:

- 2,4,5-ácido triclorofenoxiacético (2,4,5-T)
- Ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético (MCPA)
- Ácidos propiónicos 2-(2-metil-4-clorofenoxi) (mecoprop, MCPP)
- Ácido propiónico 2-(2,4-diclorofenoxi) (dicloroprop, 2,4-DP)
- Ácido butírico (2,4-diclorofenoxi) (2,4-DB)

El 2,4-D se manufactura con ácido cloroacético y 2,4-diclorofenol. El proceso de producción crea varios contaminantes incluyendo isómeros, monoclorofenol, y otros policlorofenoles y sus ácidos.

Debido a estas características del 2,4-D, el incremento en la producción y uso ha dado origen a una preocupación creciente sobre el efecto que puede tener sobre los ecosistemas terrestre y acuático. Los plaguicidas son contaminantes persistentes que resisten en grado variable la degradación fotoquímica, química y bioquímica. Es urgente el desarrollo de tecnologías simples, de bajo costo y eficientes para la eliminación en sitio de estos contaminantes en el ambiente. (Malato *et al.*, 2001)

1.3 Opciones de tratamiento

La aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar. Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o para el uso ulterior del efluente tratado. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales. (Doménech *et al.*, 2001)

Actualmente estas tecnologías no son aplicables y el tratamiento de efluentes para la eliminación de 2,4-D es caro y por ello se han propuesto alternativas para reducir el consumo de plaguicidas, existen diversas tecnologías para la destrucción de plaguicidas, que van desde tratamientos físicos como la adsorción y filtros percoladores, hasta tratamientos biológicos. Como ejemplo se citan las siguientes alternativas en la siguiente tabla 5.

Tabla 5. Ejemplo de alternativas de tratamiento para herbicidas

TIPO DE TRATAMIENTO	MECANISMO
SORCIÓN	Sorción en zeolitas y arcillas, tanto sintéticas como naturales, tratándolas térmicamente a 500°C, (mejora las propiedades de sorción de estos materiales) (Martínez, 2001).
DESCOMPOSICIÓN MICROBIOLÓGICA	Acción microbiana de bacterias y hongos los cuales metabolizan los herbicidas. Los productos del metabolismo microbiano pueden lograr la inactivación del herbicida (Ronchkind <i>et al.</i> , 2007)
BIODEGRADACIÓN ANAEROBIA	Descomposición completa a CO ₂ , CH ₄ y células en la cual la ruta metabólica y su mineralización dependen de los aceptores inorgánicos finales de electrones, como puede ser el SO ₄ ⁻² (sulfatorreducción). Los procesos anaerobios de halogenación reductiva son empleados ya que los productos de transformación son generalmente menos tóxicos y menos recalcitrantes (Schettino <i>et al.</i> , 2006)
FOTODEGRADACIÓN/ TiO₂	fotodegradación de contaminantes orgánicos presentes en un medio acuoso, se realiza en un sistema de recirculación, en que el TiO ₂ está disponible sobre perlas de vidrio (Trillas, 1996).
PROCESO COMBINADO FOTO/FENTON - BIOLÓGICO	La combinación consta de un proceso de oxidación avanzada, nombrado Foto/Fenton que es un tratamiento fotoquímico y un grupo de series de reactores biofiltros (SBBR). (Al Momani <i>et al.</i> , 2004)
COBALTO/PEROXIMONOSULFATO (Co/PMS)	Oxidación química. El sistema incluye la generación de radicales sulfato por el cobalto, mediante la descomposición del peroximonosulfato, mostrada en la siguiente reacción. $Co^{+2} + HSO_5^- \rightarrow Co^{3+} + SO_4^{\bullet-} + HO^- \quad (1)$ Esta técnica es una modificación del reactivo Fenton, ya que un metal de transición es unido con un oxidante (Bandala <i>et al.</i> , 2007)

1.3.1 Tratamientos terciarios

Otra de las alternativas de tratamiento que ha sido analizada para la degradación de estos contaminantes es la aplicación de la biotecnología. La aplicación de cepas puras y consorcios microbianos a la degradación de plaguicidas ha sido llevada a cabo para una amplia variedad de sustratos: plaguicidas clorados como toxafeno, aldrin, dieldrín, heptacloro y epóxido de heptacloro, 2,4-D y DDT, entre otros han sido degradados aceptablemente utilizando procesos biológicos. A pesar de los resultados alentadores, esta tecnología presenta inconvenientes como largos tiempos de procesos y la necesidad de etapas prolongadas de adaptación del sistema al ambiente tóxico provocado por el contaminante. El primer factor es un inconveniente relativamente menor, puesto que dichos tiempos son comparables a los tiempos de aplicación de procesos biológicos a la degradación de otros contaminantes menos recalcitrantes que los plaguicidas. El segundo factor, sin embargo, es un serio inconveniente, puesto que involucra largos períodos de adaptación del microorganismo a las condiciones adversas que genera la presencia del contaminante en el efluente. Además, restringe el sistema de tratamiento a los contaminantes para los cuales se ha llevado a cabo la adaptación de la cepa (Malato *et al.*, 2001).

1.4 Procesos avanzados de oxidación

Las tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) pueden aplicarse a la remediación y desintoxicación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos.

Los (PAO), se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Estos procesos se definen como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (HO•). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica.

Los Procesos de Oxidación Avanzada se clasifican en procesos no fotoquímicos y fotoquímicos.

Tabla 6. Los Procesos avanzados de oxidación

<i>Procesos no fotoquímicos</i>	<i>Procesos fotoquímicos</i>
<ul style="list-style-type: none"> • Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-) • Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2) • Procesos Fenton (Fe_2^+/H_2O_2) y relacionados • Oxidación electroquímica • Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones • Plasma no térmico • Descarga electrohidráulica – Ultrasonido 	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación en agua sub/y supercrítica • Procesos fotoquímicos • Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV) • UV/peróxido de hidrógeno • UV/O_3 • Foto-Fenton y relacionadas • Fotocatálisis heterogénea

1.4.1 Ventajas de los Procesos Avanzados de Oxidación

- No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Usualmente no generan lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.

- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos, como el tratamiento biológico.

1.4.2 Eficiencia de los Procesos Avanzados de Oxidación

Los procesos involucrados poseen una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo, HO•. Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 a 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O₃. La tabla 7, que presenta potenciales de oxidación de distintas especies, muestra que después del flúor, el HO•, es el oxidante más enérgico y en la tabla 8 se puede observar la gran diferencia en las constantes de velocidad de reacción de distintos compuestos con el radical hidroxilo y con el ozono. De todos modos, debemos destacar que, para ser eficientes, los PAO deben generar altas concentraciones de radicales hidroxilo en estado estacionario (Doménech *et al.*, 2001).

Tabla 7. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes

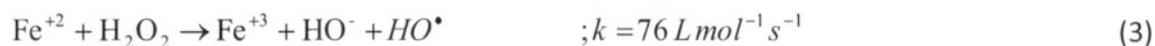
Especie	E ₀ , (V, 25° C)
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical perhidroxilo	1,70
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

Tabla 8. Constantes de velocidad (k en L mol⁻¹ s⁻¹) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos

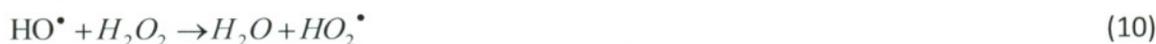
Compuesto	HO•	O ₃
Alquenos clorados	10 ⁹ - 10 ¹¹	10 ⁻¹ - 10 ³
Fenoles	10 ⁹ - 10 ¹⁰	10 ³
Aromáticos	10 ⁸ - 10 ¹⁰	1 - 10 ²
Cetonas	10 ⁹ - 10 ¹⁰	1
Alcoholes	10 ⁸ - 10 ⁹	10 ⁻² - 1
Alcanos	10 ⁶ - 10 ⁹	10 ⁻²

1.5 Proceso Fenton

Los conocidos ensayos de Fenton de fines del siglo XIX demostraron que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico, y otros compuestos orgánicos. Más tarde, sugirieron que se formaba HO• por la reacción (3). Dichos radicales podían reaccionar luego por dos vías, la oxidación de Fe (II) (una reacción improductiva) y el ataque a la materia orgánica:



A pH < 3, la reacción es autocatalítica, (Kiwi, et al., 1993; Pulgarin y Kiwi, 1996) ya que el Fe (III) descompone H₂O₂ en O₂ y H₂O a través de un mecanismo en cadena:



El proceso es potencialmente útil para destruir contaminantes, ya que es muy efectivo para la generación de •OH, pero un exceso de iones Fe²⁺, puede atraparlos (reacción 4), al igual que los halógenos, el mismo H₂O₂ o el radical perhidroxilo:



Actualmente se cree que otras especies, de Fe (IV) o Fe (V) (como FeO³⁺ y complejos de ferrilo), son en realidad los agentes activos del proceso. En presencia de exceso de peróxido, la concentración de Fe²⁺ es pequeña con relación a la de Fe³⁺, ya que la reacción (7) es más lenta que la (3). Ambos radicales, el •OH y el HO₂• reaccionan indiscriminadamente con la materia orgánica, pero el segundo es menos reactivo. La constante de velocidad para la reacción de ion ferroso con H₂O₂ es alta, y el Fe (II) se oxida a Fe (III) en segundos o minutos en exceso de H₂O₂. Se cree por ello que la destrucción de residuos por el reactivo de Fenton es simplemente un proceso catalizado por Fe (III) –H₂O₂, y que el reactivo de Fenton con exceso de H₂O₂ es esencialmente un proceso de Fe³⁺/H₂O₂. Por ello, estas reacciones ocurren también con iones metálicos de transición como el Fe (III) o el Cu (II), y se las conoce como reacciones tipo Fenton:



El grado y la velocidad total de mineralización son independientes, en general, del estado de oxidación inicial del Fe. En cambio, la eficiencia y la velocidad inicial de mineralización son mayores cuando se parte de Fe (II); como contrapartida, las sales de Fe (III) producen una

concentración estacionaria de Fe (II). Se debe usar aquí también un pH menor que 2.8 (Doménech *et al.*, 2001).

1.5.1 Ventajas de procesos Fenton

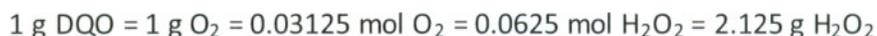
- Ha resultado efectivo para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, PCBs, nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, PCP, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p-dioxina y formaldehído.
- Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo, entre ellos la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico, las parafinas y los compuestos organoclorados.
- Es un buen oxidante de herbicidas y otros contaminantes de suelos tales como hexadecano o dieldrin.
- Puede descomponer solventes para limpieza a seco y decolorar aguas residuales con distintos tipos de colorantes y otros residuos industriales, reduciendo su DQO.
- Se ha aplicado el reactivo de Fenton en la reducción de DQO de aguas municipales y subterráneas y en el tratamiento de lixiviados.
- Es útil como pretratamiento de compuestos no biodegradables.
- El Fe (II) es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar.
- No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo.
- El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo.

1.5.2 Desventajas de procesos Fenton

- Debe tenerse en cuenta siempre que un exceso de Fe (II) puede causar condiciones para el atrapamiento de $\bullet\text{OH}$, como se ha mencionado, de acuerdo con las ecuaciones (4), (10) y (11).
- A $\text{pH} > 5$ genera Fe (III) particulado; generando así flóculos y precipitados de hierro (Kiwi *et al.*, 1993; Pulgarin y Kiwi, 1996). que obligan a su posterior tratamiento, es frecuente alcalinizar las aguas al final del proceso con el agregado simultáneo de un floculante para eliminar el hierro remanente. La concentración media de hierro en los

ríos se ha reportado en 0,7 mg /L. En aguas subterráneas cuando el hierro es en forma de hierro (II), las concentraciones suelen ser 0.5 - 10 mg /L, pero se han encontrado concentraciones de hasta 50 mg /L (NRC, 1979). En agua potable son normalmente inferiores a 0,3 mg /L, pero puede ser mayor en los países donde las sales de hierro se utilizan como agentes coagulantes en las plantas de tratamiento y donde el hierro fundido, acero, y tubos de hierro galvanizado se utilizan para la distribución de agua.

- Teóricamente, la relación estequiométrica molar H_2O_2 /sustrato debe oscilar entre 2 y 10 cuando se usa el reactivo para la destrucción de compuestos solubles. Sin embargo, en la práctica esta relación puede ser a veces de hasta 1000, ya que en muestras ambientales el compuesto a destruir siempre viene acompañado de otros que también pueden ser atacados por el $HO\bullet$. La relación peróxido/Fe/compuesto puede ser mantenida por adición intermitente del oxidante o fijada al inicio de la reacción (Doménech *et al.*, 2001).
- Otros estudios en el tratamiento de lixiviados, la dosis de H_2O_2 es basada en la relación de estequiometría con respecto a la demanda química de oxígeno (DQO), en este cálculo se asume la completa oxidación de DQO de la siguiente manera:



Obteniendo una condición óptima para una mayor degradación de DQO, una relación molar de DQO: H_2O_2 = 1:1 y H_2O_2 : Fe (II) = 50:1. (Soo-M, 1997)

En el laboratorio, el agregado del metal se realiza tradicionalmente en forma de sales ferrosas puras, pero en escalas mayores el uso de éstas se vuelve prohibitivamente caro, y normalmente se usa $Fe_2(NH_4)_2SO_4$, que contiene 20% de hierro activo. Se han usado otros compuestos de hierro, incluyendo sólidos como la goetita, por ejemplo, en la destrucción de tricloroetileno. No se logra en estos casos, por lo general, la mineralización completa; se forman intermediarios resistentes al tratamiento, (ácidos carboxílicos) que reaccionan muy lentamente con el $HO\bullet$, y

predomina la reacción improductiva (4). Pueden formarse productos más tóxicos que los iniciales, como quinonas, cuya presencia debe controlarse cuidadosamente.

Recientemente, se estudiaron la oxidación con el reactivo de Fenton de ácido p-hidroxibenzoico (pHB), un contaminante común en efluentes de la industria de alimentos. Se estableció una relación molar óptima $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{pHB}$ de alrededor de $5 \times 10^{-3}/2.65/1 \times 10^{-2}$. El agregado de alcohol terbutílico, un atrapador de $\text{HO}\cdot$, influye poco en el proceso, lo que sugiere la participación de otros radicales, como se señaló más arriba. La formación de fenol, catecol, hidroquinona y trihidroxibenceno sugieren un mecanismo de degradación vía descarboxilación.

También pueden destruirse con el reactivo de Fenton ácido fórmico, fenol, 2,4-diclorofenol, 4-clorofenol y nitrobenzono. El tratamiento oxidativo hace disminuir apreciablemente la carga orgánica original, aumentando la biodegradabilidad. Usando diferentes relaciones molares $\text{H}_2\text{O}_2/4\text{-clorofenol}$ y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, se pudo concluir que la primera regula la extensión de la destrucción del compuesto, mientras que la segunda controla la cinética de destrucción (Doménech *et al.*, 2001).

1.6 Tecnologías fotoquímicas

La discusión de las tecnologías no fotoquímicas debe haber dejado en claro que las mismas proveen una amplia batería de métodos, cada uno de los cuales tiene una serie de capacidades y de limitaciones. La excelente capacidad del radical hidroxilo de oxidar compuestos orgánicos sugiere también la utilidad de explorar su generación fotoquímica. El uso de luz proporciona ciertas ventajas en el tratamiento de aguas y efluentes, que no se limitan al aprovechamiento del $\text{HO}\cdot$ como oxidante.

1.6.1 Ventajas de las tecnologías fotoquímicas

- En algunos casos, es posible utilizar los procesos fotolíticos directos, sin el agregado de reactivo químico alguno. Este proceso es importante para compuestos que reaccionan lentamente con $\text{HO}\cdot$. La destrucción de compuestos orgánicos clorados tales como trihalometanos (THM), clorometanos, cloroetanos, aromáticos y fenoles mediante el uso de irradiación de 254 nm se halla bien documentada en la literatura.

- Evita el uso de O_3 o reduce su proporción, con la consiguiente reducción de costos, riesgos para la salud y problemática ambiental.
- Aumenta la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz. Esto evita el uso de tanques grandes y hace más compactos a los sistemas de tratamiento.
- Evita cambios de pH drásticos (por ejemplo, el O_3 necesita pH altos).
- Aumenta la flexibilidad del sistema ya que permite el uso de una variedad de oxidantes y condiciones de operabilidad.
- Reduce costos operativos debido a un menor consumo de potencia para generar $HO\cdot$. La eficiencia de la destrucción fotoquímica de un determinado compuesto puede alterarse drásticamente en función del diseño del reactor, lo que incide sobre el consumo de energía eléctrica y los costos. Las PAOs mediadas por luz no son adecuadas para procesar mezclas de sustancias de elevada absortividad, o con altas concentraciones de sólidos en suspensión, pues la eficiencia cuántica disminuye por pérdida de luz, por dispersión y/o absorción competitiva.

1.6.2 Aplicación de la radiación solar a la fotocatalisis

El desarrollo de la tecnología de fotocatalisis solar se inició a finales de los años 80, partiendo de los diseños y sistemas ya existentes para procesos térmicos de baja y media temperatura (fundamentalmente colectores cilindro-parabólicos y sistemas sin concentración). Básicamente las modificaciones iniciales a los equipos existentes consistieron en la modificación del reflector solar y en el receptor dado que éste debe de ser transparente a la luz para poder introducir los fotones dentro del fluido que se quiere tratar. Otra de las diferencias importantes es la ausencia de aislamiento térmico dado que la temperatura no juega un papel significativo en el proceso. Debe notarse que la fotocatalisis es un proceso fotónico, a diferencia de los procesos térmicos preexistentes de aprovechamiento de la energía solar (Blanco *et al.*, 2001).

