



UNIVERSIDAD DEL MAR

Campus Puerto Ángel

**“ CARACTERIZACIÓN DE UN REACTOR TUBULAR PARA LA
DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE HERBICIDAS ”**

TESIS

Que para obtener el título de

INGENIERO AMBIENTAL

presenta:

Carlos Javier Escudero Santiago

Directora de tesis: Dra. María del Rosario Enríquez Rosado

Puerto Ángel, Oaxaca, Febrero de 2010.

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
RESUMEN	1
I. INTRODUCCIÓN	2
II. JUSTIFICACIÓN	4
III. OBJETIVOS	6
III.1 OBJETIVO GENERAL	6
III.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	6
IV. MARCO TEÓRICO	7
IV.1 PLAGUICIDAS	7
IV.2 HERBICIDAS	7
IV.3 TRIAZINAS	8
IV.4 LOS HERBICIDAS EN EL AMBIENTE.....	10
IV.5 TRATAMIENTO DE HERBICIDAS DEL GRUPO DE LAS TRIAZINAS.....	15
IV.6 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAO)	17
IV.7 CLASIFICACIÓN DE LOS PAO	18
IV.8 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	19
IV.9 PRINCIPIO DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	19
IV.10 EL FOTOCATALIZADOR.....	21
IV.11 APLICACIONES DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA-TiO ₂	22
IV.12 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA EN EL TRATAMIENTO DE TRIAZINAS: ESTADO DEL ARTE.....	23
IV.13 COMBINACIÓN DE PAO PARA DEGRADAR UNA TRIAZINA	25
IV.14 MINERALIZACIÓN DE TRIAZINAS	26
IV.15 PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO FOTOCATALÍTICO....	27
IV.15.1 Masa del catalizador	27

IV.15.2 Longitud de onda.....	28
IV.15.3 Concentración inicial del contaminante.....	28
IV.15.4 Temperatura	28
IV.15.5 Irradiancia	29
IV.15.6 Influencia de la presión de oxígeno.....	29
IV.16 CONFIGURACIÓN DE REACTORES FOTOCATALÍTICOS	29
IV.17 REACTORES PARA TRATAMIENTO DE AGUA	30
V. DESARROLLO EXPERIMENTAL	32
V.1 SISTEMA FOTOCATALÍTICO	32
V.2 DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL SISTEMA FOTOCATALÍTICO	33
V.3 MATERIALES Y REACTIVOS	34
VI. RESULTADOS Y DISCUSIONES	36
VI.1 ETAPA I: CARACTERIZACIÓN DEL REACTOR	36
VI.2 ETAPA II: DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE TRIAZINAS	45
VI.2.1 DETERMINACIÓN DE LAS TRIAZINAS	45
VI.2.2 DEGRADACIÓN DE MATRICES SIMPLES	47
VI.2.3 DEGRADACIÓN DE MATRICES COMPLEJAS	50
VI.2.4 EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA MASA DE CATALIZADOR Y CAUDAL	54
VI.2.5 DEGRADACIÓN DE LA MATRIZ DE TRIAZINAS EN PRESENCIA DE METANOL.....	56
VI.2.6 FOTÓLISIS: CASO DE LA METAMITRONA	58
VII. CONCLUSIONES	62
VIII. BIBLIOGRAFÍA	64
IX. ANEXOS	71
ANEXO 1.- Valores de la k_{tot} para cada uno de los experimentos de los conjuntos EXP-1 y EXP-2.	71
ANEXO 2.- Información descriptiva de las triazinas estudiadas ^[10, 68, 69]	72
ANEXO 3.- Espectros de absorción y absortividad molar de las triazinas de estudio, en MeOH:H ₂ O (10:90), λ = 200-340 nm.	74

ANEXO 4.- Características relevantes de las curvas de calibración utilizadas en este trabajo.....	75
ANEXO 5.- Cromatogramas y espectros de absorción de cada una de las muestras analizadas en el HPLC-DAD, de los herbicidas tratados vía FH-TiO ₂	76

ÍNDICE DE TABLAS

Contenido	Página
Tabla 1. Herbicidas del grupo de las triazinas más usados y principales aplicaciones ^[11] ...	9
Tabla 2. Principios de Química e Ingeniería Verde ^[3, 33]	15
Tabla 3. Limitaciones de algunos tratamientos convencionales de contaminantes.	16
Tabla 4. Clasificación de los PAO ^[40]	18
Tabla 5. Aplicaciones ambientales de la fotocatalisis con TiO ₂ ^[49]	23
Tabla 6. Procesos de oxidación individuales y combinados, aplicados para degradar 20 mg L ⁻¹ de atrazina.	26
Tabla 7. Relación de parámetros estudiados experimentalmente.	38
Tabla 8. Parámetros de operación y cinéticos evaluados en la degradación de 4-CP.	43
Tabla 9. Condiciones óptimas de operación encontradas para el sistema fotocatalítico.	44
Tabla 10. Tiempos de retención de las triazinas estudiadas.	46

