Diseño, construcción y evaluación de un reactor fotocatálico para descontaminar agua con Diuron 80 WG por fotocatálisis heterogénea

Brenda Alfaro Arrieta

Escuela Agrícola Panamericana, Zamorano
Honduras
Noviembre, 2020

ZAMORANO
CARRERA DE AMBIENTE Y DESARROLLO

Diseño, construcción y evaluación de un reactor fotocatálico para descontaminar agua con Diuron 80 WG 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

Brenda Alfaro Arrieta

Zamorano, Honduras
Noviembre, 2020

Diseño, construcción y evaluación de un reactor fotocatálico para descontaminar agua con Diuron 80 WG por fotocatálisis heterogénea

Brenda Alfaro Arrieta

Resumen. La fotocatálisis heterogénea es un proceso de oxidación avanzada (POA), el cual consiste en la formación de radicales hidroxilos oxidantes capaces de degradar moléculas complejas. Para realizar este proceso es necesario un catalizador como el dióxido de titanio (TiO_2), por lo cual, es tóxico y presenta una alta eficiencia. Por ello, se construyó un reactor con lámpara ultravioleta (UV) artificial, alrededor del cual se movilizarían los tratamientos durante un período de 120 minutos. Se utilizó el espectrofotómetro "Agilent Technologies" (modelo Cary 8454) y antes de realizar la toma de los datos, fue necesario determinar el límite de detección (1.60 mg/L) y de cuantificación (5.34 mg/L) del Diuron. Se analizaron 15 tratamientos, los cuales estaban compuestos por concentraciones de 3, 6, 9, 15 y 20 mg/L de Diuron con 0, 100 y 200 mg/L de TiO_2. Las muestras fueron tomadas del minuto 0 al 120 (nueve muestras), de cada una se obtuvieron cinco submuestras, las cuales fueron filtradas y analizadas por el espectrofotómetro. Para visualizar el comportamiento de los tratamientos a lo largo de las 2 horas se realizaron tres gráficas lineales y se procedió a calcular el porcentaje de remoción de cada tratamiento. De acuerdo a la información obtenida, se concluyó que no es adecuado indicar que este método es eficiente, ya que el porcentaje de remoción más alto fue de 28.6%. Finalmente, se elaboró un protocolo de limpieza de nueve pasos, el cual tiene finalidad estandarizar el proceso de aseo del reactor.

Palabras clave: Degradación, espectrofotometría, tratamiento de agua.

Abstract. Heterogeneous photocatalysis is an advanced oxidation process (AOP) which consists of the formation of oxidizing hydroxyl radicals capable of degrading complex molecules. To perform this process, it is necessary to have a catalyst such as titanium dioxide (TiO_2), which is non-toxic and highly efficient. An artificial ultraviolet (UV) lamp reactor was built, around which the treatments would be mobilized during a period of 120 min. All the samples were analyzed using an Agilent Technologies spectrophotometer (Cary 8454 model). Before taking the data, it was necessary to determine the limit of detection (1.60 mg/L) and quantification (5.34 mg/L) of Diuron. Fifteen treatments were analyzed, which were composed of concentrations of 3, 6, 9, 15, and 20 mg/L of Diuron with 0, 100, and 200 mg/L of TiO_2. The samples were taken from minute 0 to 120 (nine samples), each one with five subsamples, which were filtered and analyzed by the spectrophotometer. In order to see the behavior of the treatments through time, three line graphs and a removal percentage were calculated. According to the information obtained, it was concluded that it is not adequate to indicate this method as efficient since the highest removal percentage was 28.6%. Finally, a nine-step cleaning protocol was elaborated, which had the purpose of standardizing the cleaning process of the reactor.

Key words: Degradation, spectrophotometry, water treatment.

ÍNDICE GENERAL

Portadilla i
Página de firmas ii
Resumen..... iii
Índice General iv
Índice de Cuadros, Figuras y Anexos v

1. INTRODUCCIÓN..... 1
2. MATERIALES Y MÉTODOS..... 4
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... 9
4. CONCLUSIONES..... 14
5. RECOMENDACIONES..... 15
6. LITERATURA CITADA..... 16
7. ANEXOS..... 19

ÍNDICE DE CUADROS, FIGURAS Y ANEXOS

Cuadros Página

1. Tratamientos de la investigación. 7
2. Datos obtenidos de la curva de calibración. 9
3. Absorbancia de los 10 blancos 10
4. Resultados de los límites de detección y cuantificación. 10
5. Porcentaje de remoción de los tratamientos 11

Figuras Página

1. Diseño del reactor fotocatalítico. 4
2. Reactor construido y utilizado para la investigación. 5
3. Curva de calibración del Diuron, realizada con el espectrofotómetro “Agilent Techologies Cary 8454 UV-Vis”. 9
4. Absorbancia en las medias de las 5 submuestras de los tratamientos sin TiO_2. 12
5. Absorbancia en las medias de las 5 submuestras de los tratamientos con 100 mg/L. 12
6. Absorbancia en las medias de las cinco submuestras de los tratamientos con 200 mg/L. 13

Anexos Página

1. Estructura química del compuesto 3-(3,4 diclorofenil)-1,1 dimetilurea. 19
2. Interir del diseño 19
3. Proceso de construcción del reactor. 20
4. Recirculación de tratamiento. 20
5. Toma de datos 21

1. INTRODUCCIÓN

El sector agrícola cumple un papel fundamental en los países en vías de desarrollo para disminuir las condiciones de pobreza, hambre y malnutrición (Organización de las Naciones Unidas para la alimentación y la agricultura [FAO], 2018). En Latinoamérica existe una relación directa entre el Producto Interno Bruto (PIB) (Panel Independiente sobre la Agricultura para el Desarrollo de América Latina [PIADAL], 2013). El sector económicamente más importante en la región es la exportación de productos agrícolas (FAO, 2012), para que este sea eficiente es necesario emplear Buenas Prácticas Agrícolas (Manual de Buenas Prácticas Agrícolas [BPA], 2015).

Entre las prácticas agrícolas se encuentran sistemas de riego, análisis de suelo, fertilización, control de plagas y malezas (BPA, 2015). Los tres últimos se realizan por medio de agroquímicos y gracias a la cantidad de plagas y deficiencias que poseen los suelos, se ha recurrido a un aumento en el uso de estos (Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria [INTA], 2017). El empleo de agroquímicos debe de ser de manera eficiente, ya que la aplicación excesiva de los mismos genera contaminación de agua y suelo (BPA, 2015). Los herbicidas son agroquímicos, los cuales controlan las malezas, evitando el crecimiento de la planta por medio de una alteración en la fisiología y metabolismo de esta (Anzalone, 2007). Es necesario conocer sus formulaciones para poder realizar la aplicación de manera adecuada, tanto en sus formas líquidas como sólidas. Las formulaciones liquidas más comunes son: Suspensión Encapsulada (CS), Concentrado Emulsionable (EC) y Suspensión Concentrada (SC). Entre las formulaciones sólidas se encuentran Polvo Seco (DP), Polvos Solubles (SP) y Tabletas Dispersables en agua (WG) (Anzalone, 2007).