1.6.3 Aplicación de la fotocatalisis a la descontaminación de aguas contaminadas con plaguicidas

La familia de los plaguicidas, comprende un amplio rango de productos químicos, algunos compuestos son solubles en agua, otros son distribuidos como suspensiones, otros tienen base oleica y otros son utilizados como polvos. Sin embargo, la mayoría de ellos están disueltos, suspendidos o emulsionados en agua antes de pulverizar y la cantidad de residuos generados varía enormemente dependiendo del manejo y del proceso (limpieza y enjuague del equipo de pulverización, modo de disposición del caldo de pulverización sobrante, reciclado de botellas de plástico, etc.). La destrucción de plaguicidas es una de las aplicaciones más adecuadas de la tecnología de fotocatalisis porque generalmente, se deben tratar soluciones o suspensiones con multi-componentes muy diluidas (concentración típica inferior a los 1000 mg/L), en pequeños volúmenes que pueden recircularse. Se han obtenido muy buenos resultados con pesticidas organohalogenados y organofosforados, carbamatos, tiocarbamatos, triazinas, etc. Además de la gran cantidad de residuos de pesticidas generados en agricultura, hay también una gran cantidad de residuos industriales de fábricas que producen ingredientes activos y, especialmente, de fábricas que almacenan ingredientes activos y otros aditivos para ser fraccionados, mezclados y envasados (Blanco *et al.*, 2001).

Las constantes cinéticas de los procesos fotocatalíticos pueden ser obtenidas mediante la representación de la concentración de sustrato en función de tres variables diferentes: tiempo, radiación incidente dentro del reactor y flujo fotónico absorbido por el catalizador. Dependiendo del procedimiento, la complejidad de estas constantes varía tanto como su aplicabilidad. Cuando se usa el flujo fotónico absorbido por el catalizador como variable independiente, la extrapolación de los resultados es mejor. Sin embargo, este procedimiento requiere conocer algunos parámetros como el número de fotones incidentes que pasan a través del reactor sin interacción con el catalizador, la dirección de la luz dispersada, la distribución de tamaño de las partículas suspendidas en el líquido, etc. Tales requerimientos tornan impracticable el procedimiento para el reactor usado para estos experimentos. El uso del tiempo experimental como unidad de cálculo podría originar errores en la interpretación de los resultados, ya que el reactor tiene elementos iluminados y no iluminados. (Blanco *et al.*, 2001).

La intensidad de la radiación solar ultravioleta (UV) es un parámetro esencial para la evaluación correcta de los datos obtenidos durante los experimentos fotocatalíticos en una planta piloto de descontaminación solar de agua. Consecuentemente, la cantidad de energía recogida por los colectores (por unidad de volumen, kJ L^{-1}) desde el comienzo del experimento hasta que cada muestra es tomada, $Q_{UV,n}$, puede expresarse mediante la ecuación (1),

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_{CPC}}{V_t} \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (1)$$

Donde:

$\overline{UV}_{G,n}$ = Es la intensidad media de la radiación UV en el intervalo de tiempo Δt_n ($W_{UV} m^{-2}$)

A_{CPC} = Es el área de los colectores solares del reactor.

V_t = Volumen total del reactor.

$\Delta t_n = t_n - t_{n-1}$ = Es el intervalo entre los tiempos en que se toman las muestras n-1 y n.

1.6.4 Procesos Foto-Fenton

Los procesos Fenton no conducen generalmente a la mineralización y que debe utilizarse la irradiación luminosa para promover una degradación mayor del contaminante.

La reacción de Fenton aumenta su eficiencia por iluminación debido a varios factores:

- La fotólisis de hidroxicomplejos de Fe^{3+} es una fuente adicional de HO^\bullet (ver ecuación 13). El rendimiento cuántico de esta reacción es bajo pero aumenta a longitudes de onda menores ($F_{HO^\bullet} = 0.017$ a 360 nm y 0.14 a 313 nm).



- El Fe (II) fotogenerado de esta manera genera HO^\bullet adicionales a través de la ecuación (13) y continúa el ciclo.

- Permite el uso de longitudes de onda desde 300 nm hasta el visible.
- Las concentraciones de Fe (II) a emplearse pueden ser órdenes de magnitud menores que en la reacción de Fenton convencional.
- Si se usan radiaciones menores que 360 nm, se puede aprovechar la producción de HO[•] por fotólisis del H₂O₂.



El método es eficiente pero tiene la desventaja de que debe agregarse H₂O₂ continuamente y mantener condiciones ácidas. Los usos más frecuentes de esta tecnología han sido en el tratamiento de aguas industriales, suelos y lixiviados. Trata con éxito compuestos nitroaromáticos, fenoles policlorados, herbicidas (2,4-D y 2,4,5-T) y plaguicidas (Doménech *et al.*, 2001).

1.6.5 Proceso foto/ferrioxalato/ H₂O₂

Los procesos avanzados de oxidación como la reacción Fenton (Fe²⁺/H₂O₂), y reacciones Foto/Fenton (Fe³⁺/exceso de H₂O₂), han sido ampliamente aplicadas en el tratamiento de aguas residuales no biodegradables (Barbeni *et al.*, 1987; Kang *et al.*, 2002). Sin embargo, los sistemas Fenton tienen 2 limitantes: producción de precipitados de hierro y baja reducción de iones de hierro por la aplicación de H₂O₂ (Walling y Goosen, 1973; De Laat y Gallard, 1999).

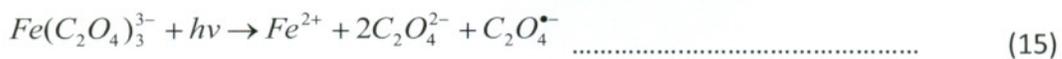
La iluminación del sistema por UV/vis es necesaria para superar las limitaciones del sistema de Fenton. La fotoreducción de varias especies de hierro, contribuye a la producción de iones ferrosos y especies radicales, dependiendo de los ligandos con que se encuentren combinados los iones férricos (Balzani y Carassiti, 1970; Faust, 1994). Actualmente, se están realizando investigaciones sobre un nuevo PAO, en el que la generación de radicales oxhidrilos puede

iniciarse mediante la absorción de radiación solar por complejos férricos y peróxido de hidrógeno (reacción de foto/Fenton asistida con radiación solar). El ferrioxalato, por ejemplo, es uno de estos complejos y ha sido usado como actinómetro durante décadas. Esto porque absorbe radiación hasta 500 nm por lo tanto, la utilización de este complejo férrico para la destrucción de contaminantes orgánicos vía reacción de foto/Fenton asistida con radiación solar, tiene la ventaja de aprovechar tanto la radiación solar ultravioleta como parte de la visible (Bolton *et al.*, 1996; Hislop y Bolton, 1999). Así como también ha logrado tener un papel importante en la producción de oxidantes debido a su alta absorbancia molar. Algunos intentos han sido aplicar ferrioxalato como un método fotoquímico en el tratamiento del agua contaminada, usando luz artificial o solar (Safarzadeh-Amiri *et al.*, 1996, 1997).

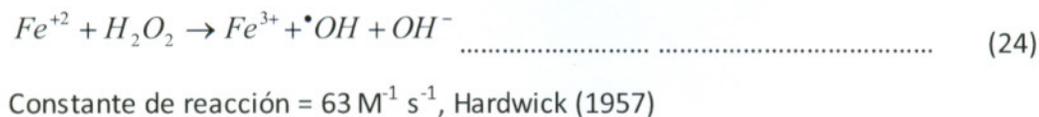
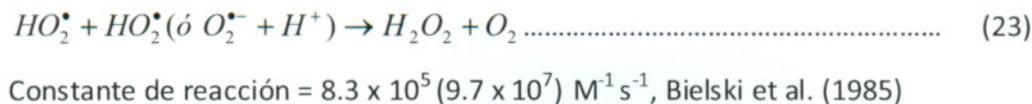
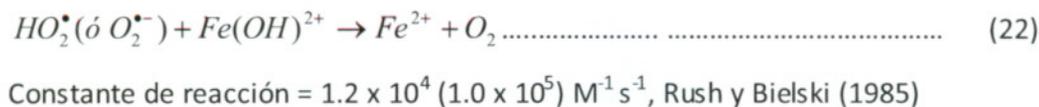
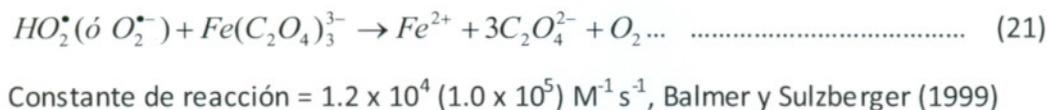
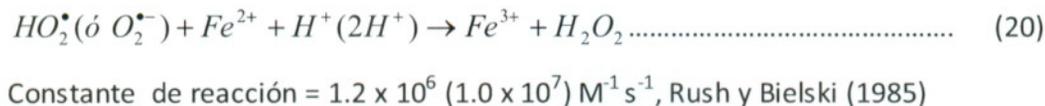
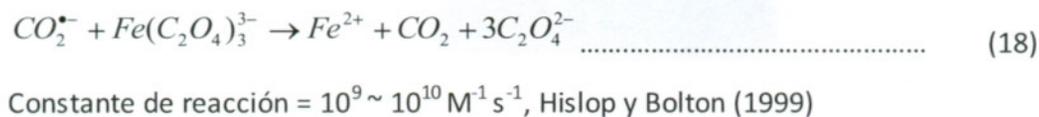
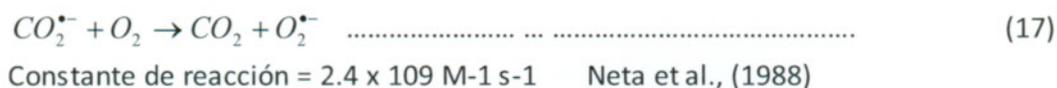
Houston y Pignatello (1996) reportaron el radical dióxido de carbono ($CO_2^{\bullet-}$), generado por la fotólisis del ferrioxalato, que fue utilizado en el tratamiento de tetracloruro de carbono vía reducción por dechloración, en la ausencia de H_2O_2 . Hislop y Bolton (1999) revalidaron los mecanismos de reacción del sistema del ferrioxalato mediante modelado cinético usando altas concentraciones de reactivos. Sin embargo, no se cuenta con información suficiente sobre el perfil de las concentraciones en función del tiempo de los componentes clave (H_2O_2 , oxalato, O_2 , etc.) y su correlación en el sistema ferrioxalato que sería útil para encontrar no sólo las condiciones de los reactivos, sino también para el diseño de reactores para el tratamiento de aguas residuales (Yunho, 2003).

A continuación se describen las reacciones más importantes:

Química del sistema foto/ferrioxalato/ H_2O_2 .



Constante de reacción = $2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ Mulazzani et al. (1986)



El Ferrioxalato produce iones Fe (II) y el radical anión oxalilo ($C_2O_4^{\bullet-}$) a través de la transferencia de carga metal-ligando promovida por la absorción de luz, según la reacción 15. La velocidad de iniciación de esta reacción es linealmente proporcional al rendimiento cuántico primario y a la

rapidez de absorción de luz. La mayor parte del radical anión oxalilo se descompone, debido a una rápida descarboxilación, para dar dióxido de carbono y el radical $CO_2^{\bullet-}$ (Mulazzani *et al.*, 1986).

El destino del $CO_2^{\bullet-}$ depende de las reacciones competitivas entre oxígeno disuelto y el mismo ferrioxalato (reacción 17 y 18). Una vez que la reacción (18) produce otro Fe^{2+} , el rendimiento cuántico para la producción de Fe^{2+} puede exceder la unidad. El $O_2^{\bullet-}$ producido por la reacción (17), y su conjugado ácido, HO_2^{\bullet} (reacción 19), tienen tres vías de reacción principal (reacciones 20-23). Su vía depende del estado de oxidación del hierro disuelto (o la concentración de H_2O_2) y del pH de la disolución. Por ejemplo, en presencia de altas concentraciones de H_2O_2 (un poco más que milimolar), en un ambiente ácido, el HO_2^{\bullet} reacciona principalmente con ferrioxalato (reacción 21) produce Fe (II) y O_2 . Esto es porque la mayoría de las especies de hierro disueltas, en presencia de un exceso de oxalato, existen principalmente como ferrioxalato debido a la rápida conversión de Fe (II) a Fe (III) por H_2O_2 (reacción 24). Sin embargo en condiciones de H_2O_2 limitado (por debajo de un poco menos que micromolar), el HO_2^{\bullet} puede reaccionar con Fe (II) para producir Fe (III) y H_2O_2 (reacción 20). Además, HO_2^{\bullet} puede producir H_2O_2 y O_2 vía desproporciónación (reacción 23). El Fe (II) reacciona con H_2O_2 para producir $\cdot OH$ que reacciona con la mayoría de los compuestos orgánicos muy rápidamente (Buxton y Greenstock, 1988), degradándolos, finalmente a CO_2 , H_2O y ácidos minerales.

CAPÍTULO II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

2.1 Objetivo

Lograr la degradación de 2,4-D mediante una aplicación tecnológica sencilla para el tratamiento de los residuos industriales aportados por la fabricación de ingredientes activos y los residuos generados por su uso en la agricultura, mitigando así sus riesgos potenciales al medio ambiente y a la salud.

2.2 Hipótesis

Se han realizado investigaciones de los procesos de Co/PMS y Foto-Fenton para lograr la degradación de 2,4-D en concentraciones de 1 gr/L en aguas de lavado de envases de plaguicidas, por lo cual en esta investigación se logrará una degradación con concentraciones mayores a 1 gr/L con un proceso Foto-Fenton modificado.

2.3 Justificación

Por la importancia vital de reducir los efectos a la salud pública y al medio ambiente, causado por los residuos de agua con 2,4-D que son generados por su fabricación, utilización y mala disposición final, así como proponer una tecnología económica por su uso de energía solar, aplicable que cuente con una infraestructura sencilla y un proceso amigable ambientalmente que no genere residuales, se sugiere la utilización de un proceso avanzado de oxidación como el Foto/Fenton modificado ya que es urgentemente necesario desarrollar una alternativa para mitigar las concentraciones elevadas de 2,4-D presentes en el agua.

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA

3.1 Diseño de experimentos

Un experimento diseñado, es una prueba o serie de pruebas en las cuales se inducen cambios deliberados en las variables de entrada de un proceso o sistema, de manera que sea posible observar e identificar las causas de los cambios en la respuesta de salida. El diseño estadístico de experimentos es el proceso de planear un experimento para obtener datos apropiados, que pueden ser analizados mediante métodos estadísticos, con objeto de producir conclusiones válidas y objetivas. La metodología estadística es el único enfoque objetivo para analizar un problema que involucre datos sujetos a errores experimentales. Así, hay dos aspectos en cualquier problema experimental: El diseño del experimento y el análisis estadístico de los datos. Estos dos temas están estrechamente relacionados, ya que el método de análisis depende directamente del diseño empleado.

3.1.1 Importancia del diseño de experimentos

Los investigadores de todas las disciplinas realizan experimentos para comprobar hipótesis relacionadas con los temas de estudio. El objetivo de un experimento es explorar las relaciones entre los factores que afectan un proceso o confirmar alguna hipótesis. Para poder realizar lo anterior, el experimentador deberá planear o diseñar el experimento a fin de asegurarse que los datos obtenidos sean pertinentes y también para obtener tanta información como sea posible.

Al diseñar un experimento, deberán tomarse en cuenta dos consideraciones básicas:

- 1.- La exactitud estadística.
- 2.- El costo.

La primera incluye la selección adecuada de la respuesta que se va a medir, la determinación del número de factores que influyen en la respuesta, la selección del subconjunto de estos factores que se estudiará en el experimento el cual se está planeando, el número de veces que habrá de repetirse el experimento básico (réplicas) y la forma del análisis que se realizará. Con menos frecuencia se enfatiza el costo pero es de igual importancia. Para minimizar el costo de una investigación experimental se intenta seleccionar el diseño más sencillo posible y utilizar el

tamaño de muestra más pequeño, consistente con resultados satisfactorios. Afortunadamente los diseños experimentales simples son eficientes tanto desde el punto de vista estadístico como económico.

3.1.2 Diseño factorial 2^k

Son diseños en donde cada factor actúa con dos niveles exclusivamente. El nivel alto del factor se simboliza con +1 y el nivel bajo con -1.

Estos diseños son sin duda los más utilizados en la investigación industrial hoy en día, debido a que el número de condiciones de un experimento factorial crece multiplicativamente con el número de niveles de cada factor. Además, son la base para el desarrollo de diseños experimentales más sofisticados, ya que se emplean frecuentemente como experimentos de filtrado, es decir eligen las variables significativas de una gran cantidad de ellas en el análisis inicial del comportamiento de un fenómeno o proceso.

Una desventaja de estos diseños, es que debido a que cada factor actúa en dos niveles, es imposible juzgar si los efectos producidos por las variaciones en un factor son lineales o de otra forma (parabólicas o exponenciales) (Bailón, 2005).

3.2 Materiales y equipos

Material:

1 Matraz erlenmeyer 2L.

1 Agitador de vidrio.

1 Probeta Graduada de 200 ml

1 Vaso de precipitado. 10 ml

1 Pipeta graduada de 1 ml

Papel indicador. pH 0.0-14. BAKER-pHIX[®]

Equipo:

Balanza granataria

1 Bomba peristáltica

Colector cilíndrico parabólico, con un área de colector solar 0.096 m², Volumen iluminado de 0.57L, y Volumen total de 2L

Espectrofotómetro mod. Genesys 10UV.

Sensor de medida de la radiación global UV (KIPP&ZONEN, modelo CUV3)

Reactivos:

Sulfato Ferroso, hepta-hidratado, Granular. J.T.Baker®

Peróxido de hidrógeno, 50% solución en agua. SIGMA-ALDRICH®

Muestra de lavado de reactor de preparación de 2,4-D conc. 100 g/L. AGRAMINA 480 ®

H₂SO₄ al 98%. FERMONT ®

Oxisulfato de titanio Aldrich ®

3.3 Descripción de los experimentos

3.3.1 Comparación proceso cobalto/peroximonosulfato (Co/PMS), Foto-Fenton y Foto/ferrioxalato/H₂O₂

Característica de la muestra

Se obtuvo de la empresa Velsimex, una muestra de 20 L procedentes de lavado residual del proceso de preparación del AGRAMINA 480, que contiene una concentración de 100 g/L de 2,4-D, ausente de materia flotante, de un color verdoso y olor penetrante.

