

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**EVALUACIÓN DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS DE FENTON
BASADOS EN COBALTO, HIERRO Y MANGANESO, SOPORTADOS SOBRE UN
SISTRATO DE DIATOMITA, PARA LA DEGRADACIÓN DE BROMACIL
PRESENTE EN AGUA**

INFORME DE PROYECTO DE GRADUACIÓN SOMETIDO A CONSIDERACIÓN DE
LA ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA COMO REQUISITO FINAL PARA OPTAR
POR EL GRADO DE LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA

XOSHILT GONZAGA ALEMÁN

CIUDAD UNIVERSITARIA RODRIGO FACIO
SAN JOSÉ, COSTA RICA

2019

**EVALUACIÓN DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS DE FENTON
BASADOS EN COBALTO, HIERRO Y MANGANESO, SOPORTADOS SOBRE UN
SUSTRATO DE DIATOMITA, PARA LA DEGRADACIÓN DE BROMACIL
PRESENTE EN AGUA**

Informe de proyecto de graduación presentado ante la Escuela de Ingeniería Química de la
Universidad de Costa Rica, como requisito final para optar por el grado de Licenciada en
Ingeniería Química

Sustentante:

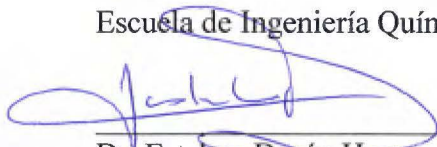
Xoshilt Gonzaga Alemán

Aprobado por:



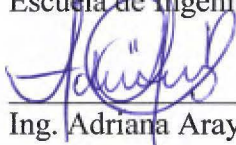
M.Sc. Randall Ramírez Loría
Docente
Escuela de Ingeniería Química

Presidente del tribunal



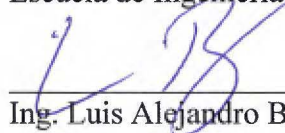
Dr. Esteban Durán Herrera
Profesor Catedrático
Escuela de Ingeniería Química

Director del proyecto



Ing. Adriana Araya Díaz.
Docente
Escuela de Ingeniería Química

Miembro lector



Ing. Luis Alejandro Briceño Mena
Docente
Escuela de Ingeniería Química

Miembro lector



Mag. Adolfo Ulate Brenes
Profesor
Escuela de Ingeniería Química

Miembro invitado

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, 30 de Abril del 2019

AGRADECIMIENTOS

Primeramente doy gracias a Dios por guiarme hasta este punto de mi carrera universitaria, el cual fue mi principal apoyo y motivador para cada día continuar sin tirar la toalla.

Gracias a mi universidad por permitirme formarme y convertirme en ser un profesional en lo que tanto me apasiona, gracias a cada maestro que hizo parte de este proceso integral de formación, que deja como producto terminado una ingeniera química debidamente capacitada, y como recuerdo y prueba viviente en la historia; este proyecto, que perdurará dentro de los conocimientos y desarrollo de las demás generaciones que están por llegar.

Gracias a mi comité asesor, sobre todo a mi director, el Dr. Esteban Durán por siempre estar disponible para todas mis dudas, apoyarme, aconsejarme en las decisiones tomadas oportunamente y por tanto conocimiento y sabiduría que me transmitió durante todo el proyecto.

Gracias al Químico Mario Masis, por todo su apoyo brindado en la cuantificación del contaminante modelo y en general, gracias al Centro de Investigación de Contaminación Ambiental (CICA) por abrirme las puertas del Laboratorio Análisis de Residuos de Plaguicidas y dejarme trabajar dentro del mismo.

Gracias al Mag. Jairol Bustos por ser de mis principales mentores a lo largo de toda mi carrera universitaria, por elegirme para ser asistente del Laboratorio de Hidrocarburos del Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ) de la Universidad de Costa Rica y por todos los conocimientos que pude adquirir de este forma, durante más de 4 años de mi carrera universitaria. Finalmente, gracias a este centro por permitirme utilizar sus instalaciones y laboratorios para culminar con la experimentación de este proyecto.

Gracias a mi familia por apoyarme y por permitirme cumplir con excelencia en el desarrollo de este proyecto. En especial a mis padres y mis hermanas Melissa y Susan que son mis mayores promotores de mis sueños, gracias a ellos por cada día confiar y creer en

mí y mis expectativas. Gracias por siempre desear y anhelar lo mejor para mi vida, gracias por cada consejo y por cada una de sus palabras. El amor recibido, la dedicación y la paciencia con la que cada día se preocupaban mis padres por mi avance y desarrollo de este proyecto, es simplemente único y se refleja en el resultado del mismo.

También, gracias a mis tías Miriam y Rosibel, mis primas Jessica y Karolyn por todo el apoyo que me dieron durante el transcurso de mi carrera universitaria. Gracias a la familia que yo elegí, mis mejores amigas Camila, Eva Luna, Gabriela, Mónica y a mi compañero de vida Briauc, que me apoyaron y creyeron en la realización de este proyecto desde un inicio a fin, por motivarme y alentarme cada día de esta batalla. Últimamente, gracias a Daniel Ulloa, compañero de carrera, que nunca me negó una ayuda, sobre todo durante la realización de este proyecto.

El desarrollo de toda mi carrera universitaria, que se resume en cierto modo con este proyecto de graduación no lo puedo catalogar como algo fácil, pero lo que sí puedo hacer, es afirmar que durante todo este tiempo pude disfrutar de cada momento, cada investigación, proceso y experimentación; y no fue porque simplemente me dispuse que así fuera, sino porque todas las personas que he mencionado siempre estuvieron ahí, fue porque la vida misma me demostró lo justa que puede llegar a ser.

Finalmente, agradezco a quien lee este escrito, por permitir a mis experiencias, investigaciones y conocimiento, incurrir dentro de su repertorio de información mental.

RESUMEN

El presente proyecto de investigación tuvo como objetivo principal la evaluación de catalizadores heterogéneos de Fenton basados en cobalto, hierro y manganeso, soportados sobre un sustrato de diatomita, para la degradación de Bromacil, como contaminante emergente modelo, presente en agua.

Se sintetizaron nueve catalizadores (tres de cada metal) soportados sobre diatomita mediante el método de impregnación incipiente a tres porcentajes diferentes (2 %, 4 % y 6 % de cada metal) y posteriormente se calcinaron dichos catalizadores.

Se escogieron los tres catalizadores con el mayor porcentaje de metal (6 %) para realizarles un estudio de adsorción con respecto a la disolución acuosa de Bromacil utilizada (1 mg/L). Se obtuvo adsorción no significativa.

Se utilizaron los nueve catalizadores mencionados anteriormente y se aplicó la metodología Taguchi para realizar un diseño estadístico de experimentos. Se utilizó un arreglo ortogonal L9, en donde las variables experimentales fueron el metal utilizado, el porcentaje de dicho metal, el pH de la solución, y la concentración inicial del peróxido de hidrógeno. La variable de respuesta fue el porcentaje de degradación total del contaminante modelo a un tiempo de reacción de 15 minutos.

Mediante el proceso de oxidación avanzada con los catalizadores heterogéneos de Fenton utilizados se generaron bajos porcentajes de degradación (5,143 % en promedio) del herbicida acuoso. Con tales resultados del diseño estadístico Taguchi y al realizar el análisis de varianza de la variable respuesta, se obtuvo que las mejores condiciones para la degradación del Bromacil presente en agua fueron las siguientes: utilizar el catalizador de diatomita impregnada en cobalto al 4 %, la solución a un pH de 5 y una concentración de peróxido de hidrógeno de 20 mg/L.

Además, se realizó una prueba para determinar la capacidad de reutilización del catalizador que demostró el mejor desempeño, es decir, cobalto al 4 % masa. Para ello se realizaron cuatro corridas experimentales sucesivas, utilizándose el mismo catalizador en cada una, el cual se sometió a un proceso de lavado y secado entre cada una. Se observó un comportamiento decreciente en la capacidad de reutilización del catalizador, de tal forma que en la cuarta reutilización la capacidad del catalizador disminuyó a un 45 %. Además, se determinó también la cinética de estas corridas, las cuales fueron de pseudo primer orden. Con esto se calculó la constante de degradación (k) para cada una de ellas y de esta forma se obtuvo la desactivación del catalizador, concluyendo efectivamente que esta aumentó conforme se fue reutilizando el mismo, sin embargo, no es hasta a partir de la tercera reutilización cuando la desactivación es realmente significativa.

Finalmente, se determinó la composición del cuerpo del catalizador de mejor desempeño en estado fresco mediante la técnica de difracción de rayos X (semi cuantitativo) para la

determinación de metales presentes en la muestra. El resultado fue hierro 0,76 % masa, cobalto 0,59 % masa y manganeso 0,02 % masa.

De manera general, se concluye que los catalizadores heterogéneos de Fenton soportados sobre un sustrato de diatomita con porcentajes de masa mayormente de hierro y cobalto son los más útiles para la degradación (24,89 % promedio) de Bromacil presente en agua, en soluciones moderadamente ácidas y con un exceso estequiométrico de 5,7 veces la concentración de peróxido de hidrógeno necesaria para que se oxide completamente dicho contaminante. Por último, se recomienda caracterizar los catalizadores antes de ser utilizados para asegurar que se obtenga la impregnación deseada y una calcinación correcta.

INDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	v
RESUMEN	vii
INDICE GENERAL	ix
INDICE DE CUADROS	xiii
INDICE DE FIGURAS	xv
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. JUSTIFICACIÓN	1
CAPÍTULO 2. MARCO TEORICO	5
2.1. CATALISIS	5
2.1.1. Catálisis heterogénea	5
2.1.2. Catalizadores heterogéneos.....	5
2.1.3. Desactivación del catalizador	7
2.2. TIERRAS DIATOMEAS	10
2.3. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	12
2.3.1. Método de Fenton heterogéneo.....	13
2.3.2. Usos de otros metales como reactivos de Fenton	18
2.3.2.1. Cobalto.....	18
2.3.2.2. Cobre.....	19
2.3.2.3. Manganeso	19
2.3.3. Estabilidad del peróxido de hidrógeno	20
2.4. CINÉTICA DE REACCIÓN.....	23
2.4.1. Orden de reacción	23
2.4.2. Reacciones de primer orden.....	24
2.5. PROCESOS DE DEGRADACIÓN.....	26
2.5.1. Técnicas analíticas	28

2.6.	BROMACIL	29
2.6.1.	Bromacil en Costa Rica	34
CAPÍTULO 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL		39
3.1.	MÉTODO ANALÍTICO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE BROMACIL COMO CONTAMINANTE MODELO	40
3.2.	SINTESIS DE LOS CATALIZADORES HETERÓGENEOS DE FENTON.....	41
3.3.	DISEÑO ESTADÍSTICO EXPERIMENTAL	42
3.4.	CAPACIDAD DE REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR.....	47
3.5.	CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR DE MEJOR DESEMPEÑO	48
3.6.	MATERIALES Y EQUIPO.....	48
CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN		51
4.1.	PRUEBAS PRELIMINARES	51
4.1.1.	Curva de degradación modelo #1	51
4.1.2.	Prueba con yoduro de potasio y óxido de manganeso (IV)	52
4.1.3.	Curva de degradación modelo #2	53
4.1.4.	Pruebas con catálisis heterogénea y homogénea	55
4.2.	DESEMPEÑO DE LOS CATALIZADORES MEDIANTE EL EFECTO DE LAS VARIABLES DISEÑO SOBRE LA DEGRADACIÓN DEL BROMACIL	57
4.3.	ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR COBALO 4 % M/M.....	64
4.4.	COMPOSICIÓN DEL CUERPO DEL CATALIZADOR CON MEJOR DESEMPEÑO (COBALTO 4 % M / M)	70
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		73
5.1.	CONCLUSIONES	73
5.2.	RECOMENDACIONES.....	74
CAPÍTULO 6. NOMENCLATURA.....		75

CAPÍTULO 7. REFERENCIAS.....	77
APÉNDICES	85
A. DATOS EXPERIMENTALES.....	85
B. RESULTADOS INTERMEDIOS	91
ANEXOS	95
ANEXO 1. MÉTODO ANALÍTICO DE CUANTIFICACIÓN DE BROMACIL (HPLC/CICA) 95	
ANEXO 2. ANÁLISIS DE RAYOS X - SEMI CUANTITATIVO (CELEQ)	97

INDICE DE CUADROS

Cuadro 1.	Composición mineral de la tierra diatomea (Baglione, L.; 2011)	11
Cuadro 2.	Propiedades físicas de la diatomita requeridas en la industria (Borgel, 2007) 12	
Cuadro 3.	Características físico-químicas del Bromacil (Tomlin, 1994)	33
Cuadro 4.	Variables experimentales y sus respectivos niveles para el método Taguchi.	44
Cuadro 5.	Diseño experimental utilizando un arreglo ortogonal L9	44
Cuadro 6.	Descripción del equipo utilizado	49
Cuadro 7.	Información importante de los reactivos utilizados	49
Cuadro 8.	Análisis de varianza para el porcentaje de degradación del bromacil en 15 minutos de reacción	58
Cuadro 9.	Porcentaje de degradación del bromacil promedio para cada corrida con su respectiva señal de ruido y desviaciones estándar	59
Cuadro 10.	Resultados obtenidos de los ciclos de reutilización del catalizador de cobalto 4 % m/m y la repetición de la primer corrida del ciclo	65
Cuadro 11.	Datos de la cinética de reacción de la degradación del Bromacil	67
Cuadro 12.	Composición de los metales en estudio presentes en el catalizador de cobalto 4 % (m / m) en diatomita	70
Cuadro A.1.	Resultados del análisis de adsorción de los catalizadores con el contaminante modelo	85
Cuadro A.2.	Resultados de la curva de degradación modelo #1	85
Cuadro A.3.	Continuación: Resultados de la curva de degradación modelo #1	86
Cuadro A.4.	Resultados de la prueba de yoduro de potasio y óxido de manganeso (IV)	86
Cuadro A.5.	Resultados de la curva de degradación modelo #2	86
Cuadro A.6.	Continuación: Resultados de la curva de degradación modelo #2	87
Cuadro A.7.	Resultados de las pruebas con catálisis heterogénea y homogénea	87
Cuadro A.8.	Resultados del diseño experimental Taguchi L9	88
Cuadro A.9.	Resultados de la reutilización del catalizador de cobalto 4 % m/m	89
Cuadro B.1.	Porcentajes de degradación obtenidos	91
Cuadro B.2.	Porcentajes de degradación promedio de las dos corridas ejercidas	91
Cuadro B.3.	Valores promedio de los factores y de S/N para cada nivel en el porcentaje de degradación del contaminante modelo	92
Cuadro B.4.	Análisis y contribución de los factores en estudio para el porcentaje de degradación del contaminante modelo	92
Cuadro B.5.	Datos para el cálculo de los parámetros cinéticos con respecto a las corridas de la reutilización del catalizador de cobalto 4 % m/m	92
Cuadro B.6.	Continuación: Datos para el cálculo de los parámetros cinéticos con respecto a las corridas de la reutilización del catalizador de cobalto 4 % m/m	93
Cuadro 13.	Datos de la curva modelo de calibración utilizada para la cuantificación del contaminante modelo por el método HPLC (Masis, 2018)	95

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.	La actividad como una función del tiempo (Fogler, 2008).....	8
Figura 2.	Reacción de Fenton clásica, donde M^{2+} representa el ión metálico (Carriazo B., Saavedra A., & Vela M., 2016).....	14
Figura 3.	Actividad catalítica de la reacción de Fenton (Álvaro, et al; 2011)	15
Figura 4.	Representación gráfica para una reacción de primer orden (H. Beyer; W. Walter, 1980)	26
Figura 5.	Esquema de funcionamiento del HPLC (Terán S., 2016).....	29
Figura 6.	Estructura química del Bromacil (Gómez de Barrera, 1999)	32
Figura 7.	Disipación de Bromacil residual en agua de un pozo de riego. Concentración inicial teórica 0,01 mg / L (Gómez de Barrera F., 1999).....	34
Figura 8.	Diagrama del sistema de reacción tipo batch utilizado.....	43
Figura 9.	Curva de degradación #1	52
Figura 10.	Resultados de la curva de degradación modelo #2	54
Figura 11.	Resultados de la prueba fenton heterogéneo.....	57
Figura 12.	Efecto de los factores en la señal S/N para el porcentaje de degradación del Bromacil 61	
Figura 13.	Contribución de cada factor en la degradación del Bromacil	62
Figura 14.	Gráfica del comportamiento de la capacidad de reutilización del catalizador de cobalto 4 % m/m	66
Figura 15.	Determinación del orden de reacción del Bromacil.....	67
Figura 16.	Determinación de la constante de degradación para cada una de las corridas del análisis de estabilidad del catalizador de cobalto 4 % m/m.....	68
Figura 17.	Curva de la actividad obtenida como función del tiempo	69
Figura 18.	Curva de calibración modelo para la cuantificación de Bromacil mediante HPLC (Masis, 2018)	95
Figura 19.	Resultados del ensayo, efectuado en el Centro de Electroquímica y Energía Química de la Universidad de Costa Rica, de rayos X (semi cuantitativo) del catalizador de diatomita impregnada en cobalto al 4 % m/m	97

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. JUSTIFICACIÓN

En Costa Rica, el tratamiento de las aguas residuales ordinarias se ha dejado de un lado, produciendo que los sistemas de alcantarillado, disposición y tratamiento de agua no cumplan con las especificaciones técnicas establecidas en el marco legal nacional. Además, se da la aparición de nuevos contaminantes emergentes lo que convierte a las plantas de tratamiento existentes incapaces de lidiar con compuestos de alta complejidad y difícil remoción del agua (Nunes, et al., 2014).

Los contaminantes emergentes resultan del avance científico y tecnológico de la medicina, farmacia, y agroindustria en general; son compuestos químicos producto de la actividad humana, no biodegradables, en concentraciones muy bajas que al final llegan a los ríos, lagos y mares. Algunos ejemplos son los componentes activos de productos farmacéuticos, plaguicidas y productos de origen industrial (Barcelo, et al., 2008).

Costa Rica ocupa un lugar nada privilegiado en el mundo: es el consumidor más voraz de plaguicidas químicos en la agricultura. Datos en poder del Instituto Regional de Estudios en Sustancias Tóxicas (IRET) de la Universidad Nacional (UNA) revelan que en el país se usan en promedio 18,2 kilogramos de plaguicidas por hectárea de cultivo agrícola. Los plaguicidas y otras sustancias tóxicas de origen sintético, utilizados en labores agrícolas, se han asociado a múltiples problemas de salud en los seres vivos y como contaminantes de cuencas y mantos acuíferos. Tal es el caso de algunas comunidades de Limón, que en el 2007 fueron informadas de la contaminación de sus acueductos con residuos de agroquímicos como el herbicida Bromacil, uno de los más utilizados en las plantaciones de piña que se extienden en la zona (Araya, 2015).

A nivel internacional, el Bromacil es prohibido en varios países; tales como Alemania, Suecia, Eslovenia y Belice; debido a las consecuencias sobre la salud y el ambiente que

puede provocar la presencia de este agroquímico en el agua (Araya, 2015). En Costa Rica, según el XVI Informe Estado de la Nación en Desarrollo Humano Sostenible (2010), desde el 2001 han ocurrido incidentes de contaminación química, dados por el uso excesivo de plaguicidas en actividades agrícolas tipo monocultivo, como es el caso de la piña, lo cual es resultado de una expansión agrícola y urbana que no respeta los márgenes de protección de las fuentes de captación de agua para consumo humano.

Actualmente los procesos de oxidación avanzada son ampliamente investigados como métodos alternativos y atractivos en el tratamiento de aguas y suelos contaminados, en donde los contaminantes presentes poseen una alta estabilidad química y no son biodegradables. Se ha probado la eficacia de los procesos de oxidación avanzada en la desintoxicación y mineralización de compuestos orgánicos peligrosos y de composición muy compleja para descomponerlos en moléculas más simples tales como agua, dióxido de carbono y sales minerales (Araya & Arguedas, 2013).

