

Evaluación de la degradación del Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por Fotocatálisis Heterogénea

Edna Beatrice Ayala Sol

Escuela Agrícola Panamericana, Zamorano
Honduras
Noviembre, 2016

ZAMORANO
CARRERA DE AMBIENTE Y DESARROLLO

Evaluación de la degradación del Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por Fotocatálisis Heterogénea.

Proyecto especial de graduación presentado como requisito parcial para optar
al título de Ingeniera en Ambiente y Desarrollo en el
Grado Académico de Licenciatura

Presentado por

Edna Beatrice Ayala Sol

Zamorano, Honduras

Noviembre, 2016

Evaluación de la degradación del Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D) por Fotocatálisis Heterogénea.

Edna Beatrice Ayala Sol

Resumen. La evaluación de la degradación del herbicida 2,4-D se realizó en el laboratorio de química de la Escuela Agrícola Panamericana, Zamorano por medio de fotocatalisis heterogénea. Donde se buscó evaluar la degradación del herbicida 2,4-D empleando fotocatalisis heterogénea en un reactor de lámpara UVC a escala laboratorio. Además de evaluar la influencia de las variables de operación en el proceso de fotocatalisis en la eficacia de la remoción del herbicida 2,4-D y determinar el porcentaje de remoción. Se simuló el agua residual con concentraciones de 6, 18 y 24 mg/L del herbicida utilizando óxido de cinc como catalizador a concentraciones de 0.3, 0.6 y 1 g/L. donde se tomaron alícuotas de cada muestra cada 30 minutos para analizarlas en el espectrofotómetro para determinar que variable afectaba en la degradación. Obteniendo de este trabajo que la concentración de 6 mg/L es la mínima utilizada para degradar más rápido que las otras dos, con respecto a la cantidad de catalizador que se utilizó. Por otro lado se logró degradar un 49% con la concentración de 6 mg/L de 2,4-D y 0.6 g/L de ZnO como catalizador y 33% con concentración de 24 mg/L y 0.3 de ZnO en 3 horas. Concluyendo con este experimento que la fotocatalisis heterogénea es un PAO que logra degradar contaminantes como los herbicidas y que en especial el 2,4-D se logra mayor remoción a mayor tiempo que trabaje el reactor.

Palabras clave: Aguas residuales, herbicida, óxido de cinc, procesos avanzados de oxidación.

Abstract. Evaluation of degradation of the herbicide 2,4-D was performed in the chemistry laboratory of the Pan-American Agricultural School, Zamorano through heterogeneous photocatalysis. Where we sought to evaluate the degradation of the commercial herbicide 2, 4-D using heterogeneous photocatalysis in a UVC lamp reactor laboratory scale. In addition to evaluating the influence of the operating variables in the process of heterogeneous photocatalysis on the efficiency of removal of 2,4-D and determine the percentage of removal of the herbicide. Sewage water was simulated with concentrations of 6, 18 and 24 mg/L of the herbicide using zinc oxide as catalyst at concentrations of 0.3, 0.6 and 1 g/L. where subsamples of each sample were taken every 30 minutes to place them in the spectrophotometer for measuring the absorbance and to determine which variable affecting degradation. In addition to finding the percentage of removal. Obtaining this experiment that the concentration of 6 mg/L which is the minimum used was degraded faster than the other two with respect to the amount of catalyst used. Furthermore it was found that in three hours was achieved with 49% degrade concentration 6mg/L 2,4-D and 0.6 g/L of ZnO as a catalyst. Concluding with this experiment heterogeneous photocatalysis is achieved PAOs that degrade pollutants such as herbicides and especially 2, 4-D is accomplished degrade but greater removal would be achieved as long as the reactor work more time.

Keywords: Advanced oxidation processes, herbicide, sewage water, zinc oxide.

CONTENIDO

Portadilla	i
Página de firmas	ii
Resumen	iii
Contenido	iv
Índice de Cuadros, Figuras y Anexos.....	v
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	9
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	14
4. CONCLUSIONES.....	21
5. RECOMENDACIONES.....	22
6. LITERATURA CITADA.....	23
7. ANEXOS.....	26

ÍNDICE DE CUADROS, FIGURAS Y ANEXOS

Cuadros	Página
1. Procesos Avanzados de Oxidación.....	5
2. Corridas experimentales para el proceso de fotocatalisis del 2,4-D.....	11
3. Resultados de la Curva de Calibración.....	12
4. Concentraciones iniciales y finales de 2,4-D para obtener el porcentaje de remoción.....	20

Figuras	Página
1. Estructura química del ácido 2,4- diclorofenoxiacético (2,4-D).....	3
2. Estructura química del ingrediente activo del plaguicida Mertect®.....	7
3. Reactor fotocatalítico elaborado para la degradación del herbicida 2,4-D.....	9
4. Fases del proceso para la obtención de Óxido de Cinc.....	10
5. Espectrograma Ultravioleta visible de las soluciones estándares de 2,4-D.....	11
6. Curva de Calibración del 2,4-D.....	12
7. Muestras de 6 mg/L a diferentes concentraciones de ZnO.....	14
8. Muestras de 18 mg/L con diferentes concentraciones de ZnO.....	15
9. Muestras de 24 mg/L con diferentes concentraciones de ZnO.....	16
10. Catalizador a 0.3 g/L con diferentes concentraciones de 2,4-D en relación a tiempo.....	17
11. Catalizador a 0.6 g/L con diferentes concentraciones de 2,4-D en relación al tiempo.....	18
12. Catalizador a 1 g/L con diferentes concentraciones de 2,4-D en relación al tiempo.....	19

Anexos	Página
1. Equipo utilizado para el estudio.....	26
2. Datos de muestras a concentración de 6 mg/L de 2,4-D.....	26
3. Datos de muestras a concentración de 18 mg/L de 2,4-D.....	26
4. Datos de muestras a concentración de 24 mg/L de 2,4-D.....	27

1. INTRODUCCIÓN

Los recursos naturales son la fuente de desarrollo y avance de las poblaciones en el mundo. Uno de los recursos más degradados por las actividades del hombre y de mayor relevancia es el agua. En los países subdesarrollados el 80% de sus aguas residuales no poseen ningún tratamiento contaminando los cuerpos de agua donde se desechan. Los principales contaminantes originados por las actividades humanas que se destacan son los microbios patógenos, metales pesados, materia orgánica, sedimentos en suspensión y pesticidas. La minería, la extracción del petróleo y acero son industrias que generan contaminación de metales pesados liberándolos en los cursos de agua (Organización de las Naciones Unidas para la Educación Ciencia y Cultura [UNESCO], 2009). Otro tipo de industria que también contamina, son las textilerías ya que sus aguas residuales están cargadas de distintos contaminantes como colorantes, almidones, reactivos químicos, que necesitan de tratamientos antes de disponerlos a un cuerpo de agua (Mendoza, 2009). Por otro lado las zonas urbanas generan aguas con sedimentos en suspensión y contaminantes emergentes como son productos de higiene personal, drogas, fármacos y otros, los cuales se encuentran en zonas depuradoras de aguas residuales indicando que no se degradan por tratamientos biológicos convencionales por lo que pueden generar problemas en las aguas receptoras (Carbajo, 2013).

Las aguas residuales de origen agrícola son aquellas generadas por pesticidas y fertilizantes. Los efectos de los plaguicidas en el agua se dan de acuerdo a la toxicidad que se expresa en la dosis letal, persistencia, que se refiere al tiempo que necesita la concentración ambiental para bajar 50% y productos degradados, que se refiere a que un compuesto en su momento de degradarse forme otro producto que puede contaminar más, igual o menos que el original (Food and Agriculture Organization [FAO], s.f.).

Los plaguicidas llegan a contaminar ya sea por lixiviación, evaporación o escorrentía de lluvia o riego, pudiendo llegar hasta aguas subterráneas, ríos e inclusive océanos como sedimentos o cargas químicas que las llevan los ríos. La producción de cultivos como plantaciones bananeras utiliza fuertemente plaguicidas para el control de enfermedades, malezas y demás. Su uso inadecuado además de la toxicidad del plaguicida, tipo de riego y drenaje que posean las plantaciones serán claves para la magnitud del daño que puedan generar a los cuerpos de agua y también a los organismos que se encuentren presentes (Orta, 2002).