El Diuron (3-(3,4-diclorofenilo)-1,1-dimetilurea) es un herbicida, el cual se puede encontrar en formulación WG y, según su en la ficha técnica de Adama en el 2002, puede ser utilizado diferentes cultivos como lo son la caña de azúcar, maíz, banano, algodón y piña. El 5 de junio del 2017 el poder legislativo de Costa Rica publicó la Ley N° 124 en el diario oficial La Gaceta, indicando que el valor máximo permisible (VMP) de agroquímicos en agua potable es de 0.1 µg/L, en el caso del Diuron, el VMP en agua subterránea es 0 µg/L. En tres ríos aledaños a las zonas de producción de piña en la provincia de Limón (Santa Clara, Molino y Jiménez) se encontraron concentraciones entre 2 y 9 µg/L (Echeverría et al., 2012).

Es necesario conocer el comportamiento del Diuron y según MacLeod y Mackay (2004), el movimiento de un contaminante desde su sitio de emisión hasta su disposición depende de las propiedades fisicoquímicas (solubilidad, coeficiente de partición, presión de vapor y concentración letal 50). En este contexto, el Diuron es un compuesto no volátil (7.0×10^{-6} Pa m^3/mol), con afinidad a medios acuosos (2.6 $LogK_{ow}$), con alta solubilidad (36.4 mg/L a 25 °C) (Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority, 2011). El Diuron causa letalidad en organismos acuáticos, al ser un compuesto altamente tóxico (CL_{50} es de 4.3 a 42 mg/L en peces) (Abu, Zahmir, Ismail, Amal y Mohamat-Yusuff, 2015). Por lo tanto, en caso de identificarse su presencia en cuerpos de agua, es necesario establecer medidas preventivas y de tratamiento adecuado (FAO, 2011).

Los tratamientos de agua adecuados dependen del contaminante, existen primarios, secundarios y terciarios, para sus usos consuntivos. Dentro de los tratamientos de agua primarios se encuentran

la filtración, desaceitado, homogenización y ajuste de pH, todos estos tratamientos son necesarios para continuar con las próximas etapas. Los tratamientos secundarios tienen como objetivos disminuir la demanda biológica de oxígeno (DBO) y demanda química de oxígeno (DQO) del agua, por procesos tanto químicos como biológicos (Aguilar, 2019). Los tratamientos de agua terciarios buscan desinfectar por medio de procesos de oxidación avanzada (POA), estos consisten en la formación de radicales de hidroxilos, oxidantes capaces de degradar moléculas complejas. Los POA se dividen en fotoquímicos y no fotoquímicos, este último posee procesos como la ozonización en medios alcalinos y con peróxido de hidrógeno, procesos fenton, oxidación electroquímica, radiólisis, plasma no térmico y descarga electrohidráulica-ultrasonido (Escudero, 2015). Por otro lado, entre los procesos fotoquímicos se encuentran la fotólisis en UV de vacío, UV/H_2O_2, UV/O_3, foto-fenton y fotocatálisis heterogénea (Escudero, 2015). Los cuerpos de agua contaminados con Diuron necesitan pasar poder tratamientos de agua terciarios con el fin de degradar estas moléculas (Orellana, 2005).

Una potencial solución para la remover contaminantes orgánicos en el agua es la fotocatálisis heterogénea (Garcés, Mejía y Santamaría, 2003). Este tratamiento se basa en la formación y ruptura de los enlaces de oxígeno en la molécula de agua por efecto de la luz UV en presencia del catalizador (Carbajo, 2013). Un estudio realizado en Zamorano por Ayala en el 2016 demostró que por medio del uso de óxido de zinc (ZnO) como catalizador era posible remover 2,4-D. Los catalizadores son compuestos que incrementan la eficiencia de la reacción, para esta es necesario utilizar catalizadores fotosensibles como óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de zinc (ZnO), óxido de hierro (Fe_2O_3) y dióxido de titanio (TiO_2) (Ramírez, 2013). Según diversos estudios, el TiO_2 posee la mejor actividad fotocatalítica y una alta eficiencia (Escudero, 2015). El catalizador absorbe la energía de la luz UV y, en la interfase entre el catalizador excitado y la solución, se producen reacciones de degradación (Ramírez, 2013). El TiO_2 actúa en las longitudes de onda menores a 400 nm, las cuales corresponden a la luz UV (Garcés et al., 2003), Según la hoja de datos de seguridad brindada por CINKARNA en el 2,000 el catalizador TiO_2 posee una Concentración Letal 50 de LC_{50} > 1,000 mg/L, por lo cual no presenta problemas de toxicidad.

Asimismo, se han realizado investigaciones como la de Giacomazzi y Cochet en el 2004, en la cual, por medio de fotocatálisis heterogénea empleando luz natural y TiO_2, se degradó hasta un 90% de Diuron en 125 a 129 minutos. Por otro lado, Carbajo en el 2013 efectuó un estudio donde se realizó una fotocatálisis heterogénea con luz natural y tres diferentes catalizadores TiO_2 (Tipo P25) y TiEt-450 (fotocatalizador fenólico), todos estos son catalizadores de alta eficiencia. En esa investigación se combinaron los catalizados para aumentar la eficiencia del proceso y dio como resultado una mejor remoción en la mezcla de TiO_2 - P25. Desde los años 70s se comenzaron a realizar investigaciones sobre el tema, pero no fue hasta 1999 donde se instaló la primera planta industrial de fotocatálisis utilizando luz solar y TiO_2 en Madrid, España, por lo cual esta si es aplicable (Blanco et al., 2001). Aun así, se ve la necesidad de contribuir al proceso de investigación y generar más estudios exploratorios con el fin de dar otras alternativas, como lo son el uso de luz artificial, determinar qué catalizador y concentraciones son ideales para ciertos contaminantes.

Por ello, el propósito del presente estudio exploratorio es diseñar y construir un reactor fotocatalítico para evaluar la eficiencia que tiene la fotocatálisis heterogénea utilizando TiO_2 como catalizador, para la degradación Diuron 80 WG en agua. Para lo cual se propusieron los siguientes objetivos:

- Identificar los límites de detección y cuantificación del Diuron en el espectrofotómetro del laboratorio de química en Zamorano.