En el ámbito de los métodos de oxidación avanzada, la reacción Fenton ha sido extensamente aplicada en el tratamiento de agua residual no biodegradable. Sin embargo, el principal inconveniente de los sistemas Fenton homogéneos es la producción de lodos residuales, lo cual implica un tratamiento posterior de separación, es por eso que se decide utilizar el proceso heterogéneo, el cual se basa en el uso de catalizadores heterogéneos en los que la fase activa se compone de metales de transición, principalmente hierro; materiales como alúmina, zeolitas, resinas de intercambio iónico, etc., constituyen los soportes para preparar los catalizadores. Este proceso, además de eliminar la producción de lodos, tiene como ventaja la reducción de los reactivos necesarios y la posibilidad de reutilizar el catalizador luego de la reacción (Araya & Arguedas, 2013).

Dentro del campo de catálisis heterogénea se ha investigado el uso de gran cantidad de materiales como catalizadores. Las tierras diatomeas conocidas como diatomita, poseen propiedades adecuadas para ser utilizadas con este fin y a la vez, son materiales accesibles, de bajo costo, con gran cantidad de aplicaciones a nivel industrial y son de fácil separación.

También, tienen como principal componente el óxido de silicio, además de impurezas como ciertos minerales, especialmente hierro (Han, et al., 2007).

La Ingeniería Química como tal debe proponer formas innovadoras de brindar soluciones al problema de la contaminación de cuerpos de agua, aplicables tanto a pequeña escala, como a nivel industrial, considerando factores de diseño y costo de aplicabilidad de la tecnología desarrollada. Por lo tanto, este proyecto final de graduación pretende abordar esta problemática y desarrollar un nuevo método reproducible y eficaz capaz de remover contaminantes emergentes del agua mediante reacciones de oxidación avanzada con peróxido de hidrogeno.

Dentro de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Costa Rica existe un antecedente sobre el estudio de procesos de oxidación avanzada mediante catalizadores heterogéneos de Fenton. Este consiste en el desarrollo de un catalizador de Fenton heterogéneo de hierro soportado en diatomita comercial (Celite®). Dicho catalizador se caracterizó (análisis XRD, SEM, ICP e isoterma de adsorción a 25 °C y pH = 3) y se evaluó su desempeño mediante la medición de la degradación del colorante textil reactivo IC Reative Red 191 como modelo contaminante. Tal investigación obtuvo que la capacidad de adsorción del catalizador impregnado fue 10 veces mayor que la de la diatomita comercial y la velocidad de degradación de la reacción específica inicial fue 37 veces mayor. En resumen, el catalizador de Fenton heterogéneo desarrollado presentó un excelente rendimiento de degradación, incluso a un pH cercano a la neutralidad, sin desactivación apreciable después de cuatro ciclos de operación. Estas características muestran que la diatomita modificada con hierro es un catalizador prometedor para ser empleado en aplicaciones de tratamiento de aguas residuales (Duran H., Araya, & Arguedas, 2013).

De tal manera que el enfoque de la presente investigación se basa en el estudio de catalizadores heterogéneos de Fenton basados en distintas concentraciones de tres metales diferentes: cobalto, hierro y manganeso; soportados sobre un sustrato de diatomita, para evaluar su desempeño mediante la degradación de Bromacil, como contaminante modelo.

Consecuentemente, identificar el catalizador más efectivo y caracterizarlo. De esta forma, obtener información clave para el futuro tratamiento de los contaminantes emergentes en los cuerpos de agua y diseño de plantas de tratamiento de aguas residuales infectadas por este tipo de micro contaminantes.

CAPÍTULO 2. MARCO TEORICO

2.1. CATALISIS

Catálisis es la existencia, estudio y uso de los catalizadores y los procesos catalíticos (Fogler, 2008). Es un campo muy amplio de la ciencia que está íntimamente relacionado con numerosas disciplinas científicas, entre ellas las tecnologías limpias. Se pueden decir que las que involucran procesos catalíticos proveen un rediseño de la química de reacción incrementando el rendimiento de la reacción y disminuyendo la cantidad de reactivos estequiométricos. Además, los catalizadores se utilizan en pequeñas cantidades y pueden llevar a cabo una sola reacción muchas veces (Rokhina & Virkutyte, 2011).

2.1.1. Catálisis heterogénea

Este tipo de catálisis es la más común, involucra más de una fase; donde usualmente el catalizador es un sólido, y los reactantes y productos se encuentran en forma líquida o gaseosa. Económicamente es atractiva, porque se pueden reutilizar varios de los catalizadores a utilizar; debido a la separación simple y completa de la mezcla compuesta por el producto y el catalizador (Fogler, 2008).

2.1.2. Catalizadores heterogéneos

Primero es importante conocer que un catalizador es una sustancia que introducida en pequeñas cantidades produce un gran cambio en la composición de un sistema reaccionante. Las reacciones catalíticas ocurren en la interface fluido-sólido, es por ello que un catalizador con gran área interfacial puede ser muy útil, hasta esencial para alcanzar eficiencias significativas en este tipo de reacciones (Izquierdo et al., 2008).

Los catalizadores heterogéneos suelen consistir en partículas diminutas de un material activo disperso sobre una sustancia menos activa llamada soporte. El material activo usualmente es un metal puro o una aleación de metales. Estos tipos de catalizadores se nombran catalizadores soportados (Fogler, 2008).

Las reacciones catalíticas heterogéneas se catalizan en ciertos centros o sitios activos de la superficie del sólido. El nivel de actividad no es constante para la mayoría de los catalizadores durante periodos indefinidos, ya que pueden sufrir desactivación, la cual se observa como una disminución de la actividad del catalizador con el paso del tiempo y su constante reutilización (Alvarado, 2007).

Para utilizar un sólido como catalizador se debe tener en cuenta el conocimiento de un conjunto de características mediante las cuales es posible describir la constitución y estructura del mismo. Entre dichas características se encuentran los componentes del catalizador. Los catalizadores se emplean frecuentemente no como sustancias puras, sino como mezclas o compuestos constituidos por varios componentes, cuya naturaleza y proporción influyen las propiedades catalíticas. Los componentes que puede tener un catalizador, según las funciones que cumplen, son (Alvarado, 2007):

- a) Agente activo: es aquel que determina la actividad catalítica y su proporción puede variar desde la totalidad hasta una mínima fracción de la masa total del catalizador.
- b) Promotor: representa aquel componente que, añadido al agente activo, logra mejorar la selectividad y la actividad del catalizador. Este a su vez es una sustancia que por sí misma no posee actividad catalítica.
- c) Soporte: es el componente del catalizador que sirve como matriz para la dispersión de ciertas sustancias activas. Los soportes constituyen sólidos porosos de alta área superficial, entre los cuales se pueden mencionar la alúmina, el gel de sílice, las zeolitas y el carbón activado.

El efecto del soporte sobre la actividad del catalizador es otra característica importante. Los efectos que tenga el soporte se pueden atribuir a factores como su grado de acidez o basicidad, el grado de dispersión del catalizador sobre dicho soporte, las alteraciones en los procesos de difusión y en las áreas de superficie del catalizador sobre el soporte, entre otros. Algunas ventajas de preparar catalizadores con soporte son las siguientes (Alvarado, 2007):

- ✓ Se logra aumentar la actividad catalítica con el aumento de la relación superficie-volumen de las partículas del catalizador.
- ✓ Se reducen al mínimo las pérdidas del agente activo al encontrarse este protegido del desgaste que se presenta por aplastamiento y choque entre las partículas.
- ✓ Se facilita el manejo del catalizador y también la recuperación del mismo en medio líquido mediante filtración.

La pérdida de actividad de un catalizador cuando este supera una cierta temperatura crítica muestra la estrecha relación entre la estructura del catalizador y la actividad catalítica del mismo. Las investigaciones sobre los catalizadores se concentran en caracterizar su estructura, estas implican la realización de análisis químicos y físicos cuyos resultados llevan a determinar la naturaleza de la constitución y de la actividad del catalizador. Las propiedades físicas, tales como área superficial o área específica, tamaño de poro, tamaño de partícula y densidad, tienen también gran influencia sobre la actividad del catalizador (Alvarado, 2007).

2.1.3. Desactivación del catalizador

Es un hecho que la eficacia de los catalizadores para aumentar la velocidad de las reacciones puede cambiar con el tiempo, la actividad disminuye a medida que se utiliza el catalizador (Conesa F., 2010). Esto se debe a que la actividad del catalizador se define, $a(t)$, como la proporción de velocidad de reacción sobre un catalizador que se ha empleado durante un tiempo, t , respecto de la velocidad de reacción sobre un catalizador fresco ($t = 0$), tal como se muestra en la siguiente reacción (Fogler, 2008):

$$a(t) = \frac{-r'_A(t)}{-r'_A(t=0)} \quad (1)$$

Donde,

a : Actividad del catalizador, adimensional

r'_A : Velocidad de reacción, mol/sL

Unas veces esta disminución es muy rápida, en el orden de segundos, y otras es tan lento que la regeneración o sustitución del catalizador sólo es necesaria después varios meses de utilización (Conesa F., 2010). Debido a la desintegración del catalizador, la actividad se reduce con el tiempo y en la Figura 1 se muestra una curva típica de actividad como una función del tiempo (Fogler, 2008). Sin embargo, en cualquier caso, los catalizadores que se desactivan con el tiempo es necesario regenerarlos o sustituirlos a menudo (Conesa F., 2010).

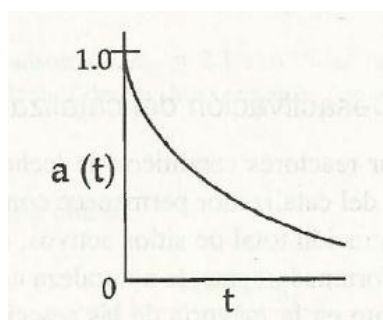


Figura 1. La actividad como una función del tiempo (Fogler, 2008)

Si la desactivación es rápida y causada por una deposición o por un bloqueo físico de la superficie, el proceso suele denominarse ensuciamiento. La separación de este sólido se denomina regeneración. Si la superficie del catalizador se modifica lentamente por quimisorción en los sitios activos de sustancias que no se separan fácilmente (Conesa F., 2010), reduciendo así el número de sitios disponibles para la reacción principal (Fogler, 2008), el proceso se suele denominar envenenamiento. La molécula contaminante puede ser un reactivo, un producto, o ambos en la reacción principal, o bien ser una impureza en la corriente de alimentación (Fogler, 2008). La restauración de la actividad, cuando es posible, se denomina reactivación. Si la adsorción es reversible puede que sea suficiente un cambio de las condiciones de operación para que el catalizador se reactive. Si la adsorción no es reversible, se tiene un envenenamiento permanente. Esto puede requerir un tratamiento químico de la superficie o la sustitución total del catalizador gastado (Conesa F., 2010).

La desactivación puede también ser uniforme (en todos los sitios activos) o puede ser selectiva, en cuyo caso los sitios más activos, los que proporcionan la mayor parte de la actividad del catalizador, son atacados y desactivados preferentemente (Conesa F., 2010).

Se usa el término desactivación para todos los tipos de pérdida de actividad del catalizador, tanto rápida como lenta; y se denomina veneno a cualquier sustancia que se deposite sobre la superficie para disminuir su actividad (Conesa F., 2010).

Hablando en general, la disminución de actividad puede originarse de cuatro formas. Primero, el reactivo puede producir un producto lateral que se deposita y desactiva la superficie. Esto se denomina desactivación en paralelo. Segundo, un producto de reacción puede descomponerse o reaccionar más tarde y dar una sustancia que se deposita sobre la superficie y la desactiva. Esta se denomina desactivación en serie. Tercero, una impureza de la alimentación puede depositarse sobre la superficie o reaccionar dando una sustancia que ataca a la superficie y la desactiva. Esta se denomina desactivación lateral (Conesa F., 2010).

La diferencia clave entre estos tres tipos de reacciones de descenso de actividad es que la deposición depende, respectivamente, de la concentración del reactivo, de la del producto, y de la de alguna otra sustancia de la alimentación. Ya que la distribución de estas sustancias varía con la posición en la pastilla, la localización de la desactivación depende del tipo de reacción de descenso de actividad que ocurra (Conesa F., 2010).

Un cuarto proceso de disminución de actividad del catalizador implica la modificación de la estructura o sinterización de la superficie del catalizador, causada por la exposición del catalizador a condiciones extremas. Este tipo de disminución de actividad depende del tiempo que el catalizador esté en el entorno de alta temperatura, y como no se ve afectada por la concentración de las sustancias de la corriente gaseosa, se denomina desactivación independiente (Conesa F., 2010).

Hay otros muchos factores que pueden influir en el descenso observado de la actividad del catalizador. Para una pastilla, la difusión a través de los poros puede tener una gran influencia en la disminución de la actividad del catalizador. Además, se pueden mencionar el bloqueo de la entrada de los poros por el sólido depositado, el equilibrio o el envenenamiento reversible en el que se mantiene siempre alguna actividad, y la acción de regeneración (frecuentemente esta regeneración deja la superficie del catalizador activa pero con centros inactivos) (Conesa F., 2010).

Lo más importante de todo ello es que la desactivación observada puede resultar de distintos procesos que actúan de modo simultáneo; por ejemplo, la rápida inmovilización de la mayoría de los sitios más activos por un veneno, y un posterior ataque más lento del resto de los sitios por otro veneno (Conesa F., 2010).

2.2. TIERRAS DIATOMEAS

Baglione, L. (2011) define a las tierras diatomeas, más conocidas como las diatomitas; a manera de esqueletos de algas unicelulares microscópicas, de composición silícea, situadas en lechos acuíferos que al secarse se fosilizan y se comprimen constituyendo roca (Ver Cuadro 1.). Asimismo, expone que estas tierras poseen alto contenido de sílice y micronutrientes. Además de la sílice, presenta pequeñas cantidades de componentes inorgánicos asociados, tales como aluminio, hierro, amonio, metales alcalinos y otros constituyentes menores (Conger, 1942).

También, contienen una amplia variedad de formas y tamaños de partícula, típicamente de 10 μm a 200 μm , en una estructura que incluye más de un 80 % de espacios porosos (ver Cuadro 2.) (Badii, et al., 2008). Por estas características la diatomita al ser un tipo de material natural y poroso, puede proveer un soporte adecuado para reacciones catalíticas heterogéneas (Wang & Zhang, 2006). En el estudio de Alfaro V. (2007), para la diatomita comercializada en Costa Rica se obtuvo que posee un pH promedio (cinco muestras) de 5,2.

Cuadro 1. Composición mineral de la tierra diatomea (Baglione, L.; 2011)

Elemento o compuesto	Porcentaje en masa (%)
Potasio	0,067
Calcio	0,120
Magnesio	0,019
Fósforo	0,020
Azufre	0,042
Cobre	0,0019
Hierro	0,500
Sodio	0,067
Zinc	0,004
Óxido de aluminio	8,750
Óxido de silicio	90,07
Óxido de Potasio	0,080
Óxido de Calcio	0,168
Óxido de Magnesio	0,032
Pentóxido de difósforo	0,050

Industrialmente la diatomita se usa en una gran variedad de campos y tiene diferentes nombres dependiendo de la pureza de esta o de la región del mundo donde se encuentre, algunos de ellos son: tierra de diatomeas, tierra de Trípoli, tierra de infusorios, harina fósil (kieselguhr), Celite (diatomita pura, color blanca), Celaton, Dicalite, Microsil, Kenite, Diactiv y moronitas o tierra moler. En Costa Rica se conocen cerca de diez depósitos de diatomita, todos asociados al vulcanismo ácido-intermedio del Terciario tardío-Cuaternario. Los depósitos más grandes se encuentran en Lomas Camastro y Cañas Dulces, en Guanacaste. Los usos que se le da son para filtración, aditivo rellenedor, aditivo absorbente, abrasivo suave, aislante y en la mayoría de universidades del país se usa como vehículo para eliminar sustancias químicas (Alfaro V., 2007).

Cuadro 2. Propiedades físicas de la diatomita requeridas en la industria (Borgel, 2007)

Concepto	Característica
Aspectos macroscópicos	Roca pulverulenta, fina y porosa
Color	Color por lo regular blanco brillante (en el caso de alta pureza). Pueden estar coloreadas: Blanco (calcinado con fundente), rosa (Calcinada), gris (sin calcinar)
Porosidad	Alta
Capacidad para absorber líquidos	Muy alta
Capacidad abrasiva	Suave
Conductividad térmica	Muy baja
Resistencia a la temperatura	Alta
Punto de fusión	1400-1750 °C
Peso específico	2,0 g/cm ³ (la calcinación la incrementa a 2,3 g/cm ³)
Superficie específica	10 m ² /g a 30 m ² /g (la calcinación la reduce entre 0,5 m ² /g y 5 m ² /g)
Índice de refracción	1,4 a 1,46 (la calcinación la incrementa a 1,49)
Dureza	4,5 Mohs a 5 Mohs (la calcinación la incrementa de 5,5 a 6 Mohs)
Química	Química inerte
Humedad	El porcentaje de humedad varía de acuerdo al depósito (10 % a 60 %)

2.3. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los procesos de oxidación avanzada se definen como procesos de tratamiento basados en la generación de radicales hidroxilo para iniciar la destrucción oxidativa de compuestos orgánicos. Estos se basan en ozono, peróxido de hidrógeno y la combinación de ambos agentes, el reactivo Fenton, foto-oxidación, fotocatalisis y sonólisis, para el tratamiento de aguas residuales y para la remediación de suelos contaminados. Pueden tener el potencial de oxidar completamente contaminantes orgánicos a dióxido de carbono, agua y sales minerales (Poyatos, et al., 2010).

Estos procesos son adecuados para destruir contaminantes orgánicos disueltos, tales como hidrocarburos halogenados, fenoles y plaguicidas. Además, se recomiendan cuando los componentes del agua residual o el suelo contaminado tienen una alta estabilidad química y

baja biodegradabilidad. Es importante mencionar que la descomposición parcial de contaminantes orgánicos no biodegradables puede llevar a intermediarios biodegradables (Poyatos, et al., 2010).

Es por esto que los procesos de oxidación avanzada, como pre-tratamientos continuados de procesos biológicos, son enormemente factibles desde un aspecto económico. Asimismo, pueden ser considerados como un instrumento tecnológicamente eficaz para el trato de aguas y suelos con residuos tenaces (Poyatos, et al., 2010).

Es decir, los procesos avanzados de oxidación se basan en su capacidad de generación in-situ de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), especie con un elevado potencial de oxidación mediante la combinación de un agente oxidante con un catalizador. Estos radicales $\bullet\text{OH}$ son capaces de oxidar muchos compuestos orgánicos de forma no selectiva y con altas velocidades de reacción. Esta propiedad es aprovechada para conseguir la completa mineralización (CO_2 y ácidos minerales) de los contaminantes o su degradación en sustancias más fácilmente biodegradables (Salas C., 2010).

2.3.1. Método de Fenton heterogéneo

Se conoce que el peróxido de hidrógeno es uno de los agentes oxidantes más poderosos y además, es capaz de oxidar una amplia variedad de químicos como aldehídos, alcoholes, aminas, fenoles, cianuros, sulfuros y metales. También se descompone en presencia de un catalizador de hierro para crear un gran número de radicales hidroxilo. Este es el amplio uso que se le da a la llamada reacción de Fenton, después de su descubrimiento por J.H. Fenton en 1894. Dicha reacción es usada en compuestos tales como: fenoles, formaldehidos, benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos y plaguicidas (Alves, et al., 2011). Además de degradar la materia orgánica, los procesos Fenton se utilizan también para: reducir la demanda química de oxígeno (DQO), reducir la toxicidad de la muestra a tratar, aumentar su biodegradabilidad, etc (Terán S., 2016).

Las siguientes ecuaciones describen la reacción de Fenton de forma simple:



En las anteriores ecuaciones se observa la formación del radical hidroxilo, que se produce por la descomposición del peróxido de hidrógeno por efectos del hierro, el cual cambia de estado de Fe^{+2} a Fe^{+3} . En el proceso de Fenton, después de que el Fe^{+2} descompone al H_2O_2 , los radicales $\cdot\text{OH}$ siguen reaccionando con el Fe^{+2} remanente en disolución, hasta que éste se convierte totalmente a Fe^{+3} , además de oxidar a la materia orgánica presente (RH) obteniendo los productos de la reacción, tal y como se muestra a continuación. Es importante mencionar que el mecanismo global resulta de carácter catalítico. Para ello, es necesario que el peróxido se encuentre en exceso respecto a la cantidad de hierro añadida. (Salas C., 2010).