Diagnóstico realizado por PROARCA-SIGMA en el 2002 explica que las cuencas hidrográficas que drenan al Golfo de Fonseca han sido contaminadas por el uso de plaguicidas. Allí el sector privado produce alimentos y el sector público en el campo de agricultura utilizan plaguicidas para el control de saltamontes migratorias en el Volcán Cosiguina de Nicaragua y en el sector salud también para el control de zancudos (Gladstone, 2002).

La clasificación de los plaguicidas se da en distintas familias, de las cuales se pueden mencionar los compuestos organoclorados, organofosforados y compuestos inorgánicos. Los plaguicidas organoclorados son altamente persistentes y son un riesgo para la salud humana ya que provocan alteraciones en los cromosomas, malformaciones de embriones y variación en el funcionamiento metabólico y reproductivo, normalmente se aplican como insecticidas, herbicidas y fungicidas (Calva y Torres, s.f.).

Uno de los compuestos organoclorados más utilizados en el mundo es el 2,4-Diclorofenoxiacético o conocido como 2,4-D, La Figura 1 presenta su estructura química. El 2,4-D se presenta en sal de amonio o de éster, controla selectivamente las malezas de hoja ancha en los cereales, pastizales, los bosques y parques (Isenring, s.f.). Inhibe el crecimiento ya que funciona como una auxina sintética, posee una clasificación II de moderadamente peligroso según la OMS. Su degradación en el agua es lenta y posee un nivel medio de persistencia en el suelo (Universidad Nacional de Costa Rica, s.f.).

El 2,4-D se puede absorber de forma oral, cutánea o inhalación ya sea en la etapa de formulación, fabricación y aplicación. Posee una toxicidad clase III en forma oral, y para la exposición de los ojos es toxicidad clase I (altamente peligroso). Es considerado también altamente tóxico ya que se han reportado casos con problemas en la piel y ojos, también puede causar daños en órganos como hígado, riñones, músculos y tejido cerebral por medio de la inhalación del producto (Red Internacional para la Eliminación de los Contaminantes Orgánicos Persistentes [IPEN], s.f.).

Según la Organización Panamericana de la Salud (OPS) en 2009 (citado por Benítez y Miranda, 2013, p. 8) “los países en desarrollo utilizan el 25% de los plaguicidas que se producen en el mundo y padecen el 99% de las muertes a causa de intoxicaciones agudas por plaguicidas”. Además, de ser grave para el ser humano, es contaminante de recursos naturales como el agua. Los plaguicidas a bajas dosis en el agua son medio de contaminación crónica para los seres humanos, aparte de la fauna acuática y terrestre. En la agricultura, los plaguicidas contaminan aguas superficiales por escorrentía y aguas subterráneas y otros cuerpos de agua por lixiviación ya sea de lluvia o riego agrícola en las zonas donde se producen los cultivos (Benítez y Miranda, 2013).

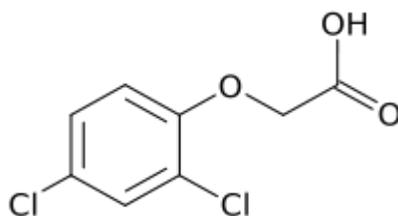


Figura 1. Estructura química del ácido 2,4- diclorofenoxiacético (2,4-D)

Montes (citado por Granados, 2013, p.11) menciona que en el sistema lagunar San Ignacio-Navachiste-Macapule, México identifico que el uso de plaguicidas cerca de dicha zona ha hecho que en la época lluviosa los plaguicidas por escorrentía lleguen al sistema lagunar con concentraciones de 18.97 ng/g en sedimento y 75.69 ng/g en drenajes con sustancias como endrín, metoxicloro y heptacloro afectando al ecosistema de la zona (Granados, 2013).

En el estado de Sinaloa se realizó un estudio sobre el uso de plaguicidas en dos zonas agrícolas y como estos contaminan agua y sedimentos, demostrando que en las aguas de ríos, drenajes y norias de la zona agrícola de referencia se encontró concentraciones de atrazina y desetilatraxina entre 4.62 y 15.01 $\mu\text{g/L}$ y 6.23 y 30.23 $\mu\text{g/L}$ respectivamente, excediendo los límites que establece la OMS (Hernández y Hansen, 2011). Otro estudio realizado en Antioquia, Colombia para determinar la genotoxicidad de extractos orgánicos que se encuentran en las aguas superficiales de la zona muestran que se da por residuos de contaminantes de plaguicidas utilizados en dicha zona (Tobón y López, 2011).

Por lo que, los plaguicidas son un riesgo alto en la salud humana y en el ambiente organizaciones y países han regulado su uso por medio de normas y procedimientos. Según la norma técnica para la calidad del agua potable de Honduras el agua tratada se refiere aquella que ha sido modificada por medio de procesos de tratamientos para su desinfección. Para el uso del 2,4-D el valor máximo admisible es de 30 $\mu\text{g/l}$, lo que nos dice que al sobrepasar esta medida requiere acciones necesarias para degradar el contaminante (Ministerio de Salud, 1995). La mala disposición de las aguas residuales en industrias donde realizan los herbicidas, en el campo donde los aplican y el agua que utilizan para triple lavado de los recipientes ya utilizados afecta al ambiente, por lo que es importante conocer procesos adecuados para el tratamiento de estas aguas.

Existen diferentes tratamientos utilizados para la remoción de pesticidas en aguas residuales de los cuales se encuentran:

- Cloración: pueden utilizarse en distintas formas el cloro ya sea gas, en solución o gránulos que se disuelven en agua. La finalidad de este tratamiento es la desinfección microbiana además que puede descomponer sustancias químicas como plaguicidas, especies disueltas como el manganeso o transformar especies a otras más fáciles de degradar.
- Aeración: consiste en mover los gases y compuestos volátiles por medio de arrastre de aire. El oxígeno se puede transferir por cascada o por difusión del aire al agua. Utilizado en sustancias orgánicas volátiles como los disolventes.
- Coagulación: consiste en añadir coagulantes químicos como sales de aluminio o hierro para formar hidróxido metálico floculante sólido. Logrando remover los contaminantes por neutralización de carga, adsorción y atrapamiento.
- Intercambio de iones: consiste en la transferencia de iones con la misma carga en la fase acuosa y sólida de una resina. Utilizado normalmente para eliminar ciertos metales pesados y eliminación de iones nitrato. También se puede eliminar arsénico y selenio utilizando resinas aniónicas.
- Carbón activado: posee una capacidad de adsorción por ser un material poroso, utilizado para eliminar olores y sabores, plaguicidas y otras sustancias orgánicas. Su uso es limitado dependiendo del tipo de carbón que se utilice, si es en polvo se necesitan instalaciones de tratamientos de aguas ya que utiliza filtros para poder separar el carbón activado del agua.
- Ozonización: posee diferentes usos en tratamientos de agua como desinfectante primario u oxidación de sustancias orgánicas. El aire con ozono se agrega directamente al agua por medio de difusores porosos por lo que se debe llegar a la concentración deseada en un tiempo específico. La ozonización logra degradar ciertos plaguicidas y otras sustancias orgánicas.
- Membranas: radica en el diferencial de concentraciones que ocasiona procesos de ósmosis. Existen diversos tipos de membranas fabricadas para evitar el paso de solutos o solventes dependiendo de las concentraciones, producto final y los usos. Estas membranas puede llevar a cabo purificaciones o filtraciones a bajas o altas presiones que puede ocasionar la cantidad del compuesto o las concentraciones. Un ejemplo utilizando membranas serían el de ósmosis inversa La membrana de ósmosis inversa rechaza los iones monovalentes y las moléculas orgánicas de peso molecular mayor que alrededor de 50 (los diámetros de los poros de las membranas son menores que 0,002 Pm) (Organización Mundial de la Salud [OMS], 2006). La aplicación más común de la ósmosis inversa es la desalinización de agua salobre y agua de mar.
- Oxidación Avanzada: consiste en generar radicales hidroxilos para eliminar sustancias químicas difíciles de eliminar con otros métodos.

En lo que respecta al 2,4-D se han utilizado tratamientos como intercambio de iones que por datos obtenidos muestran que su reducción por este método es muy escasa, carbón

activado, ozonización y procesos avanzados de oxidación son tratamientos que han logrado remover más del 80% de la concentración (OMS, 2006).