- Determinar el porcentaje de remoción del Diuron por medio del proceso de fotocatálisis heterogénea con el catalizador TiO_2.

- Generar un protocolo de limpieza para el reactor diseñado, con el fin de evitar que puedan existir trazas del contaminante.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Sitio de estudio

El estudio se realizó en la Escuela Agrícola Panamericana, Zamorano. En inicio, se trabajó en la unidad de estufas mejoradas, en la cual se realizó la construcción del reactor fotocatalítico. Posteriormente en el laboratorio de química se realizó la calibración del espectrofotómetro, la determinación del límite de detección y cuantificación, la toma de los datos para determinar la eficiencia de los 15 tratamientos y el protocolo de limpieza.

Diseño del reactor

El primer paso para realizar el diseño del reactor fue determinar el lugar para su instalación. Debido al espacio dentro del laboratorio, se optó por realizar un reactor a pequeña escala. Después, se investigaron diferentes modelos y diseños. Se escogió el modelo realizado por Ramírez en el 2013, el cual fue ajustado a condiciones del presente estudio. El diseño seleccionado fue cerrado, de flujo continuo, lo cual permite que la solución se distribuya uniformemente alrededor del bombillo. Además, evita que el usuario entre en contacto con la luz UV. Esto, principalmente, porque la luz UV es perjudicial para la vista y puede causar quemaduras. Luego de determinar las medidas precisas de los materiales utilizados, se diseñó en el programa "Sketchup®" (Figura 1).

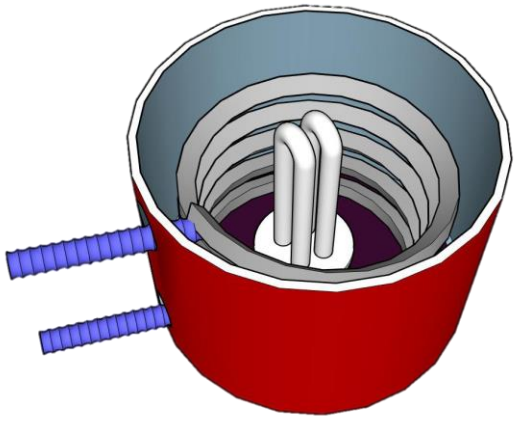


Figura 1. Diseño del reactor fotocatalítico.

El reactor fue construido con un bombillo de luz UV de 25 watts (W) y 110 voltios (V), alrededor del cual se colocó una espiral de 8 cm de diámetro y 7.5 cm de altura. La espiral se posicionó sobre un tubo de policloruro de vinillo (PVC) con 3 pulgadas de diámetro y 10 cm de altura. Por razones de seguridad se cubrió el reactor con un cilindro de metal de 15 cm diámetro y 24 cm altura. La base del reactor fue una tabla de 60 cm de largo y 48 cm de ancho.

A un lado del reactor se colocó el vaso de precipitado de 1,000 mL, dentro del cual se encontraba una bomba de pecera (Little GIANT PondWorks®). Esta servía para mantener la recirculación continua de la solución. A la bomba se le conectó una manguera de 1 cm de diámetro y 52 cm de longitud que la unía con la parte inferior de la espiral. De la parte superior de la misma, salía otra

manguera con el mismo diámetro, pero de 107 cm de longitud, que retornaba al vaso de precipitado (Ramírez, 2013). El flujo se determinó mediante el promedio de los caudales (segundos para obtener 500 mL). Posteriormente, los 500 mL se dividieron entre la cantidad de segundos, resultando en un promedio de 35.466 mL/s.

Construcción del reactor

En la Figura 2 se visualiza el reactor construido en la unidad de estufas mejoradas, entre el 22 de abril y el 3 de junio del 2019. Este se fabricó desde la parte inferior hacia arriba, para que el soporte estuviera posicionado adecuadamente. Los pasos se enumeran a continuación: i) se realizó una abertura en la tabla para colocar la base de la bombilla y la conexión eléctrica; ii) se colocó el tubo de PVC sobre la base, que sirvió de soporte para la espiral de cristal; iii) la espiral fue posicionada e inmovilizada mediante el uso de cianoacrilato y iv) se instalaron las mangueras en los extremos de la espiral y se introdujeron en el cilindro metálico. El extremo de la manguera inferior fue conectado a la bomba de pecera y el de la superior al vaso de precipitado.

Figura 2. Reactor construido y utilizado para la investigación.

Calibración del espectrofotómetro

Se utilizó un espectrofotómetro "Agilent Technologies" (modelo Cary 8454), del Laboratorio de Química de Zamorano. La longitud de onda se determinó por medio de un barrido de onda manual (255 nm). A partir de dicha longitud de onda, se analizó la curva de calibración, los límites de detección y cuantificación de Diuron, y la eficiencia de remoción en cada tratamiento. La concentración de la solución madre se determinó a partir de la solubilidad de dicho herbicida (36.4 mg/L). Esta se encontraba dentro de un matraz volumétrico de 500 mL, a una concentración de 30 mg/L, para no alcanzar el punto de saturación. Así, las concentraciones de las diluciones obtenidas fueron: 3, 6, 10, 12, 15, 20 mg/L. Se determinó la cantidad de diluciones a partir del artículo publicado por Rodríguez, Valentín, Prieto, De la Torre y Acosta, en el 2014. Por medio de la curva de calibración obtenida, se generó una ecuación (Ecuación 1), la cual determina la concentración en función de la absorbancia.

$$C = k_1 \times Abs \qquad [1]$$

Donde
C = concentración mg/L
k_1 = constante L/mg
Abs = absorbancia

Límite de detección y de cuantificación del Diuron

La norma ISO/IEC 17025, está diseñada para cualquier análisis analítico de laboratorio. Esta genera mayor confiabilidad en los datos obtenidos, por ende, en el estudio. Al momento de realizar una investigación en la cual se lleva a cabo un proceso de medición química, es necesario conocer las concentraciones que son capaces de analizar por el aparato. Por medio del límite de detección y cuantificación, se puede determinar el rango de trabajo.

Tanto los límites de detección como de cuantificación dan un parámetro para determinar si los datos son confiables o no. Por un lado, el límite de detección (LDD) es la cantidad mínima de analito que puede ser detectado por el método. Lo cual significa que determina si existe un compuesto, pero no se llega a determinar la cantidad de este, por esto se puede decir que el LDD es más cualitativo que cuantitativo. Mientras tanto, el límite de cuantificación (LDC) es la cantidad específica de concentración que puede ser analizada y cuantificada de manera confiable por el aparato (Quino, Ramos y Guisbert, 2007).