Esta reacción Fenton clásica, para las especies Fe(II)/Fe(III) , o tipo Fenton para iones metálicos diferentes (M^{2+} , como es el caso de Cu^{2+} y Co^{2+}), presenta el siguiente mecanismo de activación (en forma resumida) del peróxido de hidrógeno (Figura 2), en el que inicialmente la molécula de H_2O_2 se polariza y finalmente se disocia homolíticamente como consecuencia de la fuerte atracción con el ion metálico, con posterior transferencia electrónica desde el ion metálico hacia una fracción de la molécula (Carriazo B., Saavedra A., & Vela M., 2016):

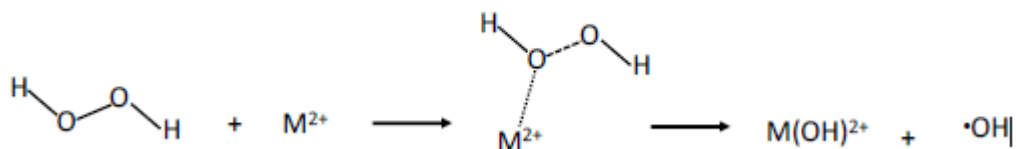


Figura 2. Reacción de Fenton clásica, donde M^{2+} representa el ión metálico (Carriazo B., Saavedra A., & Vela M., 2016)

La reacción Fenton es potencialmente conveniente y una forma económica para generar especies oxidantes para el tratamiento de desechos químicos. Comparado con otros oxidantes, el peróxido de hidrógeno es barato, seguro y fácil de manipular, y no posee amenazas ambientales ya que fácilmente se descompone a agua y oxígeno. De igual manera, el hierro es comparablemente barato, seguro y amigable con el ambiente. Se ha explorado la posibilidad de utilizar el reactivo Fenton para la degradación de contaminantes en el suelo y aguas subterráneas (Alves, et al., 2011).

Al utilizar catalizadores heterogéneos, en la reacción de Fenton, el único reactivo es el peróxido de hidrógeno, el cual genera radicales $\cdot\text{OH}$ a través de su reducción por la acción de los sitios catalíticos y restaura el sitio catalítico a través de la oxidación del peróxido de hidrógeno. Así, este se reduce a $\cdot\text{OH}$ y se oxida a oxígeno. El estado de oxidación intermedio del oxígeno en el H_2O_2 (-1) permite este comportamiento dual. El concepto en el que se basa la actividad catalítica de la reacción de Fenton se muestra en la Figura 3; donde se observa el mecanismo simplificado de la generación de $\cdot\text{OH}$, con un catalizador sólido que contiene un metal con 2 posibles estados de oxidación como sitio activo, y el peróxido de hidrógeno como fuente de $\cdot\text{OH}$ y electrones (Álvaro, et al; 2011).

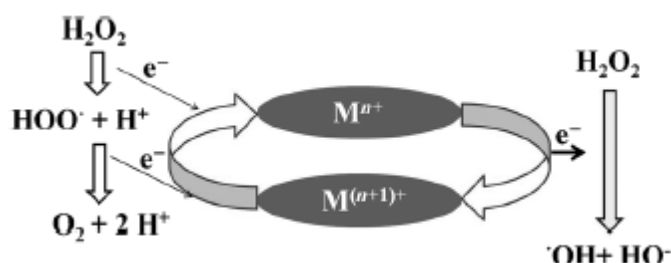


Figura 3. Actividad catalítica de la reacción de Fenton (Álvaro, et al; 2011)

Los catalizadores sólidos son particularmente convenientes ya que pueden recuperarse fácilmente de la fase líquida después de la reacción y pueden ser reutilizados en el caso de que no se desactiven o que el material pueda ser regenerado con procedimientos adecuados. Un punto significativo es que el porcentaje de H_2O_2 que se consume en el transcurso del

proceso de oxidación, radica en la generación de $\cdot\text{OH}$, contra la compensación de H_2O_2 que se desgarnece, por la producción de H_2O y oxígeno sin la generación de $\cdot\text{OH}$ (Álvaro, et al; 2011).

La acción catalítica y el beneficio de distintos catalizadores heterogéneos dependen en primer término, del sustrato utilizado debido a la adsorción y la contaminación por subproductos que puede afectar vigorosamente la actividad del material. Asimismo, las circunstancias de reacción como el pH inicial, la presencia o ausencia de buffers, la concentración de H_2O_2 y la temperatura, hacen dificultoso extrapolar la actividad de diferentes catalizadores (Álvaro, et al; 2011).

Específicamente, la reacción Fenton es altamente sensible a los valores del pH, ya que la actividad catalítica generalmente disminuye significativamente a valores de pH por encima de 5. En la reacción clásica de Fenton, la cual utiliza Fe^{+2} , la velocidad de la reacción es inversamente proporcional a la concentración de H^+ , esto se atribuye a que se considera la precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y otras especies de hierro que tienen lugar a valores de pH superiores a 5. Sin embargo, a valores de pH por debajo de 2 se reduce la velocidad en la reacción de Fenton heterogénea, lo cual se podría atribuir a la protonación del H_2O_2 para formar un ion oxonio (H_3O_2^+), lo cual aumentaría la estabilidad del peróxido y reduciría su reactividad (Álvaro, et al; 2011). Además, el efecto eliminador o aplacador del H^+ sobre el $\cdot\text{OH}$ se produce en gran medida, según las siguientes reacciones:



Numerosos autores han estudiado la influencia de esta variable en el tratamiento de diferentes efluentes industriales, encontrando el valor óptimo de pH en torno a 3. El efecto tan acusado del pH inicial del proceso está relacionado con el estado en el que se encuentra el hierro que, a su vez, influye sobre la formación de radicales hidroxilo (Salas C., 2010). Además, se ha determinado que un exceso de iones Fe^{2+} o bien un exceso de peróxido de

hidrógeno, es contraproducente ya que favorecen algunas de las reacciones del proceso, pero que además estas mismas consumen los radicales hidroxilos evitando así que estos radicales reaccionen con el contaminante a degradar. El ajuste del pH es preferible realizarlo con sosa y ácido sulfúrico. Al ajustar el pH debe tenerse en consideración que tanto el sulfato ferroso como el peróxido de hidrógeno reducen el pH (Terán S., 2016).

En el estudio de Salas C. (2010) la oxidación Fenton presenta su máxima actividad catalítica a pH igual a 3. Un incremento o disminución en este valor de pH reduce bruscamente la eficacia. Para valores de pH > 3-4, el Fe^{3+} precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y descompone el peróxido de hidrógeno preferentemente a O_2 y H_2O_2 . Además, la formación de complejos de Fe(II) a valores altos de pH conduce a la disminución de la concentración de Fe^{2+} . Por otro lado, para valores de pH más ácidos, la regeneración del Fe^{2+} por reacción del Fe^{3+} con el H_2O_2 se ve inhibida. Además, el empleo de una concentración de H_2O_2 superior a la cantidad estequiométrica no mejora la eliminación de materia orgánica en el proceso Fenton. Aunque este exceso conduce a una mayor producción de radicales $\text{HO}\cdot$ o a una mayor regeneración de Fe^{2+} , propicia una mayor contribución de reacciones que implican la desaparición de los mismos. En este estudio se utilizó una relación de concentración en la disolución de 12:1 entre el peróxido de hidrógeno y el contaminante, y de 5:1 para el H_2O_2 y el metal.

Una de las ventajas más importantes del reactivo de Fenton es que no necesita energía externa para descomponer al peróxido de hidrógeno en sus radicales hidroxilos, haciéndolo un método sencillo y efectivo de catálisis homogénea. Una de las desventajas del método se da cuando en disolución se encuentran aniones disueltos tales como fosfatos, cloruros, nitratos, etc., éstos pueden provocar una reacción de complejación con el hierro, disminuyendo la capacidad del Fe^{+2} de disociar el peróxido de hidrógeno deteniéndose el ciclo (Salas C., 2010).

Es por eso que el hierro como catalizador puede experimentar desactivación debido a diferentes venenos según la reacción en la que participe. En el caso de la hidrogenación de

CO en gases derivados del carbón los venenos podrían ser los siguientes compuestos: H₂S, COS, As y HCl. Si se utiliza el hierro en reacciones de síntesis de amoníaco, hidrogenación y oxidación el O₂, H₂O, CO, S, C₂H₂, Bi, Se, Te, P, VSO₄ podrían generar el envenenamiento de dicho catalizador (Stahl, 2011).

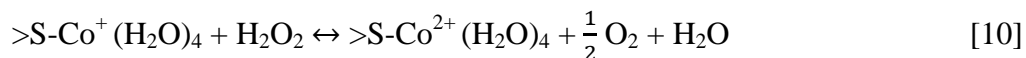
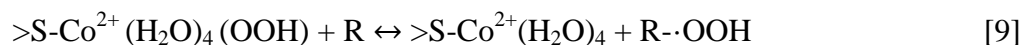
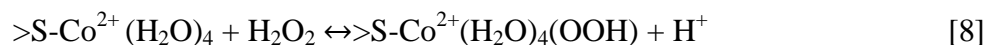
Otro aspecto importante es que las concentraciones altas de H₂O₂ son desfavorables, ya que parte de los radicales ·OH reacciona con el H₂O₂ generando radicales hidroperoxilos, tal y como se muestra a continuación (Álvaro, et al., 2011).



2.3.2. Usos de otros metales como reactivos de Fenton

2.3.2.1. Cobalto

En investigaciones se ha documentado la capacidad de degradación de contaminantes orgánicos con reacciones de Fenton entre cobalto y el peróxido de hidrogeno, donde para una reacción heterogénea de descomposición de un compuesto orgánico, se presume que el mecanismo es como se muestra a continuación (Bokare & Choi, 2004):



Donde >S se refiere a la matriz de soporte sobre la cual se encuentra el cobalto y R es el contaminante orgánico (Bokare & Choi, 2014).

En las reacciones heterogéneas y homogéneas se muestran buenos porcentajes de degradación de contaminantes orgánicos, así como buen rendimiento a pH ácido y neutro. Sin embargo, se han encontrado porcentajes de lixiviación del metal muy altos y, además, la demanda de peróxido de hidrogeno es elevada (Bokare & Choi, 2014).

El cobalto al igual que el hierro también puede experimentar desactivación debido a diferentes venenos según la reacción en la que participe. En el caso de la hidrogenación de CO en gases derivados del carbón los venenos podrían ser los siguientes compuestos: H₂S, COS, As y HCl. Si se utiliza el cobalto en reacciones de hidrocrqueo el NH₃, S, Se, Te, P podrían generar el envenenamiento de dicho catalizador (Stahl, 2011).

2.3.2.2. *Cobre*

El cobre sigue un mecanismo similar al de Fenton como se muestra a continuación:



El complejo de Fenton formado durante la reacción, Cu(OH)₂, es predominante a pH neutro. Además, los complejos formados entre el cobre y moléculas orgánicas son fácilmente degradables por el radical hidroxilo, por lo cual no ocurre desactivación del catalítico debido a su contaminación. La principal desventaja es la formación de Cu⁺² a partir de Cu⁺ con la presencia de oxígeno. La formación de ese primer ion no favorece la producción de los radicales hidroxilos. La reacción se debe llevar a condiciones de exceso estequiométricos de peróxido de hidrogeno, aumentando costos y disminuyendo la eficiencia del proceso debido a la formación de agentes quelantes del ·OH (Bokare & Choi, 2014).

2.3.2.3. *Manganeso*

Este compuesto presenta estados de oxidación desde 0 a +7. Aquellos que muestran una importancia catalítica son +2, +3 y +4. La fácil conversión de Mn⁺² y Mn⁺⁴ lo convierte en un elemento con características adecuadas para ser un reactivo de Fenton. Múltiples compuestos de óxidos de manganeso han sido estudiados para llevar a cabo reacciones heterogéneas. A pesar de seguir un mecanismo de reacción complejo dependiente del tipo de óxido utilizado, se generan radicales hidroxilo, además de superóxidos, de alta capacidad oxidante. Asimismo, la reacción se puede dar en valores de pH cercanos a la

neutralidad, lo cual proporciona una ventaja frente al Fenton con hierro (Bokare & Choi, 2014).

Existen varios estudios donde se realizan la evaluación de sistemas catalíticos heterogéneos (óxidos soportados en alúmina), basados en Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} y Mn^{2+} , en la oxidación (degradación) del plaguicidas en medio acuoso, empleando peróxido de hidrógeno como oxidante bajo condiciones suaves de reacción (25 °C y presión atmosférica). Los sólidos se caracterizan por lo general por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (SEM) (Carriazo B., Saavedra A., & Vela M., 2016).

En la mayoría de los casos el sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (sistema Fenton) constituye el catalizador más activo, en comparación con los sistemas $\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Por ejemplo, los sólidos conformados por óxidos de cobalto, cobre o hierro y óxidos mixtos soportados en alúmina en el estudio de Carriazo B., Saavedra A., & Vela M. (2016) mostraron actividad catalítica a pH muy cercano a la neutralidad. Los sistemas mixtos Fe-Co-Cu/ Al_2O_3 , Co-Cu/ Al_2O_3 y Fe-Co/ Al_2O_3 fueron los sólidos de máxima actividad catalítica. Adicionalmente, se observó la influencia del soporte en el pH del medio de reacción, permitiendo el acercamiento de dichos valores a la neutralidad y con ello favoreciendo la actividad catalítica de los óxidos de cobalto y de cobre.

2.3.3. Estabilidad del peróxido de hidrógeno

La opinión de que el peróxido de hidrógeno se vuelve más estable por adición de ácido, se encuentra frecuentemente en la literatura; sin embargo, la veracidad de esta afirmación no es absoluta. Existen estudios donde los datos relativos a la velocidad de descomposición de la solución de peróxido de hidrógeno al 3 %, aumentaban cuando se volvía más alcalina con hidróxido sódico, si bien luego se mostró cómo este efecto disminuía considerablemente si se le añadía de forma similar silicato sódico. Este comportamiento se explica debido a la acción estabilizante del silicato, probablemente ejercida frente al agente catalítico responsable de dicho aumento de descomposición (Trabal, 2008).

Experimentos programados cuidadosamente con peróxido de hidrógeno anhidro mostraron que invariablemente ocurre un decrecimiento en la estabilidad con un decrecimiento en el pH, independientemente del contenido de estabilizador o de la naturaleza del ácido empleado (fluorhídrico, sulfúrico, perclórico o fosfórico). Debe pues, concluirse que incluso trabajando con peróxido de hidrógeno purificado con gran cuidado, puede ocurrir descomposición catalítica, debido a mecanismos que se favorecen en condiciones más o menos ácidas (Trabal, 2008).

Si la velocidad de descomposición de peróxido de hidrógeno sin estabilizar, a una concentración dada, en solución acuosa, y libre en lo posible de contaminantes se pasa a una curva de función del pH (obtenido por adición de soluciones muy puras de ácido sulfúrico o hidróxido sódico), se obtiene una curva que muestra un mínimo de descomposición a pH cercanos a 4,5 – 5,0 (Trabal, 2008).

No se ha verificado ningún efecto de descomposición por la agitación. Si se agita una solución de peróxido de hidrógeno, pueden formarse burbujas debido al desprendimiento de oxígeno de la sobresaturación, pero no ocurre un aumento de la descomposición. A esta conclusión se llegó, hallando que peróxido de hidrógeno al 90 % en los envases convencionales se descomponía tan sólo a razón del 1 %, anual durante un período de tres años, en el cual los envases viajaron grandes recorridos (Trabal, 2008).

La descomposición se reduce al mínimo durante el almacenaje o el uso, controlando los siguientes factores (Trabal, 2008):

- Producción del peróxido de hidrógeno en estado de gran pureza.
- Adición de determinadas sustancias denominadas estabilizantes, que compensen el efecto de impurezas por catalizadores o superficies de los contenedores.
- Control del medio ambiente al cual se exponen las disoluciones de peróxido de hidrógeno.

La naturaleza alcalina de la superficie de un recipiente de vidrio corriente a la sosa, aparenta ser el máximo responsable de la actividad como catalizador de descomposición heterogénea. Es posible que por reposo pueda disolverse el álcali, ocasionando un aumento indeseable del pH. Los recipientes de vidrio, son pues totalmente inadecuados para el almacenado, a menos que se añadan los estabilizadores adecuados. El proceso de descomposición heterogénea puede ser ayudado por las superficies rugosas o la presencia de diminutas grietas en las paredes corrientes de diminutas burbujas de oxígeno emanadas de un determinado punto sobre la pared, incluso aunque el microscopio no revele irregularidad o diferencia en la apariencia del resto de la superficie (Trabal, 2008).

Trabal (2008) estudió la estabilidad de las soluciones de agua oxigenada diluidas, en recipientes de vidrio y demostró que la naturaleza del agua oxigenada empleada y la calidad del propio vidrio, eran las responsables de los resultados observados, y que con vidrio de la máxima pureza no se precisaba la adición de estabilizador. Además, comparó tales resultados con otros científicos que también estudiaron la estabilidad a temperatura ambiente de soluciones diluidas de peróxido de hidrógeno almacenadas en botellas de vidrio, en botellas de vidrio marrón, o en botellas de vidrio recubiertas interiormente con parafina, y hallaron que la concentración de peróxido de hidrógeno decreció en un período de cuatro meses de un 2,93 % original a 0,02 % en vidrio transparente, 0,48 %, en vidrio marrón, y a un 2,71 %, en vidrio parafinado, ya fuere claro u oscuro. De esta forma, llegó a la conclusión que la alcalinidad aportada por el vidrio corriente a la sosa, junto con cualquier rugosidad de las superficies del vidrio, son sin duda alguna los responsables de la descomposición casi completa de las muestras guardadas en los recipientes de vidrio sin recubrir (Trabal, 2008).

El vidrio «Pyrex», se ha encontrado eminentemente aconsejable como recipiente para almacenado de uso en laboratorio. Su inercia se acrecienta mediante una limpieza a fondo con ácido nítrico concentrado, seguido de un lavado y tratamiento con peróxido de hidrógeno concentrado. También plásticos tales como polietileno, etc., se utilizan para

almacenado. Cuando se utilizan solos, estos depósitos muestran un satisfactorio comportamiento a temperatura ambiente (Trabal, 2008).

Por otro lado, existen sustancias que funcionan como catalizadoras para la descomposición del peróxido de hidrógeno, estas son las candidatas para utilizar en los procesos de oxidación avanzada para detener la reacción, el dióxido de manganeso es una de ellas. Este compuesto al estar en contacto con el peróxido de hidrógeno brinda un camino de reacción alternativo, acelerando la liberación del oxígeno en una reacción exotérmica. La velocidad de la reacción es mayor cuanto menor energía de activación posee esta ruta alternativa. Al terminar la reacción, el dióxido de manganeso queda mezclado con el agua (no se disuelve), y puede ser totalmente recuperado al evaporar el líquido. Es decir, se comporta como un catalizador heterogéneo. Por lo tanto, no tiene influencia en la reacción per se, sólo en la velocidad de la reacción en la cual toma lugar. Se recomienda utilizar una relación de 20:1 entre la cantidad del peróxido de hidrogeno en disolución y el dióxido de manganeso necesario para catalizar la descomposición del oxidante (Malajovich, 2009).

2.4. CINÉTICA DE REACCIÓN

2.4.1. Orden de reacción

Para algunos procesos químicos, es fundamental conocer cómo las distintas concentraciones de químicos afectan la velocidad de una reacción. El término "orden de reacción" se refiere a cómo la concentración de uno o más reactivos (químicos) afectan la velocidad de reacción. El orden general de cualquier reacción es la suma del orden de todos los reactivos presentes. Si bien analizar una ecuación química de balance no permite determinar el orden de reacción, se puede obtener esta información al examinar la ecuación de velocidad o el gráfico de la reacción en cuestión (Clark, 2013).