Los procesos avanzados de oxidación (PAO) son herramientas utilizadas para degradar de manera sostenible los contaminantes que se encuentren presentes en las aguas residuales. Glaze y colaboradores (citado por Doménech, Jardim, y Litter, 2002, p. 1) explica que las PAO utilizan especies transitorias para oxidar como lo es el radical hidroxilo (OH^{\cdot}) que se da por procesos fotoquímicos u otra forma de energía siendo efectivo en la oxidación de materia orgánica. Además para contaminantes poco aptos para la oxidación algunas PAOs utilizan reductores químicos para que se den las transformaciones. El Tabla 1 se muestra las diferentes PAO que existen (Doménech, et al., 2002).

Cuadro 1. Procesos Avanzados de Oxidación.

Procesos no Fotoquímicos	Procesos Fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino ($\text{O}_3/\text{OH}^{\cdot}$)	Oxidación en agua y sub/y supercrítica
Ozonización con peróxido de hidrógeno ($\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$)	Procesos fotoquímicos
Procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y relacionados	Fotólisis del agua ultravioleta de vacío (UVV)
Oxidación electroquímica	UV/peróxido de hidrogeno
Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones	UV/ O_3
Plasma no térmico	Foto- Fenton y relacionadas
Descarga electrohidráulica- Ultrasonido	Fotocatálisis Heterogénea

Los PAO trabajan por medio de procesos de oxidación-reducción donde logran cambios en la estructura del contaminante. Para que este proceso sea eficiente se deben tomar en cuenta ciertos factores que pueden afectar en la fotocatalisis, dentro de los cuales se puede mencionar:

- Fuente radiante: ya que a la rapidez en la que se degrade será proporcional a la intensidad de la luz hasta cierto valor dependiendo de cada proceso.
- Tipo de reactor: parámetros como la forma en que se propaga la luz, los materiales que contendrán la muestra, tipo de flujo, son puntos que intervendrán en el rendimiento de la reacción.
- Catalizador: que posee características como alta área superficial, que sus partículas se distribuyan uniformemente y que sean esféricas además de que no haya porosidad interna.

- Temperatura: su incidencia es mínima pero puede alterar el proceso (Petro, 2012).

Entre las ventajas de la aplicación de PAO como tratamiento de aguas residuales se encuentra:

- Logra tratar contaminantes con concentraciones bajas
- Capacidad de mineralizar los contaminantes.
- Logra remover daños perjudiciales a la salud que muchas veces se dan por desinfectantes.
- En la mayoría de los casos utiliza menos energía que otros tratamientos.
- Normalmente no genera barros que estos requerirían de otros procesos de tratamiento o disposición (Doménech, et al., 2002).

La fotocatalisis se define como una reacción fotoquímica que convierte la energía solar en energía química en la superficie de un catalizador o sustrato, consistente en un material semiconductor que acelera la velocidad de reacción (Asociación Ibérica de la Fotocatalisis). La fotocatalisis heterogénea y homogénea son dos ejemplos de PAO. La fotocatalisis homogénea es aquella que se basa en la reacción de fenton mediante la absorción de energía solar por medio de sales de hierro y en presencia de peróxido de hidrogeno, inicia la generación de radicales de OH^+ (Pey Clemente, s.f.).

Desde la década de los ochenta y principios de los noventa se empieza a tener preocupaciones por parte de la comunidad científica de dar respuesta a problemas medioambientales, en donde se menciona la posibilidad de utilizar fotocatalisis a los tratamientos de contaminantes en agua. Este tipo de PAO puede aplicarse a la remediación y destoxicación de aguas contaminadas, ya que al poderse utilizar con radiación solar le da un valor medioambiental significativo considerándola una tecnología sostenible (Macías, 2014).

Actualmente la fotocatalisis la utilizan más que todo a un nivel preindustrial ya que no existen muchas plantas donde la utilicen pero un ejemplo es la Planta Solar Almería ubicada en Almería, España para tratamientos de pesticidas. Otras aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea son en la remoción de la fracción soluble en agua de petróleo crudo logrando así menos impacto al ambiente que se dan cuando hay derrames de petróleo en los mares. También, empresas japonesas la utilizan en pinturas de esterilización como antibacterial y limpiantes de paredes en lugares quirúrgicos, en vidrios y espejos antiempañantes y lámparas auto-limpiables para tener túneles iluminados (Rubiano, Laguna, Zapata, y Marin, 2005).

Para la aplicación de fotocatalisis heterogénea se pueden utilizar catalizadores como ZnO y TiO₂ que entre sus ventajas se encuentran la habilidad de oxidación catalítica y propiedades electrónicas, limitantes en la pérdida de transferencia de masa y operación a temperatura ambiente, además no es tóxico para el medio ambiente y es fotoquímicamente estable (Chaudhuri y Chioma, 2013).

La utilización de fotocatalisis heterogénea ha tenido un éxito en el tratamiento de los compuestos fenólicos, contaminantes originados por la industria y además en el campo agrícola, degradando a los plaguicidas (Carbajo, 2013). Estudio por Arroyave, Garcés y Cruz (2011) utilizaron PAO para la degradación del pesticida Mertect® (Figura 2) mostrando diferentes concentraciones del contaminante con distintos catalizadores. Lograron obtener remociones del 49.3% del pesticida en 240 minutos. Concluyendo que los procesos de degradación fotoquímicos son adecuados para la remoción de dicho pesticida (Arroyave, Garcés, y Cruz, 2011).

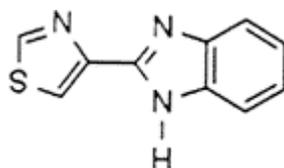


Figura 2. Estructura química del ingrediente activo del plaguicida Mertect®

El uso del Dióxido de Titanio Degussa P-25 es comúnmente utilizado en procesos fotocatalíticos ambientales ya que acelera la degradación de formulaciones comerciales de pesticidas. Por ejemplo, la degradación del 40% del pesticida malatión® se logró en 198 minutos. Mientras que, por proceso de solo fotolisis se logró una remoción en 420 minutos (Marín, Mejía, y Peñuela, 2005).

El TiO₂ y ZnO poseen una estabilidad química alta lo que le permite el uso para trabajar con rangos de pH grandes y también produce transiciones electrónicas por absorción de luz ultravioleta (González, Dávila, Pinedo, y Serrano, 2007). Una de las principales ventajas del ZnO en comparación al TiO₂ es que absorbe un intervalo más amplio del espectro solar. Utilizando ZnOFe₂O₃ para la degradación de 2,4-D comercial se observó que a una concentración de 1.5 g/L de catalizador, 5 mg/L de contaminante y un pH 9 se logra un 100% de degradación en 300 minutos (Maya, 2013).

El TiO₂ muestra alta velocidad de reacción con concentraciones pequeñas pero por otro lado, se requiere mayor cantidad de ZnO para alcanzar velocidades de reacción antes que la luz de dispersión se de. En el estudio hecho por Evgenidou, Fytianos, Poullos muestran

que la degradación del insecticida Dimetoato utilizando ZnO fue después de 60 minutos con un valor óptimo de 500 mg L⁻¹ de ZnO (Evgenidou, Fytianos, & Poulios, 2005).

En Zamorano estudios relacionados a procesos avanzados de oxidación no se han realizado, por lo que este estudio será la puerta para abrir temas relacionados generando aporte científico y educativo. También, brindaran información si es factible o no el uso de fotocatalisis heterogénea para la degradación de pesticidas que son utilizados en la universidad. Entre las limitantes que se tuvieron cabe mencionar que por razones de logística y prácticas se utilizó ZnO ya que en los laboratorios de la universidad no se poseía TiO₂. Para este estudio se busca evaluar la degradación del herbicida comercial 2,4-D empleado en fotocatalisis heterogénea en un reactor de lámpara UVC a escala laboratorio. Además de evaluar la influencia de las variables de operación en el proceso de fotocatalisis heterogénea en la eficacia de la remoción del herbicida 2,4-D y determinar el porcentaje de remoción del herbicida.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se realizó un estudio preliminar en el laboratorio de química de la Escuela Agrícola Panamericana Zamorano. Para saber si el herbicida 2,4-D se degrada por medio de fotocatalisis heterogénea. Primero se elaboró el reactor y una vez se obtuvo se realizó el catalizador por medio del método de técnicas hidrotermal utilizando como precursores NaOH y cloruro de Cinc para obtener al final óxido de Cinc (ZnO). Una vez obtenido el catalizador se inició la toma de datos poniendo a funcionar el reactor fotocatalítico con la muestra para medir la degradación del herbicida.