La parte experimental de la investigación fue realizada en el laboratorio de química de Zamorano por medio de lecturas en el espectrofotómetro. Posterior a la curva de calibración del aparato, se determinaron los límites de detección y cuantificación. IUPAC en 1995, determinó que, para obtener los datos de LDD y LDC, es necesario hacer lectura de 7 a 10 blancos. En el caso de esta investigación se realizaron 10 blancos, los cuales contuvieron únicamente agua destilada. La absorbancia obtenida de los blancos a una longitud de onda de 255 nm fue registrada en una base de datos en "Excel". Por medio de los datos obtenidos se determinó la desviación estándar y esta se multiplicó por 3 para el LDD y por 10 para LDC (Gary, 2017).

Preparación y análisis de los tratamientos

A partir de los límites de detección y cuantificación, se determinaron las concentraciones para cada tratamiento. Se diseñaron 15 tratamientos compuestos por cinco concentraciones de Diuron y tres concentraciones de catalizador (TiO_2) y agua destilada. Las concentraciones de 100 y 200 mg/L de TiO_2, fueron empleadas gracias a investigaciones previas (Gomez y Sarria, 2009) y la de 0 mg/L fue utilizada como control. En el Cuadro 1 se presentan los tratamientos, cabe resaltar que el análisis no fue simultáneo, sino que los tratamientos se realizaron en orden de ascendencia, para evitar la residualidad en las muestras (Escudero, 2015).

Cuadro 1. Tratamientos de la investigación.

# Tratamiento	Concentración de Diuron (mg/L)	Concentración de TiO_2 (mg/L)
1	3	0
2	3	100
3	3	200
4	6	0
5	6	100
6	6	200
7	9	0
8	9	100
9	9	200
10	15	0
11	15	100
12	15	200
13	20	0
14	20	100
15	20	200

En el vaso de precipitado se colocaba el Diuron, seguido del TiO_2 y se completaba con agua destilada hasta alcanzar los 1,000 mL. Se realizó una agitación manual para homogenizar la suspensión. Posterior a esto, se colocaban las mangueras y la bomba de pecera dentro del vaso de precipitado. Antes de encender la bomba, se tomó una muestra de 5 mL de manera aleatoria, por medio de una jeringa, para analizar la concentración inicial (minuto cero). Esta se dividía en cinco submuestras (1 mL c/u) en cubetas desechables con dimensiones de 12.5 × 12.5 × 45 mm. Inmediatamente después, se encendía la bomba para iniciar la recirculación. Mientras ocurría la recirculación, se tomaron muestras cada 15 minutos, a lo largo de 2 horas (nueve muestras en total). Durante el tiempo entre cada muestra, se analizaban las cinco submuestras en el espectrofotómetro. Al finalizar las 2 horas, se realizaba la limpieza del reactor y de los materiales.

Determinación de la eficiencia de la fotocatálisis

El análisis de la absorbancia fue realizado por medio del espectrofotómetro del laboratorio de química. Antes de cada muestra, se analizó un blanco para encerar (poner en cero) el equipo. Cada submuestra (1 mL) se pasaba por un filtro de Fluoruro de Polivinilideno (PVDF, 25 mm, 0.2 µm, 10/pk - Scientific Strategies). Las muestras fueron tomadas cada quince minutos por 2 horas, se utilizó este intervalo de tiempo tomando en cuenta otras investigaciones como la de Giacomazzi y Cochet en el 2004. El filtrado tenía como fin evitar que las partículas insolubles de TiO_2, por medio de la turbidez, afectaran la toma de los datos. Esto fue repetido para cada submuestra, en cada tratamiento. Al finalizar cada análisis, los datos obtenidos se almacenaban en una base de datos en Microsoft Excel, versión 2018.

Análisis estadístico

Los datos fueron analizados de manera descriptiva e inferencial. La parte descriptiva se realizó en Microsoft Excel, empezando con los límites de cuantificación (LDC) y detección (LDD), que fueron determinados por medio de la desviación estándar de la absorbancia obtenida de los 10 blancos y posteriormente multiplicada por 3 (LDD) y 10 (LDC).

Se determinó la media de las cinco submuestras realizadas en cada intervalo de tiempo, las cuales fueron empleadas para generar gráficos lineales que demostraron el comportamiento de la absorbancia a lo largo del tiempo. Para determinar la eficiencia de remoción del Diuron por medio de la fotocatálisis heterogénea se emplearon las medias finales e iniciales de cada tratamiento y se empleó la Ecuación 2 (Reina, 2015):

$$\%R = \frac{Absi - Absf}{Absi} \times 100 \qquad [2]$$

Donde:
%R = porcentaje de remoción
Absi = Absorbancia inicial
Absf = Absorbancia final

Protocolo de limpieza

Este procedimiento es crucial para evitar contaminación cruzada y las trazas de contaminante que pudiesen quedar dentro del reactor. El protocolo de limpieza fue estándar durante todo el proceso. Para ello, se utilizó agua destilada y jabón en polvo. La limpieza se llevó a cabo después de cada tratamiento.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Calibración del espectrofotómetro

La curva de calibración es un gráfico lineal, el cual demuestra la absorbancia obtenida a distintas concentraciones. Este ayuda a determinar el comportamiento del aparato y la confiabilidad de la toma de los datos. En la **Error! Reference source not found.** se presenta el comportamiento de la curva de calibración.

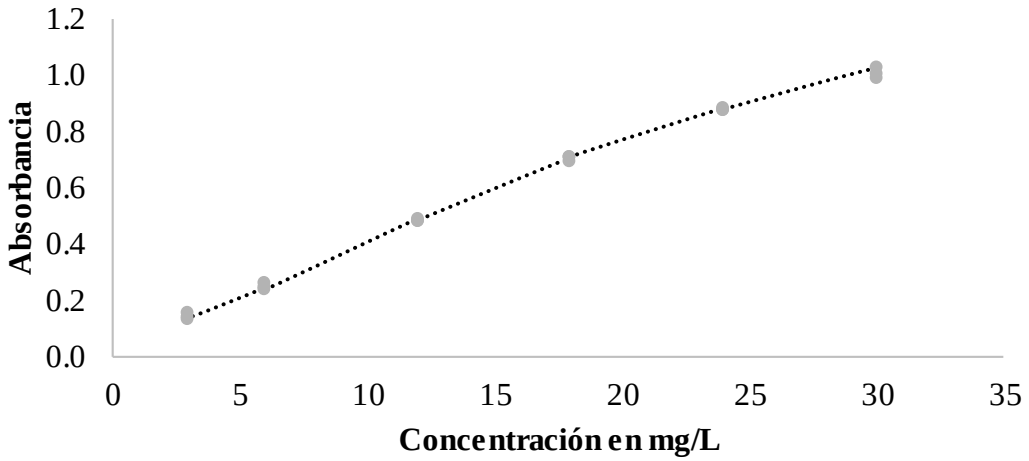


Figura 3. Curva de calibración del Diuron, realizada con el espectrofotómetro "Agilent Techologies Cary 8454 UV-Vis".