En este caso se estudia el método gráfico, este consiste en que dependiendo del comportamiento de la curva realizada se clasifica la variable como de orden cero, primer o segundo orden. El primer paso es generar un gráfico de la concentración de la variable de estudio respecto al tiempo, el cual indica cuánto reactivo queda en un punto determinado

durante la reacción. Si el gráfico es lineal, la concentración del reactivo no afecta la velocidad de reacción. En este caso, el reactivo es de orden cero (Clark, 2013).

Sino es el caso, se debe representar el logaritmo natural de la concentración del reactivo respecto al tiempo. Si dicha representación resulta ser un gráfico lineal, el reactivo es de primer orden. Esto significa que la concentración del reactivo afecta la velocidad de reacción. Si el gráfico no es lineal, se hace una nueva representación de prueba para una reacción de segundo orden. Esta es un gráfico del inverso de la concentración del reactivo frente al tiempo. Un gráfico lineal en este caso indica un orden de reacción de segundo orden. Esto significa que la velocidad de la reacción aumentará al cuadrado de cualquier incremento en el reactivo (Clark, 2013).

Finalmente, cuando se obtenga un gráfico lineal para cada reactivo, se sabrá el orden de cada uno de ellos. Esto te permite calcular el orden de reacción general, el cual es la suma de todos los órdenes de reactivos (Clark, 2013).

2.4.2. Reacciones de primer orden

Las reacciones de degradación de los pesticidas en agua naturales pueden seguir cinéticas de distintos órdenes. Pero, en forma general, se pueden describir como reacciones de primer orden (Levine, 1978).

En una reacción de primer orden, la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de una única especie A y es independiente de las concentraciones de todas las demás (H. Beyer; W. Walter, 1980). Por lo tanto, la ecuación de la velocidad de reacción sería:

$$- d[A]/dt = k \cdot [A] \quad (2)$$

Donde,

A : Concentración de un compuesto, g/L

k : Coeficiente de velocidad específica, s^{-1}

t : Tiempo, s

Existen muchas reacciones que siguen este tipo de comportamiento. Entre ellas son frecuentes las descomposiciones y las isomerizaciones (H. Beyer; W. Walter, 1980).

Para obtener la ecuación que permite saber cómo varía la concentración de A con el tiempo, se debe de integrar la expresión inicial y finalmente se obtiene (H. Beyer; W. Walter, 1980):

$$[A] = [A_0] \cdot e^{-k \cdot t} \quad (3)$$

Donde $[A_0]$ representa la concentración del reactivo A al iniciarse la reacción, es decir, cuando $t = 0$, y $[A]$ es la concentración del mismo en el instante t cualquiera (H. Beyer; W. Walter, 1980).

La solución de la ecuación anterior se hace de forma algebraica cuando conocemos el valor de la constante de velocidad específica. En caso contrario, se puede operar de forma gráfica representando $[A] / [A_0]$ en función del tiempo, como se muestra en la Figura 4. (H. Beyer; W. Walter, 1980).

Pero lo más sencillo es trazar la recta de mínimos cuadrados que se ajusta a los valores experimentales, representando el logaritmo de la concentración en función del tiempo. Eso da una recta cuya pendiente es $-k$ (H. Beyer; W. Walter, 1980).

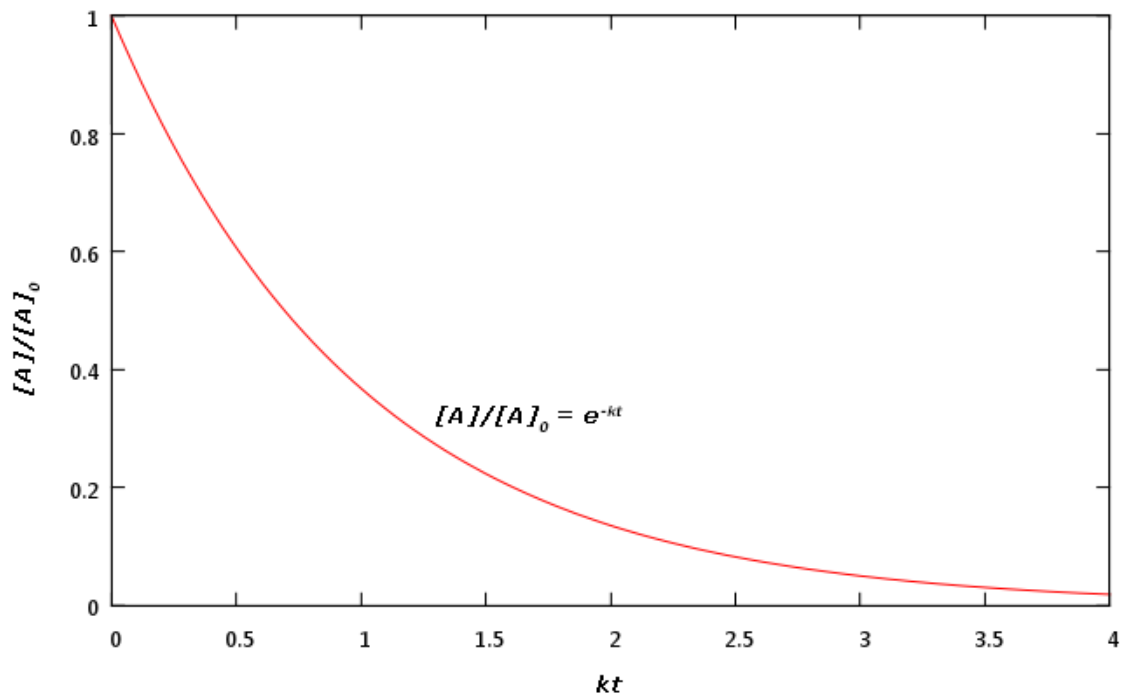


Figura 4. Representación gráfica para una reacción de primer orden (H. Beyer; W. Walter, 1980)

2.5. PROCESOS DE DEGRADACIÓN

La demanda por el acceso y consumo de agua es cada vez mayor en el ámbito mundial, por lo que su protección es un tema de interés global; sin embargo su disponibilidad ha disminuido en fuentes subterráneas y superficiales. El acceso al agua de calidad y cantidad permanente es un derecho de toda la humanidad, no obstante, en el mundo hay más de mil millones de personas sin acceso a agua segura para satisfacer sus niveles mínimos de consumo (Quirós B. & Valverde, 2016). Una de las razones es la contaminación por plaguicidas como el Bromacil.

Una vez dispersados en el medio, los plaguicidas sufren alteraciones en su estructura debido a procesos tanto abióticos como bióticos. Los procesos de transformación dependen, entre otros factores, del “compartimiento” medioambiental en el cual los compuestos son dispersados y transportados. Los plaguicidas pueden permanecer en cualquiera de los tres

“compartimientos”: aire, tierra y agua, y su distribución depende de sus propiedades físico-químicas. Conociendo la presión de vapor, solubilidad en agua, absorción, se puede predecir donde se encontrarán con mayor probabilidad (Voudrias & Reinhard, 1986).

Los procesos de transformación están influidos por distintos factores como la temperatura, la intensidad y duración de la luz solar, el pH o la composición del agua. En principio, y bajo condiciones favorables, la degradación tiene lugar hasta la mineralización completa del pesticida, dando como productos finales CO_2 , H_2O , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , etc., dependiendo de cada pesticida en particular. Pero en muchas ocasiones, esta transformación total no ocurre, y el pesticida es degradado a otros productos cuya toxicidad, movilidad y efectos sobre el medio son prácticamente desconocidos, aunque en muchos casos se trata de compuestos más tóxicos y persistentes que los productos de partida (Voudrias & Reinhard, 1986).

Por lo tanto, es necesario llevar a cabo estudios de laboratorio sobre la degradación de pesticidas en el medio ambiente, para obtener información sobre sus principales vías de transformación en condiciones naturales, así como estudios para determinar la toxicidad de los productos de transformación (Voudrias & Reinhard, 1986).

En sistemas acuosos los procesos abióticos de degradación principales son la degradación química y fotodegradación. Las reacciones de degradación química más importantes son las de hidrólisis, que puede tener lugar en condiciones tanto ácidas como básicas. Los organofosforados, carbamatos, triazinas e hidrocarburos clorados se degradan mediante este tiempo de reacciones, que pueden ser aceleradas por la presencia de minerales o de óxidos metálicos (Voudrias & Reinhard, 1986). En cambio, la adsorción de los pesticidas en la materia orgánica, pueden llegar a impedir su degradación (Helling, Kearney, & Alexander, 1972). En la mayoría de los casos son distintos los mecanismos que contribuyen al proceso de degradación, que presenta una fuerte dependencia con el pH. Dado que el pH en aguas naturales oscila entre 5 a 9, la hidrólisis es un proceso de menos importancia en aguas

superficiales, aunque puede ser una importante vía de degradación de pesticidas en aguas subterráneas, donde la fotodegradación prácticamente no tiene lugar (Mattes, 1994).

En la actualidad, los métodos empleados para la remoción de contaminantes orgánicos en medio acuoso incluyen procedimientos como la adsorción sobre carbón activado u otro tipo de adsorbentes (Alahabadi, Hosseini, & Moussavi, 2013), filtración en membrana (El Bakouri, Morillo, Ouassini, Rojas, & Usero, 2009), oxidación húmeda (Akolekar, et al., 2006), ozonación (Ceyhan, Kusvuran, Mavruk, & Yildirim, 2012), floculación (Kumar & Saini, 2016), fotocátalisis (Pi, et al., 2016) o métodos biológicos (Fukushi, et al., 2012), los cuales presentan grandes limitaciones puesto que se ven afectados por varios factores como la concentración, la presencia de compuestos nocivos para microorganismos degradadores y costos elevados en algunos casos (Carriazo, Molina, Moreno F., & Moreno, 2010).

2.5.1. Técnicas analíticas

Las técnicas analíticas más utilizadas en estudios de degradación son la GC (Cromatografía de Gases) y el HPLC (Cromatografía Líquida de Alta Eficacia). Ambas tecnologías han sido usadas tanto para realizar estudios cinéticos de degradación como para identificar los productos de degradación (Li, Comfort, & Shea, 1997).

La cromatografía es un procedimiento utilizado principalmente para separar e identificar sustancias químicas y se define como un método físico de separación en el cual los componentes que se separan se distribuyen en dos fases: una fase móvil que consiste en un fluido (gas o líquido) que arrastra a la muestra a través de una fase estacionaria que se trata de un sólido o un líquido fijado en un sólido (Terán S., 2016).

En el HPLC el compuesto pasa por la columna cromatográfica a través de la fase estacionaria, mediante el bombeo de la fase móvil a alta presión. La muestra a descomponer se introduce en pequeñas cantidades y sus componentes se retardan diferencialmente dependiendo de las interacciones químicas o físicas con la fase estacionaria a medida que avanzan por la columna (Terán S., 2016), este proceso se representa en el siguiente esquema de la Figura 5.

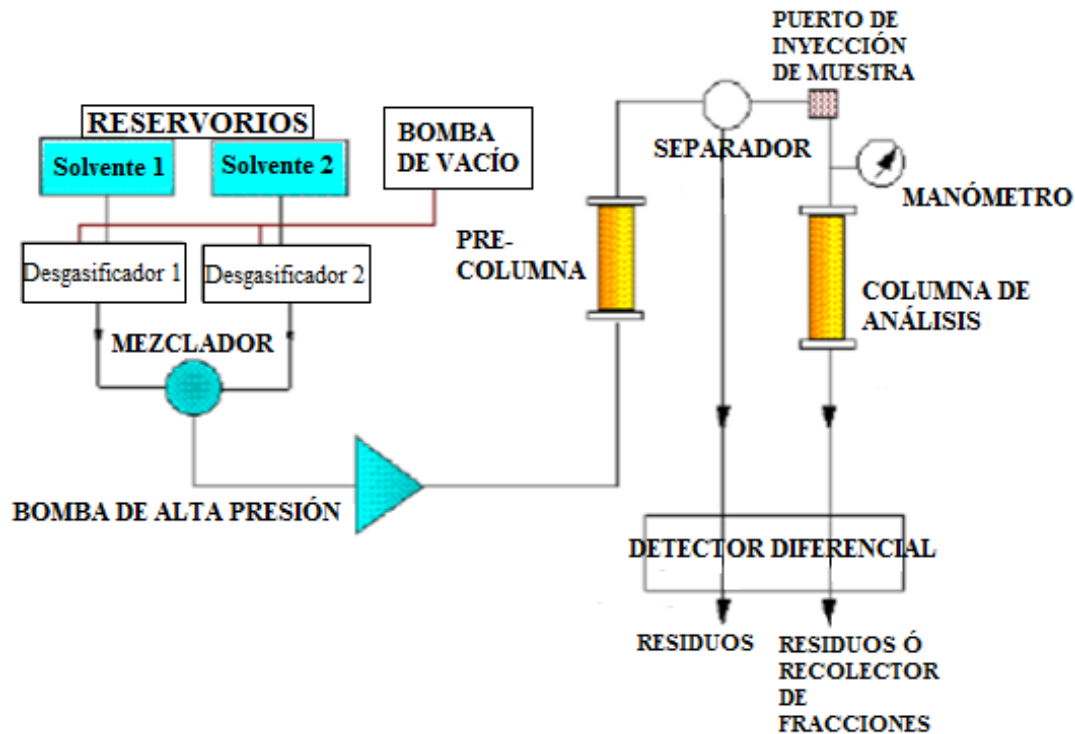


Figura 5. Esquema de funcionamiento del HPLC (Terán S., 2016)

El grado de retención de los compuestos de la muestra depende de la naturaleza del compuesto, de la composición de la fase estacionaria y de la fase móvil. El tiempo de retención se considera una propiedad característica del compuesto en una determinada fase móvil y estacionaria. Una ventaja del HPLC es que permite localizar la presencia de intermediarios de la reacción (Terán S., 2016).

2.6. BROMACIL

Los "Contaminantes Emergentes (CEs)" se pueden definir como cualquier sustancia química sintética o de origen natural, o cualquier microorganismo, los cuales no están incluidos en el monitoreo actual de programas de tratamiento de aguas (no regulados), pero que tienen un alto potencial para ingresar al mismo y causar efectos adversos, conocidos o sospechosos, sobre la salud ecológica y humana (Cranea, Hart, Lapworth, & Stuart, 2012).

Los CEs comprenden una amplia gama de compuestos químicos, pesticidas, productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, agentes tensoactivos, plastificantes y

aditivos industriales, de los cuales existe una limitada información disponible (Bodour, Thomas, & Murray, 2010)

El desarrollo de industrias de tipo agroquímico se ha incrementado drásticamente en las últimas décadas, como resultado de la intensificación mundial de las actividades agrícolas, incrementado también el uso generalizado de pesticidas y la disposición inadecuada o tratamiento incipiente de los residuos (Abdennouri, et al., 2016). Las industrias agroquímicas de pesticidas producen aguas residuales que contienen compuestos altamente tóxicos y no biodegradables que son persistentes, aún después de tratamientos convencionales de purificación. Las diferentes categorías de pesticidas incluyen, insecticidas, fungicidas, herbicidas y bactericidas (Ikehata & El-din, 2006). La generación de desechos acuosos durante la formulación, distribución y aplicación de plaguicidas, muchas veces es inevitable.

Desde hace más de tres décadas se han realizado diferentes aportes para degradar contaminantes orgánicos que afectan tanto los efluentes superficiales como los subterráneos, pero la contaminación ambiental debida a la permanencia de plaguicidas en los sistemas acuíferos es un problema generalizado con importantes consecuencias ecológicas y en la salud humana de las poblaciones expuestas a las fuentes de agua contaminadas por actividades agrícolas, como cultivos y aguas de vertimiento de agroindustrias o de industrias agroquímicas (Carriazo B., Saavedra A., & Vela M., 2016). Se ha demostrado su presencia en organismos de todos los niveles tróficos, desde el plancton hasta las ballenas y los animales del ártico. Estos compuestos se bioacumulan en numerosas especies y se han biomagnificado a través de todas las redes tróficas del mundo (Arroyave R., Cruz C., & Garces G., 2006).

El propósito de cualquier agricultor es que el producto herbicida que pulveriza al suelo o a la mala hierba, alcance en un 100% su objetivo, es decir en el caso de los herbicidas residuales es que el producto, tras alcanzar el suelo, se absorba totalmente por las raíces de la mala hierba (Gómez de Barrera, 1999).

Ya en la preparación de un caldo para la pulverización se pueden cometer errores de medida, tanto por encima como por debajo de la dosis recomendada. Siendo el caso de los errores por encima de la dosis recomendada mucho más graves por la posible acumulación de residuos en zonas no deseadas debido a la mayor exposición de las moléculas al riego o lluvia, además de efectos fitotóxicos (Gómez de Barrera, 1999).

En el momento de la aplicación, parte del producto puede quedar en el tanque o en la mochila y al lavar estos recipientes, el herbicida remanente puede ser derramado al suelo y percolar hacia capas profundas del mismo (Gómez de Barrera, 1999).

Una vez llega el herbicida al suelo, lo primero que hace es repartirse en las 3 fases del mismo, es decir, parte del herbicida se adsorbe a los coloides del suelo, parte queda en la solución del suelo y parte queda en el aire, en los poros del suelo. La cantidad del herbicida que queda en cada una de las 3 fases depende de su coeficiente de adsorción y de su coeficiente de reparto en la fase gaseosa determinado por la ley de Henry (Gómez de Barrera, 1999).

De las tres posiciones que ocupa el herbicida en el suelo, tan sólo está disponible para las plantas aquella parte que está en la solución del suelo, por lo que en principio convendría que fuera en este lugar donde se situara la mayor parte del herbicida. Pero si todo el herbicida estuviera disuelto en la solución del suelo, las moléculas del fitosanitario tenderían a moverse hacia capas más profundas bien sea mediante arrastre por las aguas de riego o de lluvia o bien por difusión debido a gradientes de concentración. Ambos procesos (arrastre y difusión) situarían al herbicida en capas inferiores fuera del alcance de las raíces de las malas hierbas. Por lo tanto, lo ideal es que el herbicida se adsorba al suelo de tal forma que se vaya liberando poco a poco haciéndose disponible a las raíces de las malas hierbas de forma más o menos constante (Gómez de Barrera, 1999).

Una vez se ha alcanzado el equilibrio en el suelo entre las 3 fases, comienzan los procesos de degradación, bien sea química, fotoquímica o microbiana. Estos procesos, están muy influenciados por la temperatura y humedad del suelo (Gómez de Barrera, 1999).

En resumen, se podría decir que un producto aplicado al suelo sufre una serie de procesos que pueden hacer de un herbicida desde una sustancia prácticamente inocua para el medio ambiente y altamente eficaz contra las malas hierbas, hasta ser peligrosa debido a contaminación de acuíferos y por lo tanto nada eficaz para la lucha contra las plantas no deseadas (Gómez de Barrera, 1999).

La Figura 6 muestra la estructura química del herbicida en estudio tiene como fórmula química: $C_9H_{13}BrN_2O_2$, su nombre común (ISO-I) es Bromacil y pertenece al grupo químico: uracilo, bromado. Algunos nombres comerciales son: Bromatel, Hyvar X, Krovar (Universidad Nacional de Costa Rica, 2017).

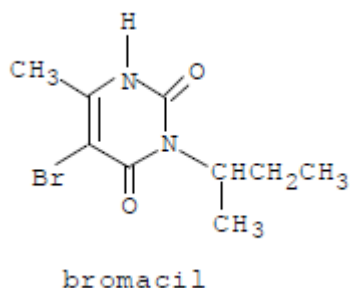


Figura 6. Estructura química del Bromacil (Gómez de Barrera, 1999)

Su acción biocida, mencionada anteriormente, es ser herbicida, el cual es absorbido principalmente por la raíz y levemente por hojas y tallos de la planta, de esta manera, inhibe el transporte de electrones en el fotosistema y la síntesis de glúcidos (Gómez de Barrera, 1999). Se descompone lentamente en medios ácidos y se utiliza para el control no selectivo de malezas en áreas no cultivadas y de malezas anuales en cítricos y piña (Universidad Nacional de Costa Rica, 2017).