Construcción del equipo. Se diseñó y elaboro el reactor fotocatalítico utilizando materiales que se encuentran en la universidad. Se necesitó una lámpara UV marca Phillips con una potencia de 25 W, agitador magnético marca Corning pc-420D, papel filtro de 45 micras, papel aluminio para cubrir el reactor, un beaker de 600 ml para colocar las muestras. La Figura 3 muestra el reactor final.

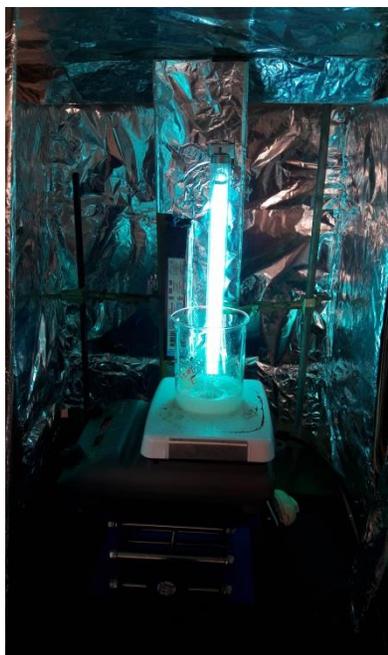


Figura 3. Reactor fotocatalítico elaborado para la degradación del herbicida 2,4-D.

Obtención del Catalizador. Se pesaron 40 g de NaOH y 9.54 g de ZnCl₂ para luego combinarlo con 100 mL de agua destilada la cual se coloca en un calentador magnético y se agita a 340 revoluciones por minuto (RPM) para lograr una mezcla uniforme hasta alcanzar una temperatura de 90 °C en la solución. Una vez alcanzada la temperatura se continúa mezclando por dos horas. Después de las dos horas se filtra con papel filtro de 45 micras y se lava varias veces con agua destilada. Una vez filtrado, se coloca en el horno de laboratorio y se deja ahí a una temperatura de 65 °C por dos horas para luego pasarlo a la mufla para que se seque por completo calentando a 500 °C por tres horas. Al finalizar este proceso se logró obtener óxido de cinc (ZnO).



Figura 4. Fases del proceso para la obtención de Óxido de Cinc.

Evaluación de la Influencia de las variables de operación. Para evaluar la degradación del 2,4-D se utilizaron las variables de concentración inicial del herbicida: 6, 18 y 24 mg/L; concentración del catalizador ZnO: 0.3, 0.6 y 1 g/L; y, tiempo de reacción: 3 horas. Se tomaron estos valores relacionados por reportes en otros estudios. De acuerdo a las variables se realizaron muestras aleatorias como se presentan en el cuadro 2. Se tomaron muestras cada 30 minutos. De la solución madre del 2,4-D (600 g/L) se tomaron 2.5 ml para diluirlo en 250 ml de agua destilada y así tener la primera solución. En base a esta se utilizó para realizar las concentraciones del herbicida a analizar.

Cuadro 2. Corridas experimentales para el proceso de fotocátalisis del 2,4-D

No. De Muestra	Concentración de 2,4-D (mg/L)	Concentración de ZnO (g/L)
1	6	0.3
2	6	0.6
3	6	1
4	18	0.3
5	18	0.6
6	18	1
7	24	0.3
8	24	0.6
9	24	1

Curva de Calibración. Previo a la toma de las muestras se realizó una curva de calibración con soluciones a concentraciones de: 6, 12, 18, 24 y 30 mg/L para conocer el rango de absorbancia del herbicida y evaluar su transformación (Figura 5 y 6).

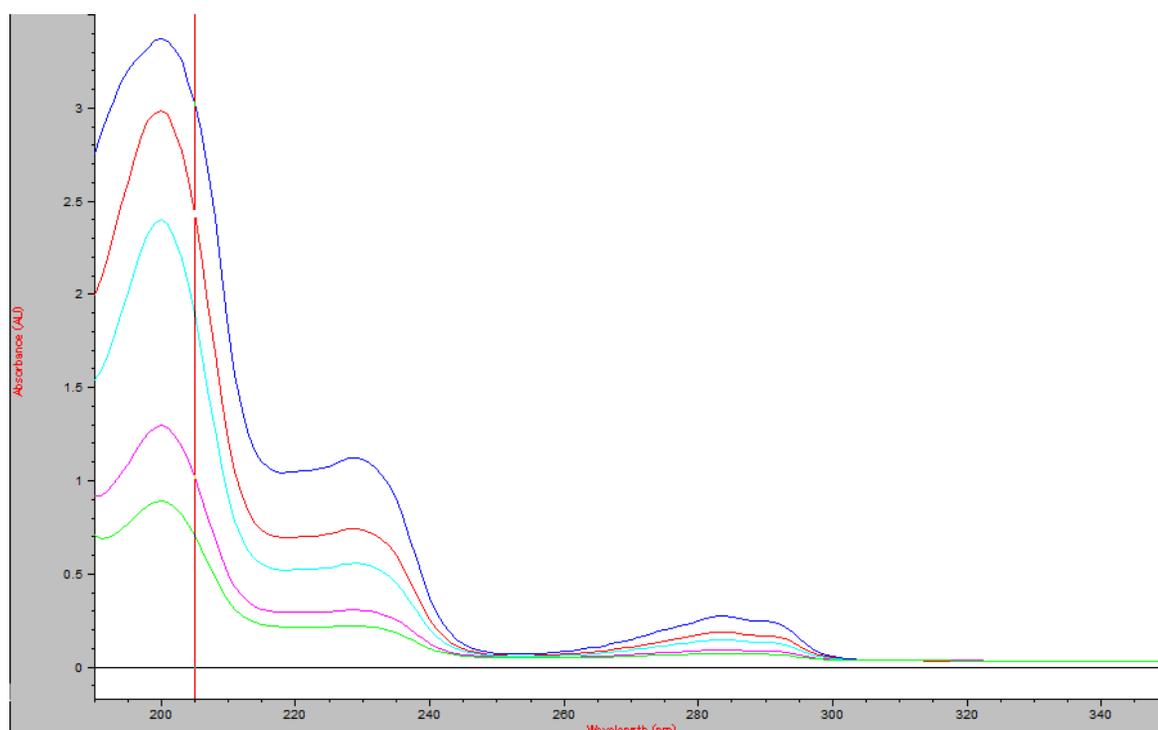


Figura 5. Espectrograma Ultravioleta visible de las soluciones estándares de 2,4-D

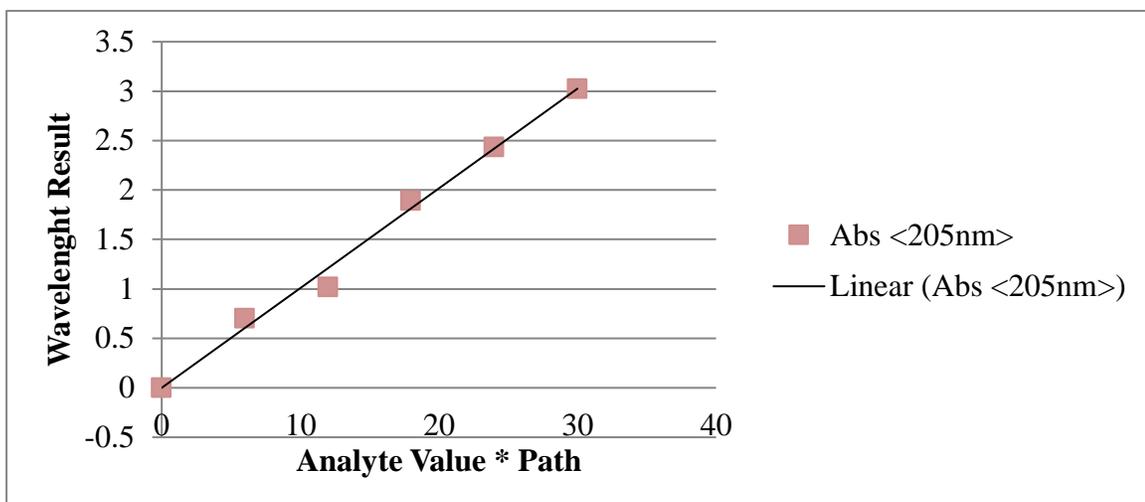


Figura 6. Curva de Calibración del 2,4-D.