La curva de calibración genera una ecuación, la cual se emplea para determinar la concentración que está dada por la absorbancia obtenida (Castaño, Patiño y Quintero, 2015). El coeficiente de determinación (R^2) determina la confiabilidad que se le debe de dar a la ecuación y el k1 es la constante de la curva para una concentración en Diuron de 3 a 30 mg/L. Toda esta información es dada por el mismo espectrofotómetro y se expone en el Cuadro 2.

Cuadro 2. Datos obtenidos de la curva de calibración.

Datos	Diuron
Numero de muestra	18
Curva de calibración	C = k1× Abs
Coeficiente k1	27.554 mg/L
Desviación estándar k1	0.5002 mg/L
Desviación estándar de calibración	1.3984 mg/L
R^2	0.99443

Límites de detección y cuantificación de Diuron

Las absorbancias de los 10 blancos empleados para determinar los límites de cuantificación y detección se encuentran en el Cuadro 3. Con estas absorbancias se determinó la desviación estándar y posteriormente los límites.

Cuadro 3. Absorbancia de los 10 blancos

# Blanco	Absorbancia
1	0.013131
2	-0.041828
3	-0.031776
4	-0.002805
5	-0.036092
6	-0.000678
7	-0.019714
8	-0.049569
9	-0.006262
10	-0.001262

El límite de detección y cuantificación del Diuron en el espectrofotómetro fue de 1.60 y 5.34 mg/L, respectivamente (Cuadro 4). Esto significa que la cantidad mínima de Diuron que se puede detectar en el espectrofotómetro es de 1.60 mg/L y la cantidad mínima que se puede cuantificar de manera confiable es de 5.34 mg/L (Quino et al., 2007).

Cuadro 4. Resultados de los límites de detección y cuantificación.

Media	Absorbancia	Concentración (mg/L)
Desviación estándar	0.15	0.53
Límite de detección	0.29	1.60
Límite de cuantificación	0.40	5.34

Determinación de la eficiencia de la fotocatálisis

Mediante las medias obtenidas de las submuestras a lo largo del tiempo, se realizó el porcentaje de remoción, para visualizar de mejor manera la eficiencia del tratamiento (Cuadro 5). Los tratamientos que mayor porcentaje de remoción presentaron fueron el seis (28.6%), dos (21.5%) y tres (20.0%). En cuatro tratamientos se demostró un aumento en las absorbancias. Estos tratamientos fueron el 1 (45.5%), 7 (2.3%), 9 (4.8%) y 10 (4.8%). En el caso del tratamiento 1, este fenómeno puede deberse a que la cantidad de Diuron (3mg/L) es menor al límite de cuantificación, por lo cual puede existir una alteración de los datos obtenidos (Quino et al., 2007). No obstante, esto no genera un problema, ya que es importante analizar los diferentes comportamientos, incluyendo aquellos que pudiesen tener una baja confiabilidad. El Diuron 3-(3,4-diclorofenilo)-1,1-dimetilurea, al momento de su degradación genera tres productos el 3,4-dicloroanilina, Fenurón

y Monurón (Ruiz, 2001). Nélieu y colaboradores en el 2008 determinaron que la longitud de onda del Monurón es de 254 nm y Diaw y colaboradores en el 2013 determinaron que la longitud de onda en la cual se detecta el Fenurón es de 240 nm. Teniendo esas longitudes de onda cercanas al 255 nm (el que se emplea para el Diuron), puede existir interferencia en la toma de los datos por superposición de absorbancia de los distintos productos formados.

Cuadro 5. Porcentaje de remoción de los tratamientos

Tratamiento	Media inicial	Media final	% de remoción
1	0.11	0.16	- 45.5
2	0.14	0.11	21.5
3	0.20	0.16	20.0
4	0.36	0.31	13.9
5	0.30	0.27	10.0
6	0.35	0.25	28.6
7	0.43	0.44	- 2.3
8	0.34	0.31	8.8
9	0.42	0.44	- 4.8
10	0.63	0.66	- 4.8
11	0.69	0.66	4.3
12	0.64	0.60	6.3
13	0.86	0.82	4.7
14	0.79	0.72	8.9
15	0.86	0.72	16.3

* Significativas ($P \leq 0.05$)

Los gráficos lineales demuestran el comportamiento de cada tratamiento cada 15 minutos. Con el fin de demostrar la fluctuación a través del tiempo sin el uso de catalizador. Específicamente, los datos analizados para la Figura 4, se encuentran los tratamientos 1, 4, 7, 10 y 13 con porcentajes de remoción de -45.5, 13.9, -2.3, -4.8 y 4.7%. El tratamiento 1 tiene un aumento en la absorbancia, este comportamiento inusual se atribuye a que la concentración de Diuron utilizada es menor al límite de cuantificación (5.34 mg/L), el cual genera confianza en la cuantificación (Quino et al., 2007). Conforme a los datos obtenidos, se puede decir que en estos tratamientos sin TiO_2 no existió fotodegradación.

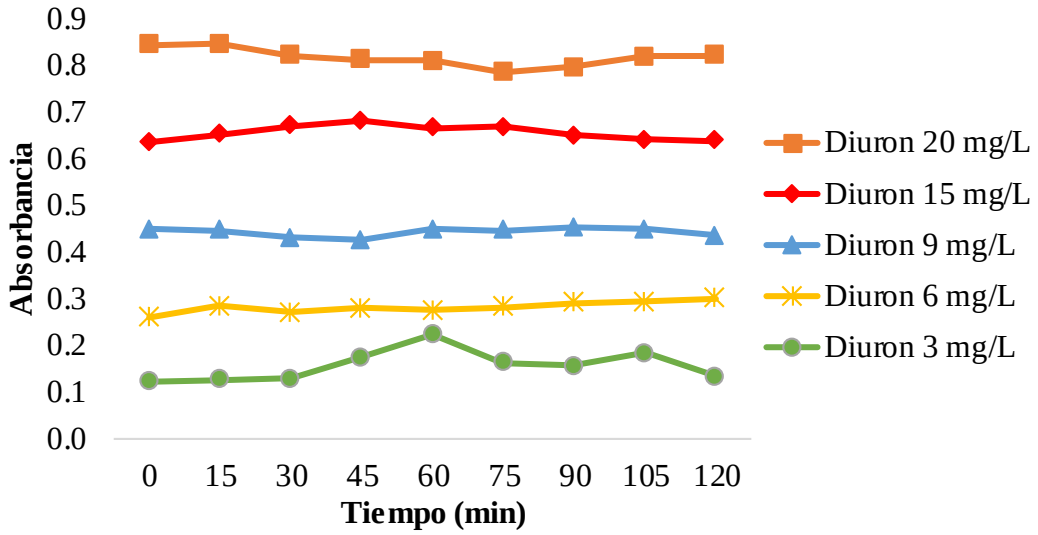


Figura 4. Absorbancia en las medias de las 5 submuestras de los tratamientos sin TiO_2.