No debe de aplicarse en suelos arenosos ni en aquellos con contenidos en materia orgánica por debajo del 1%, debido su alta solubilidad en agua (ver Cuadro 3). Se suele presentar en polvo mojable. La persistencia y movilidad en el suelo es de extrema a mediana, ya que posee un alto potencial de movimiento hacia aguas subterráneas (Tomlin, 1994). Es no volátil y posee ligera bioacumulación. Con respecto a la peligrosidad, prácticamente no

tóxico en forma seca, y moderadamente tóxico en forma líquida, tanto así que está incluido en la lista del Fondo Mundial para la Naturaleza de plaguicidas reportados como disruptores endocrinos y/o con efectos reproductivos (Universidad Nacional de Costa Rica, 2017).

Cuadro 3. Características físico-químicas del Bromacil (Tomlin, 1994)

Solubilidad a 20 °C	Vida media	Adsorción	Volatilidad / Presión de Vapor	Coefficiente de partición	Dosis letal media	Ubicuidad de agua subterránea
(mg/L)	(días)	(mL/g)	(mPa)	(adim)	(mg/Kg)	(adim)
815	60	32	0,041	75,2	2000	4,43

Debido a la importancia de este herbicida como contaminante ambiental, se han realizado varios estudios con el objetivo de evaluar su degradación, tales como los de Kalyani (1993), el cual logró la fotodegradación a partir de la irradiación con luz ultravioleta del 90% de bromacil en una disolución acuosa de 25 mg/L. Otro estudio de la biodegradación del bromacil descubrió que la eficiencia de remoción del pesticida al utilizar un microorganismo en un medio acuoso suspendido es del 50% en 72 horas; sin embargo, al fijar tal microorganismo y utilizarse en un biofiltro, se obtuvo una eficiencia promedio del 80%, en un tiempo de 18 a 39 segundos (Campos V., Calvo R., & Montero C., 2016).

En la Figura 7 se observa, según el estudio de Gómez de Barrera (1999), la persistencia del Bromacil en los mantos acuíferos. Debido a que el Bromacil alcanza los 815 mg/l en solubilidad, junto a que tiene una constante de adsorción al suelo baja (32 ml/g) y es persistente, hace que sea un buen candidato para lixiviar a través del suelo y contaminar acuíferos fácilmente (Gómez de Barrera, 1999).

Con respecto específicamente a la degradación de este contaminante, estudios han concluido que se prefieren condiciones que favorezcan los procesos con radicales hidroxilos, es decir alto pH y adición de peróxido de hidrógeno (Anderson, Hapeman, & Torrents, 1998). Además, cabe destacar que estas condiciones también eliminan la fitotoxicidad (Acher, Anderson, Hapeman, & Torrents, 1997).

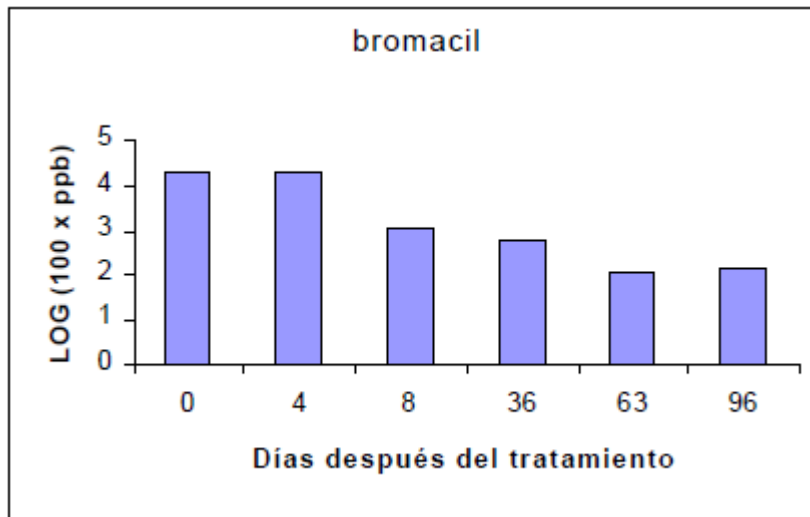


Figura 7. Disipación de Bromacil residual en agua de un pozo de riego. Concentración inicial teórica 0,01 mg / L (Gómez de Barrera F., 1999)

Otro estudio, investigó la cinética de degradación y los efectos de los factores que influyen en la formación de subproductos de desinfección (DBP) durante la cloración de Bromacil. Se conoce que la cloración es el método de desinfección más ampliamente aplicado en plantas de tratamiento de agua debido a su eficacia, comodidad y bajo costo; por ello la identificación y elucidación de la cinética de degradación y la formación de DBP durante la cloración de este contaminante es crucial (Deng, Hou, Hu, & Lin, 2018).

Este estudio identificó que la presencia de Br^- en agua dio como resultado la formación de HOBr y aceleró la velocidad de degradación del Bromacil durante la cloración. Finalmente, se concluyó que la cloración de este herbicida se puede describir utilizando un modelo cinético de segundo orden. La velocidad de reacción aumentó con el aumento de la concentración de cloración. Además, la constante de velocidad aparente de la cloración de Bromacil incrementó a un máximo con un aumento del pH de 4 a 8,5 (Deng, Hou, Hu, & Lin, 2018).

2.6.1. Bromacil en Costa Rica

La contaminación del recurso hídrico se ha relacionado a nivel mundial con el uso agrícola extensivo de plaguicidas (Anju, Ravi, & Bechan, 2010). En Costa Rica, entre el 2001 y

2007 se detectó Bromacil en las zonas de cultivo de piña y de banano del Caribe (Sarapiquí, Pocora y Siquirrez), donde el 15% de las muestras de agua subterránea (nacimiento y pozos - algunos para consumo humano) estaban influenciados por el cultivo de la piña en concentraciones de hasta 20 µg/L para los años del 2002 y 2004. Además, se ha detectado en muestras de agua luego de eventos de mortalidad de fauna acuática en la región Caribe del país (Universidad Nacional de Costa Rica, 2017).

De esta forma, el servicio de agua potable para 6000 personas se vio afectado por la presencia del herbicida bromacil en acuíferos del Caribe (Boeglin, 2010). Ante esto, el Servicio Nacional de Acueductos y Alcantarillados debió solventar la problemática llevando cisternas con agua potable al lugar afectado durante un tiempo indeterminado (Agüero, 2007), lo que implicó un alto costo para la institución.

Además, el Bromacil ha sido detectado en aguas superficiales de quebradas y ríos de zonas piñeras del Volcán de Buenos Aires de Puntarenas, donde en la mayoría de los casos poseen concentraciones superiores a las definidas por Canadá (5 µg/L) y Holanda (0,0068 µg/L) para la protección de la vida acuática (Universidad Nacional de Costa Rica, 2017).

Es por esto que en el 2009 el Tribunal Ambiental Administrativo ordenó el cierre de una planta procesadora de la empresa Del Monte, en Limón, argumentando que en una muestra tomada por químicos del Laboratorio de Análisis Ambiental de la Universidad Nacional y ratificado por el Colegio de Químicos, se confirmó un nivel de Bromacil de 4,8 microgramos por litro en las nacientes de Milano, El Cairo y la Francia (Portalfruticola, 2017).

A raíz de un estudio realizado por la Comisión Ambiental, el actual ministro de Agricultura y Ganadería, Luis Felipe Arauz dijo que se había determinado que “el producto es altamente lixiviable y se encuentra presencia de la sustancia en cantidades variables en ríos y otras fuentes de agua más grandes. Consideramos que un herbicida en estas condiciones, que además se aplica en áreas de cultivo muy extensas, conlleva un riesgo muy alto de contaminación de fuentes de agua” (Portalfruticola, 2017).

La problemática en nuestro país es muy relevante ya que en el 2015 el Instituto Regional de Estudios en Sustancias Tóxicas de la Universidad Nacional (IRET) reveló que en el país se usan en promedio 18,2 kilogramos de plaguicidas por hectárea de cultivo agrícola. Costa Rica es el primer lugar mundial, seguido por China, con 17 kilogramos. La cifra es muy superior a la de otros países como Estados Unidos, donde se usan alrededor de 2,5 kilogramos por hectárea (Sancho, 2018).

En otras partes del mundo, como Estados Unidos (Pfeuffer, 2011), Holanda (Schipper & Vissers, 2008) y España (Hernández, et al., 2008) también se han detectado trazas de este pesticida en aguas de potencial consumo humano. La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) lo considera ligeramente tóxico y se han evidenciado efectos crónicos –como daño en los testículos, hígado y tiroides– en animales de laboratorio. Por ello, en algunos países existen límites máximos recomendados para la presencia de bromacil en las aguas de consumo humano, como: 90 µg/L en Estados Unidos, 0,1 µg/L en la Unión Europea y 300 µg/L en Australia

El uso del Bromacil ha sido prohibido en varios países, entre éstos Alemania, Suecia, Eslovenia y Belice, y en otros su utilización está restringida y controlada (informaTICO.com, 2017). En Costa Rica, desde el 24 de mayo del 2017 el Ministerio de Agricultura y Ganadería, el Ministerio de Ambiente y Energía; y el Ministerio de Salud decretaron la prohibición del registro, importación, exportación, fabricación, formulación, almacenamiento, distribución, transporte, reempaque, reenvase, manipulación, venta, mezcla y uso de ingredientes activos grado técnico y plaguicidas sintéticos formulados que contengan el ingrediente activo 5-bromo-3-sec-butyl-6-methyluracil, de nombre común bromacil y su sal de litio (Decreto Ejecutivo 40423, 2017).

Actualmente, se siguen encontrando residuos de este herbicida; por ejemplo, el Proyecto de Buenas Prácticas Agrícolas en la producción de piña en la Zona Norte, ejecutado por el Centro de Investigación en Contaminación Ambiental (CICA) de la Universidad de Costa Rica (UCR) y el Servicio Fitosanitario del Estado (SFE) del Ministerio de Agricultura y

Ganadería (MAG) encontró presencia de residuos de plaguicidas en muestras de aguas superficiales y subterráneas distribuidas entre los distritos de Pital, Aguas Zarcas y Venecia de San Carlos, y del cantón de Río Cuarto (Centro de Investigación en Contaminación Ambiental, 2018).

Se realizaron análisis de 10 puntos de aguas subterráneas, es decir, nacientes y pozos, de 4 ASADAS de la zona, que se tomaron en sitios previo al tratamiento de potabilización. La presencia de plaguicidas que se encontró fue a nivel de trazas (minúsculas concentraciones). En aguas subterráneas el Bromacil fue el único plaguicida (de los 120 analizados) que se encontró en concentraciones que superan el límite que establece el Reglamento de Calidad de Agua Potable del Ministerio de Salud (Centro de Investigación en Contaminación Ambiental, 2018).

CAPÍTULO 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

El presente proyecto de investigación tuvo como objetivo principal la evaluación de catalizadores heterogéneos de Fenton basados en cobalto, hierro y manganeso, soportados sobre un sustrato de diatomita, para la degradación de Bromacil, como contaminante emergente modelo, presente en agua.

Se decidió trabajar con los metales mencionados anteriormente, ya que luego de un riguroso estudio bibliográfico se concluyó que son los elementos más aptos para este proyecto; tanto porque son fáciles de conseguir, manipular y además, mediante la bibliografía estudiada se dedujo que para este proyecto son los metales que pueden generar mejores resultados.

El Bromacil fue elegido ya que su manipulación ha sido prohibida en Costa Rica, debido a la gran cantidad de mantos acuíferos que se encuentran contaminados por este herbicida y por consecuencia, ha generado muchos problemas de salud a las personas que dependen de dichas fuentes de agua.

Por lo tanto, una idea fundamental de este proyecto de graduación es brindar una estrategia para la degradación de dicho contaminante mediante un proceso de oxidación avanzada, el cual, cabe resaltar, no ha sido muy estudiado con dicho compuesto. Además, esta molécula puede servir como modelo para la degradación de otros herbicidas muy dañinos, que tengan una composición similar.

A continuación, se detalla la metodología para cumplir los objetivos de este proyecto. Se inició con la revisión bibliográfica que se expone en el apartado anterior, luego se definió el método analítico para la cuantificación del Bromacil. Seguidamente, se sintetizaron los catalizadores heterogéneos de Fenton; se evaluó el desempeño de dichos catalizadores, mediante un diseño experimental determinado. Finalmente, se determinó la estabilidad del

catalizador de mejor desempeño y se caracterizó la composición del cuerpo del mismo. Además, se describe el material y equipo necesarios para llevar a cabo este proyecto.

3.1. MÉTODO ANALÍTICO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE BROMACIL COMO CONTAMINANTE MODELO

Se definió la Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (HPLC) como el método analítico para la cuantificación de Bromacil. Los análisis fueron ejecutados en el Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas del Centro de Investigación de Contaminación Ambiental (CICA) de la Universidad de Costa Rica. Se empleó el equipo de Cromatografía Líquida (LC) – Espectrometría de Masas (MS)/Espectrometría de Masas utilizando cromatografía líquida de rendimiento ultra alto (UPLC - 1290 Infinity LC, Agilent Technologies, CA, USA) acoplada a un espectrómetro de masas de cuadrupolo triple (modelo 6460). Según Masis (2018), la curva modelo de calibración asociada a la cuantificación del herbicida aporta una incertidumbre de aproximadamente 20 %.

La separación cromatográfica se realizó a 40 °C inyectando muestras de 6 µL en una columna Poroshell 120EC-C18 (100 mm x 2,1 mm id, tamaño de partícula 2,7 µm) y utilizando agua acidificada (ácido fórmico al 0,1% v/v, A) y metanol acidificado (ácido fórmico al 0,1 % v/v, B) como fases móviles. El flujo de la fase móvil fue de 0,3 ml min⁻¹ en las siguientes condiciones: B al 30% durante 3 minutos, seguido de un gradiente lineal de 15 minutos al 100 % de B, 4 minutos al 100% de B y un gradiente de 0,1 minutos de vuelta a 30 % B, seguido de 5 minutos en las condiciones iniciales (Chin P., Ruiz H., Masís M., Carazo R., & Rodríguez R., 2015).

El espectrómetro de masas empleó una fuente de ionización de corriente en chorro (electrospray) que funciona en las siguientes condiciones: temperatura del gas 300 °C, flujo de gas 7 L min⁻¹, nebulizador 45 psi, temperatura del gas de la funda 250 °C, flujo de gas de la funda 11 L min⁻¹, voltaje capilar 3500 V (para positivo y negativo), voltaje de boquilla 500 V (para positivo y negativo), y calentador MS1 y MS2 100 °C (Chin P., Ruiz

H., Masís M., Carazo R., & Rodríguez R., 2015). El límite de detección (LOD) fue $14 \mu\text{g kg}^{-1}$ y el límite de cuantificación (LOQ) fue $17 \mu\text{g kg}^{-1}$.

3.2. SINTESIS DE LOS CATALIZADORES HETERÓGENEOS DE FENTON

Se sintetizaron 2 g de nueve catalizadores sólidos (óxidos metálicos). Se prepararon mediante impregnación húmeda incipiente, lo cual quiere decir que el volumen de solución es igual al volumen de poros. Los catalizadores fueron de Fe^{2+} , Co^{2+} y Mn^{+4} (tres de cada metal), soportados sobre diatomita a tres porcentajes diferentes (2 %, 4 % y 6 % de cada metal), para obtener una masa de 0,02 g (2%), 0,04 g (4%) y 0,06 g (6%) de metal por gramo de catalizador.

Para ello se averiguó mediante cálculos estequiométricos cuánta masa de cada metal en la forma sulfatada (caso del hierro y cobalto) y en la forma de permanganato (caso del manganeso) se necesitaba para adherir a la diatomita el porcentaje de metal deseado.

Como parte de la impregnación húmeda incipiente, inicialmente se hizo una prueba para determinar cuánta agua se necesitaba para disolver los sulfatos o el permanganato al agregarlos a 2 g de diatomita. Así se determinó que a dicha cantidad de diatomita utilizada se pueden agregar máximo 3,6 mL de agua. Conociendo este valor, se disolvieron en esa cantidad de agua cada una de las cantidades determinadas de sulfato de cobalto, sulfato de hierro y permanganato de potasio, correspondientes al porcentaje del metal deseado. Luego, cada disolución se agregó a 2 g de diatomita. Dichas diatomitas húmedas se dejaron reposar a temperatura ambiente durante dos horas y posteriormente, por 12 horas en la estufa a 60 °C. Finalmente, se calcinaron por 4 horas a 500 °C, con el fin de eliminar cualquier otro compuesto que no sean los metales deseados, los cuales no se descomponen a dicha temperatura.

Para descartar que los catalizadores ya impregnados adsorbieran el contaminante modelo, al entrar en contacto con el mismo, se escogieron los tres catalizadores con el mayor

porcentaje de metal (6 %) para realizarles un estudio de adsorción con respecto a la disolución acuosa de Bromacil utilizada (1 mg/L).

Para ello, se preparó el sistema de reacción modelo, el cual consistió sobre una plantilla de agitación a temperatura ambiente, un Erlenmeyer con 200 mL de disolución del herbicida y una pastilla de agitación. Se utilizó un pH igual a 3 (según la literatura el más favorable para este tipo de procesos de oxidación avanzada), logrando este valor al agregar una gota de disolución de HCl. En este instante se tomó la primer alícuota, para determinar el valor real inicial de la concentración de la disolución del contaminante. Luego, se agregó 0,2 g del catalizador, según correspondiera. Se midió el tiempo con cronómetro y se recogieron varias alícuotas al pasar 15 min, 30 min, 1 h, 1 h y 30 min y 2 h.

Finalmente, esas alícuotas fueron trasladadas al CICA, para ser analizadas mediante el método analítico elegido para la cuantificación del Bromacil y se obtuvo adsorción no significativa con todos los catalizadores de los tres metales utilizados, ya que la concentración del herbicida se mantuvo prácticamente constante e igual a la concentración inicial. De esta forma; se definió que no es necesario dejar un tiempo para adsorción antes de la reacción. Este análisis se hizo con el objetivo de separar el proceso de absorción, si fuera el caso que existiera, con el de la degradación del herbicida, mediante el método de oxidación avanzada.

3.3. DISEÑO ESTADÍSTICO EXPERIMENTAL

Los ensayos catalíticos para la oxidación de Bromacil en fase acuosa se llevaron a cabo en un Erlenmeyer de vidrio con una pastilla de agitación, formando un sistema tipo *batch*, como se muestra en el diagrama de equipo de la Figura 8. El sistema fue a temperatura ambiente, la cual osciló entre los 16 °C a 24 °C en promedio de todas las corridas, abierto a la atmósfera, utilizando una plantilla de agitación, para mantener una ligera agitación constante y un pH-metro para realizar el control del pH inicial de la reacción.

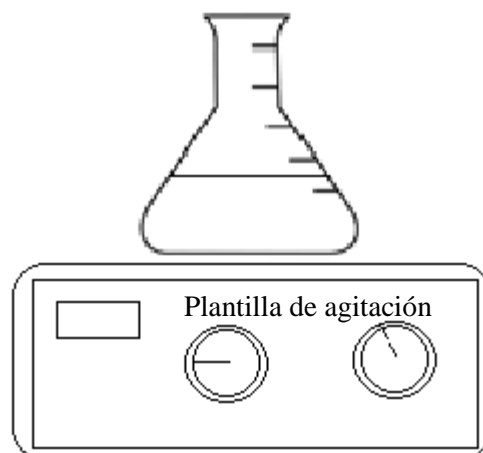


Figura 8. Diagrama del sistema de reacción tipo batch utilizado

Se utilizó el método Taguchi para llevar a cabo el diseño estadístico experimental. Este diseño diferencia entre los factores controlables y no controlables y los trata por separado a través de matrices de diseño llamadas arreglos ortogonales. El objetivo fundamental del mismo es determinar la combinación de los niveles de los factores controlables en donde los factores de ruido no afecten al proceso aunque estos últimos no se controlen (Araya, A., & Arguedas, A.; 2013).

Las columnas y filas de un arreglo ortogonal se colocan de manera fija, que indica la combinación de los niveles de las variables para cada corrida experimental, esto consiente la evaluación simultánea de distintos parámetros con el número mínimo de ensayos (Araya, A., & Arguedas, A.; 2013). En este caso se cuenta con cuatro factores a tres niveles cada uno, por lo tanto se emplea el arreglo ortogonal L9 (3^{4-2}), el cual consiste en realizar nueve experimentos para estudiar el efecto de los cuatro factores en la degradación del herbicida. En este proyecto se realizaron dos réplicas del experimento con el fin de cuantificar el ruido experimental.