Cuadro 3. Resultados de la Curva de Calibración

Analyte Name	2,4-D
Number of standars	6
Calibration Curve	$C = k1 * A$
Coefficient k1	9.89070 mg/Litro
Std.Dev. of k1	0.22444 mg/Litro
Std.Dev. of Calibration	1.00850 mg/Litro
Correl. Coeff. (R^2)	0.99743

Del Cuadro 3 lo que tomamos en cuenta fue el coeficiente de correlación (0.99) ya que al ser alto nos dice que la ley de Beer Lambert es lineal para el 2,4-D por lo que para este herbicida si cumple la ley por ende la absorbancia es directamente proporcional a la concentración del 2,4-D.

Determinación de la Degradación. Se prepararon 200 mL de las soluciones del herbicida (6, 18, 24) en un beaker de 600 mL añadiendo la concentración del catalizador respectivo, se encendió el agitador magnético a 700 RPM y temperatura ambiente para que mezclara la solución y permitiera la adsorción del 2,4-D en la superficie del ZnO, una vez mezclado se encendió la lámpara UV para que iniciara a funcionar el reactor. Se dejó trabajando por tres horas y tomando submuestras de la muestra cada 30 minutos. Las cuales se tomaban un mL y se filtraba con papel filtro de 45 micras para luego colocarlas en la cubeta de un cm e introducirlas en el espectrofotómetro de luz ultravioleta para ir midiendo la absorbancia del 2,4-D a 205 nm y su degradación. La degradación del 2,4-D se tomó en base a su absorbancia ya que según la ley de Beer Lambert explica la relación entre la capacidad de absorción de una sustancia, la longitud de luz que atraviesa la muestra y su concentración (Skoog, 2001). En la ecuación 1 se muestra la ley de Beer Lambert:

$$Abs. = l \times \varepsilon \times C [1]$$

Dónde:

l es la longitud de trayectoria de la luz en cm

ε coeficiente de atenuación molar

C es la concentración del 2,4-D

Para este estudio la longitud y el soluto fueron constantes, solamente cambiando la concentración y como se mencionó anteriormente la curva de calibración nos demuestra también que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración del 2,4-D.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Evaluación de la Influencia de las variables de operación. Para la muestra de 6 mg/L con 0.6 g/L de ZnO se degradó hasta 0.29 de absorbancia en tres horas mientras que la muestra de 1 g/L y 0.3 g/L se degradó hasta 0.44 y 0.76 de absorbancia. Mostrando que la concentración de 0.6 g/L de ZnO es más influyente en degradar el contaminante que las demás. La Figura 7 muestra la degradación de estas muestras en base al tiempo.

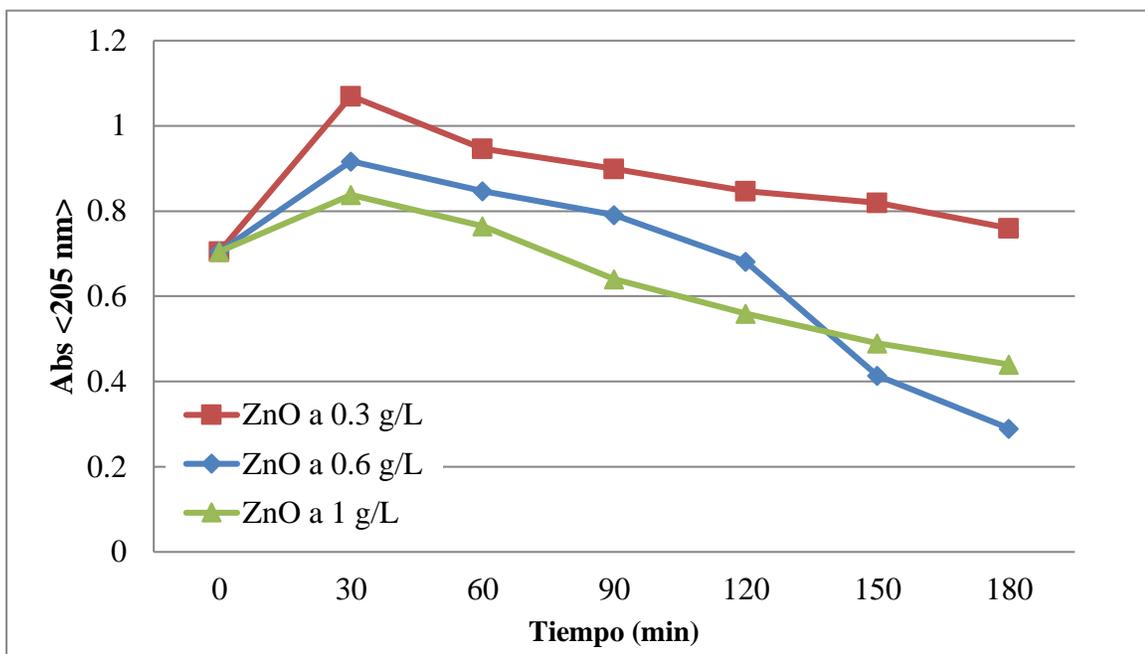


Figura 7. Muestras de 6 mg/L a diferentes concentraciones de ZnO.

Como se observa en la figura 7, la degradación empieza a darse después de los primeros 30 minutos, lo que se ve influenciado por la luz ultravioleta que empieza a irradiar y calentar la reacción. Siendo la muestra de 0.6 g/L la que mayor porcentaje de remoción obtuvo de 49%. Esto pudo influenciar a tener ese cruce de las curvas, aunque se consideró como inesperado.

Para muestras con 18 mg/L del herbicida en tres horas se logró llegar a 1.73, 1.8 y 1.56 de absorbancia para 0.3, 0.6 y 1 g/L de ZnO respectivamente. Pudiendo ver que mayor concentración de catalizador menor absorbancia por el contaminante se dará y consecuentemente mayor degradación (Figura 8).

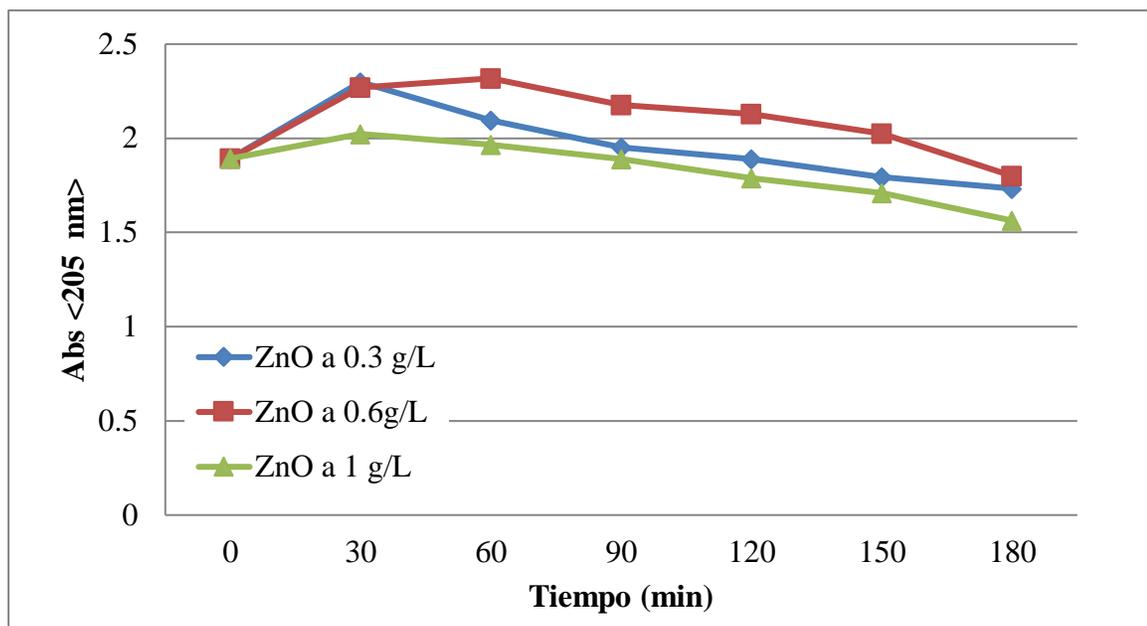


Figura 8. Muestras de 18 mg/L con diferentes concentraciones de ZnO

La figura 8 muestra la absorbancia obtenida en un tiempo de 3 horas. Los resultados muestran una degradación pero es a una velocidad muy baja en relación al tiempo de 3 horas ya que solo se logró una degradación de 1.56 de absorbancia por el 2,4-D.