Diseño del experimento

Se realizó el comparativo de tres sistemas diferentes (tabla 9).

Tabla 9. Condiciones iniciales de los tres diferentes procesos avanzados de oxidación

Cobalto/peroximonosulfato (Co/PMS)	[2-4-D] ₀ = 10 g/L, [Co ⁺²] ₀ = 0.8 mM, [KHSO ₅] ₀ = 0.008 mM pH = 3
*Foto-Fenton	[2-4-D] ₀ = 10 g/L, [Fe] ₀ = 1.5 mM, [H ₂ O ₂] ₀ = 4.5 mM pH = 3
*Foto/ferrioxalato/H ₂ O ₂ (Foto-Fenton modificado)	[2-4-D] ₀ = 10 g/L, [Fe] ₀ = 1.5 mM, [H ₂ O ₂] ₀ = 4.5 mM [Ox] ₀ = 1.5 mM pH = 3

*Adicionar la misma dosis inicial de H₂O₂ cada 30 min.

Preparación de las muestras

1.- Medir 200 ml de la muestra de 2,4-D en una probeta y llevar a 2 L con agua en un matraz, que previamente se cubrió con papel aluminio para evitar afectación por la luz.

2.- Ajustar el pH a 3, con H₂SO₄ y aplicar la cantidad indicada de cada reactivo según sea el proceso y la condición experimental.

Nota: Se toma una muestra antes de agregar los reactivos y posteriormente cada 30 min para su análisis.

Montaje del equipo

1.- Acondicionar un día antes el colector solar, para verificar posibles fugas por conexiones o válvulas.

2.- Encender el sensor de medida de la radiación global UV, y ajustar a la misma inclinación del colector y verificar su buen funcionamiento un día antes del experimento.

3.- Introducir al matraz las conexiones de alimentación y recirculación de la bomba peristáltica al colector solar (ver figura 5)

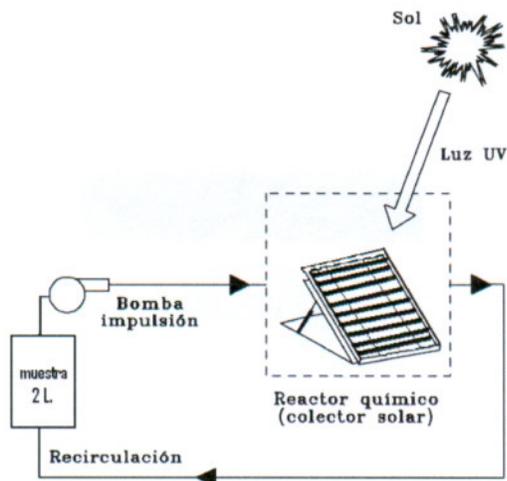


Figura 5. Montaje del equipo

3.3.2 Proceso Foto-Fenton modificado (Foto/ferrioxalato/H₂O₂)

Diseño del experimento

Para este caso se ha decidido utilizar como herramienta un diseño factorial 2^k.

Diseño factorial 2^k

Tabla 10. Factores y niveles del experimento

<i>Factores</i>	<i>Nivel 1</i>	<i>Nivel 2</i>
Concentración inicial de hierro (Fe) _o	0.45 mM	1.5 mM
Concentración inicial de oxalato (Ox) _o	1.5 mM	4.5 mM
*Concentración inicial de peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂) _o	1.5 mM	4.5 mM
Concentración inicial de de 2,4-D (C _{2,4-D}) _o	1 g/L	10 g/L

*Se adiciona una misma cantidad cada 30 min para asegurar que haya peróxido en el proceso Foto/Fenton modificado.

El número de condiciones experimentales de un experimento factorial 2^k , se calcula elevando el 2 al número de variables que se estén analizando

En nuestro caso se desarrolla un factorial 2^k para cuatro factores (A, B, C, D).

Donde:

Numero de experimentos = 2^4 = dieciséis condiciones experimentales

Para poder determinar cómo se combinan los niveles de las diferentes variables y de esta forma estructurar el diseño se analizará el siguiente algoritmo:

Tabla 11. Diseño factorial 2^4

Condición Experimental	Columna			
	1	2	3	4
Número	Factor A	Factor B	Factor C	Factor D
1	-1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1	-1
3	-1	+1	-1	-1
4	+1	+1	-1	-1
5	-1	-1	+1	-1
6	+1	-1	+1	-1
7	-1	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1	-1
9	-1	-1	-1	+1
10	+1	-1	-1	+1
11	-1	+1	-1	+1
12	+1	+1	-1	+1
13	-1	-1	+1	+1
14	+1	-1	+1	+1
15	-1	+1	+1	+1
16	+1	+1	+1	+1

Tabla 12. Combinaciones de experimentos

Condición Experimental	Columna			
	1	2	3	4
Número	Fe _o (mM)	(Ox) _o (mM)	(H ₂ O ₂) _o (mM)	C _o (g/l)
1	0.45	1.5	1.5	1
2	1.5	1.5	1.5	1
3	0.45	4.5	1.5	1
4	1.5	4.5	1.5	1
5	0.45	1.5	4.5	1
6	1.5	1.5	4.5	1
7	0.45	4.5	4.5	1
8	1.5	4.5	4.5	1
9	0.45	1.5	1.5	10
10	1.5	1.5	1.5	10
11	0.45	4.5	1.5	10
12	1.5	4.5	1.5	10
13	0.45	1.5	4.5	10
14	1.5	1.5	4.5	10
15	0.45	4.5	4.5	10
16	1.5	4.5	4.5	10

Preparación de la muestra

1.- Medir la cantidad correspondiente de la disolución de 2,4-D en una probeta, según sea la condición experimental, verter esta disolución al matraz de 2 L que previamente se cubrió con papel aluminio para evitar afectación por la luz, y se lleva a 2 L. con agua.

2.- Ajustar el pH a 3, con H₂SO₄ y aplicar la cantidad indicada para cada concentración de Fe, por experimento. Tomar la muestra inicial y agregar el peróxido.

Nota: Tomar muestra cada 30 minutos y añadir peróxido.

Montaje del equipo

- 1.- Acondicionar un día antes el colector solar, para verificar posibles fugas por conexiones o válvulas.
- 2.- Encender el sensor de medida de la radiación global UV, y ajustar a la misma inclinación del colector y verificar su buen funcionamiento un día antes del experimento.
- 3.- Colocar la muestra en un matraz de 2 L e introducir las conexiones de alimentación y recirculación a la bomba peristáltica.

3.4 Determinaciones analíticas

3.4.1 Determinación del pH

Tomar un papel indicador (pH 0.0-7. BAKER-pHIX) y observar que el color indicador corresponda a una lectura no mayor a pH = 3.

3.4.2 Determinación del 2,4-D

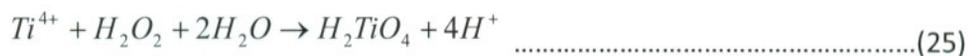
La cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) es la técnica más versátil y más utilizada para el análisis y la determinación de compuestos orgánicos. En este caso, debido al costo del análisis de la muestra por este método, y conociendo que la concentración inicial de 2,4-D presente en nuestra disolución es elevada (1 – 10 g/L), se ha optado por determinar el contenido de 2,4-D por espectrofotometría.

Descripción del método

Tomar 1 ml de la muestra y llevar a 10 ml en un matraz aforado, posteriormente verter la disolución a la celda del espectrofotómetro para realizar un barrido en un rango de (190 nm - 290 nm). Tabular y graficar los datos de absorbancia obtenidos.

3.4.3 Determinación del peróxido de hidrógeno (H₂O₂)

El método está basado en la medición fotoeléctrica de la intensidad del color de la solución de peróxido de hidrógeno tratada con el reactivo sulfato de titanio. El color amarillo producido en la reacción es atribuible a la formación de ácido pertitánico (figura 6). La ecuación de la reacción se escribe usualmente como:



Algunos químicos prefieren escribir la fórmula del ácido pertitánico como TiO₂.H₂O₂, mostrando la verdadera estructura del peróxido (Eisenberg, 1943).



Figura 6. El color amarillo es atribuible a la formación de ácido pertitánico

Descripción del método.

Tomar 6 ml de oxisulfato de titanio y diluir en 10 ml de H₂SO₄ al 99.99%. Posteriormente 1 ml de esta disolución, es aforada a 25 ml con agua destilada.

Para la determinación del peróxido de hidrogeno residual, se vierten 60 µl de nuestra muestra en un matraz aforado de 10 ml y se adiciona 1 ml de la solución de oxisulfato de titanio antes preparada y se afora hasta 10 ml con agua destilada.

Colocar la disolución en la celda de cuarzo de 1 cm, y tomar la lectura de su absorbancia a una longitud de onda de 210 nm, se anotan los datos para su posterior análisis.

3.5 Cálculo del área de colección

Para determinar el área necesaria para degradar el porcentaje puntual de 2,4-D se hace uso de cálculo para la determinación del área superficial del reactor (Blanco et al., 2004).

$$A_r = \frac{Q_{UV} V_t}{T_s UV_G} \dots\dots\dots (2)$$

Donde:

V_t = Volumen total (L)

T_s = Tiempo de operación (s)

UV_G = Promedio de irradiación global UV local durante las horas de operación ($WUV\ m^{-2}$)

Q_{UV} = Energía solar necesaria para degradar el porcentaje requerido de 2,4-D, por unidad del volumen del reactor solar ($kJUV\ L^{-1}$)

3.5.1 Consideraciones para el cálculo del área

Para realizar el cálculo del área requerida es necesaria una previa experimentación para determinar la cantidad de energía acumulada requerida, para el porcentaje deseado de degradación del contaminante. En este caso se realizó 3 repeticiones degradando el 80% de 2,4-D y se determinó la energía acumulada promedio.

En el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), se cuenta con un colector solar con 4 paneles con un área de colección de 2.7 m² cada uno.

De acuerdo a la longitud: 99°09'34", latitud: 18°53'02" y Altitud: 1355, donde se ubica el colector solar se ha registrado la siguiente radiación mostrada en la figura 7.

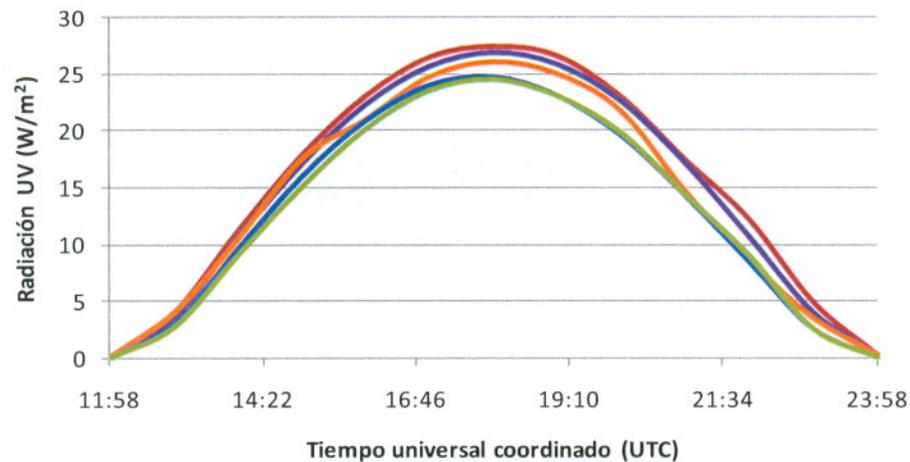


Figura 7. Irradiación local en el instituto mexicano de tecnología de agua

De la cual se determina la irradiación más probable para el escalamiento del experimento, nótese que el rango más eficiente para efectuar el proceso se encuentra entre las 16:45 hrs y las 19:10 hrs UTC, (El tiempo del Huso Horario de la Zona Centro es igual a UTC (CNM)-N, en donde N es igual a 5 horas en el horario de verano e igual a 6 horas en el horario de invierno) (SMN, 2008).

Obteniendo en consideración estos datos se determina el área requerida para la degradación del 80% del plaguicida, de la siguiente manera.

Donde:

- $V_t = 50 \text{ L}$
- $T_s = 10800 \text{ (s)}$
- $UV_G = 25.24 \text{ (W}_{UV} \text{ m}^{-2})$ recordando que Watt, $W = \text{J/s}$
- $Q_{UV} = 15090 \text{ (J}_{UV} \text{ L}^{-1})$

$$A_r = \frac{15090(50)}{10800(25.24)} \left[\frac{\text{JL}^{-1}\text{L}}{\text{sWm}^{-2}} \right] = 2.76 \text{ m}^2$$

Despejando se determina el tiempo del proceso:

$$T_s = \frac{Q_{UV} V_t}{A_r UV_G}$$

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Determinación cromatográfica del 2,4-D

Se realizó un experimento con las siguientes condiciones de operación.

Condiciones de la muestra:

$[2,4-D]_o = 10 \text{ g/l}$, $[Fe]_o = 1.5 \text{ mM}$ y $[H_2O_2]_o = 4.5 \text{ mM}$. $pH < 3$. Se toma una muestra antes de agregar los reactivos y muestras posteriores cada 30 min con adición de 4.5 mM de H_2O_2 .

Condiciones del HPLC:

Marca HP, modelo 1050 detector de UV

Bomba cuaternaria

Longitud de onda máxima de 280 nm,

Bomba de inyección de 25 μl , fase móvil: 25% de acetonitrilo grado HPLC, 75% de ácido acético al 2%, Columna hypersil Green., método isocrático.

Tiempo de corrida: 18 min

Flujo: 1 ml/min

En la figura 8, se observa el porcentaje de 2,4-D presente en la muestra con respecto al tiempo por el método analítico cromatográfico.

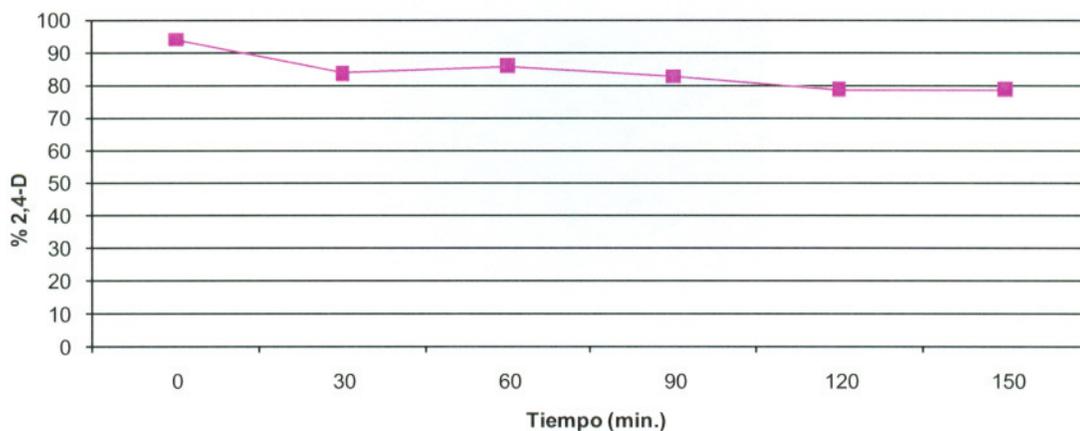


Figura 8. Porcentaje de 2,4-D presente en la muestra, determinación por HPLC

4.2 Determinación espectrofotométrica de 2,4-D

El manejo especializado del equipo cromatográfico, hace difícil su uso para el desarrollo de la experimentación, lo que motivó la búsqueda de un método analítico alternativo que proporcionara datos confiables.

Teniendo en consideración la concentración elevada (mayor a 1000 mg/L) de 2,4-D presente en la muestra resulta factible utilizar el método espectrofotométrico por lo cual se llevó a cabo la siguiente experimentación con las mismas condiciones metodológicas y climáticas.

Para ello se realizó un barrido de la muestra con 2,4-D a una dilución 1:10, así como el estándar de 2,4-D en un rango de 190 – 290 nm en un espectrofotómetro HP 8452^a UV-VIS, con ello se determinó su longitud de onda de máxima absorción en 229 nm (figura 9).

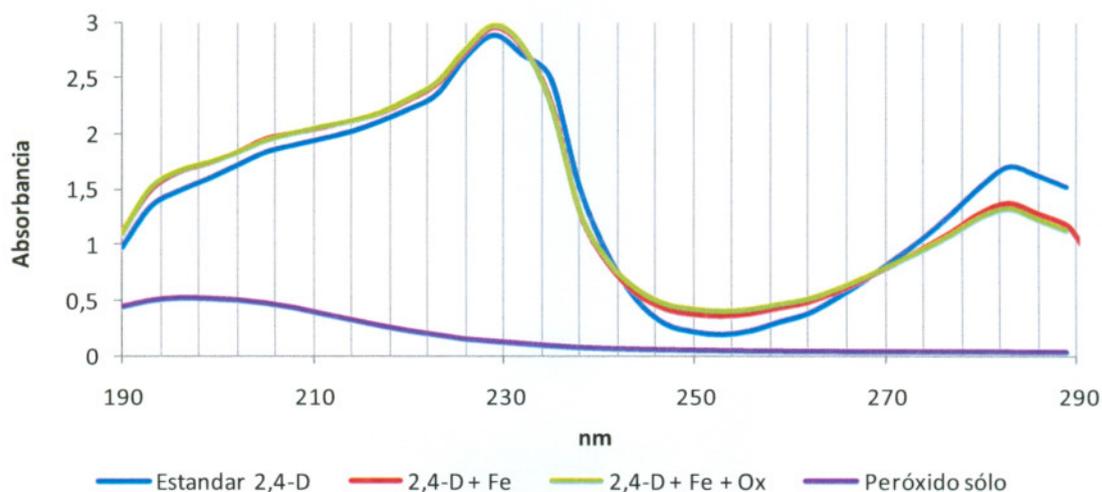


Figura 9. Gráfica de barrido de la muestra de 2,4-D concentración 0.1 g/L

Para desechar la posible interferencia con los demás factores, se realizó el barrido de la muestra con la cantidad mayor usada de hierro en el experimento, así como también la del hierro con oxalato y la cantidad de peróxido de hidrógeno.