En el Cuadros 4. y el Cuadro 5. se muestran las variables (factores) y niveles utilizados en el diseño, y el arreglo ortogonal empleado.

Cuadro 4. Variables experimentales y sus respectivos niveles para el método Taguchi

Variable	Nivel		
	1	2	3
A: Metal como Catalizador	Cobalto	Hierro	Manganeso
B: Porcentaje de Metal en el Catalizador	2 %	4 %	6 %
C: pH Solución	3	4	5
D: Concentración de H ₂ O ₂ en el sistema de reacción (mg/L)	10	20	30

Cuadro 5. Diseño experimental utilizando un arreglo ortogonal L9

Corrida	A	B	C	D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

Para realizar el análisis de resultados del diseño Taguchi se utiliza como guía lo que Araya, A., & Arguedas, A. (2013) proponen en su proyecto final de graduación; lo cual es utilizar la medida estadística llamada señal de ruido (S/N), que permite establecer sencillamente la composición óptima de parámetros para reducir la versatilidad de la variable de respuesta. De esta forma, el criterio empleado para la S/N fue “más grande es mejor”, y se realizó el análisis de la señal de ruido para dicha variable, la cual en este caso es el porcentaje de degradación del contaminante modelo utilizado. Así mismo, el estadístico señal/ruido para dicho criterio se define acorde a la siguiente ecuación:

$$\frac{S}{N} = -10 \log \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{Y_i^2} \right] \quad (4)$$

En donde Y_i corresponde al valor de cada dato y n representa el número de datos.

Además, mediante la ecuación que se muestra a continuación, se obtuvo un parámetro Co que indica la contribución de cada uno de los factores en el resultado de la variable respuesta.

$$Co = \frac{R_j}{R_T} \quad (5)$$

En donde Co corresponde a la contribución de los factores, R_j representa el valor de rango dentro de los tres niveles de cada factor y R_T corresponde a la suma de dichos valores.

Para cada ensayo se adicionó un volumen de 60 mL de una solución de 1 mg/L de Bromacil acuoso, a partir de una solución de Bromacil estándar puro proporcionado por el CICA. La solución de H_2O_2 (molécula oxidante) se agregó utilizando una micropipeta, según la cantidad necesaria para cumplir con la concentración deseada en la solución total y también, se añadió 0,06 g del catalizador correspondiente.

Primero, los sistemas de reacción se dejaron en agitación durante 15 minutos para que si fuera el caso llegaran al equilibrio de adsorción; esto con el fin de asegurar sistemas estables desde el inicio. Luego, se ajustó el pH de la disolución, antes de iniciar la reacción, usando goteros con soluciones diluidas en agua de HCl y de NaOH. Finalmente, después de tomar la alícuota correspondiente al tiempo cero, la reacción se inició con la adición de peróxido de hidrógeno y se extendió durante 15 minutos. Donde, al agotarse ese tiempo se tomó una alícuota y se agregó ésta en un vial, al que anteriormente se le depositó 0,0001 g de MnO_2 , con el fin de que al agregar la disolución, el dióxido de manganeso (IV) entrara en contacto con el peróxido de hidrógeno restante, este acelerara su descomposición, y de esta forma la reacción se detuviese y así, finalmente conocer el valor real de la concentración de bromacil restante en ese instante.

Se tomaron dos alícuotas de 2 mL, utilizando jeringas. La primera se tomó justo antes de agregar el peróxido de hidrógeno, es decir, antes de iniciar la reacción; y la segunda, al finalizar la reacción. Por último, las muestras fueron trasladadas al laboratorio del CICA, donde ahí se filtraron a través de un filtro de teflón de jeringa de 0,45 μm ; y luego, se

determinó la concentración del Bromacil de cada alícuota, mediante el método analítico elegido.

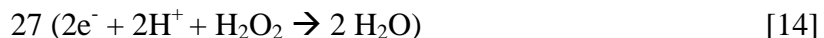
Con el valor de la concentración final del herbicida, se obtuvo como variable respuesta, el porcentaje de degradación del contaminante después de 15 min de reacción; el cual se calculó de la siguiente manera:

$$D = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100 \% \quad (6)$$

En donde D atañe al porcentaje de degradación del Bromacil luego de 15 minutos de reacción; C_0 corresponde a la concentración inicial de contaminante, después de llegar al equilibrio de adsorción, es decir justo antes de agregar el oxidante (H_2O_2); y C_f concierne a la concentración final del herbicida obtenida luego del proceso de oxidación.

La reacción de oxidación de la molécula de Bromacil con el peróxido de hidrógeno fue determinada luego de investigar el comportamiento de la descomposición del contaminante modelo y después de realizar un estudio de la carga total de electrones necesaria para oxidar todos los carbonos presentes en la molécula a dióxido de carbono. Esto con el fin de obtener un resultado que asegure la mayor degradación posible del herbicida.

De esta forma, se obtuvieron las dos semi-reacciones que se muestran a continuación:



En la primera reacción se muestra la descomposición de una molécula de Bromacil, la cual al suponer que se descompone totalmente, los productos que se obtendrían serían, además de dióxido de carbono, también ácido nítrico y ácido bromhídrico. En la segunda reacción se representa la reducción que le ocurre al peróxido de hidrógeno, el cual se convierte en agua. De esta manera se obtiene la siguiente reacción, que corresponde a la degradación máxima de una molécula de Bromacil:



Por lo tanto, estequiométricamente se necesitan 27 moles de peróxido de hidrógeno por cada mol de Bromacil, para que esta molécula se degrade totalmente. Esto quiere decir que se necesita un mínimo estequiométrico de 3,518 mg/L de H₂O₂ para degradar 1 mg/L del herbicida. Sin embargo, como se conoce que el peróxido de hidrogeno es muy inestable por sí solo, se utilizaron excesos de este oxidante para asegurar que cumpla su función y también evitar manejar cantidades tan pequeñas de este reactivo, lo cual puede aumentar el error experimental. Entonces, se utilizó un exceso de 2,8 veces (10 mg/L H₂O₂), 5,7 veces (20 mg/L H₂O₂) y 8,5 veces (30 mg/L H₂O₂); los cuales corresponden a los tres niveles del factor concentración del oxidante en el diseño experimental.

3.4. CAPACIDAD DE REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR

Con las condiciones que se obtuvieron los mejores resultados según el diseño experimental, se realizó una prueba para determinar la capacidad de reutilización del catalizador. Para esto, se realizó una corrida tal y como se efectuó en el diseño experimental, en excepción de que en este caso se dio un tiempo de reacción mayor, igual a 30 min.

Luego de esta corrida la solución se filtró al vacío de manera que se pudiera recuperar el catalizador, este se puso en un crisol en la mufla a una temperatura alrededor de 100 °C para que se secase completamente. Seguidamente, se repitió la corrida con una solución de contaminante nueva y reutilizando el catalizador. Dicho procedimiento se hizo 3 veces, de manera que se realizaron 4 ciclos de reacción utilizando el mismo catalizador. En cada repetición se tomaron 4 alícuotas: 0 min, 7 min, 15min y 30 min.

Además, se hizo un repetición de la primer corrida, es decir, con solución de contaminante pura y catalizador fresco, con el fin de obtener datos para poder determinar parámetros cinéticos de la reacción. En estas corridas principales se tomaron 7 alícuotas: 0 min, 3 min, 7 min, 15 min, 20 min, 25 min y 30 min.

3.5. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR DE MEJOR DESEMPEÑO

Se realizó un análisis semi-cuantitativo por espectroscopia de rayos X en el Laboratorio de Hidrocarburos del CELEQ. De esta manera se identificaron los metales presentes en la muestra, así como la concentración aproximada de cada metal; esto con el fin de caracterizar el catalizador de mejor desempeño.

El análisis se realizó con el equipo de fluorescencia de rayos X marca Bruker, modelo S2 Ranger, con configuración de energía dispersa, con detector de deriva de silicio y fuente de ánodo de plata. Se realizaron 3 ensayos para la cuantificación del metal correspondiente al catalizador de mejor desempeño. Finalmente, el cálculo de incertidumbres se realizó según P-14: A-01, con un 95 % de confianza y un factor de cobertura $K = 2$.

3.6. MATERIALES Y EQUIPO

La parte experimental de este proyecto se realizó en diferentes laboratorios. Inicialmente se trabajó para la preparación de los catalizadores y pruebas preliminares para definir el sistema de reacción en el Laboratorio de la Escuela de Ingeniería Química, luego se trasladó al Laboratorio de Hidrocarburos y finalmente al Laboratorio de Proyectos del Centro de Electroquímica y Energía Química de la Universidad de Costa Rica, para realizar los sistemas de reacción. Simultáneamente, se trabajó en el Laboratorio Análisis de Residuos de Plaguicidas del Centro de Investigación de Contaminación Ambiental, para la cuantificación del Bromacil utilizado.

Se utilizó equipo básico de laboratorio como viales, probetas, erlenmeyers, beakers, pipetas, cronómetros, agitadores, goteros, vidrios reloj, cápsulas de porcelana, etc. También se utilizó equipo especializado como el filtro de teflón de jeringa de $0,45 \mu\text{m}$ y los que se describen en el Cuadro 6.

Con respecto a las sustancias utilizadas, los principales reactivos necesarios para realizar el procedimiento experimental fueron los que se muestran en el Cuadro 7.

Cuadro 6. Descripción del equipo utilizado

Equipo	Fabricante	Datos	Placa UCR
Mufla	Jelrus	0°C a 1000 °C	77 540
Estufa	Blue	0°C a 1000 °C	120 757
Medidor de pH	Eutech Instruments	-2 a 16	343 430
Micropipeta	Transferpette	0,5 µL a 10 µL y 10 µL a 100 µL	200 474
Plantilla con agitación	TAISA	120 V, 50/60 Hz	320 389
Cromatografía Líquida de Alta Definición	Agilent Technologies	1290 Infinity Series 6460 Triple Quad LC/MS	359 216

Cuadro 7. Información importante de los reactivos utilizados

Reactivo	Fórmula Química	Peso Molecular (g/mol)	Pureza	Peligrosidad
Agua destilada ASTM 1	H ₂ O	18,02	Ultra pura	Sustancia no peligrosa.
Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	34,02	30 %	Oxidante, corrosivo, tóxico.
Sulfato de hierro (II) Heptahidratado	FeSO ₄ ·7 H ₂ O	278,02	Calidad comercial	Incombustible.
Yoduro de Potasio	KI	166,00	99 %	Tóxico, irritante.
Hidróxido de Sodio	NaOH	40,01	97 %	Corrosivo, irritante.
Permanganato de potasio	KMnO ₄	158,03	Calidad comercial	Corrosivo.
Dióxido de manganeso	MnO ₂	86,94	95 %	Tóxico.
Ácido clorhídrico	HCl	36,46	Grado Técnico	Corrosivo, irritante.
Sulfato de Cobalto (II) Heptahidratado	CoSO ₄ ·7 H ₂ O	281,10	Calidad comercial	Cancerígeno, tóxico, nocivo, peligroso para el medio ambiente.
Bromacil	C ₉ H ₁₃ BrN ₂ O ₂₂	261,12	1 mg/L Disolvente: Agua Desionizada	Tóxico, peligroso para el medio ambiente.

Disposición de desechos: Todos los desechos fueron entregados al LAPA del CICA, el cual se encargó del tratamiento adecuado de tales desechos generados.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

4.1. PRUEBAS PRELIMINARES

En esta sección se detallan cada una de las fases que hicieron posible el diseño experimental final de este proyecto. En ellas se explican cómo se llegó al mismo, las medidas y procesos necesarios para lograrlo.

4.1.1. Curva de degradación modelo #1

Se planteó hacer una curva de optimización modelo para establecer los set de tiempos de la extracción de las alícuotas en cada corrida, con el fin de formar una curva modelo de la degradación del bromacil.

En esta primera prueba se empleó un tiempo de reacción total de 80 minutos y se tomaron 22 alícuotas. El sistema de reacción fue sobre una plantilla de agitación, un erlenmeyer con 200 mL de disolución de Bromacil a 1 mg / L y pH igual a 3 (según la literatura es el más apto para procesos de oxidación avanzada). Se utilizó una concentración de peróxido de hidrógeno igual a 5 mg / L y 0,2 g del catalizador correspondiente a 2 % en hierro, suponiendo que estas condiciones eran las que iban a generar una curva de degradación lenta y así poder observar mejor el comportamiento. Para detener la reacción, en cada alícuota se agregó 0,1 g de yoduro de potasio.

En la Figura 9. se muestra el comportamiento de los resultados obtenidos, la primera muestra corresponde a sólo el bromacil con el catalizador (tiempo cero), la cual dio un valor de aproximadamente 0,9 mg / L de bromacil, es decir casi la concentración inicial ideal del contaminante modelo, como es de esperar. Luego, todas las siguientes muestras dan un valor de alrededor de 0,1 mg / L de Bromacil; esto es luego de agregar el peróxido de hidrógeno, como agente oxidante y el yoduro de potasio, para detener la reacción. No se observa un comportamiento decreciente con respecto al tiempo, sino más bien se nota como la concentración del herbicida disminuye totalmente hasta casi desaparecer.

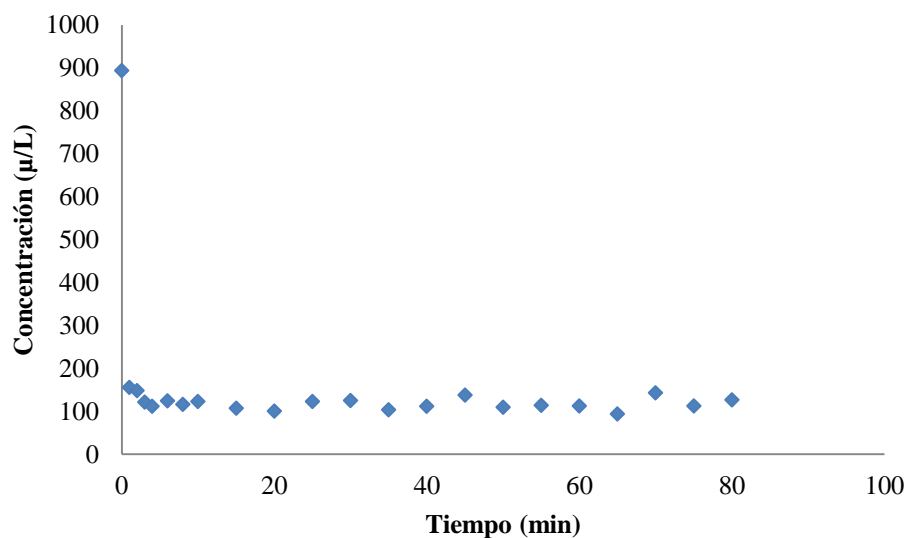


Figura 9. Curva de degradación #1

De esta manera, se llegó a dos posibles teorías:

- i. El yoduro de potasio reaccionó con el bromacil. Por ello, se obtienen valores de concentraciones muy bajos del mismo
- ii. El yoduro de potasio no detiene la reacción. Entonces, la reacción de oxidación continuó hasta su punto máximo.

Para descartar alguna de las dos teorías y continuar con la optimización del diseño experimental, se propuso hacer pruebas para determinar si el yoduro de potasio reacciona con el herbicida, y además, se analizó también el comportamiento del óxido de manganeso (IV) para determinar cuál de ambos compuestos utilizar para detener la reacción de oxidación.

4.1.2. Prueba con yoduro de potasio y óxido de manganeso (IV)

Para esta prueba se utilizó un erlenmeyer de 100 mL, al cual se le agregó 100 mL de disolución de 1 mg / L de bromacil y una pastilla de agitación. Luego, se colocó en agitación el erlenmeyer sobre una plantilla de agitación a 600 rpm y a temperatura ambiente de 22 °C.

Después, se reguló el pH de la disolución, de manera que estuviera lo más cercano a 3. Y se agregó 0,1 g del catalizador de hierro al 2 %. Se esperaron 15 minutos con agitación constante para que se homogenizara la disolución y se tomó una alícuota de 3 mL correspondiente al blanco (sólo bromacil y catalizador), para ser considerada como la concentración del contaminante base.

Luego, se tomaron dos alícuotas (KI-#1 y KI-#2) y se les agregó una punta de espátula de yoduro de potasio (0,1 g KI aproximadamente). Después, se tomaron otras dos alícuotas (MnO₂-#1 y MnO₂-#2) y se hizo lo mismo con el óxido de manganeso (IV).

Según el análisis con el HPLC se obtuvieron los siguientes resultados, para la muestra MnO₂-#1 dio un valor de 90,88 %, para la muestra MnO₂-#2 dio 80,11 %, ambas con respecto a la concentración inicial de bromacil. Para las muestras de yoduro de potasio, se obtuvieron 34.34 % y 0 % de concentración de bromacil con respecto al blanco. Por lo tanto, se concluyó que el yoduro de potasio reacciona con el bromacil, ya que disminuye su concentración cuando entran en contacto. Por el otro lado, el óxido de manganeso (IV) no reacciona y tampoco adsorbe el bromacil, ya que para un valor de incertidumbre de 20 % que aporta solo el método de cuantificación utilizado, se puede inferir que es el reactivo indicado para detener la reacción entre el peróxido de hidrógeno y el herbicida. Además, otro punto a favor es que al ser un compuesto no soluble en agua, se puede eliminar al filtrar las muestras y de esta forma se evitan daños en el equipo utilizado.

4.1.3. Curva de degradación modelo #2

Al haber definido el óxido de manganeso (IV) como el compuesto para descomponer el peróxido de hidrógeno en la reacción estudiada, se procedió a realizar otra curva de degradación modelo para observar el comportamiento analizado y así definir el diseño experimental.

Se utilizó el siguiente set de tiempos para la toma de alícuotas: 0 min, 1 min, 2 min, 3 min, 4 min, 6 min, 8 min, 10 min, 15 min, 20 min, 25 min, 30 min, 35 min, 40 min, 45 min, 50 min, 55 min, 60 min, 65 min, 70 min, 75 min y 80 min. En 200 mL de disolución del

contaminante, se agregaron 0,2 g de catalizador, se verificó un valor de $\text{pH} = 3$ (por ser el más favorable para reacciones de Fenton, según la literatura) y se utilizó una concentración de 5 mg / L peróxido de hidrógeno, la cual es mayor a la necesaria para degradar completamente el bromacil (3,387 mg / L H_2O_2). El catalizador utilizado fue el de hierro al 2 %. Se agregó una punta de espátula de óxido de manganeso (IV) (0.1 g aproximadamente) a cada una de las alícuotas sustraídas.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 10., en la cual se observa que existe degradación, pero no es mayor al 35 %. Además, los resultados son prácticamente constantes, alrededor de (0,8 – 0,7) mg / L. Por lo tanto, no se logra obtener el comportamiento decreciente deseado para formar la curva de degradación del contaminante, sino más bien, se observa una conducta totalmente irregular de la concentración del Bromacil a lo largo del tiempo de reacción empleado.

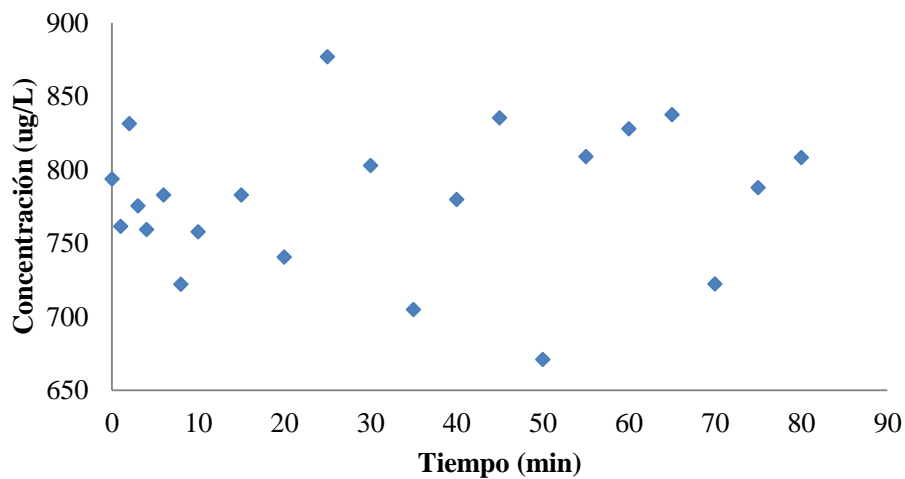


Figura 10. Resultados de la curva de degradación modelo #2

Se observa que el valor de concentración del contaminante en tiempo 0 min, es decir cuando aún no se ha adicionado el oxidante, es de 0,794 mg / L. Se esperaría que este fuera más cercano a 1 mg / L, que es el valor teórico inicial utilizado; pero se deben de tomar en cuenta varios factores, como son la incertidumbre que aporta el método analítico de

alrededor 20 % y también, que al regular el pH mediante la adición de otras sustancias el Bromacil haya reaccionado y por ende disminuido su concentración.