Para las muestras de 24 mg/L se obtuvo en tres horas una absorbancia de 1.55, 2.4 y 2.4 para las concentraciones de 0.3, 0.6 y 1 g/L de ZnO respectivamente. En donde a mayor concentración de herbicida las concentraciones de ZnO utilizadas no logran degradarlo, por lo que el tiempo de reacción queda corto (Figura 9).

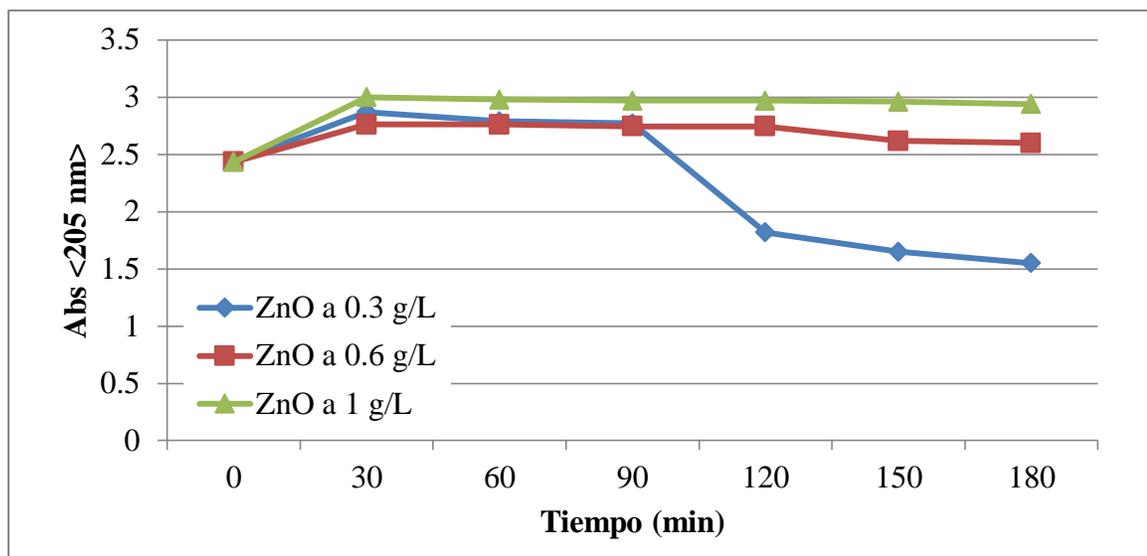


Figura 9. Muestras de 24 mg/L con diferentes concentraciones de ZnO

Caso contrario la concentración de 0.3 g/L ya que esta se inició la reacción por una hora y media seguida luego se detuvo por falta de horas de trabajo y se prosiguió al día siguiente. Por lo que el tiempo de esta reacción fue tiempo acumulado de irradiación de la lámpara ultravioleta. Este experimento inesperado demostró que al parecer el óxido de cinc podría degradar el 2,4-D sin el uso de lámpara UV.

Si tomamos las concentraciones del catalizador en comparación con cada concentración del 2,4-D tenemos que 0.3 g/L de ZnO influye más para degradar en pequeñas cantidades de 2,4-D como lo es en este caso 6 mg/L (Figura 10).

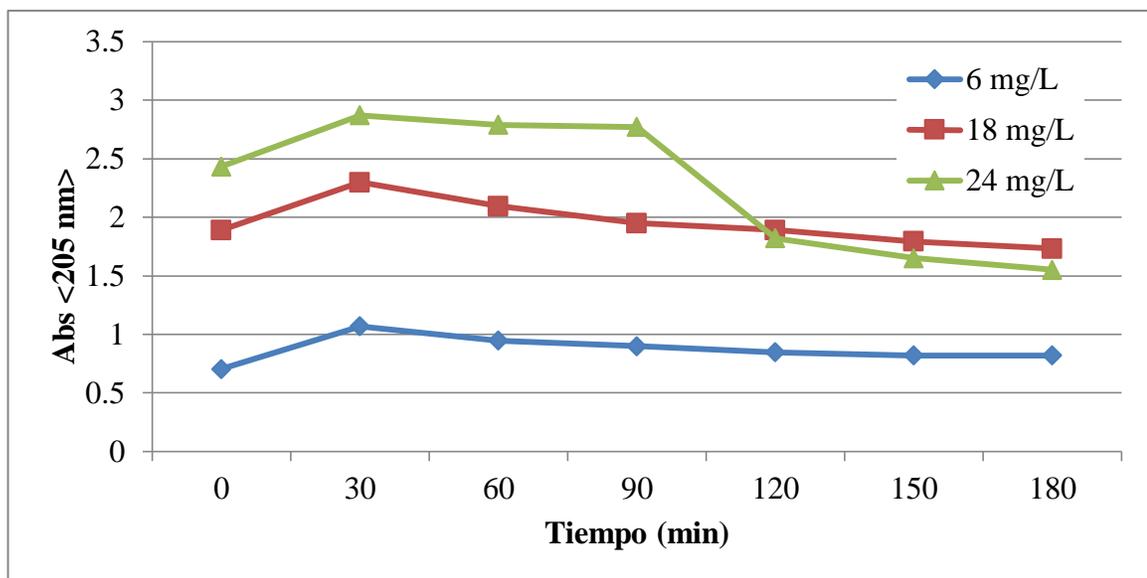


Figura 10. Catalizador a 0.3 g/L con diferentes concentraciones de 2,4-D en relación a tiempo.

Para la concentración de 0.6 g/L de ZnO con relación a las concentraciones del herbicida utilizadas se infiere que 0.6 g/L de ZnO influye para degradar concentraciones pequeñas de 2,4-D. la Figura 11 muestra los resultados obtenidos.

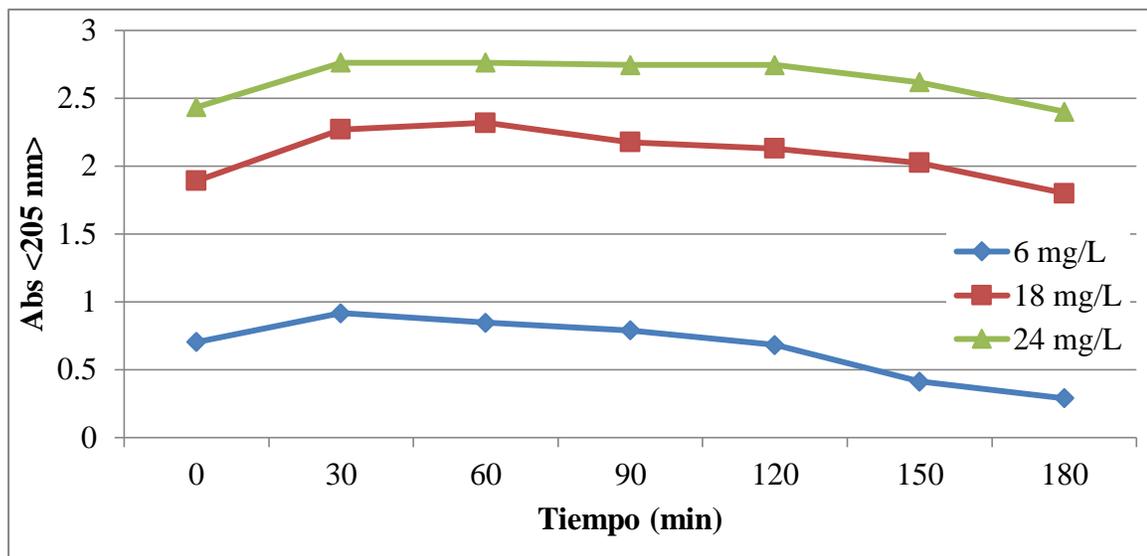


Figura 11. Catalizador a 0.6 g/L con diferentes concentraciones de 2,4-D en relación al tiempo.