Se analizó una segunda experimentación bajo las mismas condiciones de operación, mostrando el análisis espectrofotométrico un comportamiento muy semejante al observado por el método cromatográfico (figura 10).

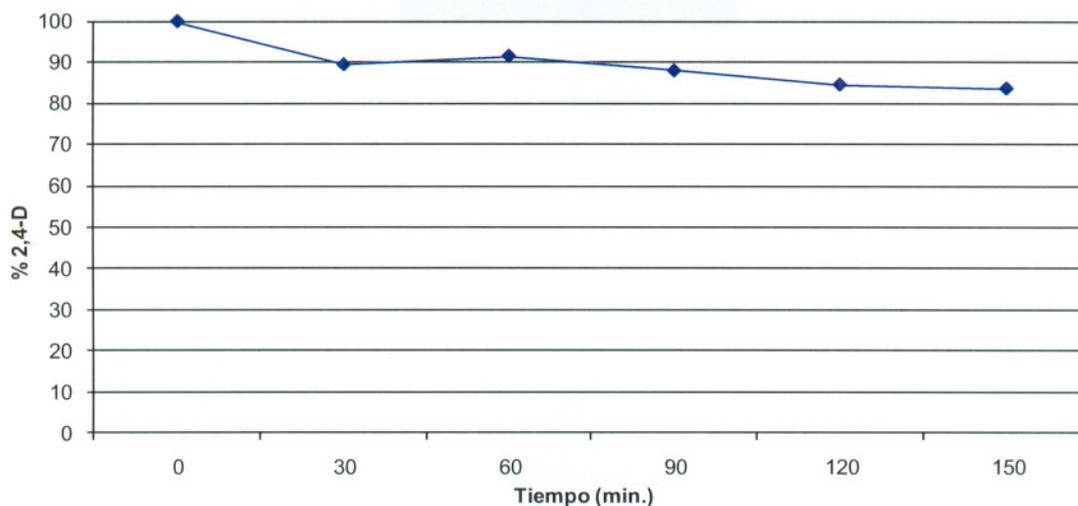


Figura 10. Porcentaje de 2,4-D en la muestra, método analítico espectrofotométrico

Se realizó una correlación con los datos obtenidos en ambos métodos analíticos.

Tabla 13. Valores de porcentaje de 2,4-D presentes en la muestra, con respecto al tiempo en ambos métodos analíticos

Tiempo (min.)	% de 2,4-D	
	HPLC	UV
0	94	100
30	84	89
60	86	92
90	83	88
120	79	85
150	79	84

Posteriormente se realizó una correlación de los datos obtenidos (figura 11)

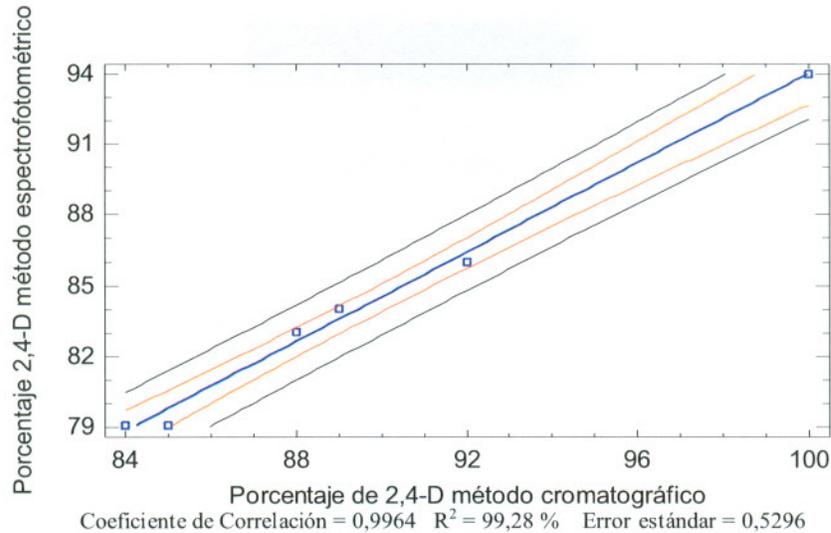


Figura 11. Correlación lineal entre valores de absorbancia y cromatografía con una $R^2 = 99.28\%$

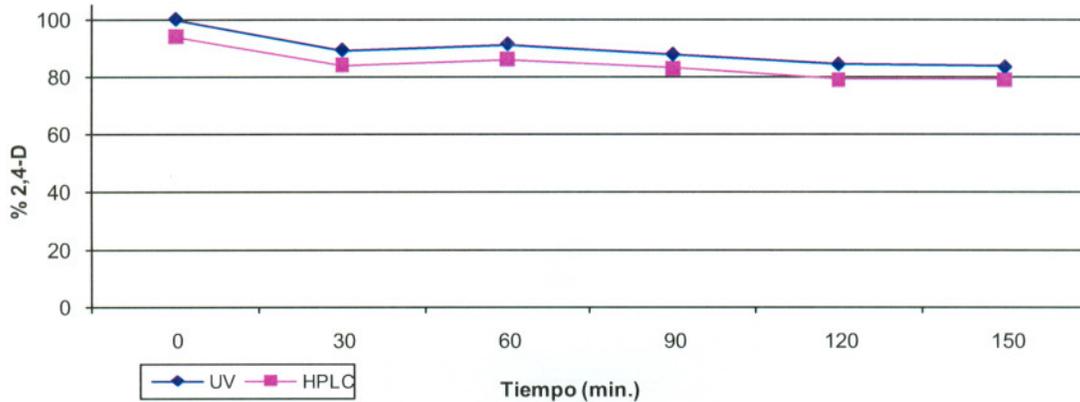


Figura 12. Comparación método cromatográfico vs espectrofotométrico

El resultado de los datos estadísticos obtenidos y la correlación $R^2 = 99.28\%$ entre ambos métodos, asegura que los datos obtenidos por el método espectrofotométrico son certeros, además libre de interferencia, por lo cual puede ser utilizado para el análisis en la determinación de 2,4-D en el sistema.

En la figura 12 se puede observar un desfase de un 7%, esto es explicado porque el método cromatográfico realizó la lectura a 280 nm que corresponde al segundo pico más alto representativo del 2,4-D, y en el método espectrofotométrico se efectuó la lectura en el pico más alto a 229 nm.

4.3 Resultados de comparación de procesos cobalto/peroximonosulfato (Co/PMS), Foto-Fenton y Foto/ferrioxalato/H₂O₂.

Se le dio tratamiento a una muestra con una concentración inicial de 10 g/L. Los procesos que se realizaron fueron el proceso Foto-Fenton, Foto-Fenton modificado y Co/PMS.

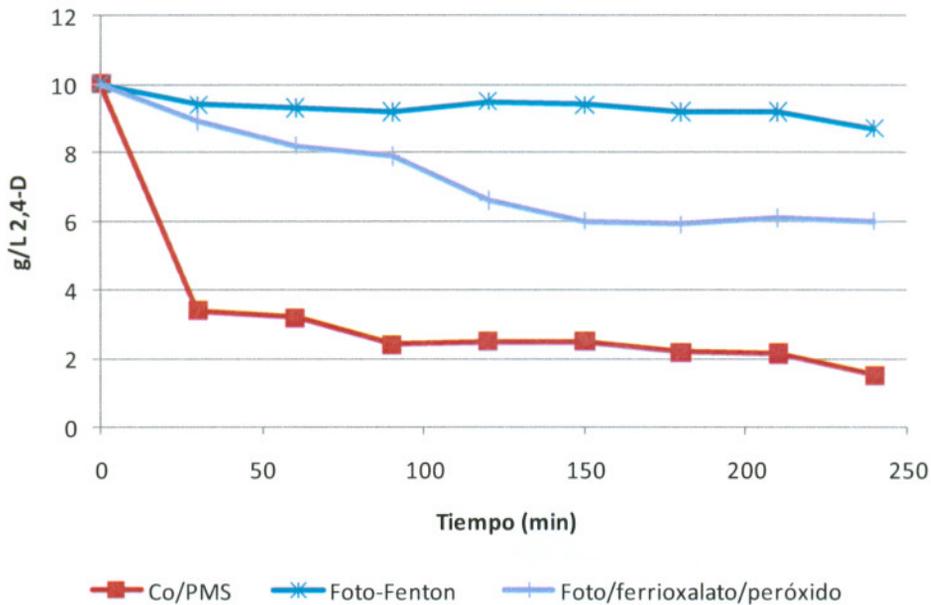


Figura 13. Comportamiento de la degradación del 2,4-D, con respecto al tiempo de los tres diferentes procesos

Estos se realizaron bajo las siguientes condiciones de operación.

(Co/PMS) $[Co^{+2}]_0 = 0.8 \text{ mM}$ $[KHSO_5]_0 = 0.008 \text{ mM}$ pH = 3

Foto-Fenton $[Fe]_0 = 1.5 \text{ mM}$ $[H_2O_2]_0 = 4.5 \text{ mM}$ pH= 3

Foto/ferrioxalato/H₂O₂ $[Fe]_0 = 1.5 \text{ mM}$ $[H_2O_2]_0 = 4.5 \text{ mM}$ $[Ox]_0 = 1.5 \text{ mM}$ pH= 3

El proceso menos eficiente en este caso fue el Foto-Fenton con una degradación del 12% en un tiempo de 240 min. Se observa una degradación lenta comparada con el proceso Co/PMS que logró una remoción de 2,4-D del 86% en un tiempo de 240 min, véase que se degradó un 63% en los primeros 30 min de proceso y posteriormente tuvo una ligera tendencia a la baja. Sin embargo, durante el proceso se formó una cantidad considerable de precipitado (figura 14) que dificultó el flujo de muestra y se formaron incrustaciones en la pared del tubo de vidrio, resultando difícil el lavado del mismo.



Figura 14. Precipitado del proceso Co/PMS

Otra desventaja del proceso Co/PMS, es el costo elevado del peroximonosulfato descartándolo como un proceso factible para la degradación de 2,4-D.

Utilizando el proceso Foto-Fenton modificado se obtuvo una degradación del 40%, que significa un 28% más que el sistema Foto-Fenton pero un 42% menos que el proceso Co/PMS, sin embargo el proceso Foto-Fenton modificado no presentó problemas con cantidades considerables de precipitado, manteniendo un flujo continuo y tubos libres de incrustaciones. Adicionalmente el costo de sus reactivos es relativamente bajo comparado con el del peroximonosulfato.

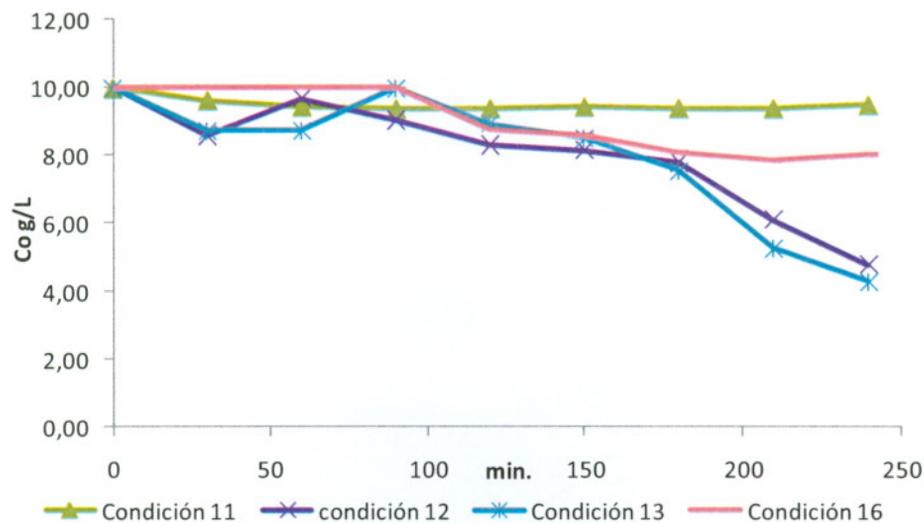
4.4 Resultados de la degradación de 2,4-D proceso Foto-Fenton modificado

Tomando en consideración los resultados de los tres procesos, se optó por profundizar en el estudio del tratamiento del 2,4-D por el proceso Foto-Fenton modificado.

Para ello se diseñó un experimento factorial 2^K donde tomamos como factores, la concentración inicial de 2,4-D, la concentración inicial de hierro, la concentración inicial de oxalato y la concentración inicial de peróxido de hidrógeno, resultando un diseño 2^4 con un total de 16 condiciones experimentales.

4.4.1 Resultados de la degradación de 2,4-D concentración inicial de 10 g/L

Como se muestra en la figura 15, la degradación del 2,4-D para una concentración inicial de 10 g/L es baja para las condiciones 11 y 16 y buena para las condiciones 12 y 13 con una degradación del 52% y 57% respectivamente.



Condición 11. $[Fe]_o = 0.45 \text{ mM}$ $[Ox]_o = 4.5 \text{ mM}$ $[H_2O_2]_o = 1.5 \text{ mM}$

Condición 12. $[Fe]_o = 1.5 \text{ mM}$ $[Ox]_o = 4.5 \text{ mM}$ $[H_2O_2]_o = 1.5 \text{ mM}$

Condición 13. $[Fe]_o = 0.45 \text{ mM}$ $[Ox]_o = 1.5 \text{ mM}$ $[H_2O_2]_o = 4.5 \text{ mM}$

Condición 16. $[Fe]_o = 1.5 \text{ mM}$ $[Ox]_o = 4.5 \text{ mM}$ $[H_2O_2]_o = 4.5 \text{ mM}$

Figura 15. Degradación del 2,4-D, concentración 10 g/L, pH = 3

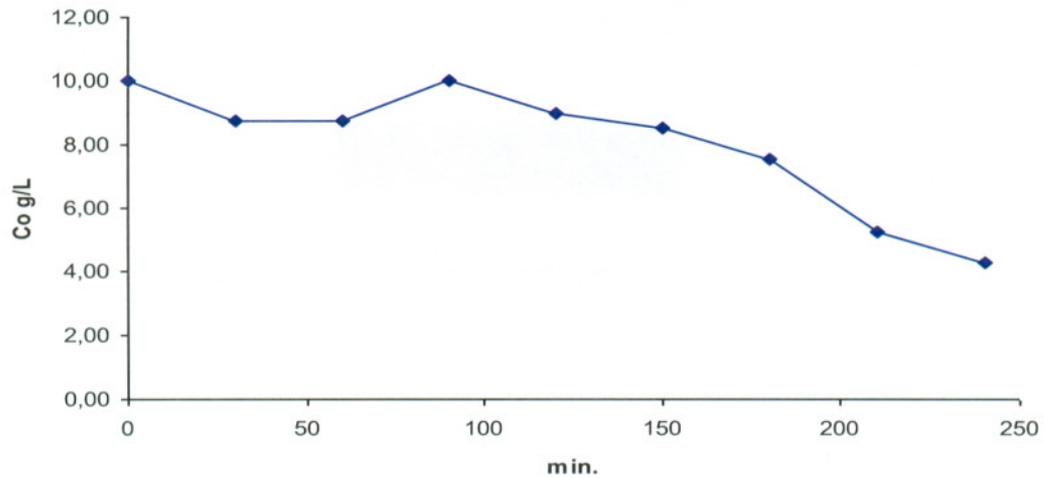


Figura 16. Degradación de 2,4-D con respecto al tiempo. Condición 13

Usando la condición 13, que tiene una relación $\text{Fe:Ox:H}_2\text{O}_2 = 1:3:10$, se logró la máxima degradación de las 8 condiciones experimentales propuestas, de una concentración inicial de 10 g/L de 2,4-D. Esto puede ser explicado por la alta concentración del contaminante ya que estos sistemas se habían tratado concentraciones menores a 1000 mg/L obteniendo eficiencias mayores al 80% de degradación.



Figura 17. Aspecto visual de la muestra al final del proceso

Visualmente la muestra obtiene un color café oscuro y de olor penetrante característico a fenol, con precipitado de flóculo blanco y aspecto grasoso en la parte del espejo de la muestra (figura 17). La causa principal puede deberse a la alta concentración aún presente de 2,4-D.

Análisis estadísticos de los datos

Diseño factorial 2^k

Número de factores experimentales: 4

Número de bloques: 1

Número de respuestas: 1

Número de corridas: 16

Grados de libertad para el error: 5

Aleatorizar: Sí

Tabla 14. Factores y niveles estudiados diseño factorial 2^4

Factores	Bajo	Alto	Unidades	Continuo
Hierro	0.45	1.5	mM	Sí
Oxalato	1.5	4.5	mM	Sí
Peróxido de Hidrógeno	1.5	4.5	mM	Sí
Conc. Inicial 2,4-D	1	10	g/L	Sí

Respuestas	Unidades
Concentración presente de 2,4-D	g/L

Se creó un diseño factorial mediante el cual se estudiarían los efectos de 4 factores en 16 corridas. El diseño debería ser corrido en un solo bloque. El orden de los experimentos ha sido completamente aleatorizado. Esto aportará protección contra el efecto de variables ocultas.

Análisis del experimento

Esta tabla 16 muestra las estimaciones para cada uno de los efectos estudiados y sus interacciones. También se muestra el error estándar de cada uno de estos efectos, el cual mide el error experimental.