Se empleó la Figura 5 para demostrar el comportamiento de los tratamientos con 100 mg/L, los tratamientos fueron el 2, 5, 8, 11 y 14 con porcentajes de remoción 21.5, 10, 8.8, 4.3 y 8.9%. Estos tratamientos presentaron un deceso gradual en la absorbancia, esto se puede notar desde el minuto 30.

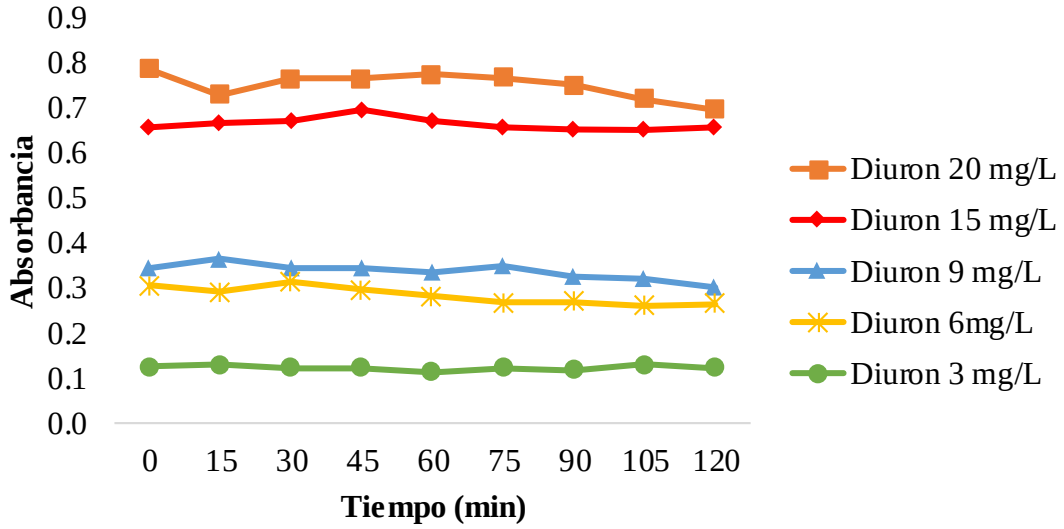


Figura 5. Absorbancia en las medias de las 5 submuestras de los tratamientos con 100 mg/L de TiO_2.

En la Figura 6 se muestran los tratamientos con concentraciones de 200 mg/L de TiO_2. Los tratamientos graficados fueron 3, 6, 9, 12 y 15 con porcentajes de remoción de 20, 28.6, - 4.8, 6.3

y 16.3%. Solo el tratamiento 9 obtuvo un aumento en la absorbancia, los otros sí obtuvieron un porcentaje mayor al 6% y, en el caso de todos estos tratamientos, sí se presenta un cambio desde el minuto 15.

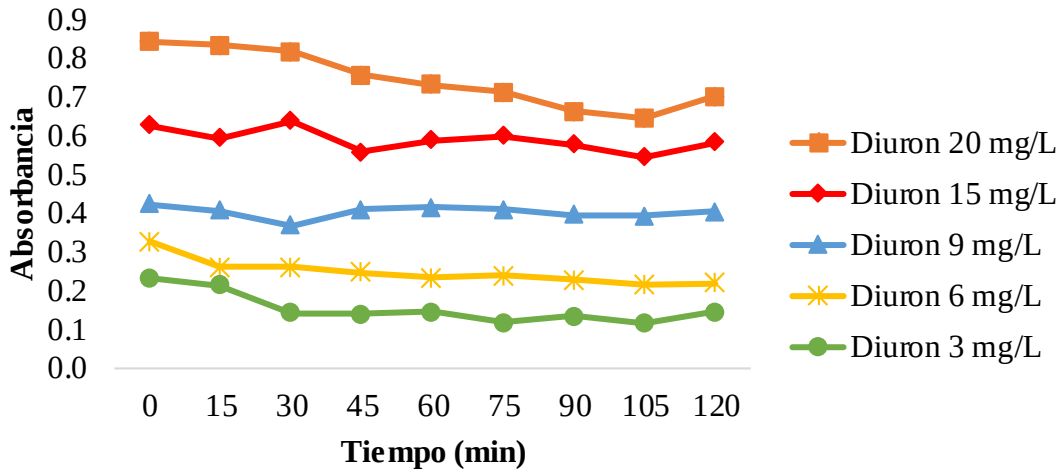


Figura 6. Absorbancia en las medias de las cinco submuestras de los tratamientos con 200 mg/L de TiO_2.

Protocolo de limpieza

El protocolo de limpieza que se realizó antes y después de cada tratamiento consistió en:

Antes de uso:

- Paso 1: Realizar un lavado con agua destilada del equipo con un vaso de precipitado de 1,000 mL durante 5 minutos.
- Paso 2: Eliminar todo el contenido del agua destilada del reactor, por efecto de la gravedad.

Después de uso:

- Paso 1: Colocar las mangueras hacia abajo para verter el líquido que se encuentra dentro del reactor en el vaso de precipitado.
- Paso 2: Depositar la solución dentro de un contenedor de vidrio para su posterior tratamiento especial.
- Paso 3: Lavar el vaso de precipitado, llenarlo con agua potable, introducir las mangueras y encender la bomba de pecera para realizar una circulación durante 5 minutos.
- Pase 4: Repetir el paso 1.
- Paso 5: Lavar el vaso de precipitado, llenarlo con agua potable y detergente, introducir las mangueras y encender la bomba de pecera para realizar una circulación durante 5 minutos.
- Paso 6: Repetir el paso 1.
- Paso 7: Repetir los pasos 3 y 4.
- Paso 8: Repetir los pasos 3 y 4, pero con agua destilada.
- Paso 9: Apagar la bomba de pecera y guardar el equipo.