En la figura 11 se observa la degradación de 6 mg/L es más rápida que en la gráfica anterior ya que a medida aumenta la concentración del catalizador se ve influenciado a que se degrade más rápido.

Utilizando 1 g/L de ZnO para las concentraciones de 2,4-D. Se demuestra siempre que a concentraciones mínimas de 2,4-D es más eficiente el catalizador, ya que en tres horas logró llegar a rangos mínimos en comparación con las otras dos concentraciones que se mantiene en rangos de 1.5 a 3 de absorbancia (Figura 12).

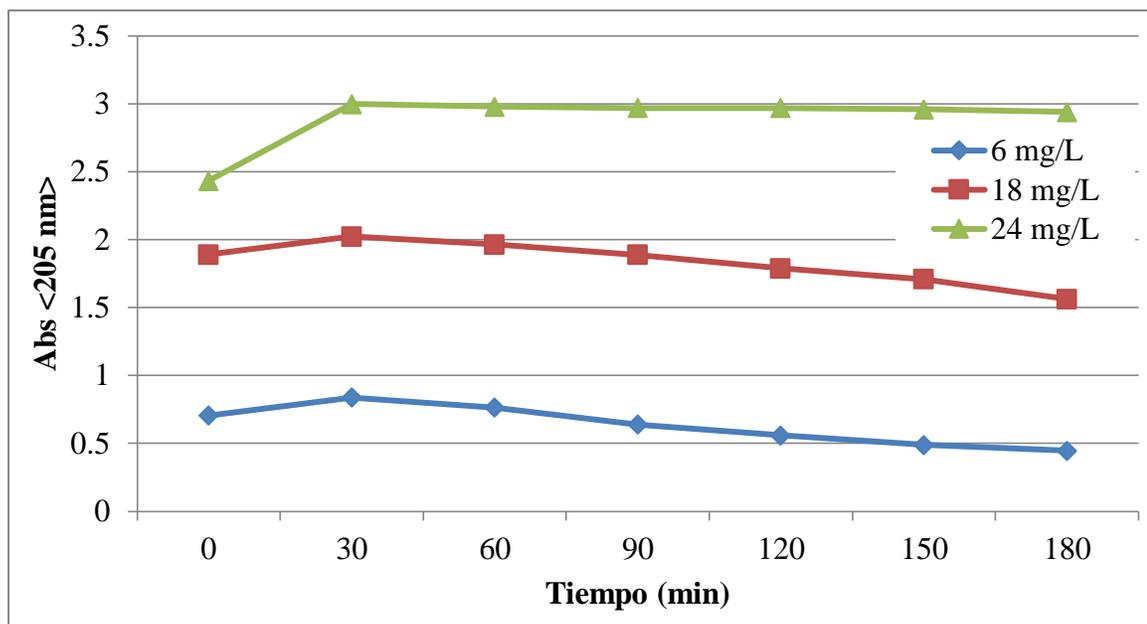


Figura 12. Catalizador a 1 g/L con diferentes concentraciones de 2,4-D en relación al tiempo.

La concentración de 6 mg/L se degradó más con concentraciones de 1g/L, pero por otro lado la concentración de 24 mg/L no logró degradarse en tres horas obteniendo nada más un porcentaje de remoción del 3% lo que no es significativo de que se haya dado una remoción.

Se observó en las gráficas la degradación es afectada de distinta forma por las variables. Como se mencionó anteriormente después de 30 minutos trabajando el reactor, se empieza a dar la degradación. Esto puede verse influenciado a que la lámpara UV calienta el medio cambiando la temperatura que se tenía al inicio por lo que la absorción aumenta ya que el coeficiente de atenuación molar depende de la temperatura.

Las figuras muestran también que a diferentes concentraciones de ZnO las muestras a degradarse más fueron las de 6 mg/L esto debido a que son concentraciones más diluidas y el catalizador puede trabajar mejor y además que en la generación de radicales hidroxilos por la fotocatalisis el 2,4-D es más apto para tomarlos y así degradarse.

Determinación de la Degradación. Para la determinación de la degradación se utilizó la concentración inicial menos la final de 2,4-D comercial. Lo cual se resumen en la tabla 2 pudiendo determinar que las muestras con mayor porcentaje de remoción son las muestras dos y siete con 49 y 33% respectivamente. Estos porcentajes nos dice que para concentraciones mínimas de 2,4-D funciona mejor concentraciones mayores de catalizador y por otro lado para concentraciones mayores de herbicida menores de catalizador ya que para la muestra dos se utilizaron 0.6 g/L de ZnO y para la muestra siete fue de 0.3 g/L con un tiempo de reacción de 180 minutos. Maya Treviño en su estudio utilizó oxido mixto (Zn 0.5%) para degradar el 2,4-D usando 5 mg/L y 0.5 g/L de catalizador degradando el 100% en 300 minutos. Pudiendo comparar que a concentraciones mínimas de 2,4-D se da mayor degradación y es más eficaz la remoción (Maya, 2013).

Cuadro 4. Concentraciones iniciales y finales de 2,4-D para obtener el porcentaje de remoción

Porcentaje de Remoción del 2,4-D			
# de Muestra	Concentración Inicial	Concentración Final	% Remoción
1	6	4.80	20
2	6	3.07	49
3	6	4.42	26
4	18	13.10	27
5	18	16.00	11
6	18	13.14	27
7	24	16.20	33
8	24	23.30	3
9	24	23.35	3

4. CONCLUSIONES

- Los experimentos que se llevaron a cabo durante este proyecto mostraron que se puede utilizar la fotocatalisis heterogénea para la remoción del 2,4-D, sin embargo. Las muestras de 24 mg/L no son adecuadas para el tiempo de reacción ya que no se da degradación. Mientras que 6 mg/L si se da una remoción significativa en 3 horas.
- De los datos obtenidos se determinó en el mejor de los casos 50% de remoción del herbicida y en otras muestras un 30% de remoción.

5. RECOMENDACIONES

- Para futuros estudios aumentar el tiempo de reacción para ver en cuanto tiempo se puede obtener una remoción del 100%.
- Materiales como reactivos y catalizadores de equipo de laboratorio en la carrera al alcance, ya que al ser un estudio investigativo utilizando reactivos y materiales de laboratorio es necesario que se brinden estos insumos.
- El tipo de lámpara UV ya que hay distintos tipos de lámparas UV de acuerdo a la longitud de onda por lo que se recomienda utilizar una de acuerdo a los rangos de longitud de onda en que se trabajara.
- El contaminante se logra degradar pero es necesario saber en qué se degradó esto con el fin de que se desechen residuos aptos para que el ambiente pueda degradarlos por lo que se recomienda realizar estudios posteriores de toxicidad a las muestras degradadas.
- Tomar en cuenta el factor T° . ya que como se observó afecta en la reacción
- Utilizar herbicida 2,4-D puro ya que al ser comercial poseía 40% de material inerte o probablemente no tenían las concentraciones indicadas en el envase lo cual puede haber afectado en el proceso de degradación.

6. LITERATURA CITADA

- Arroyave, J. A., Garcés, L. F., & Cruz, A. F. (2011). Comparación de tecnologías de oxidación (TAO's) para la degradación del pesticida Mertect. *NOVA*, 32-37.
- Asociación Ibérica de la Fotocatálisis. (s.f.). *¿Qué es la Fotocatálisis?* Recuperado el 24 de octubre de 2015, de <http://www.fotocatalisis.org/espanol/que-es-la-fotocatalisis/>
- Benítez, P., & Miranda, L. (2013). Contaminación de aguas superficiales por residuos de plaguicidas en Venezuela y otros países de Latinoamérica. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 29, 7-23. Recuperado el 10 de septiembre de 2016, de <http://132.248.8.213/rica/index.php/rica/article/view/41043/38384>
- Calva, L. G., y Torres, M. d. (s.f.). *Plaguicidas Organoclorados*. Universidad Autónoma de México, Departamento de Hidrobiología, México. Recuperado el 8 de septiembre de 2016, de <http://www.izt.uam.mx/newpage/contactos/anterior/n30ne/pdf/plaga.pdf>
- Carbajo, J. (2013). *Aplicación de la fotocatálisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂*. Tesis Doctoral, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Madrid. Recuperado el 6 de septiembre de 2016, de http://digital.csic.es/bitstream/10261/100081/1/Carbajo%20Olleros,%20J.%20_Tesis_2013.pdf
- Caseley, J. (s.f.). Manejo de malezas para países en desarrollo. Obtenido de <http://www.fao.org/docrep/t1147s/t1147s0e.htm>
- Chaudhuri, M., y Chioma, A. (25 de Agosto de 2013). Degradation of pesticides chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil in aqueous solution by TiO₂ photocatalysis. *Journal of Environment Management*, 160-165.
- Doménech, X., Jardim, W., y Litter, M. (2002). *Procesos Avanzados de Oxidación Para la Eliminación de Contaminantes*. Recuperado el 11 de septiembre de 2016, de <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/entrega.asp?IdEntrega=2948>
- Evgenidou, E., Fytianos, K., & Poullos, I. (2005). Photocatalytic oxidation of dimethoate in aqueous solutions. *science direct*, 29-38. Recuperado el 26 de agosto de 2016, de http://photowetsun.web.auth.gr/doc/sources/poullos_dimethoate.pdf