Tabla 15. Efectos estimados para concentración presente de 2,4-D (g/L)

<i>Efecto</i>	<i>Estimado</i>	<i>Error Estd.</i>	<i>V.I.F.</i>
promedio	4,07937	0,464639	
A:Hierro	-0,58375	0,929279	1,0
B:Oxalato	0,29875	0,929279	1,0
C:Péroxido de Hidrógeno	-0,76875	0,929279	1,0
D:Conc Inicial 2,4-D	7,76625	0,929279	1,0
AB	-1,20375	0,929279	1,0
AC	0,70875	0,929279	1,0
AD	-0,64125	0,929279	1,0
BC	1,50125	0,929279	1,0
BD	0,17625	0,929279	1,0
CD	-0,70625	0,929279	1,0

Errores estándar basados en el error total con 5 g.l.

Tabla 16. Análisis de Varianza para concentración presente de 2,4-D

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:Hierro	1,36306	1	1,36306	0,39	0,5575
B:Oxalato	0,357006	1	0,357006	0,10	0,7608
C:Péroxido de Hidrógeno	2,36391	1	2,36391	0,68	0,4458
D:Conc Inicial 2 4 D	241,259	1	241,259	69,84	0,0004
AB	5,79606	1	5,79606	1,68	0,2518
AC	2,00931	1	2,00931	0,58	0,4801
AD	1,64481	1	1,64481	0,48	0,5209
BC	9,01501	1	9,01501	2,61	0,1671
BD	0,124256	1	0,124256	0,04	0,8570
CD	1,99516	1	1,99516	0,58	0,4815
Error total	17,2712	5	3,45424		
Total (corr.)	283,198	15			

R-cuadrada = 93,9014 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 81,7041 por ciento

Error estándar del est. = 1,85856

Error absoluto medio = 0,852813

Estadístico Durbin-Watson = 1,09873 (P=0,0034)

Autocorrelación residual de Lag 1 = 0,43006

La tabla ANOVA particiona la variabilidad de la concentración presente de 2,4-D en piezas separadas para cada uno de los efectos. De esta manera prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, el efecto de la concentración inicial de 2,4-D tiene un valor-P menor que 0,05, indicando que es significativamente diferente de cero con un nivel de confianza del 95,0%.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo estadístico, así ajustado, explica 93,9014% de la variabilidad en concentración presente de 2,4-D. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 81,7041%.

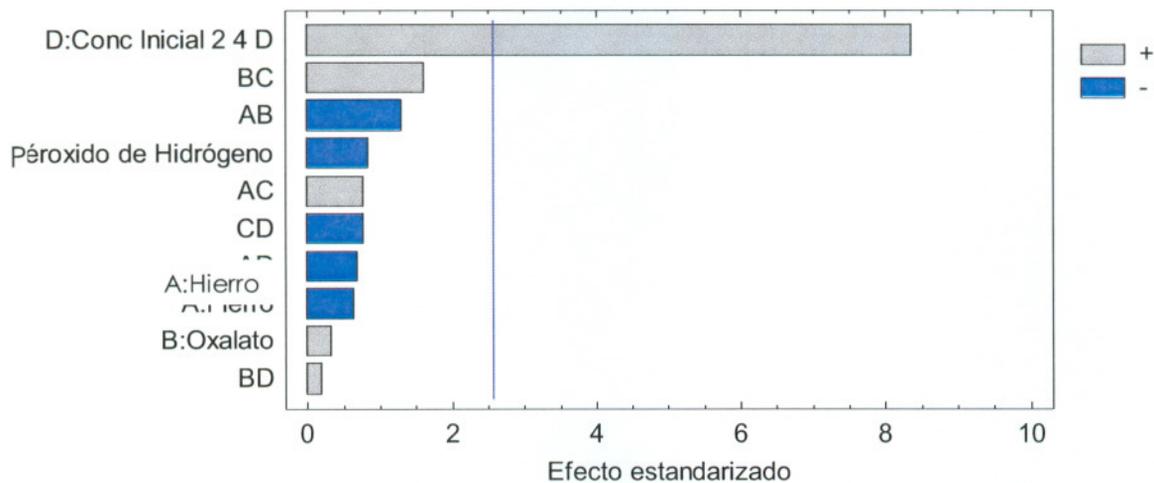


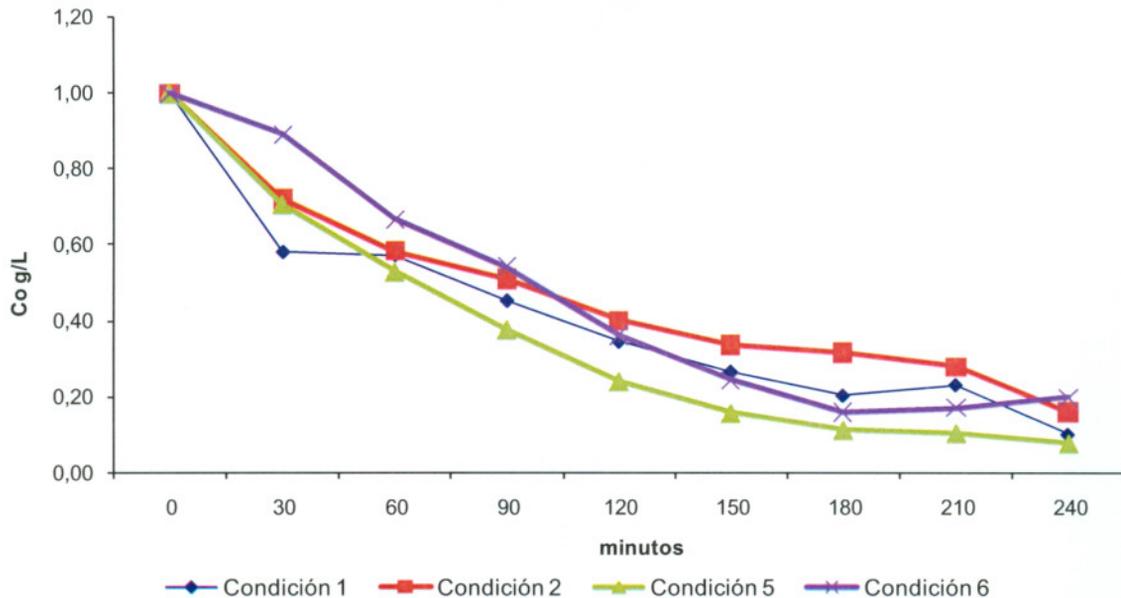
Figura 18. Diagrama de Pareto, concentración presente de 2,4-D diseño factorial 2⁴

En el diagrama de Pareto podemos comprobar estadísticamente que la concentración inicial de 2,4-D en el nivel más alto, que es 10 g/L, es el factor significativo, contra el nivel más bajo que de 1 g/L.

Este resultado puede ser obvio, sin embargo no hay que descartar que una degradación del 57% de una concentración inicial de 10 g/L, represente la degradación de 5.7 g/L de 2,4-D.

4.4.2 Resultados de la degradación de 2,4-D concentración inicial de 1 g/L.

De las 16 condiciones experimentales, 8 corresponden a una concentración inicial de 1 g/L de 2,4-D. La siguiente ilustración muestra 4 condiciones diferentes con un comportamiento similar con respecto al tiempo.



Condición 1. $[\text{Fe}]_0 = 0.45 \text{ mM}$ $[\text{Ox}]_0 = 1.5 \text{ mM}$ $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1.5 \text{ mM}$

Condición 2. $[\text{Fe}]_0 = 1.5 \text{ mM}$ $[\text{Ox}]_0 = 1.5 \text{ mM}$ $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1.5 \text{ mM}$

Condición 5. $[\text{Fe}]_0 = 0.45 \text{ mM}$ $[\text{Ox}]_0 = 1.5 \text{ mM}$ $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4.5 \text{ mM}$

Condición 6. $[\text{Fe}]_0 = 1.5 \text{ mM}$ $[\text{Ox}]_0 = 1.5 \text{ mM}$ $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4.5 \text{ mM}$

Figura 19. Comportamiento de la degradación de 2,4-D con respecto al tiempo

Nótese que en estas condiciones existe una relación $\text{Ox}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:1$ ó $1:3$, lo que puede explicar el comportamiento en la degradación de 2,4-D con respecto al tiempo y que estas condiciones hayan logrado las mayores eficiencias. La condición 5 (figura 20), logró una remoción del 92% en un tiempo de 240 min siendo ésta la condición más eficiente del proceso foto-Fenton modificado, existiendo una relación $\text{Fe}:\text{Ox}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:3:10$. Esta relación fue la misma relación para la que se obtuvo la mayor degradación de 2,4-D a una concentración inicial de 10 g/L.

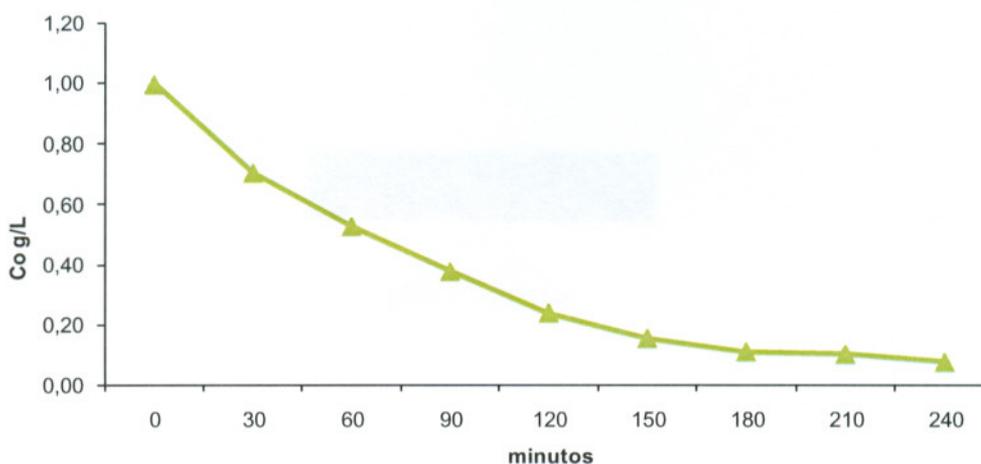
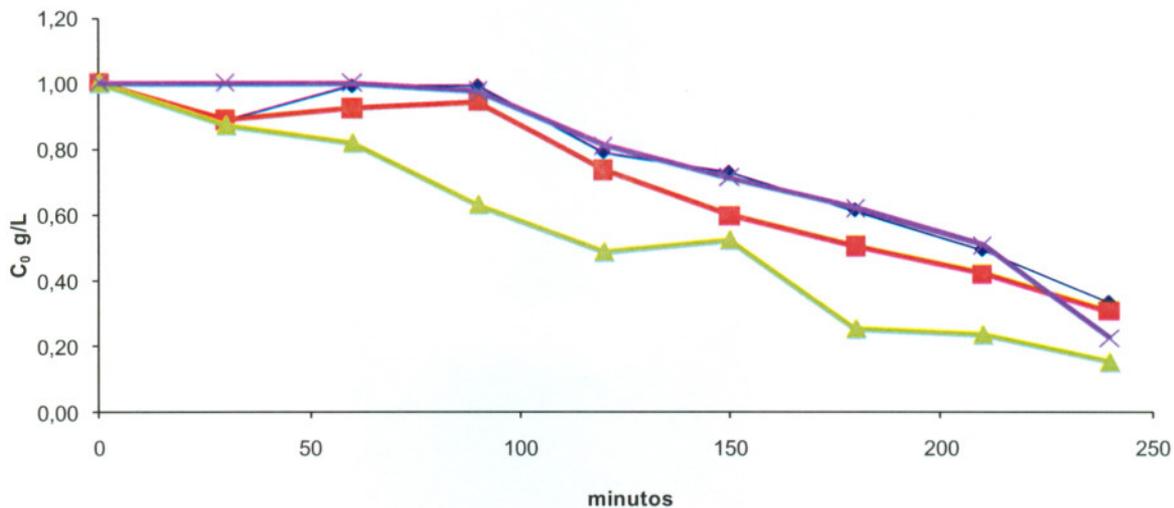


Figura 20. Degradación del 2,4-D con respecto al tiempo de proceso. Condición 5

En contraste, se puede observar en la figura 21, un comportamiento atípico, que puede ser cuestionado por la relación $H_2O_2 : Ox := 1:1$ ó $1:3$, contrario a lo observado en la ilustración 18, donde la relación es $Ox:H_2O_2 = 1:1$ ó $1:3$. Esto muestra que la cantidad de oxalato podría ser significativa para una buena degradación en el proceso.



◆ Condición 3 ■ Condición 4 ▲ Condición 7 ✕ Condición 8

Condición 3. $[Fe]_o = 0.45 \text{ mM}$ $[Ox]_o = 4.5 \text{ mM}$ $[H_2O_2]_o = 1.5 \text{ mM}$

Condición 4. $[Fe]_o = 1.5 \text{ mM}$ $[Ox]_o = 4.5 \text{ mM}$ $[H_2O_2]_o = 1.5 \text{ mM}$

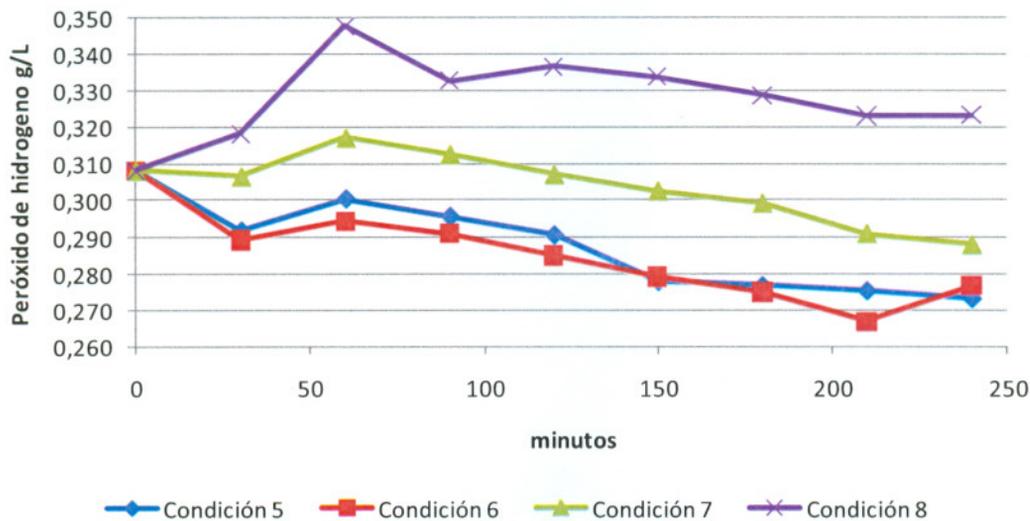
Condición 7. $[Fe]_o = 0.45 \text{ mM}$ $[Ox]_o = 4.5 \text{ mM}$ $[H_2O_2]_o = 4.5 \text{ mM}$

Condición 8. $[Fe]_o = 1.5 \text{ mM}$ $[Ox]_o = 4.5 \text{ mM}$ $[H_2O_2]_o = 4.5 \text{ mM}$

Figura 21. Degradación del 2,4-D comportamiento atípico

La condición 3 resultó la menos eficiente con una degradación del 66% y si observamos su relación $\text{Fe}:\text{Ox}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:10:3$, es la misma relación para la que se obtuvo la menor remoción para la concentración de 10 g/L. La relación de oxalato es mucho mayor que la del peróxido.

Referente a la cantidad de peróxido de hidrógeno, la figura 22 muestra un agotamiento con respecto al tiempo en las 4 condiciones. Sin embargo es más evidente en las condiciones 5 y 6 donde se maneja relación $\text{Ox}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:3$. La cantidad de peróxido en el proceso va en decremento con respecto a la cantidad inicial, contrario a la condición 8 en esta, se utiliza menos peróxido por lo que a los 60 minutos no decrece y permanece estable a los 0.33 g/L.



Condición 5.	$[\text{Fe}]_0 = 0.45 \text{ mM}$	$[\text{Ox}]_0 = 1.5 \text{ mM}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4.5 \text{ mM}$
Condición 6.	$[\text{Fe}]_0 = 1.5 \text{ mM}$	$[\text{Ox}]_0 = 1.5 \text{ mM}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4.5 \text{ mM}$
Condición 7.	$[\text{Fe}]_0 = 0.45 \text{ mM}$	$[\text{Ox}]_0 = 4.5 \text{ mM}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4.5 \text{ mM}$
Condición 8.	$[\text{Fe}]_0 = 1.5 \text{ mM}$	$[\text{Ox}]_0 = 4.5 \text{ mM}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4.5 \text{ mM}$

Figura 22. Peróxido de hidrógeno presente en el proceso

Observando lo mostrado en la figura 23, las condiciones 1 y 2 que presentan el mismo comportamiento que las mostradas en las condiciones 7 y 8. En cambio, las condiciones 3 y 4 tienen un menor decremento inclusive en algún momento existe mayor peróxido en el proceso que el inicial. Las condiciones 3 y 4 fueron las menos eficientes en la degradación de 2,4-D con un 66% y 69% de remoción.