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
Figura 1. Estructura general de las triazinas.....	10
Figura 2. Mecanismos de transporte y transformación de plaguicidas en el ambiente ^[15] ..	11
Figura 3. Procesos de transformación de compuestos presentes en el ambiente ^[15]	13
Figura 4. Procesos que ocurren en una partícula de semiconductor excitado.....	20
Figura 5. Estructura química del ácido cianúrico.	24
Figura 6. Sistema Fotocatalítico.	33
Figura 7. Reactor Fotocatalítico.	34
Figura 8. Medición de la irradiancia con radiómetro.....	35
Figura 9. Comparación de la degradación fotocatalítica de 4-CP a diferentes concentraciones. $Q= 400 \text{ mL min}^{-1}$, $m\text{TiO}_2= 1.0 \text{ g}$	37
Figura 10. Comparación de la degradación fotocatalítica de 4-CP a diferentes concentraciones. $Q= 300 \text{ mL min}^{-1}$, $m\text{TiO}_2= 1.0 \text{ g}$	37
Figura 11. Comparación de la degradación fotocatalítica de 4-CP a diferentes Q	38
Figura 12. Comparación de la degradación fotocatalítica de 4-CP a diferente m_{TiO_2} . $[4\text{-CP}]_0= 25 \text{ mg L}^{-1}$, $Q= 800 \text{ mL min}^{-1}$	39
Figura 13. Reactor por lotes diferencial con recirculación.	41
Figura 14. Valor óptimo de flujo volumétrico para el conjunto EXP-1, $[4\text{-CP}]_0= 25 \text{ mg L}^{-1}$	43
Figura 15. Valor óptimo de masa de catalizador para el conjunto EXP-2, $[4\text{-CP}]_0= 25 \text{ mg L}^{-1}$	44
Figura 16. Degradación fotocatalítica de moléculas de triazinas en matrices acuosas simples. $[\text{Atrazina}]_0 = 3.7 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Metribuzina}]_0 = 5.2 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Simazina}]_0 = 2.4 \text{ mg L}^{-1}$. $Q = 800\text{mL min}^{-1}$, $m_{\text{TiO}_2}= 0.5 \text{ g}$	47
Figura 17. Espectros de absorción UV-Vis de las muestras finales de la degradación fotocatalítica de moléculas de triazinas en matrices acuosas simples. $[\text{Atrazina}]_0 = 3.7 \text{ mg}$	