- Food and Agriculture Organization. (s.f.). *Lucha contra la contaminación agrícola de los recursos hídricos*. Recuperado el 8 de septiembre de 2016, de <http://www.fao.org/docrep/W2598S/w2598s06.htm#destino> y efectos de los plaguicidas
- Fernández Rodríguez, C. (2004). *Tratamientos de Depuración de Aguas Residuales Contaminadas Con Pesticidas*. Eléctrica de Maspalomas S.A.
- Gladstone, S. (2002). *Contaminación por Plaguicidas en las Cuencas Hidrográficas que desembocan en el Golfo de Fonseca y Oportunidades para su Prevención y Mitigación*. Informe de Consultoría. Recuperado el 8 de septiembre de 2016, de <http://www.bio-nica.info/biblioteca/Gladstone2002.pdf>
- González, U. M., Dávila, J., Pinedo, J. A., & Serrano, B. (2007). Degradación fotocatalítica de metil paratión y paraquat. *Revista Digital de la Universidad Autónoma de Zacatecas*, III, 16.
- Granados, I. A. (2013). *Riesgo para la salud humana por ingesta de plaguicidas organoclorados en pargos (Lutjanus colorado, L. novemfasciatus y L. argentiventris) en el sistema lagunar San Ignacio- Navachiste- Macapule, México*. Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional, Guasave. Recuperado el 10 de septiembre de 2016, de <http://tesis.bnct.ipn.mx/dspace/bitstream/123456789/13093/1/GRANADOS%20GALVAN%20INGRID%20ALEJANDRA.pdf>
- Hernández, A., y Hansen, A. (2011). Uso de plaguicidas en dos zonas agrícolas de México y evaluación de la contaminación de aguas y sedimentos. *Revista Internacional Contaminantes Ambientales*, 115-127. Recuperado el 11 de septiembre de 2016, de <http://www.scielo.org.mx/pdf/rica/v27n2/v27n2a3.pdf>
- Isenring, R. (s.f.). 2,4-D. Recuperado el 23 de mayo de 2016, de RAP-AL: http://webs.chasque.net/~rapaluy1/24D/24D_divulgacion.html
- Macías, J. J. (2014). *Degradación Fotocatalítica Con Luz Visible De Los Herbicidas 2,4-D Y Picloram Usando Como Catalizador ZnO Modificado Con Nitrógeno Y Seguimiento Del Proceso A Través Del Sistema Msfia*. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, Ciencias Químicas, Nuevo León.
- Marín, J., Mejía, G., y Peñuela, G. (2005). *Estudio de la fotocatalisis del pesticida malatión*. Universidad de Antioquia, Colombia.
- Maya, M. d. (2013). *Aplicación de los Catalizadores ZnO-Fe₂O₃ y ZnO-Fe en la Degradación Fotocatalítica Solar de Dicamba y 2,4-D*. Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas.
- Ministerio de Salud. (4 de octubre de 1995). Norma Técnica para la calidad del Agua Potable. Honduras.

- Organización de las Naciones Unidas para la Educación Ciencia y Cultura. (2009). *3er Informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo: El agua en un mundo en constante cambio*. UNESCO. Recuperado el 8 de septiembre de 2016, de http://www.unesco.org/new/fileadmin/MULTIMEDIA/HQ/SC/pdf/wwap_WWDR3_Facts_and_Figures_SP.pdf
- Organización Mundial de la Salud. (2006). Guías para la calidad del agua potable. 23, 408.
- Orta Arrazcaeta , L. (2002). Contaminación de las aguas por plaguicidas químicos. *Redalyc*, 6, 55-62. Recuperado el 9 de septiembre de 2016, de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=209118292006>
- Petro, J. (2012). *Evaluación del modelo y simulación de un reactor fotocatalítico solar de placa plana aplicado a la descontaminación de efluentes agroindustriales*. Universidad de Cartagena, Facultad de Ingeniería , Cartagena de Indias.
- Pey Clemente, J. (s.f.). *Aplicacion de Procesos de oxidación Avanzada (Fotocatálisis Solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles*. Valencia. Recuperado el 29 de Febrero de 2016, de <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/2241/tesisUPV2816.pdf>
- Red Internacional para la Eliminación de los Contaminantes Orgánicos Persistentes. (s.f.). *2,4-D Razones para su prohibición mundial*. Recuperado el 10 de septiembre de 2016, de http://www.rap-al.org/articulos_files/El_2,4-D.pdf
- Rubiano, C. M., Laguna, W. A., Zapata, C. E., & Marin, J. M. (2005). Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso. *Gestión y Ambiente*, 8(1), 105-121.
- Skoog. (2001). Metodos espectroscopicos de analisis: mediciones con luz. En W. H. Skoog, *Química Analítica* (págs. 567-590). Mexico: McGraw Hill.
- Tobón , F., & López, L. (2011). Genotoxicidad del agua contaminada por plaguicidas en un área de Antioquia. *MVZ Córdoba*, 2605-2615. Recuperado el 11 de septiembre de 2016, de <http://www.redalyc.org/pdf/693/69322446019.pdf>
- Universidad Nacional de Costa Rica. (s.f.). *Manual de Plaguicidas de Centroamérica*. Recuperado el 18 de agosto de 2016, de <http://www.plaguicidasdecentroamerica.una.ac.cr/index.php/base-de-datos-menu/5-24-d>

7. ANEXOS

Anexo 1. Equipo utilizado para el estudio.

Equipo	Marca
Balanza	OHAUS
Espectrofotómetro	Agilent technologies Cary 8454 UV-Vis
Mufla	Ney Vulcan D-1750
Calentador magnético	Corning pc-420D
Horno de laboratorio	Quincy Lab Inc model 40 AF
Lámpara UV	Phillips

Anexo 2. Datos de muestras a concentración de 6 mg/L de 2,4-D.

Tiempo (min.)	Muestra 1(0.3 g/L ZnO)	Muestra 2 (0.6 g/L ZnO)	Muestra 3(1 g/L ZnO)
	Absorbancia	Absorbancia	Absorbancia
0	0.705	0.705	0.70
30	1.07	0.917	0.83
60	0.946	0.847	0.76
90	0.899	0.791	0.64
120	0.847	0.682	0.56
150	0.82	0.414	0.49
180	0.76	0.29	0.44

Anexo 3. Datos de muestras a concentración de 18 mg/L de 2,4-D.

Tiempo (min.)	Muestra 4 ZnO a 0.3 g/L	Muestra 5 ZnO a 0.6g/L	Muestra 6 ZnO a 1 g/L
	0	1.891	1.891
30	2.298	2.269	2.023
60	2.095	2.318	1.965
90	1.95	2.176	1.889
120	1.89	2.13	1.789
150	1.794	2.024	1.709
180	1.733	1.8	1.563

Anexo 4. Datos de muestras a concentración de 24 mg/L de 2,4-D.

Tiempo (min.)	Muestra 7 ZnO a 0.3 g/L	Muestra 8 ZnO a 0.6 g/L	Muestra 9 ZnO a 1 g/L
0	2.43	2.43	2.43
30	2.87	2.76	3.00
60	2.79	2.76	2.98
90	2.77	2.74	2.97
120	1.82	2.74	2.97
150	1.65	2.61	2.60
180	1.55	2.40	2.40