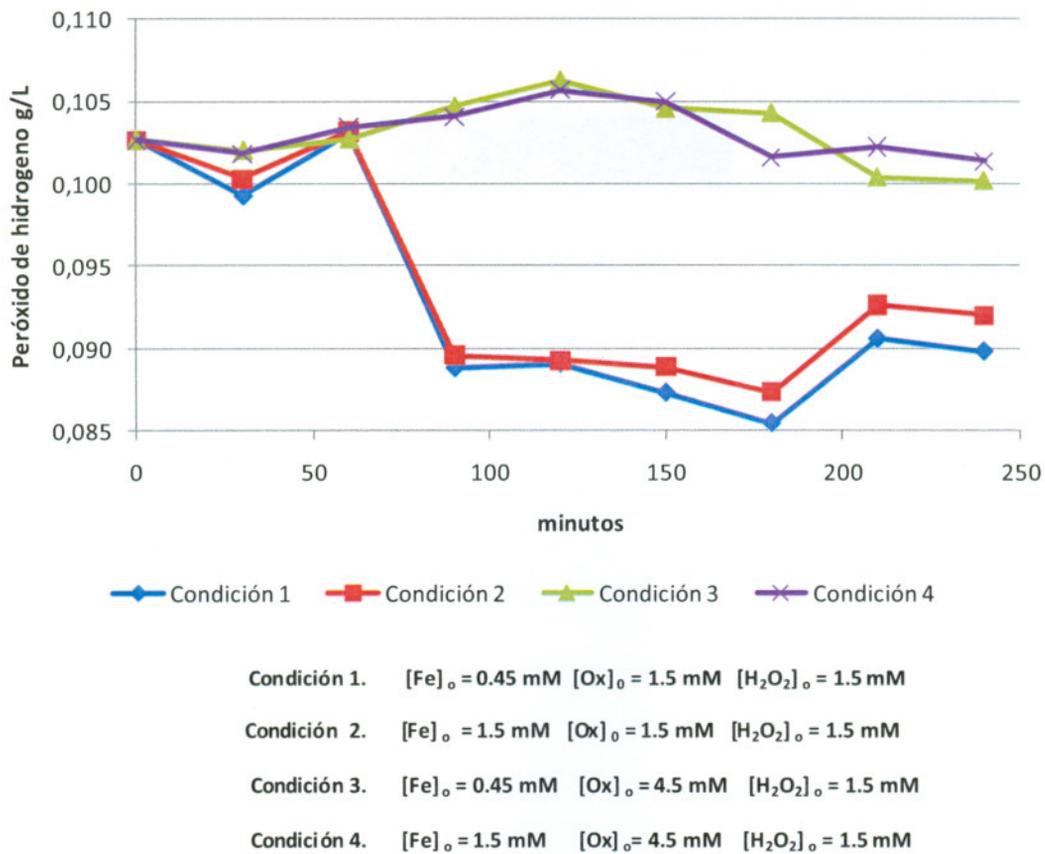


Figura 23. Comportamiento del peróxido de hidrógeno presente en el proceso

De acuerdo al análisis estadístico donde se estudiaron 4 factores experimentales, se observa que el factor determinante fue el nivel más alto de 2,4-D que corresponde a una concentración de 10 g/L, se tomó la decisión de eliminar este factor y mantener una concentración inicial de 1 g/L, para estudiar el comportamiento de los factores que son el hierro, oxalato y peróxido. Esto nos da un diseño factorial 2^3 . Los resultados son los siguientes:

Diseño Factorial 2³

Número de factores experimentales: 3

Número de bloques: 1

Número de respuestas: 1

Número de corridas: 8

Grados de libertad para el error: 1

Aleatorizar: Sí

Tabla 17. Factores y niveles estudiados diseño factorial 2³

<i>Factores</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Unidades</i>	<i>Continuo</i>
Hierro	0.45	1.5	mM	Sí
Oxalato	1.5	4.5	mM	Sí
Peróxido	1.5	4.5	mM	Sí

<i>Respuestas</i>	<i>Unidades</i>
Conc. presente 2-4 D	g/L

Se creó un diseño factorial que estudiará los efectos de 3 factores en 8 corridas. El diseño fue corrido en un solo bloque. El orden de los experimentos ha sido completamente aleatorizado. Esto aporta protección contra el efecto de variables ocultas. Solamente hay disponible 1 grado de libertad para estimar el error experimental.

Análisis del Experimento

Esta tabla 19, muestra las estimaciones para cada uno de los efectos estimados y las interacciones. También se muestra el error estándar de cada uno de estos efectos, el cual mide el error del muestreo experimental.

Tabla 18. Efectos estimados para concentración presente 2,4-D (g/L)

<i>Efecto</i>	<i>Estimado</i>	<i>Error Estd.</i>	<i>V.I.F.</i>
promedio	0,19625	0,00625	
A:Hierro	0,0575	0,0125	1,0
B:Oxalato	0,1225	0,0125	1,0
C:Peróxido	-0,0625	0,0125	1,0
AB	-0,0325	0,0125	1,0
AC	0,0425	0,0125	1,0
BC	-0,0725	0,0125	1,0

Errores estándar basados en el error total con 1 g.l.

Tabla 19. Análisis de Varianza para concentración presente 2,4-D

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:Hierro	0,0066125	1	0,0066125	21,16	0,1363
B:Oxalato	0,0300125	1	0,0300125	96,04	0,0647
C:Peróxido	0,0078125	1	0,0078125	25,00	0,1257
AB	0,0021125	1	0,0021125	6,76	0,2338
AC	0,0036125	1	0,0036125	11,56	0,1821
BC	0,0105125	1	0,0105125	33,64	0,1087
Error total	0,0003125	1	0,0003125		
Total (corr.)	0,0609875	7			

R-cuadrada = 99,4876 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 96,4132 por ciento

Error estándar del est. = 0,0176777

Error absoluto medio = 0,00625

Estadístico Durbin-Watson = 1,5

Autocorrelación residual de Lag 1 = 0,125

La tabla ANOVA particiona la variabilidad de concentración presente de 2,4-D en piezas separadas para cada uno de los efectos. Esto prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, ninguno de los efectos tiene una valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%.

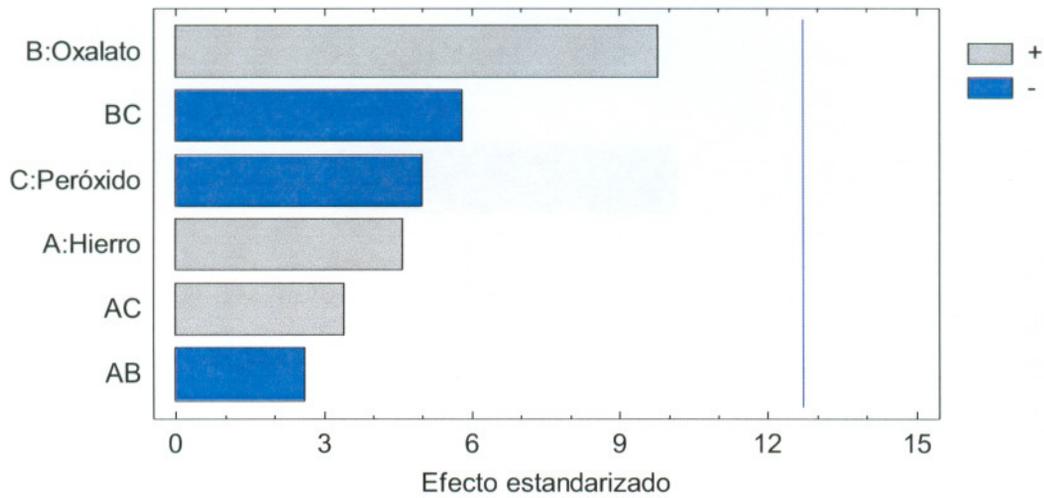


Figura 24. Diagrama de Pareto para concentración presente de 2,4-D, diseño factorial 2^3 con un nivel de confianza del 95%

Se puede observar que el oxalato en su nivel más alto (4.5mM) es el factor determinante en el proceso foto-Fenton modificado con un nivel de confianza en los datos del 90% (figura 25), pero no del 95% (figura 24). Sin embargo esto reafirma que la mejor degradación de 2,4-D en concentraciones de 1 y 10 g/L haya sido aquellas relaciones de $Fe:Ox:H_2O_2 = 1:3:10$ donde la cantidad de oxalato es menor con respecto al peróxido y mayor con respecto al hierro.

También se observa que la relación de $Ox:H_2O_2$ en el nivel más bajo 1.5 mM de Oxalato contra 1.5 mM H_2O_2 es más determinante durante el proceso que la relación con el hierro.

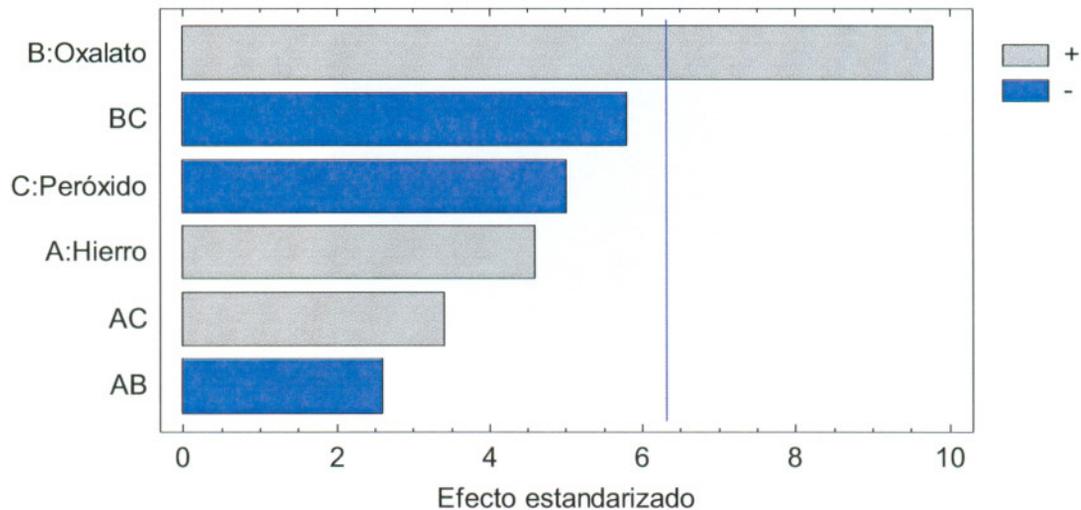


Figura 25. Diagrama de Pareto para concentración presente de 2,4-D, diseño factorial 2^3 con un nivel de confianza del 90%

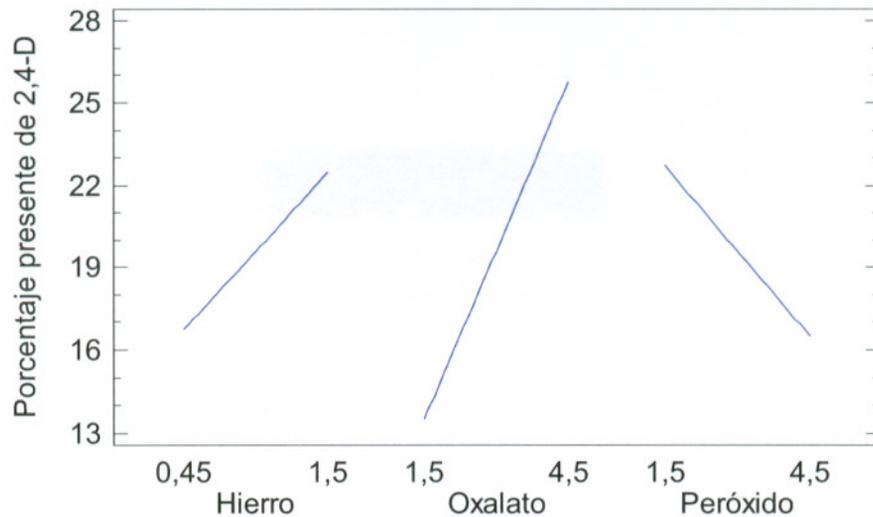


Figura 26. Efectos principales para la concentración presente de 2,4-D, en el diseño factorial 2^3

En esta gráfica podemos apreciar claramente el efecto del oxalato con respecto al hierro y peróxido, así como la afinidad con el efecto del peróxido.

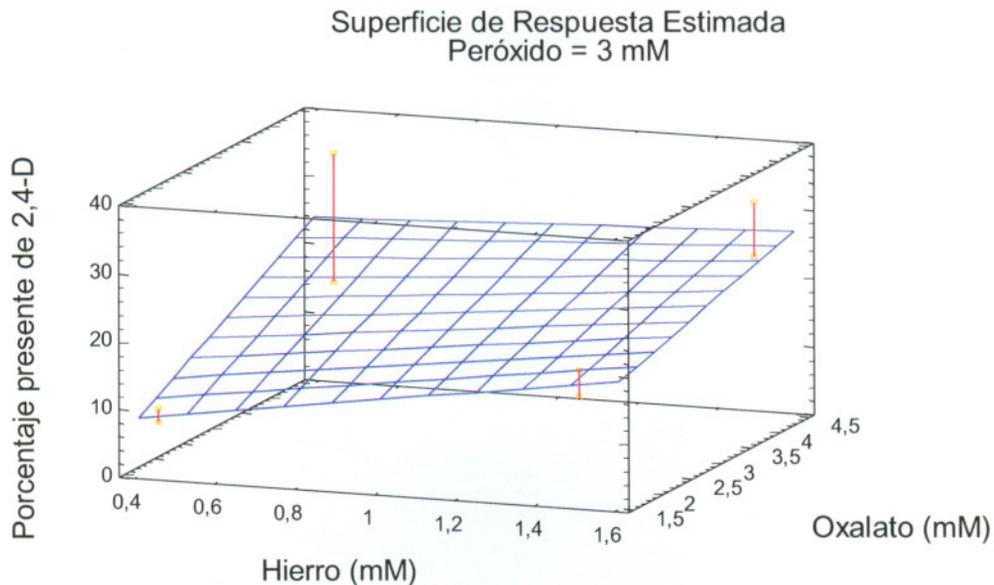


Figura 27. Superficie de respuesta estimada

En la figura 27 se muestra que para obtener una mayor eficiencia de nuestro proceso, manteniendo el H_2O_2 a una concentración de 3 mM, se tendría que mantener una relación de 0,45 mM de hierro y una concentración no mayor de 1,5 mM de oxalato. Esto considerando que el reactivo de mayor costo es el peróxido de hidrógeno.

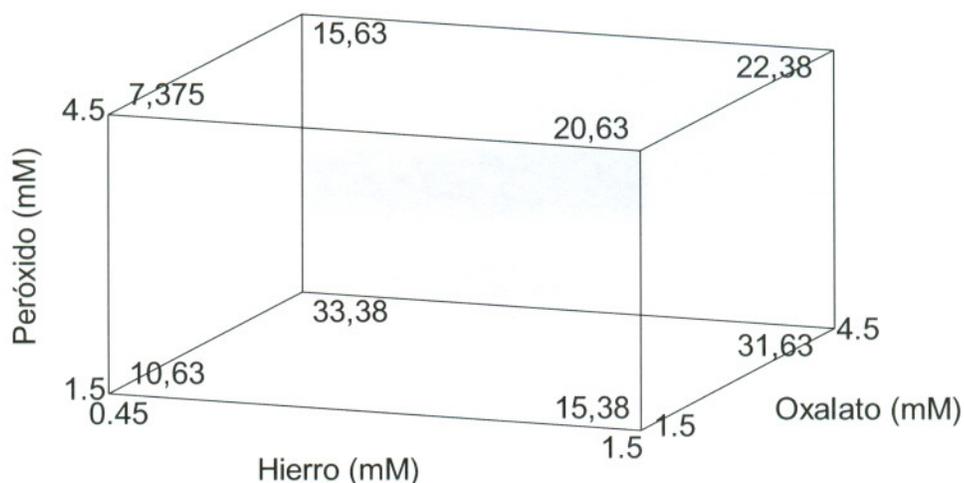


Figura 28. Gráfica de cubo para concentración presente de 2,4-D

Otra manera de ver la relación de los factores con respecto a concentración de 2,4-D presentes en la muestra, es la gráfica de cubo donde, las combinaciones entre los factores y niveles altos y bajos nos sugieren que para obtener degradaciones mayores debe existir una relación $\text{Fe}:\text{Ox}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:3:10$.

4.5 Resultados de las 3 repeticiones de la condición óptima del proceso foto-Fenton modificado

De acuerdo a los resultados obtenidos en el diseño experimental, y tomando en consideración que el diseño fue sin repeticiones, se validó la condición que presenta la mayor degradación de 2,4-D realizando tres repeticiones. Esta condición dada por $[\text{Fe}]_o = 0.45 \text{ mM}$, $[\text{Ox}]_o = 1.5 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_o = 4.5 \text{ mM}$, $[\text{2,4-D}]_o = 1 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 3$.

Cabe señalar que en esta ocasión se midió la cantidad de energía acumulada con el objetivo de escalar el experimento a un volumen mayor de muestra.

Las repeticiones se trataron en diferentes días, obteniéndose la energía acumulada con la ecuación de la energía (1), los valores obtenidos se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 20. Promedio de energía y 2,4-D presente

Tiempo segundos	* Q_{UV} (kJ L^{-1})	2,4-D Presente (g/L)
0	1,5145	1,00
1800	3,2273	0,87
3600	5,1389	0,68
5400	7,2013	0,56
7200	9,4151	0,44
9000	11,6157	0,28
10800	13,8037	0,22
12600	16,0129	0,17
14400	18,2443	0,16

*Determinada por la ecuación de la energía acumulada (1).