L ⁻¹ , [Metamitrona] ₀ = 4.6 mg L ⁻¹ , [Metribuzina] ₀ = 5.2 mg L ⁻¹ , [Simazina] ₀ = 2.4 mg L ⁻¹ , [Hexazinona] ₀ = 4.5 mg L ⁻¹ . Q = 800mL min ⁻¹ , m _{TiO₂} = 0.5 g, u.a.= unidades arbitrarias ...	48
Figura 18. Degradación fotocatalítica de moléculas individuales de triazinas en H ₂ O.	
[Atrazina] ₀ = 9.5 mg L ⁻¹ , [Metamitrona] ₀ = 9.2 mg L ⁻¹ , [Metribuzina] ₀ = 9.6 mg L ⁻¹ , [Hexazinona] ₀ = 9.7 mg L ⁻¹ . Q = 800mL min ⁻¹ , m _{TiO₂} = 0.5 g	49
Figura 19. Espectros de absorción UV-Vis de las muestras finales de la degradación fotocatalítica de moléculas de triazinas en matrices acuosas simples. [Atrazina] ₀ = 9.5 mg L ⁻¹ , [Metamitrona] ₀ = 9.2 mg L ⁻¹ , [Metribuzina] ₀ = 9.6 mg L ⁻¹ , [Hexazinona] ₀ = 9.7 mg L ⁻¹ . Q = 800mL min ⁻¹ , m _{TiO₂} = 0.5 g, u.a.= unidades arbitrarias	50
Figura 20. Degradación fotocatalítica de moléculas de triazinas en mezcla acuosa.	
[Atrazina] ₀ = 4.5 mg L ⁻¹ , [Metamitrona] ₀ = 3.7 mg L ⁻¹ , [Metribuzina] ₀ = 4.8 mg L ⁻¹ , [Simazina] ₀ = 2.7 mg L ⁻¹ , [Hexazinona] ₀ = 4.7 mg L ⁻¹ . Q = 800mL min ⁻¹ , m _{TiO₂} = 0.5 g	51
Figura 21. Seguimiento de la degradación fotocatalítica de una mezcla acuosa de cinco triazinas. 1: Metamitrona, 2: Metribuzina, 3: Simazina, 4: Atrazina, 5: Hexazinona. Q= 800 mL min ⁻¹ , m _{TiO₂} = 0.5 g, t _R = tiempo de reacción.....	52
Figura 22. Degradación fotocatalítica de una mezcla de moléculas de triazinas en fase acuosa. [Atrazina] ₀ = 7.8 mg L ⁻¹ , [Metamitrona] ₀ = 9.4 mg L ⁻¹ , [Metribuzina] ₀ = 9.8 mg L ⁻¹ , [Hexazinona] ₀ = 10.5 mg L ⁻¹ . Q = 800mL min ⁻¹ , m _{TiO₂} = 0.5 g	52
Figura 23. Seguimiento de la degradación fotocatalítica de una mezcla acuosa de cuatro triazinas. 1: Metamitrona, 2: Metribuzina, 3: Atrazina, 4: Hexazinona. Q= 800 mL min ⁻¹ , m _{TiO₂} = 0.5 g, t _R = tiempo de reacción	53
Figura 24. Efecto de los parámetros de operación en la degradación fotocatalítica de la atrazina en matrices simples y complejas. Matriz simple - 800/0.5 [atrazina] ₀ = 9.5 mg L ⁻¹ , Matriz simple - 400/1.0 [atrazina] ₀ = 9.6 mg L ⁻¹ , Mezcla - 800/0.5 [atrazina] ₀ = 7.8 mg L ⁻¹ , Mezcla - 400/1.0 [atrazina] ₀ = 7.2 mg L ⁻¹	54
Figura 25. Valores de k _{tot} (min ⁻¹) durante la degradación fotocatalítica de las moléculas individuales y en mezcla de cuatro triazinas. Q = 800mL min ⁻¹ , m _{TiO₂} = 0.5 g	55
Figura 26. Degradación fotocatalítica de moléculas individuales de triazinas en MeOH/H ₂ O 20:80. [Atrazina] ₀ = 14.0 mg L ⁻¹ , [Metamitrona] ₀ = 4.7 mg L ⁻¹ , [Metribuzina] ₀ = 4.8 mg L ⁻¹ , [Simazina] ₀ = 3.8 mg L ⁻¹ , [Hexazinona] ₀ = 5.0 mg L ⁻¹ . Q = 800 mL min ⁻¹ , m _{TiO₂} = 0.5 g ...	57

Figura 27. Degradación fotolítica de moléculas de triazinas en mezcla acuosa. [Atrazina] ₀ = 9.2 mg L ⁻¹ , [Metamitrona] ₀ = 7.3 mg L ⁻¹ , [Metribuzina] ₀ = 9.7 mg L ⁻¹ , [Simazina] ₀ = 5.7 mg L ⁻¹ , [Hexazinona] ₀ = 10.4 mg L ⁻¹ . Q = 800mL min ⁻¹	58
Figura 28. Comparación de la remoción de moléculas de triazinas en mezcla acuosa a 120 min de tratamiento fotolítico. [Atrazina] ₀ = 9.2 mg L ⁻¹ , [Metamitrona] ₀ = 7.3 mg L ⁻¹ , [Metribuzina] ₀ = 9.7 mg L ⁻¹ , [Simazina] ₀ = 5.7 mg L ⁻¹ , [Hexazinona] ₀ = 10.4 mg L ⁻¹ . Q = 800mL min ⁻¹	59
Figura 29. Degradación fotocatalítica de moléculas de triazinas en mezcla acuosa. [Atrazina] ₀ = 4.4 mg L ⁻¹ , [Metamitrona] ₀ = 3.6 mg L ⁻¹ , [Metribuzina] ₀ = 5.0 mg L ⁻¹ , [Simazina] ₀ = 3.1 mg L ⁻¹ , [Hexazinona] ₀ = 5.7 mg L ⁻¹ . Q = 800mL min ⁻¹ , m _{TiO₂} = 1.0 g	60
Figura 30. Comparación de la degradación de la molécula de metamitrona en diferentes matrices y procesos fotoquímicos. Q = 800mL min ⁻¹ , m _{TiO₂} = 0.5 g (en fotocatalisis).....	61
Figura 31. Constantes de velocidad de reacción para EXP-1, [4-CP] ₀ = 25 mg L ⁻¹	71
Figura 32. Constantes de velocidad de reacción para EXP-2, [4-CP] ₀ = 25 mg L ⁻¹	71