4. CONCLUSIONES

- El estudio permitió identificar el límite de detección y de cuantificación del Diuron GW en el espectrofotómetro del laboratorio de química de Zamorano, los cuales son de 1.60 y 5.34 mg/L, respectivamente.

- Once de los 15 tratamientos obtuvieron un porcentaje de remoción positivo, pero ninguno logró alcanzar el 30% en 2 horas. La obtención de esto datos puede atribuirse a diferentes factores, como el uso de la espectrofotometría como método de medición y, por ello, la posible interferencia con los productos de degradación.

- El protocolo de limpieza tiene nueve pasos que se deben de realizar de manera sistematizada para asegurar que no exista contaminación cruzada.

5. RECOMENDACIONES

- Replicar esta investigación utilizando TiO_2 en conjunto con otros catalizadores para aumentar la eficiencia del proceso, así como determinar el comportamiento de esta tecnología en otros herbicidas orgánicos como lo son Paraquat, Atrazina o Metribuzin, los cuales son comúnmente utilizados en agricultura.

- Realizar la misma investigación midiendo las concentraciones por medio de cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC por sus siglas en inglés) y no por medio de espectrofotometría, ya que el HPLC detectaría únicamente la molécula de Diuron, evitando que existan interferencias con los productos de degradación.

- Mejorar en el diseño del reactor, modificando la espiral de cristal, ya que esto generó que la limpieza fuera tardada y tediosa.

6. LITERATURA CITADA

Abu, N., Zahmir, S., Ismail, A., Amal, M. y Mohamat-Yusuff, F. (2015) Lethal concentration 50 (LC50) and effects of Diuron on morphology of brine shrimp Artemia salina (Branchiopoda: Anostraca) Nauplii. *Procedia Environmental Sciences, 30*, 278-284.

Adama (2004). Ficha tecnica de KARMEX 80 WG, herbicida-urea Diuron.

Adama y Facultad Agronómica de la Universidad de Buenos Aires (FAUBA). (2015*). Impacto económico macro y micro de malezas resistentes en el agro argentino*. Recuperado de https://www.adama.com/documents/345258/345805/Libro-Digital-ADAMA-FAUBA-150422_tcm41-61105.pdf

Aguilar, S. (2019). *Tratamientos primario, secundario y terciario en la depuración de agua residual. Merida. AxisIMA ingeniería y medio ambiente.* Recuperado de http:// axisima.com/ tratamientos-primario-secundario-y-terciario-en-la-depuracion-de-agua-residual/

Anzalone, A. (2007). *Herbicidas modos y mecanismos de acción en plantas. Universidad Centroocidental "Lisandro Alvarado*". Recuperado de https://www.researchgate.net/ publication/259175751_Herbicidas_Modos_y_mecanismos_de_accion_en_plantas

Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority. (2011). *Diuron Environment Assessment.*. Recuperado de: https://apvma.gov.au/sites/default/files/publication/ 15386-diuron-environment.pdf

Ayala, E. (2016). Evaluación de la degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por fotocatálisis heterogénea (Tesis de grado). Escuela Agrícola Panamericana, Zamorano, Honduras.

Blanco, J., Malato, S., Estrada, C., Bandala, E., Gelover, S. y Leal, T. (2001). Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte. La plata.

Buenas Prácticas Agrícolas. (2015). *Buenas prácticas agrícolas: lineamientos de base*. Recuperado de: https://www.casafe.org/pdf/2015/BUENAS-PRACTICAS- AGRICOLAS/ BuenasPracticasAgricolas-LineamientosdeBase.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). Universidad Autónoma de Madrid, Madrid.

Castaño, V., Patiño, P. y Quintero, L. (2015). Determinación espectrofotométrica de Fe (II) en un producto farmacéutico: curva de RROR. Programa de tecnología química, facultad de ciencias naturales y exactas. Universidad de Valle.

Cinkarna. (2000). Hoja de Datos de Seguridad Dióxido de Titanio.

Diaw, P., Maroto, A., Mbaye, O., Gaye-Seye, M., Stephan, L., Coly, A., Deschamps, L., Tine, A., Aaron, J. y Giamarchi, P. (2013). Determination of phenylurea pesticides by direct laser photo-induced fluorescence. *Talanta. 116*, 569-574.

Díaz, N., Bárcena, A., Fernández, E., Galván, A., Jorrín, J., Peinado, J., Meléndez-Valdés, F. y Túnez, I. (1984). Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas.

Echeverría, S., Mena, F., Pinnock, M., Ruepert, C., Solano, K., de la Cruz, E., Campos, B., Sánchez-Avila, J., Lacorte, S. y Barata, C. (2012). Environmental hazards of pesticides from pineapple crop production in the Río Jiménez watershed (Caribbean Coast, Costa Rica). *Science of the Total Environment, 440*, 106–114.

Escudero, J. (2015). Regeneración de aguas contaminadas por plaguicidas (sustancias prioritarias y preferentes), con elevado potencial de lixiviación, mediante fotocatálisis solar heterogénea (Tesis doctoral). Universidad de Murcia, Murcia.

Fernández, L., Poletta, G., Imhof, A. y Siroski, P (2013). Efectos de la radiación ultravioleta natural y artificial (UVA/UVB) sobre la concentración plasmática de calcio y fósforo y el crecimiento en crías de Caiman latirostris. InVet, 15(1-2), 55-82.

Garcés, L., Mejía, E. y Santamaría, J. (2003). La fotocatálisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación, 1*(1), 83-92.

Gary, C. (2017). *Química Analítica*. Recuperado de http://www.vet.unicen.edu.ar/Actividades Curriculares/AnalisisInstrumental/images/Quimica_Analitica.pdf

Giacomazzi, S. y Cochet, N. (2004). Environmental impact of diuron transformation: a review. *Chemosphere*. *56*, 1021-2032.

Gomez, L. y Sarria, V. (2009). Fotodegradación heterogénea de bisfenol en agua con dióxido de titanio. *Química Nova*. *32*(5), 1164-1169. Recuperado de https://www.scielo.br /pdf/qn/v32n5/v32n5a15.pdf

Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria [INTA]. (2017). *Manual de uso seguro y responsable de agroquímicos en cultivos frutihortícolas*. Recuperado de https://inta.gob.ar/sites/default/files/inta-manual-uso-agroquimicos-frutihorticola.pdf

International Union of Pure and Applied Chemistry [IUPAC]. (1995). Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities. *Pure & Appl. Chem.* *67*(10), 1699-1723. Recuperado de http://old.iupac.org/publ ications/pac/1995/pdf/6710x1699.pdf

Ley N° 124. (5 de junio del 2017). *La Gaceta*. Recuperado de https://www .imprentanacional.go.cr/pub/2017/06/05/ALCA124_05_06_2017.pdf

MacLeod, M. y Mackay D. (2004). Modeling transport and deposition of contaminants to ecosystems of concern: a case study for the Laurentian Great Lakes. *Environmental Pollution, 128*, 241-250.