Un minuto después de haber agregado el peróxido de hidrógeno se obtuvo una concentración un poco menor, pero a los dos minutos la concentración aumenta, y este comportamiento de aumento y disminución de la concentración se repite a lo largo del experimento. Por lo tanto, como última medida de optimización para el diseño experimental se decidió repetir el procedimiento y hacer una comparación al utilizar catálisis homogénea con sulfato de hierro, para determinar si realmente el catalizador heterogéneo empleado está funcionando.

4.1.4. Pruebas con catálisis heterogénea y homogénea

Se hicieron dos experimentos (fenton heterogéneo y fenton homogéneo). Para el primero se utilizó el siguiente set de tiempos para la toma de alícuotas, con el fin de formar una curva de degradación: 0 min, 5 min, 10 min, 20 min, 30 min, 40 min. Para fenton homogéneo solo se tomaron alícuotas en 4 tiempos: 0 min, 10 min, 20 min, 30 min.

Es importante mencionar que como parte de las pruebas preliminares se impregnó además de los catalizadores utilizados para el diseño experimental, un catalizador de hierro al 10 %. Cuando se determinó que el porcentaje de metal necesario para efectuar la catálisis era menor a este, fue cuando se decidió utilizar solo los catalizadores impregnados teóricamente en 2 %, 4 % y 6 %.

En estas pruebas la disolución para cada ensayo fue de 200 mL de Bromacil a 1 mg / L, en el caso de la catálisis heterogénea se agregó 0,2 g de catalizador de diatomita impregnada en hierro al 10 %, con el fin de aprovechar la impregnación de dicho catalizador; y para la catálisis homogénea se empleó 0,0016 g de sulfato de hierro, lo cual equivale a la misma cantidad teórica de hierro impregnado en el catalizador heterogéneo. Antes de agregar el oxidante se dejó la disolución 15 minutos en agitación para que estuviera completamente homogénea.

En los dos experimentos el pH utilizado también fue de 3, según la literatura, es el valor que favorece mayormente este tipo de reacciones. Se agregó 15 mg / L de peróxido de hidrógeno, una concentración aún mayor que la utilizada en las pruebas preliminares anteriores, con el fin de ratificar cuales son los niveles más adecuados de esta variable del diseño experimental, ya definidos mediante las ecuaciones 13, 14 y 15 expuestas en la metodología. Además, se agregó una punta de espátula de óxido de manganeso (IV) (0.0001 g aproximadamente) a cada vial, para que se detuviera la reacción.

Como resultados se obtuvo, en primer lugar, que al emplear la catálisis homogénea no se detectó el contaminante modelo en ninguna de las muestras tomadas. Es decir, el sulfato de hierro, utilizado como catalizador homogéneo propició la degradación total del Bromacil desde el inicio.

Mediante la catálisis heterogénea, el contaminante se degradó aproximadamente 60 %, con respecto al valor teórico, ya que se alcanzó 0,417 mg/L de Bromacil en promedio de todas las corridas. Además, se observa que no se forma curva de degradación, ya que continua el comportamiento irregular de la concentración del contaminante, aumentando y disminuyendo consecutivamente, tal y como se observa en la Figura 11. De esta forma se confirmó que el catalizador heterogéneo sintetizado si estaba actuando, además; se decidió que para realizar el diseño experimental y determinar las mejores condiciones de la reacción estudiada, lo mejor era evaluar la degradación del contaminante en un lapso de 15 minutos de reacción; ya que luego de los 10 minutos de reacción, la concentración del herbicida se mantiene alrededor del mismo valor. Posteriormente, con las mejores condiciones definidas la idea fue intentar nuevamente obtener una curva de degradación para determinar algún parámetro cinético característico que permitiera cuantificar el desempeño del mejor catalizador.

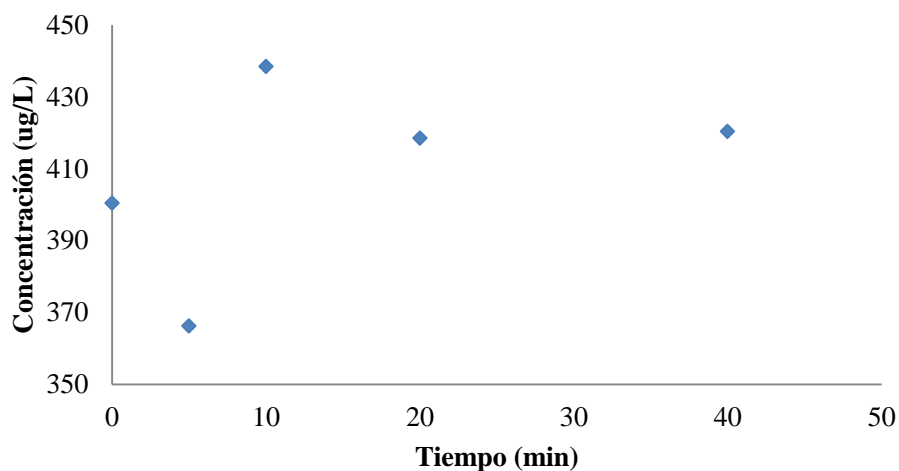


Figura 11. Resultados de la prueba fenton heterogéneo

4.2. DESEMPEÑO DE LOS CATALIZADORES MEDIANTE EL EFECTO DE LAS VARIABLES DISEÑO SOBRE LA DEGRADACIÓN DEL BROMACIL

Concluidas las pruebas preliminares del diseño experimental, se procedió con la metodología definida, Taguchi L9 con dos repeticiones, para evaluar el desempeño de los catalizadores mediante el efecto de las variables diseño sobre el estudio de la reacción química correspondiente a la degradación del herbicida.

Como complemento del estudio de la metodología Taguchi, se incluyó un análisis que permitiera estudiar la significancia estadística de los factores, para esto se realizó el análisis de varianza ANOVA. La idea general de esta técnica es separar la variación total en las partes con las que contribuye cada fuente de variación en el experimento. En el caso del diseño completamente al azar se separan la variabilidad debida a los tratamientos y la debida al error. Cuando la primera predomina “claramente” sobre la segunda, es cuando se concluye que los tratamientos tienen efecto, o dicho de otra manera, las medias son diferentes. Cuando los tratamientos no dominan contribuyen igual o menos que el error, por lo que se concluye que las medias son iguales (Gutierrez P. & De la Vara S., 2008).

El objetivo del análisis de varianza en este diseño es probar la hipótesis de igualdad de los tratamientos con respecto a la media del porcentaje de degradación de Bromacil obtenido a los 15 minutos de reacción. Si se acepta la hipótesis se confirma que los efectos sobre dicho porcentaje de degradación son estadísticamente nulos (iguales a cero), y en caso de rechazarla se estaría concluyendo que al menos un efecto es diferente de cero. Esto sucede cuando la significancia observada (valor- p) es menor al nivel de significancia α prefijado, o dicho de otra manera, cuando la variabilidad debida a los tratamientos contribuye más que la variabilidad debida al error (Gutierrez P. & De la Vara S., 2008). En este análisis se utilizó un 95 % de confianza, es decir, un valor de significancia $\alpha = 0,05$. Por lo tanto, si el valor- p es menor a 0,05 se concluye que el factor es significativo, de lo contrario, entre más grande sea este valor, menor influencia presenta el factor sobre la variable de respuesta.

El análisis de varianza para la degradación del bromacil se muestra en el Cuadro 8., el cual indica que los valores del estadístico p para los cuatro factores son mayores a 0,05, lo que permite concluir que ningún factor influye significativamente sobre la variable de respuesta en cuestión, ya que la variabilidad debida a los tratamientos contribuye igual o menos que la variabilidad debida al error y los efectos del tratamiento sobre la degradación del Bromacil son estadísticamente nulos.

Cuadro 8. Análisis de varianza para el porcentaje de degradación del bromacil en 15 minutos de reacción

Variable	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Varianza	Estadístico de prueba	Significancia observada (valor-p)
A: Metal como catalizador	2	103,7	51,85	1,566	0,2609
B: Porcentaje de Metal en el Catalizador	2	58,70	29,35	0,8862	0,4453
C: pH Solución	2	122,3	61,16	1,847	0,2128
D: Concentración de H ₂ O ₂ en el sistema de reacción	2	42,02	21,01	0,6344	0,5524
Error	9	298,1	33,12		
Total	17	624,8			

A pesar de dichos resultados, se observa que bajo estas condiciones el factor que tiene más peso sobre la degradación del contaminante modelo es el pH (C), ya que éste presenta el valor-*p* más pequeño, seguido por el tipo de metal (A), el porcentaje de metal en el catalizador (B) y, por último, la concentración inicial de peróxido (D), que es la variable con el valor-*p* más grande.

Conjuntamente, el análisis de resultados del diseño experimental se realizó por medio del estadístico señal de ruido (S/N) para la variable de respuesta. Se utilizó el criterio “más grande es mejor”, ya que entre más grande sea el porcentaje de degradación del contaminante, mejor es el resultado. En el Cuadro 9. se muestran los valores promedio obtenidos de las dos réplicas y el estadístico mencionado, con sus respectivas desviaciones estándar.

Cuadro 9. Porcentaje de degradación del bromacil promedio para cada corrida con su respectiva señal de ruido y desviaciones estándar

Corrida	Degradación promedio (%)	S/N
1	0,000	-200,00
2	10,247	3,46
3	12,636	21,29
4	4,751	-196,99
5	9,031	18,47
6	3,929	-3,22
7	3,548	-196,99
8	2,145	-196,99
9	0,000	-200,00
Promedio Total	5,143	-105,7
Desviación Estándar	4,26	103,68

Es importante mencionar, que al calcular el valor de la señal de ruido para los porcentajes de degradación igual a cero, se asumió tal valor como 1^{-10} , lo cual representa que es un porcentaje muy cercano a cero. Además, los datos mostrados en el Cuadro 9 representan el porcentaje de degradación real, es decir, se utilizó como concentración inicial la obtenida a 15 minutos de agitación para asegurar, si fuera el caso, que la disolución llegara al

equilibrio de adsorción. De esta manera, se certificó que la evaluación fuera estrictamente con respecto a la reacción de degradación del contaminante modelo.

De acuerdo a los porcentajes de degradación promedio obtenidos, las corridas 2, 3 y 5 son las que poseen los mejores resultados. Analizando cada una de las variables, se observa que hay niveles que coinciden entre las tres corridas. El primer factor es el tipo de metal, las corridas 2 y 3 se hicieron con catalizadores impregnados con cobalto. El porcentaje del metal es el segundo factor que posee un nivel que coincide entre las corridas 2 y 5; en las cuales se utilizó un 4 % del metal impregnado en la diatomita. Otra variable estudiada es el pH de la solución de reacción, en este caso el nivel que corresponde a pH igual a cinco concuerda en las corridas 3 y 5. Sin embargo, para el último factor que es la concentración de peróxido de hidrógeno, se encuentra ninguna coincidencia entre las corridas con los porcentajes de degradación del Bromacil más altos.

Con respecto a los valores obtenidos correspondientes a la señal de ruido, las corridas 2, 3 y 5 son las únicas que resultaron con una señal positiva, lo que afirma que fueron las pruebas con los mejores resultados. En la Figura 12. se observa el efecto de cada factor sobre la variable de respuesta. Por poca diferencia, se muestra que el pH es el factor más influyente, además; se infiere que un valor de pH igual a cinco es el óptimo para obtener una máxima degradación del herbicida; ya que como se observa en el cuadro anterior, los valores máximos de la variable respuesta se obtuvieron para las corridas mencionadas, las cuales dos de ellas se realizaron a pH igual a cinco. En general, se observa que no hay mayor influencia de cada factor sobre la variable de respuesta debido a que existe poca diferencia significativa del valor de S/N en cada nivel, ya que para todas las variables, dos niveles siempre son muy similares. Sin embargo, al observar los valores más altos para cada nivel se deduce que el porcentaje de degradación se logra maximizar utilizando cobalto como metal catalizador, impregnado al 4 % en diatomita, sistema de reacción a un pH igual a 5 y concentración inicial del peróxido de hidrógeno de 20 mg/L.

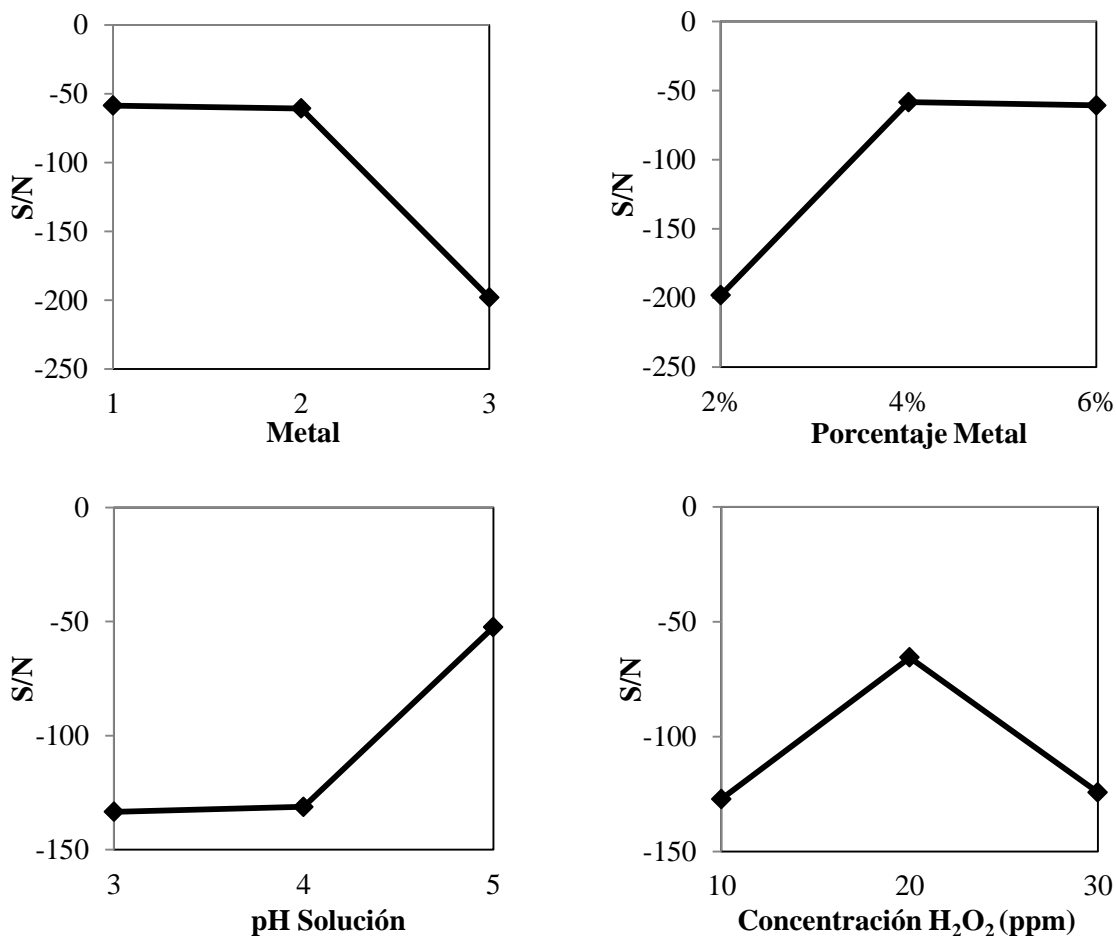


Figura 12. Efecto de los factores en la señal S/N para el porcentaje de degradación del Bromacil

Aparte de los resultados del análisis anterior, se obtuvo un parámetro C_o que indica la contribución de cada uno de los factores en el resultado de la variable respuesta. Con esta información se creó la Figura 13, la cual confirma que el pH es el factor que contribuye mayoritariamente a maximizar la señal de ruido de la degradación del contaminante modelo, mientras que la concentración de H_2O_2 fue el factor menos influyente; esto debido a que las tres concentraciones utilizadas fueron similares y a la vez bajas, ya que no es recomendable utilizar concentraciones altas de H_2O_2 porque podría generar que cantidades de este compuesto reaccionen con los radicales hidroxilo para formar radicales $HOO\cdot$,

disminuyendo de esta manera la cantidad de $\cdot\text{OH}$ libres para oxidar la materia orgánica, y por lo tanto reducir la eficacia de la reacción de degradación.

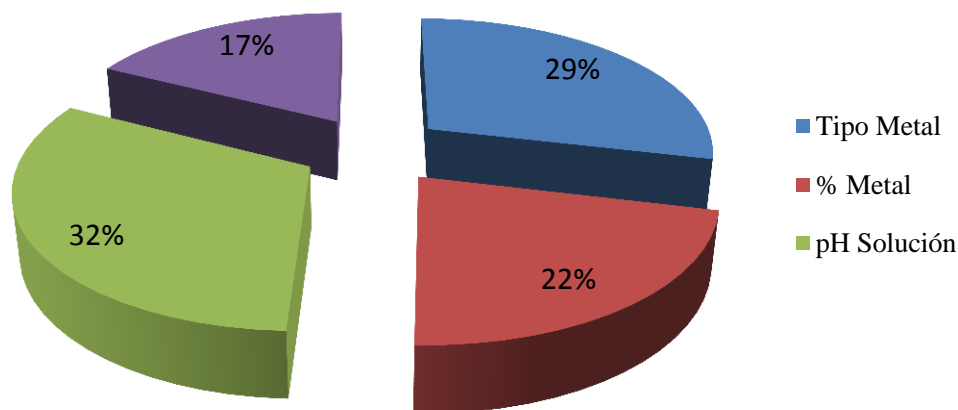


Figura 13. Contribución de cada factor en la degradación del Bromacil

Además, es de esperar que las reacciones que involucran procesos catalíticos, como la de este estudio, provean un rediseño de la química de reacción incrementando el rendimiento de la reacción. Sin embargo, es importante mencionar que en este caso el peróxido de hidrógeno fue agregado en un pequeño exceso respecto a la cantidad de hierro añadida, porque a pesar que se conoce que el empleo de una concentración de H_2O_2 superior a la cantidad estequiométrica no mejora la eliminación de materia orgánica en el proceso Fenton. Se agregó un poco más de lo necesario para evitar que por la inestabilidad de este compuesto, al agregar la cantidad justa estequiométricamente no fuera la real suficiente. Con inestabilidad del H_2O_2 se refiere a la vulnerabilidad que posee para descomponerse en cualquier medio. No obstante, hay que tener presente que aunque agregar un exceso estequiométrico conduce a una mayor producción de radicales $\text{HO}\cdot$ o a una mayor regeneración de Fe^{2+} , propicia a la vez una mayor contribución de reacciones que implican la desaparición de los mismos, lo cual desfavorece la reacción de degradación.

La reacción Fenton se caracteriza por ser potencialmente conveniente y una forma económica para generar especies oxidantes para el tratamiento de desechos químicos. Comparado con otros oxidantes, el peróxido de hidrógeno es barato, seguro y fácil de

manipular, y no posee amenazas ambientales ya que fácilmente se descompone a agua y oxígeno. Sin embargo, esto además de ser una ventaja, también es una desventaja, ya que al ser un compuesto muy vulnerable requiere tener cuidados de almacenamiento y en el caso de un proceso tipo *Batch* como el de este experimento, dicho reactivo se puede descomponer expeditamente y por ende no hacer el aporte suficiente para obtener una degradación satisfactoria del contaminante, ya que el porcentaje de H_2O_2 que se consume en el proceso, consiste en la generación de $\cdot OH$, contra la proporción de H_2O_2 que se descompone, por la generación de H_2O y oxígeno sin la generación de dichos radicales. Es el estado de oxidación intermedio del oxígeno en el H_2O_2 igual a -1 el que permite este comportamiento dual.