En la figura 29, se grafica el promedio de la 3 repeticiones y muestra la desviación estandar entre cada uno de los puntos, lo que determina que no existe variación significativa entre ellos. Este comportamiento se ajusta a una correlación exponencial con una $R^2 = 0,9898$

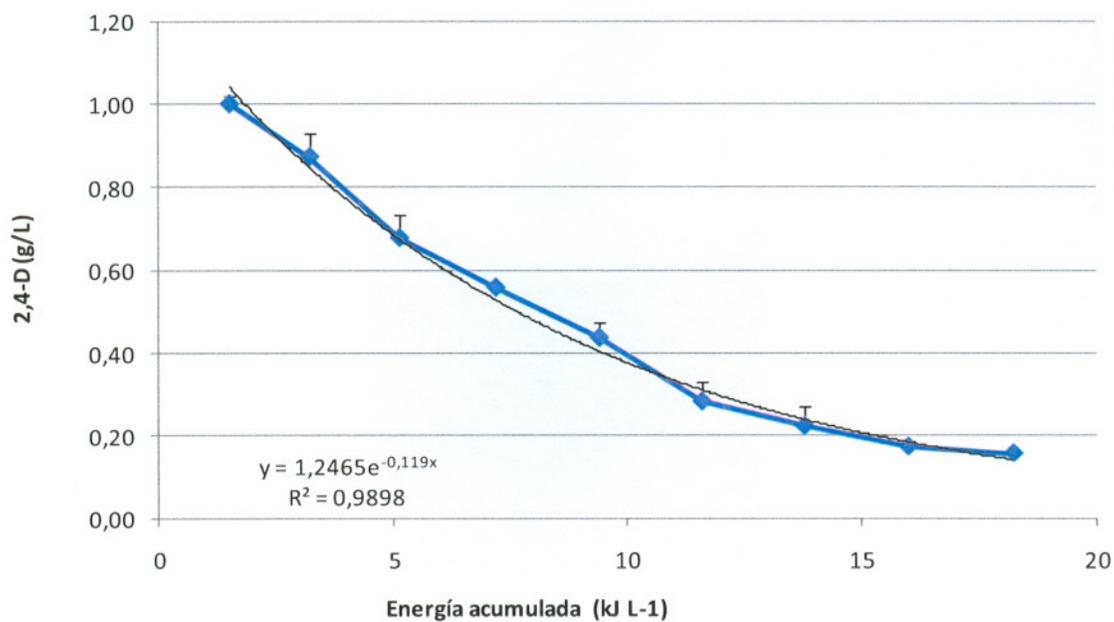


Figura 29. Desviación estándar entre cada una de las repeticiones

Es importante mencionar que la degradación promedio fue 82% contra la condición experimental 5 que logró una degradación del 92%, esto puede ser explicado por la irradiación en marzo que es mucho mayor que la irradiación tomada en noviembre.

El comportamiento típico de degradación del 2,4-D con respecto al tiempo puede observarse en la figura 30.

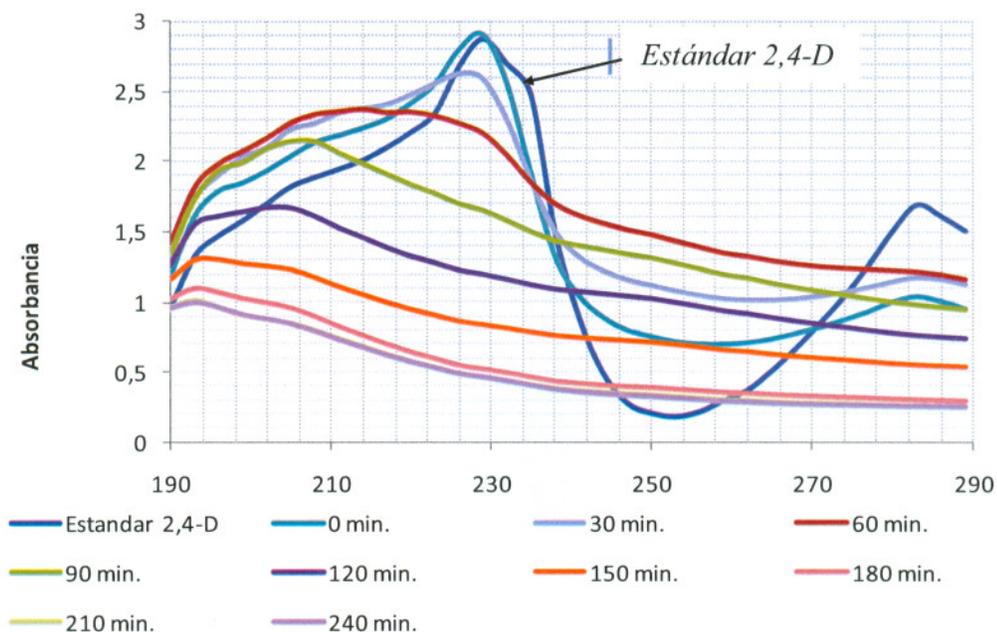


Figura 30. Comportamiento típico de degradación de 2,4-D, con respecto al tiempo

4.6 Resultados del cálculo de área de colección

Teniendo en consideración que se deseara una degradación del 80% como mínimo, se tomaron las siguientes consideraciones:

Volumen total de la muestra = 50 L con una concentración inicial de 1 g/L

Energía acumulada

Según la ecuación de la tendencia exponencial de la figura 29, y considerando una degradación del 80% se tiene que:

$$y = 1.2465 e^{-0,119x} \quad \text{solo sí} \quad X = \frac{\ln\left(\frac{Y}{1.2465}\right)}{-0.119}$$

$$X = \frac{\ln\left(\frac{Y}{1.2465}\right)}{-0.119} = 15.376 \text{ KJ L}^{-1} = 15376 \text{ JL}^{-1}$$

Tiempo de proceso

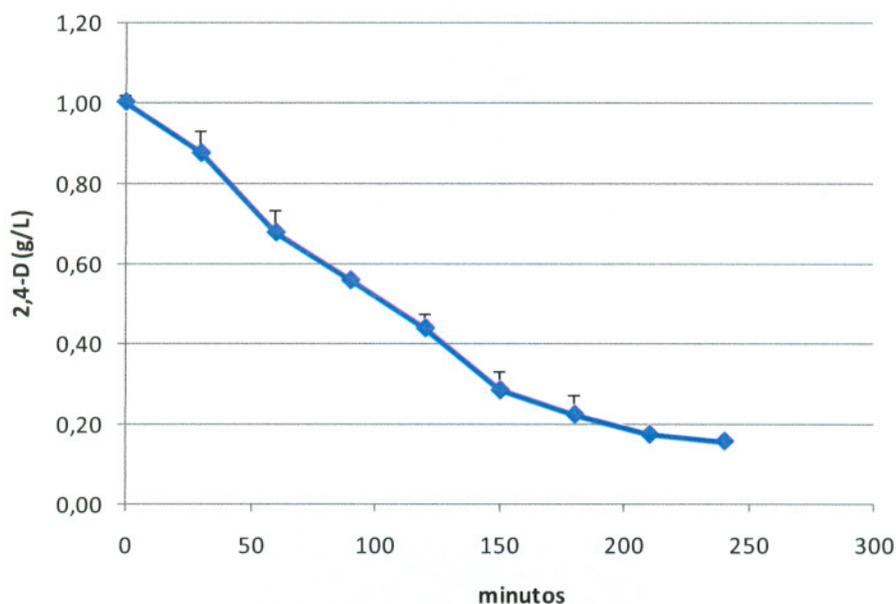


Figura 31. Degradación vs tiempo de proceso

Teniendo como referencia la figura 31, existe un tiempo de proceso aproximado de 200 min para degradar el 80%.

Irradiación promedio durante el tiempo de proceso

De acuerdo a la irradiación local, mostrada en la figura 7, se estima una irradiación promedio de 25.24 W m^{-2} durante las 3 horas más intensas.

Sustituyendo en la ecuación 2 tenemos:

$$A_r = \frac{15376(50)}{10800(25.24)} \left[\frac{\text{JL}^{-1}\text{L}}{\text{sWm}^{-2}} \right] = 2.82 \text{ m}^2$$

Las dimensiones de nuestro colector son de 1.42 m de ancho y 1.92 m de alto resultando un área de colección de 2.7 m^2

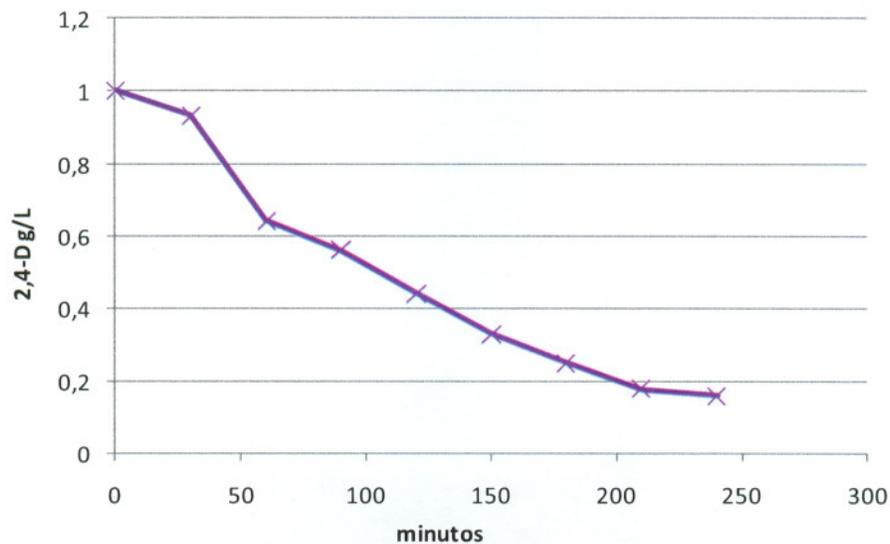


Figura 32. Degradación de 2,4-D con las condiciones estimadas de operación

Utilizando la ecuación de la tendencia exponencial en el proceso que degradó el 80% de la muestra en un tiempo real de 3 hrs 16 min, cuando el tiempo estimado era de 3 horas logrando una confiabilidad del 90%. Así mismo se confirmó que el área fue la realmente calculada con un error de 0.12 m^2 .

Tabla 21. Condiciones estimadas de operación para lograr una degradación del 80%

$Q_{UV}(kJUVL^{-1})$	$V_t (L)$	$T_s (s)$	$UV_G(WUVm^{-2})$	* $Ar(m^2)$ <small>teórica</small>	$Ar(m^2)$ <small>real</small>
15,37	50	10800	25,24	2,82	2,70

*Valor calculado por la ecuación (2)

4.7 Resultados de la determinación del tiempo de proceso

Se trató de calcular el tiempo de proceso, teniendo como variable el volumen de la muestra.

Área de colección: 2.7 m²

Volumen total de la muestra = 30 L con una concentración inicial de 1 g/L

Energía acumulada

Como en este caso el volumen de la muestra cambió a 30 L y se conoce el área de colección entonces se calcula la energía acumulada con la ecuación (1)

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_{CPC}}{V_t} \qquad \Delta t n = t_n - t_{n-1} \qquad (1)$$

Resultando una energía acumulada de 21.5 KJ L⁻¹, tomando como referencia la irradiación del día anterior.

Irradiación promedio durante el tiempo de proceso

De acuerdo a la irradiación local, mostrada en la figura 7, se estima una irradiación promedio de 22.57 W m⁻² durante las 3 horas del experimento.

Tiempo de proceso

Despejando la ecuación (2) obtenemos que:

$$T_s = \frac{Q_{UV} V_t}{A_r UV_G} = \frac{21500 (30)}{2.7 (22.57)} \left[\frac{JL^{-1}L}{m^2 Wm^{-2}} \right] = 10584s$$

Como se observa en la figura 33, y con referencia a la ecuación de la línea de tendencia se logra una degradación del 80% en un tiempo de 150 minutos que corresponde a 2 hrs. 30 min, contra el estimado que fue de 10584 segundos que corresponden a 2 hrs. 55 min lo que representa una diferencia de -25 min.

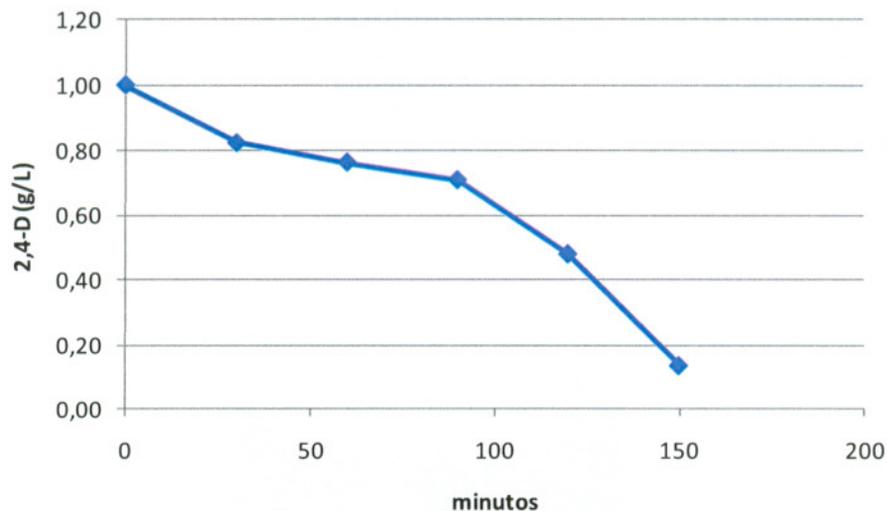


Figura 33. Comportamiento degradación 2,4-D

También se puede observar un comportamiento atípico, debido a que se adicionó peróxido de hidrógeno de dudosa procedencia, al observar este comportamiento en el transcurso del tiempo se corrigió el error.

Tabla 22. Condiciones de estimadas de operación para el cálculo del tiempo de proceso

$Q_{UV}(kJUVL^{-1})$	$V_t (L)$	$A_r(m^2)$	$UV_G(WUVm^{-2})$	* $T_s(hr)$ teórico	$T_s(hr)$ real
21,5	30	2,7	22,57	2:55	2:35

4.8 Determinación del tiempo del proceso para degradar el 80% de 2,4-D, variando el volumen y manteniendo la misma área del colector

Se verificó el cálculo del tiempo de proceso, teniendo como variante el volumen de la muestra.

Área de colección: 2.7 m²

Volumen total de la muestra = 40 L con una concentración inicial de 1 g/L

Energía acumulada

Como en este caso el volumen de la muestra cambió a 40 L y se conoce el área de colección 2.7 m². Es necesario recalcular la energía acumulada con la ecuación (1)

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_{CPC}}{V_t} \quad \Delta t n = t_n - t_{n-1} \quad (1)$$

Resultado de la energía acumulada es 13.9 KJ L⁻¹, tomando como referencia la irradiación del día anterior.

Irradiación promedio durante el tiempo de proceso

De acuerdo a la irradiación local, mostrada en la figura 7, se estima una irradiación promedio de 24.96 W m⁻² durante las 3 horas del experimento.

Tiempo de proceso

Despejando la ecuación (2) obtenemos que:

$$T_s = \frac{Q_{UV} V_t}{A_r UV_G} = \frac{13900 (40)}{2.7 (24.96)} \left[\frac{JL^{-1}L}{m^2 Wm^{-2}} \right] = 8250s$$

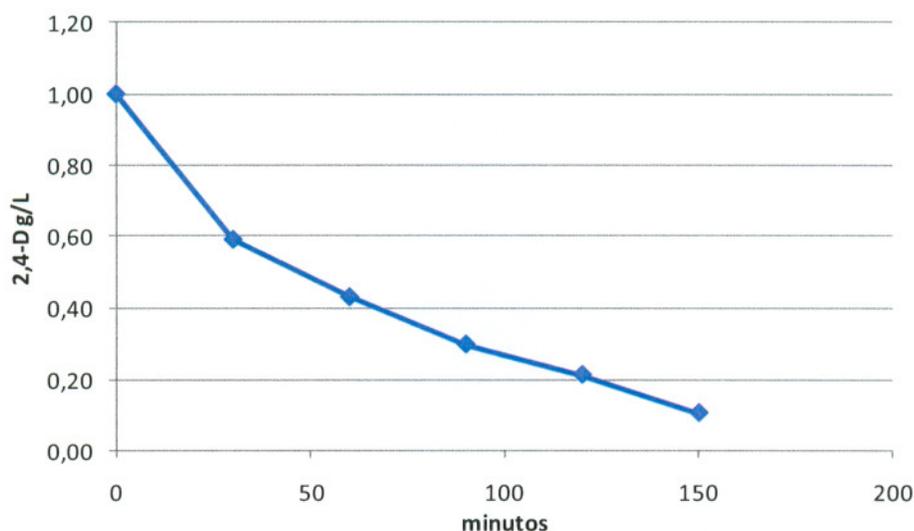


Figura 34. Comportamiento degradación 2,4-D con respecto al tiempo de proceso

En la figura 33, se puede observar que el tiempo aproximado de degradación fue de 120 minutos que corresponden a 2 hrs. El tiempo estimado según la ecuación (2), fue de 8250 segundos lo que corresponderá 2 hrs. 18 min.

Tabla 23. Condiciones estimadas de operación para determinación del tiempo de proceso

Q_{UV} (kJUV L-1)	V_t (L)	A_r (m-2)	UV_G (WUV m-2)	T_s (hr) teórica	T_s (hr) real
13,9	40	2,7	24,96	2:18	2:00

CONCLUSIONES

Se demostró que el proceso foto-Fenton modificado presenta ventajas económicas y de operación con respecto al proceso Co/PMS. El proceso Co/PMS logró una degradación de una concentración de 10 g/L 2,4-D del 86%, sin embargo resulta inoperable por su alta formación de precipitados y el elevado costo del reactivo del peroximonosulfato (PMS).

Con respecto al sistema foto-Fenton, se logró una degradación del 12% contra un 40% degradado por el Foto-Fenton modificado para la misma concentración.

Las concentraciones elevadas de 2,4-D por encima de 1000 mg/L, resultan difíciles de degradar con el sistema foto-Fenton modificado, aún así se logra una degradación del 57% de una concentración inicial de 10 g/L de 2,4-D en una relación $\text{Fe}:\text{Ox}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:3:10$.

Se comprobó con un 95% de confiabilidad estadística que la concentración inicial de 2,4-D si es determinante para una eficiente degradación en el proceso foto-Fenton modificado.

Se observaron degradaciones hasta del 92% para la concentración de 1 g/L de 2,4-D, en relaciones de $\text{Ox}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:1(1.5 \text{ mM} : 1.5 \text{ mM})$ ó $1:3 (1.5 \text{ mM} : 4.5 \text{ mM})$ en el nivel más bajo de oxalato. Además se mostró que resultan degradaciones menores al 66% y un comportamiento atípico en las condiciones que se manejó una relación $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Ox} = 1:1 (4.5 \text{ mM} : 4.5 \text{ mM})$ ó $1:3 (1.5 \text{ mM} : 4.5 \text{ mM})$, en el nivel más alto de oxalato.