Nélieu, S., Shankar, M., Kerhoas, L. y Einhorn, J. (2008). Phototransformation of monuron induced by nitrate and nitrite ions in water: Contribution of photonitration. Journal of Photochemistry and Photobiology A: *Chemistry*. *194*, 1-9

Orellana, J. (2005). Tratamiento de las aguas. (Ed.) *Ingeniería Sanitaria*. 1-123. Recuperado de https://www.frro.utn.edu.ar/repositorio/catedras/civil/ing_sanitaria/Ingenieria_Sanitaria_ A4_Capitulo_06_Tratamiento_de_Aguas.pdf

Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura [FAO]. (2011). Costa Rica: Número uno del mundo en uso de agroquímicos. Recuperado de http://www.fao.org/in-action/agronoticias/detail/es/c/508248/

Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. (2012). La contribución del crecimiento agrícola a la reducción de la pobreza, el hambre y la malnutrición. *El Estado de la Inseguridad Alimentaria del Mundo*. 30-39. Recuperado de http://www.fao.org/3/i3027s/i3027s04.pdf

Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura . (2018). *El estado mundial de la agricultura y la alimentación*. Recuperado de http://www.fao.org/3/I9549ES/i9549es.pdf

Organización Internacional de Normalización. (2005). Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración. Norma internacional. Recuperado de http://integra.cimav.edu.mx /intranet/data/files/calidad/documentos/ externos/ISO-IEC-17025-2005.pdf

Panel Independiente sobre la Agricultura para el Desarrollo de América Latina. (2013). *Agricultura y Desarrollo en América Latina: Gobernanza y Políticas públicas*. Recuperado de http://rimisp.org/wp-content/files_mf/1374521421Libro_PIADAL.pdf

Quino, I., Ramos, O. y Guisbert, E. (2007). Determinación del límite de detección instrumental (LDI) y límite de cuantificación instrumental (LCI) en elementos traza de agua subterránea. *Revista Boliviana de Química, 24*(1), 53-57.

Ramírez, Y. (2013). Diseño construcción y puesta en marcha de un reactor tubular foto catalítica (UV-A) para la degradación de desechos químicos orgánicos (tesis de grado). Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira.

Reina, J. (2015). Evaluación de la eficiencia y cinética de remoción de materia orgánica en un reactor biológico aerobio horizontal con medio de soporte pet (politereftalato de etileno) (Tesis de pregrado). Escuela Politécnica Nacional, Quito.

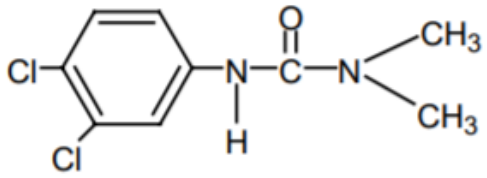
Rivera-Esteban, J., Aldama-Reyna, W. y Mejía-Uriarte, E. (2016). Amplitud fotoacústica en función de la concentración de coloides con nanopartículas de oro obtenidos por ablación láser. *Ciencia y tecnología, 12*(2), 77-89.

Rodríguez, Y., Valentín, I., Prieto, J., De la Torre, J. y Acosta, F. (2014). Validación del método ensayo al Fuego Combinado con Espectrofotometría de Absorción Atómica (EF-EAA). Anuario de la Sociedad Cubana de Geología. (2), 143-149.

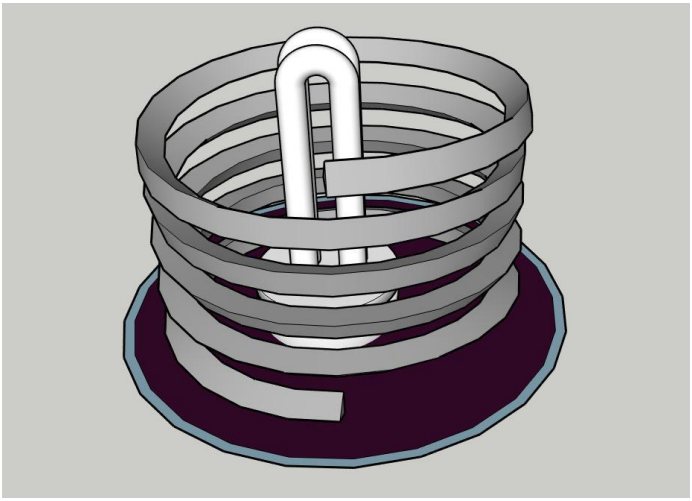
Ruiz, S. (2001). Desarrollo de métodos de elctroforesis capilar en fase micelar. Aplicación de análisis de herbicidas y de sus productos de degradación (Tesis doctoral). Universidad politécnica de Catalunya, Catalunya.

7. ANEXOS

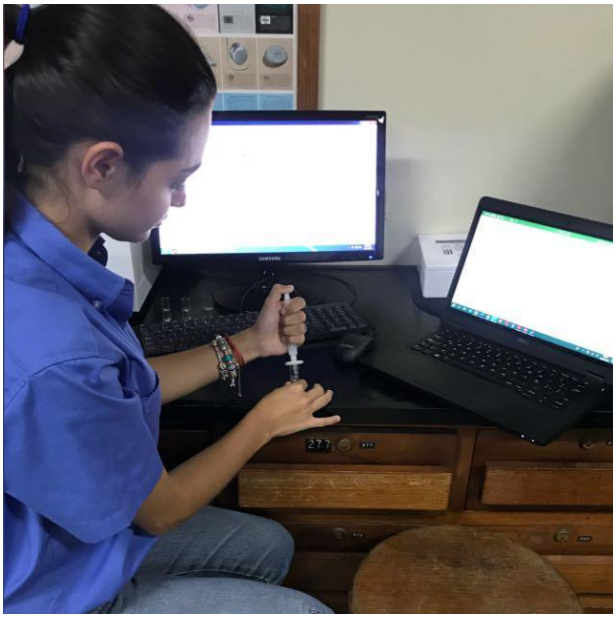
Anexo 1. Estructura química del compuesto 3-(3,4 diclorofenil)-1,1 dimetilurea.



Anexo 2. Interir del diseño



Anexo 3. Proceso de construcción del reactor.

Anexo 4. Recirculación de tratamiento.

Anexo 5. Toma de datos