La condición de experimentación en que se logró una mayor degradación de 2,4-D a una concentración de 1 g/L fue cuando se manejó la relación 0.45 mM Fe, 1.5 mM de Ox y 4.5 mM de H_2O_2 (1:3:10) con una degradación del 92% y su comportamiento de degradación es repetible y baja variación estándar.

Se señaló estadísticamente que la relación de oxalato en el proceso foto-Fenton modificado resultó ser el factor determinante en la eficiencia de degradación de 2,4-D con un nivel de confianza del 90%. Así mismo se observó que es más determinante la relación $H_2O_2:Ox$, que la que pueda existir con el hierro.

La obtención de relación energía acumulada por litro sobre área de colección, ayuda a la determinación del área requerida del colector solar, así como a pronosticar el tiempo de proceso, aún variando los volúmenes de tratamiento con un mínimo de error.

PERSPECTIVAS

Los resultados de este trabajo, pueden ser aplicados a la implementación de un tratamiento para degradar los lavados de envases de plaguicidas que son compactados en los centros de acopio pero que actualmente no llevan ningún procedimiento de degradación de los remanentes o el lavado de los mismo envases.

Los resultados generados muestran degradaciones de hasta el 50% en concentraciones de 10 g/L lo que sugiere que el proceso es aplicable también al tratamiento de las aguas de lavado de los reactores de producción dentro de las mismas empresas productoras de herbicidas. Así mismo se podría adaptar como tecnología para el tratamiento de plaguicidas caducos.

La utilización de la radiación solar como fuente de energía en este trabajo, y el resultado de degradar 50 L de plaguicida a una concentración de 1 g/L en 3 horas con un área de colección de 2.7 m², ha demostrado con su eficiencia, que son una alternativa de proceso avanzado de oxidación, asociando la sencillez en su diseño, costos bajos de operación y mantenimiento. Los requerimientos técnicos son mínimos, lo cual podría resolver muchos de los problemas actuales en las descargas específicamente localizadas de plaguicidas que contaminan los cuerpos de agua. Se comprobó también que el proceso puede ser adaptado a las necesidades del usuario, ya que puede estandarizarse su operación o preveer su funcionamiento como un proceso controlado de producción.

Esta tecnología puede adaptarse también para lavado de los envases de plaguicidas para volver a ser utilizados para el mismo fin.

Se puede presumir que la generación de productos secundarios generados por este proceso es baja y sólo se trata de precipitados y deja abierto un tema de estudio más profundo sobre este tema.

Inclusive esta tecnología puede ser adoptada como una medida de mitigación en los impactos ambientales generada por los plaguicidas y ser anexada al Plan de Manejo de Envases Vacíos de Agroquímicos y Afines (PLAMEVAA).

GLOSARIO

Ácido málico. O su forma ionizada, el malato ($C_4H_6O_5$) (del latín *Malus domestica* que significa manzana) es uno de los ácidos más abundantes de la naturaleza y es fácilmente metabolizable por los microorganismos.

Ácido tartárico. Es un ácido carboxílico. Su fórmula es: $HOOC-CHOH-CHOH-COOH$, con fórmula molecular $C_4H_6O_6$. Su peso molecular es 150. Contiene, por tanto, dos grupos carboxílicos y dos grupos alcohol en una cadena de hidrocarburo lineal de longitud cuatro

Actinómetro. Instrumento meteorológico que se utiliza para medir la intensidad de la radiación solar, -mide el calor solar recibido en la unidad de tiempo- basado en la comparación del calentamiento de una lámina metálica por los rayos solares y por una corriente eléctrica.

Anorexia. Falta de apetito o ansia de adelgazar; pérdida de apetito

Auxina. Es miembro de un grupo de hormonas vegetales; son sustancias naturales que regulan muchos aspectos del desarrollo vegetal.

Bentonita. Es una arcilla constituida principalmente por el mineral montmorillonita sódica (un silicato de aluminio hidratado).

Bioacumulación. Se produce cuando ciertos productos son transmitidos a lo largo de la cadena alimenticia, por lo que acaban siendo acumulados, llegando a producirse concentraciones miles de veces superiores a la cantidad inicial que se encontraba en el ambiente. Por ello, el ser humano, que se alimenta de otros seres que se encuentran por debajo suyo en la cadena alimenticia y que han acumulado en sus organismos estas sustancias, absorbe grandes concentraciones de productos que tardan años en disolverse y que pueden conllevar graves riesgos para la salud.

Cambios hematológicos. Cambios en el aumento del volumen sanguíneo

Cateco. Estructura química formada por un anillo.

Coma. En medicina, es un estado severo de pérdida de conciencia, que puede resultar de una gran variedad de condiciones.

Compuesto organoclorado. Es un compuesto químico orgánico, es decir, compuesto por un esqueleto de átomos de carbono, en el cual, algunos los átomos de hidrógeno unidos al carbono, han sido reemplazados por átomos de cloro.

Compuestos alifáticos. Extensa serie de moléculas orgánicas formadas esencialmente por cadenas lineales o ramificadas de átomos de carbono. Entre los compuestos alifáticos se encuentran los alcanos, alquenos y alquinos, y todos sus derivados.

Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs). Conocidos internacionalmente por sus siglas en inglés, POPs (Persistent Organic Pollutants) son sustancias químicas especialmente perjudiciales para el medio ambiente y la salud humana. En la naturaleza producen los fenómenos de bioacumulación y biomagnificación, provocando sus peores consecuencias en las especies superiores de la cadena trófica, como los seres humanos.

Los COPs se acumulan en los tejidos grasos y permanecen en el medio ambiente durante mucho tiempo. De esta forma, pueden provocar efectos nocivos en los ecosistemas y en los seres vivos, como cáncer, interferencia en la capacidad reproductiva de muchas especies, disminución en el desarrollo intelectual de niños, debilitamiento del sistema inmunológico, etc.

Cromosoma. (Del griego *chroma*, color, y *soma*, cuerpo o elemento) es cada uno de los pequeños cuerpos en forma de bastoncillos en que se organiza la cromatina del núcleo celular.

Clinoptilolita. Arcilla de la familia de la zeolita con afinidad para adsorber cationes como el amonio. Se emplea en la filtración química.

Cromátida. Es una de las unidades longitudinales de un cromosoma duplicado

Degradación. Descomposición de una sustancia por rotura de los enlaces que unen los elementos químicos que la forman. Puede producirse por acción del oxígeno, la luz, el calor y ciertos microorganismos.

DQO. (Demanda química de oxígeno) Cantidad requerida de Oxígeno para la descomposición química de un producto. Medida en PPM.

Estupor. Estado en el que no se responde a la estimulación y se acompaña de inmovilidad y mutismo.

Fotones. Cada una de las partículas que componen un rayo de luz.

Halogenación. Es el proceso químico mediante el cual se adicionan uno o varios átomos de elementos del grupo de los halógenos (grupo VII de la tabla periódica) a una molécula, generalmente orgánica.

Hematología. Especialidad que estudia las enfermedades de la sangre.

Hormona luteinizante. Es una hormona proteínica secretada por la glándula pituitaria anterior. En las mujeres, un incremento en los niveles de esta hormona en la mitad del ciclo provoca la ovulación, en los hombres, la hormona luteinizante estimula la producción de testosterona.

Histología. Es la ciencia que estudia todo lo referente a los tejidos orgánicos: su estructura microscópica, su desarrollo y sus funciones.

Mineralización. La degradación de materia orgánica a dióxido de carbono, agua o hidrácidos, óxido o sales minerales de otros elementos existentes.

Miotonía. Espasmo de los músculos que se produce al iniciarse un movimiento de los mismos.

Neurotóxico. Producto que tiene acción tóxica selectiva sobre el sistema nervioso. Algunos de estos productos, utilizados como armas químicas, pueden penetrar en el organismo a través de la piel. Los neurotóxicos más conocidos son compuestos químicos del fósforo.

Propiedades organolépticas son el conjunto de descripciones de las características físicas que tiene la materia en general, como por ejemplo su sabor, textura, olor color. Todas estas sensaciones producen al comer una sensación agradable o desagradable.

Quinona (o benzoquinona). Es uno de los dos isómeros de la ciclohexanodiona o bien un derivado de los mismos. Su fórmula química es $C_6H_4O_2$.

Recalcitrante. Material que nunca había existido en la naturaleza y por lo tanto los microorganismos no poseen enzimas para degradarlo. De aquí que se consideren no biodegradables o recalcitrantes. Los términos no son completamente precisos sin embargo, ya que ahora se sabe que muchos compuestos clasificados como recalcitrantes son degradados lentamente en el suelo o en medios acuosos

Reacción de Fenton. Llamada así por su descubridor en 1894, H.J.H. Fenton, es la que se produce al reunir peróxido de hidrógeno con hierro, dando como resultado la generación de radicales altamente reactivos del hidroxilo (OH). Su uso práctico está en el tratamiento de contaminantes del tipo de los fenoles, el formaldehído, los BTEX, los pesticidas, etc.

Sorción. Es un término general utilizado para describir la asociación de compuestos químicos en forma disuelta o gaseosa con el suelo, sin referirse a un mecanismo específico.

UTC. Tiempo Universal Coordinado (*Universal Time Coordinated* ó **UTC** por su acrónimo en inglés),. El UTC (CNM) es una realización física del UTC. De la escala de tiempo UTC (CNM) se generan los tiempos asociados a los tres husos horarios de la nación. La Hora Oficial en los Estados Unidos Mexicanos se deriva del valor del Patrón Nacional de Escalas de Tiempo es cual es establecido en términos del UTC(CNM) y de correcciones de por un número entero de horas de acuerdo a las siguientes relaciones:

El tiempo del Huso Horario de la Zona Centro es igual a $UTC (CNM)-N$

El tiempo del Huso Horario de la Zona Pacífico es igual a $UTC (CNM)-(N+1)$

El tiempo del Huso Horario de la Zona Noroeste es igual a $UTC (CNM)-(N+2)$

en donde N es igual a 5 horas en el horario de verano e igual a 6 horas en el horario de invierno.

1, 2,4-THB. 1, 2,4-trihidroxibenceno

2-CHQ. 2, cloro 1,4-hidroquinona

2-CBQ. 2, cloro 1,4-benzoquinona

2,4 – D. Ácido 2,4-diclorofenoxiacético

2,4 – DCP. 2,4-diclorofenol

2,4 – DCR. 2,4-diclororesorcinol

4,6 – DCR. 4,6-diclororesorcinol

BIBLIOGRAFÍA

- Al Momani F., González O., Sans C. y Espulgas S., 2004. Combining photo-Fenton process with biological sequencing batch reactor for 2,4-dichlorophenol degradation. *Water Science and Technology* Vol. 49 No 4 pp 293–298.
- Bacardit J., Garcia-Molina V., Bayarri B., Giménez J., Chamarro E., Sans C. y Espulgas S. 2007. Coupled photochemical-biological system to treat biorecalcitrant wastewater. *Water Science & Technology* Vol. 55 No 12 pp 95–100
- Bailón R., 2005. Apuntes de análisis de datos experimentales.
- Balmer, M.E. y Sulzberger B., 1999. Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate system: Effects of pH and oxalate. *Environ. Sci. Technol.* 33 (14), 2418-2424.
- Balzani V. y Carassiti V., 1970. *Photochemistry of Coordination Compounds*. Academic Press, New York.
- Bandala E., Domínguez Z, Rivas F. y Gelover S. 2007. Degradation of atrazine using solar driven Fenton-like advance oxidation processes. *Journal of Enviromental Sciencie and Health Part B*. Vol. 42, 21–26
- Bandala E., Peláez M., Dionysios D., Gelover S, Garcia J. y Macías D. 2007. Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) using cobalt-peroxymonosulfate in Fenton-like process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 186, 357–363
- Barbeni M., Minero C. y Pelizzetti E., 1987. Chemical degradation of chlorofhenols with Fenton's reagent. *Chemosphere* 16, 2225-2237.

- Bejarano F., 2007. El 2,4-D, de arma química a campeón de ventas para las corporaciones transnacionales en Reporte 2,4-D RAZONES PARA SU PROHIBICIÓN MUNDIAL. PP 5-16.
- Bielski, B.H., Cabelli D., Arudi R. y Ross A., 1985. Reactivity of $\text{HO}^2/\text{O}^{-2}$ radicals in aqueous solution. J. Phys. Chem. Ref. Data 14 (4), 1041-1100.
- Bolton J., Ravel M., Cater S. y Safarzadeh-Amiri A. (1996). Homogeneous solar photodegradation of contaminants in water. Solar engineering ASME, 53-60
- Blanco J., Malato S., Maldonado M., y M V., (2004). The Albaida plant: First commercial step in solar detoxificación. *Global symposium on recycling, waste treatment and clean technologies*. Madrid, España.
- Buxton G. y Greenstock C., 1988. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution. J. Phys. Chem. Ref. Data 17 (2), 513-886.
- De Laat J. y Gallard, H., 1999. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: Mechanism and kinetic modeling. Environ. Sci. Technol. 33 (16), 2726 – 2732.
- Destailats H. y Hoffmann M, 2000 Environ. Sci. Technol., Vol. 34, 311-317
- Domènech X., Wilson F. y Marta I., 2001 Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes en Programa iberoamericano de ciencia y tecnología para el desarrollo CYTED. pp 8-9.
- Eisenberg G., 1943. Colorimetric determination of hydrogen peroxide. Industrial and engineering chemistry. Vol. 15, N° 5, (327-328).

- Faust B., 1994. A review of the photochemical redox reactions of iron (III) species in atmospheric, oceanic, and surface waters: Influences on geochemical cycles and oxidant formation. In: Helz, G.R., Zepp, R.G., Crosby, D.G. (Eds.), Aquatic and Surface Chemistry. Lewis, Boca Raton, FL, pp. 3-37.
- GEMI., 2004. Planes de Manejo, propuesta de GEMI, un enfoque con sentido común empresarial. México. 2, 4 – 11, 19 – 21 p.
- Hardwick T., 1957. The rate constant of the reaction between ferrous ions and hydrogen peroxide in acid solution. Can. J. Chem. 35, 428-436.
- Harikrishan V. y Usha S., 2007. 2,4-D. Revisión crítica de 2,4-D en Reporte 2,4-D para su prohibición mundial. pp 19-22.
- Hislop K. y Bolton J., 1999. The photochemical generation of hydroxyl radicals in the UV-vis/ferrioxalate H₂O₂ system. Environ. Sci. Technol. 33 (18), 3119 – 3126.
- Houston P y Pignatello J., 1996. Reduction of of perchloroalkanes by ferrioxalate-generated carboxylate radical preceding mineralization by the photo-Fenton reaction. Environ. Sci. Technol. 30 (12), 3457-3463
- Kang N., Lee D. y Yoon, J., 2002. Kinetic modeling of fenton oxidation of phenol and monochlorophenols. Chemosphere 47 (9), 915 – 924.
- Kiwi J., Pulgarin C., Peringer P. y Grätzel, M. (1993). Beneficial effects of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in waste water treatment. Applied Catal. B: Environ., 3, 85–99.
- Malato S., Julián B., Claudio A. y Erick B., 2001. Degradación de plaguicidas. En Programa iberoamericano de ciencia y tecnología para el desarrollo CYTED

- Martínez M., 2001. *Eliminación del herbicida 2,4-D por medio de zeolitas y arcillas*. Tesis doctoral. Universidad Autónoma del Estado México. Facultad de Ingeniería.
- Mulazzani Q., D'Angelantonio M. y Venturi M., Hoffmann, oxalate ions with radiation-generated radicals in aqueous solution. Methyviologen as a mechanistic probe. *J. Phys. Chem.* 90 (21), 5352-5437.
- Neta P., Huie R. y Ross A., 1988. Rate constants for the reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (3) 1027-1284.
- National Research Council. Iron. Baltimore, MD, University Park Press, 1979.
- Oturan M., 2000 An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2,4-D.
- Pulgarin C. y Kiwi J., 1996. Overview on Photocatalytic and Electrocatalytic Pretreatment of Industrial Non-Biodegradable Pollutants and Pesticides. *CHIMIA International Journal for Chemistry*, 50, 3, pp. 50-55(6)
- Ronchkind-Dubinsky M., Saylor G. y Blackburn J. Microbiological decomposition chlorinated aromatic compounds. pp .108-112
- Rush J. y Bielski B., 1985. Pulse radiolytic studies of the reactions HO_2O^{2-} with Fe(II)/Fe(III) ions. The reactivity of HO_2O^{2-} with ferric ions and its implication on the occurrence of the Haber-Weiss reaction. *J. Phys. Chem.* 89 (23) 5062-5066.
- Safarzadeh-Amiri A., Bolton J. y Carter S., 1996. ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water. *Solar Energy* 56 (5), 439-443.

- Safarzadeh-Amiri A., Bolton J. y Carter S., 1996. ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water. *Wat. Res.* 31 (4), 787-798.
- Schettino B., Sandoval G., Castañeda C. y López A. 2007. Biodegradación anaerobia del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) suplementada con fuentes alternas de carbono.
- Soo-M. Kim, S.-U. G. y A. V. (1997). "Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction." *Elsevier Science Ltd* 35(N° 4): 239-248.
- Trillas M., Peral J. y Domènech X., 1996. Photocatalyzed Degradation of Phenol, 2,4-Dichlorophenol, Phenoxyacetic Acid and 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid over Supported/TiO₂ in a Flow System. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 67, 237 – 242.
- Walling C. y Goosen A., 1973. Mechanisms of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates. *J. Am. Chem. Soc.* 95, 2987 – 2991.
- Yunho L., Joonseon J., Changha L., Soomyung K. y Jeyong Y., 2003. Influence of various reaction parameters on 2,4-D removal in photo/ferrioxalato/H₂O₂ process. *Chemosphere.* Vol. 51 pp 901-902.