No obstante, se observa que las cuatro variables estudiadas presentan en general una contribución similar sobre el porcentaje de degradación del herbicida, siendo el tipo de metal utilizado como catalizador más influyente que el porcentaje de metal que se haya impregnado en la diatomita, ya que la actividad catalítica y el rendimiento de los catalizadores heterogéneos dependen en primer lugar, del sustrato utilizado debido a la adsorción y la contaminación por subproductos que puede influenciar fuertemente la actividad del material.

Por lo general, se conoce que para reacciones de oxidación de Fenton lo más indicado es tener condiciones de reacción muy ácidas, alrededor de una solución con $pH = 3$; sin embargo, con respecto a la degradación del Bromacil, otros estudios también han concluido que para la degradación de este herbicida, se prefieren las condiciones que favorezcan los procesos con radicales hidroxilos, es decir pH alto. En este estudio también se pudo confirmar, que el nivel de pH más alto fue el que generó los mejores resultados de degradación. Es importante mencionar que esta condición posee la ventaja de que elimina la posibilidad de que exista fitotoxicidad y dado que el pH en aguas naturales oscila entre 5 a 9, se requeriría menos tratamientos para lograr obtener un sistema de reacción con el valor de pH adecuado. Otra prerrogativa de tener una solución con pH alrededor a 5 es que la velocidad de descomposición de peróxido de hidrógeno sin estabilizar, a una

concentración dada, en solución acuosa, y libre en lo posible de contaminantes muestra un mínimo de descomposición a pH cercanos a 4,5 – 5,0.

Además de las cuatro principales variables estudiadas, existen otros factores que influyeron a lo largo de este estudio. Como se mencionó en la sección anterior, se notó que la concentración del Bromacil disminuyó notablemente al inicio del experimento, antes de haber agregado el peróxido de hidrógeno, lo cual se podría justificar por una adsorción del herbicida en el catalizador o por una reacción generada al agregar el ácido utilizado para manipular el pH de la reacción deseado. Sin embargo, se descartó la idea de que existiera una adsorción significativa entre el catalizador y el contaminante, porque se realizaron pruebas que lo justificaron.

Así mismo, según la investigación bibliográfica efectuada es preferible realizar el ajuste del pH con sosa y ácido sulfúrico. Además, debe tenerse en consideración que tanto el sulfato ferroso del catalizador como el peróxido de hidrógeno reducen el pH, lo que quiere decir que si el pH inicial, antes de agregar el peróxido de hidrógeno era igual a 5, cabe la posibilidad que este pudo disminuir al agregar dicho compuesto oxidante.

4.3. ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR COBALO 4 % M/M

Una de las ventajas de las catálisis heterogéneas es que económicamente son atractivas, porque se pueden reutilizar los catalizadores a utilizar; debido a la separación simple y completa de la mezcla compuesta por el producto y el catalizador (Fogler, 2008). Es por eso que en esta sección se describe la persistencia del catalizador que presentó el mejor desempeño, mediante una prueba de reutilización con 4 ciclos de reacción con el mismo catalizador y las condiciones que generaron los mejores resultados según el diseño experimental aplicado. También, se hizo una repetición de la primera corrida ejecutada. Los resultados se muestran en el Cuadro 10.

Estas deducciones permiten generar la gráfica mostrada en la Figura 14, la cual ilustra que en la reutilización del catalizador de cobalto al 4 % m/m, el porcentaje de capacidad del

mismo tiene un comportamiento decreciente. Se observa que en la primera reutilización el porcentaje de degradación es muy similar al resultado inicial. No obstante, en la última reutilización el porcentaje disminuye un poco menos de la mitad de lo que se degradó inicialmente, ya que en la cuarta reutilización la capacidad del catalizador disminuye a un 45%.

Cuadro 10. Resultados obtenidos de los ciclos de reutilización del catalizador de cobalto 4 % m/m y la repetición de la primer corrida del ciclo

Corridas	Porcentaje Degradación	Porcentaje Capacidad Catalizador
1	25,21	100,0
2	23,36	92,65
3	16,34	64,83
4	11,26	44,67
Repetición 1.	24,56	
Promedio Repeticiones	24,89	

Además, en el Cuadro 10 se nota que los porcentajes de degradación para la primera corrida y su repetición son prácticamente iguales; se obtuvieron mejores resultados que los del diseño experimental en general, lo que permite decir que existe precisión en el experimento y que las condiciones recomendables determinadas mediante dicho diseño fueron efectivas. Esto porque si se comparan los porcentajes de degradación obtenidos utilizando las mejores condiciones de reacción según el diseño experimental, respecto a los alcanzados anteriormente, es de percibir que se obtienen definitivamente mayores porcentajes de degradación con las condiciones que se determinaron como recomendables, ya que antes el mayor porcentaje de degradación fue de aproximadamente 12 % y ahora es más del doble de este (25 %).

Sin embargo, hay que mencionar que para el diseño experimental se utilizó un tiempo de reacción de 15 minutos, porque según las pruebas preliminares efectuadas no tenía sentido emplear un tiempo de reacción mayor, ya que la degradación del Bromacil mantenía un comportamiento muy similar luego de los primeros 10 minutos de reacción. No obstante, para la reutilización del catalizador se aumentó a 30 minutos; consecuentemente, no cabe

descartar la posibilidad de que una de las razones por las cuales el porcentaje de degradación incrementó al doble fue debido a la duplicación del tiempo de reacción. Lo cual parece ser un factor primordial para la optimización del diseño experimental; ya que implica que a mayor tiempo de reacción, mayor porcentaje de degradación, es decir, con estas pruebas se puede inferir que la variable de respuesta tiene un comportamiento creciente con respecto al tiempo de reacción.

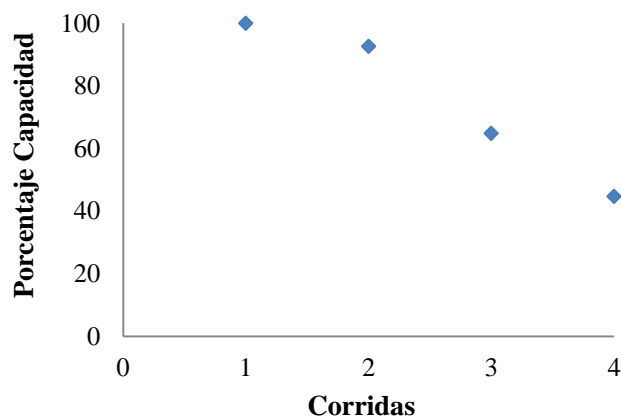


Figura 14. Gráfica del comportamiento de la capacidad de reutilización del catalizador de cobalto 4 % m/m

Conjuntamente, para aportar al análisis de la estabilidad del catalizador que presentó la mejor actividad se determinó el tipo de orden de reacción del Bromacil. Para ello se parte del hecho de que las reacciones de degradación de pesticidas en agua naturales pueden seguir cinéticas de distintos órdenes; pero, en forma general, se pueden describir como reacciones de primer orden (Levine, 1978).

Para comprobar dicha información y aplicarla en este ensayo se representó el logaritmo natural de la concentración obtenida del herbicida respecto al tiempo, tal como se muestra en la Figura 15, donde la representación resultó ser un gráfico lineal, lo cual implica que la reacción es de primer orden. Esto significa que efectivamente la concentración del Bromacil afecta la velocidad de reacción. Por lo tanto, la cinética que se trabajó en este proyecto es de pseudo primer orden.

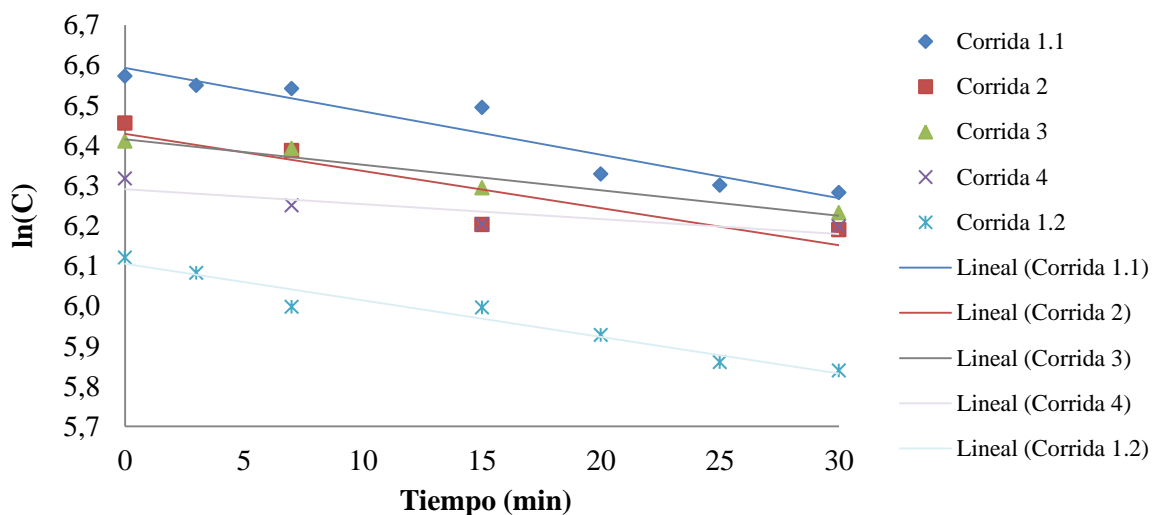


Figura 15. Determinación del orden de reacción del Bromacil

Conociendo el orden de reacción del contaminante se procedió a calcular la constante de degradación (k) para cada una de las corridas. Esta se determinó al obtener la pendiente de la gráfica del logaritmo natural de la concentración relativa de la degradación del herbicida con respecto al tiempo de reacción empleado. Tales valores de la constante de degradación se muestran en el Cuadro 11. y las regresiones lineales utilizadas para su determinación se muestran en la Figura 16.

Cuadro 11. Datos de la cinética de reacción de la degradación del Bromacil

Corridas	Constante Degradación, $k / (s^{-1})$	Activación, $a / (adimensional)$	Desactivación $(1-a) / (adimensional)$
1	0,0108	1,00	0
2	0,0093	0,86	0,14
3	0,0063	0,58	0,42
4	0,0037	0,34	0,66
Repetición 1.	0,0091		

Conociendo los datos de k para cada una de las reutilizaciones se calculó la actividad o activación del catalizador de mejor desempeño para cada corrida. Estos valores se obtuvieron mediante la ecuación [16] que se muestra a continuación. Conjuntamente, se calculó la desactivación del catalizador correspondiente, esta equivale a la unidad menos el

valor de la activación proporcionada. Los resultados alcanzados se muestran en el Cuadro 11.

$$a = \frac{k_n}{k_1} \quad [16]$$

Donde,

k_n = Constante de degradación o coeficiente de velocidad específica de una de las repeticiones, s^{-1}

k_1 = Constante de degradación o coeficiente de velocidad específica de la primer repetición, s^{-1}

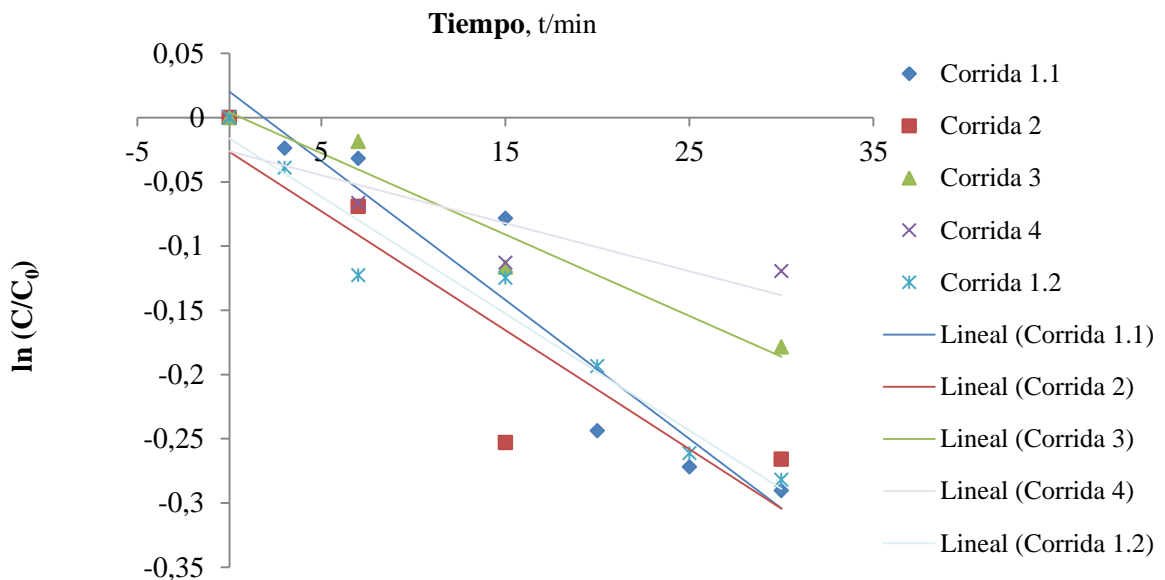


Figura 16. Determinación de la constante de degradación para cada una de las corridas del análisis de estabilidad del catalizador de cobalto 4 % m/m

Los resultados que se observan en el Cuadro 11. demuestran que es un hecho que la eficacia de los catalizadores para aumentar la velocidad de las reacciones cambia con el tiempo, ya que la actividad disminuyó paulatinamente a medida que se reutilizó el catalizador, lo que implica que efectivamente este experimentó una desactivación. Esto se

debe a que la actividad del catalizador se define como la proporción de velocidad de reacción sobre un catalizador que se ha empleado durante un tiempo con respecto a la velocidad de reacción sobre un catalizador fresco (Fogler, 2008). Sin embargo, es importante recalcar que no es hasta a partir de la tercera reutilización cuando la desactivación es realmente significativa.

En la Figura 17. se muestra la curva de la actividad obtenida como una función del tiempo, donde se puede observar que esta sigue el patrón de la curva típica discutida en el marco teórico de este proyecto. La disminución que se observa de la actividad catalítica se atribuye principalmente a la lixiviación del metal y al envenenamiento de los sitios catalíticos por compuestos orgánicos de bajo peso molecular. Se conoce que el cobalto como catalizador puede experimentar desactivación debido a diferentes venenos según la reacción en la que participe (Stahl, 2011). En este caso, es muy probable que el ácido clorhídrico utilizado para la regulación del pH de la solución haya sido uno de los estupefacientes principales que provocara la disminución de actividad del catalizador.



Figura 17. Curva de la actividad obtenida como función del tiempo

4.4. COMPOSICIÓN DEL CUERPO DEL CATALIZADOR CON MEJOR DESEMPEÑO (COBALTO 4 % M / M)

Al catalizador que presentó el mejor desempeño se le realizó la prueba de Rayos X de energía dispersiva mediante un equipo de fluorescencia (XRF semi cuantitativo), en su estado fresco, para identificar la presencia de los metales impregnados en el mismo. Los resultados obtenidos no fueron los esperados, ya que se obtuvo un porcentaje muy bajo de cobalto y los cálculos del proceso de impregnación se hicieron con el fin de crear un catalizador con 4 % masa de cobalto y se obtuvo solamente 0,59 % masa de dicho metal, tal y como se muestra en el Cuadro 12. Esto se atribuye a ruido experimental que se pudo haber presentado durante el procedimiento de impregnación, por ejemplo, al preparar las disoluciones o debido a la calidad del reactivo utilizado.

Cuadro 12. Composición de los metales en estudio presentes en el catalizador de cobalto 4 % (m / m) en diatomita

Metales	Porcentaje en masa (%)
Cobalto	0,59
Hierro	0,76
Manganeso	0,02

Además, se esperaba que el cobalto fuera el elemento con mayor porcentaje de masa, ya que para el catalizador de mejor desempeño fue el metal impregnado en la diatomita. Sin embargo, la prueba realizada muestra que el catalizador posee mayor cantidad de hierro con 0,76 % masa, luego de cobalto a 0,59 % masa, y por último, 0,02 % masa de manganeso. Esto se puede explicar debido a que la diatomita en sí se compone por muchos minerales, según Baglione, L. (2011) entre ellos se encuentra el hierro con 0,5 % masa aproximadamente. Sin embargo, ni el manganeso ni el cobalto se encuentran en la lista de minerales que componen a la diatomita, lo que quiere decir que el total del porcentaje de cobalto que se detectó corresponde realmente a la impregnación que se realizó. Y el resto de metales detectados pueden ser debido a contaminación cruzada en el momento de realizar las impregnaciones, ya que todas se hicieron al mismo tiempo y en el mismo lugar.

En la mayoría de los casos el sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (sistema Fenton) constituye el catalizador más activo, en comparación con otros sistemas como el de $\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Sin embargo, se ha demostrado en otros estudios que sistemas mixtos como $\text{Fe-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ presentan máxima actividad catalítica. Esto se comprueba con los resultados obtenidos en este proyecto, ya que la composición real de los metales estudiados para el catalizador de mejor desempeño en la degradación de Bromacil, mediante el proceso de oxidación avanzada de catálisis heterogénea, es un sistema mixto impregnado en diatomita, con concentraciones totales de hierro 0,76 % masa, luego cobalto 0,59 % masa, y finalmente, manganeso 0,02 % masa.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. CONCLUSIONES

- Se concluye que mediante el proceso de oxidación avanzada con los catalizadores heterogéneos de Fenton utilizados se generan bajos porcentajes de degradación (5,143 % en promedio) de Bromacil presente en agua.
- Los catalizadores heterogéneos de Fenton soportados sobre un sustrato de diatomita con porcentajes de masa mayormente de hierro y cobalto son los más útiles para la degradación (24,89 % promedio) de Bromacil presente en agua, en soluciones moderadamente ácidas y con un exceso estequiométrico de 5,7 veces la concentración de peróxido de hidrógeno necesaria para que se oxide completamente dicho contaminante.
- Las mejores condiciones determinadas según el diseño experimental, en cuanto a la degradación del contaminante modelo, fueron: catalizador de diatomita impregnada de cobalto al 4 % masa, solución de reacción a un pH igual a 5 y concentración de peróxido de hidrógeno de 20 mg/L.
- El mayor porcentaje de degradación del Bromacil acuoso fue de 25,21 %. Este se obtuvo empleando las condiciones mencionadas en la conclusión anterior.
- El factor más influyente sobre la degradación del Bromacil fue el pH. El factor menos influyente fue la concentración inicial de peróxido de hidrógeno.
- Se determinó que el contaminante puede describirse mediante una cinética de pseudo primer orden en la reacción de degradación mediante el proceso de oxidación avanzada de Fenton.
- El cálculo del parámetro cinético k , permitió evidenciar el comportamiento decreciente de la capacidad de reutilización del catalizador que presentó la mejor actividad.

- La desactivación del catalizador de cobalto 4 % masa fue significativa hasta después de la tercera tercer reutilización del mismo.
- Al final de 4 ciclos de reacción el porcentaje de capacidad de reutilización del catalizador disminuyó a 45 %.
- El catalizador de mejor desempeño correspondió a la diatomita con composición de 0,76 % masa de hierro, 0,59 % masa de cobalto y 0,02 % masa de manganeso.

5.2. RECOMENDACIONES

- Realizar una curva de calibración en el HPLC específica con respecto a la solución de reacción utilizada.
- Caracterizar los catalizadores antes de ser utilizados para asegurar que se haya obtenido la impregnación del metal deseada y se haya empleado una correcta calcinación.
- Ajustar el pH de la solución de reacción con ácido sulfúrico en cambio de ácido clorhídrico.
- Desarrollar un método de reactivación para el catalizador desactivado.
- Caracterizar el cuerpo del catalizador con mejor desempeño en estado usado, para comparar con la composición del mismo en estado fresco y así determinar la lixiviación del metal.
- Determinar el área superficial de los catalizadores sintetizados, ya que esta es una propiedad determinante en el estudio de catalizadores heterogéneos.
- Ampliar el estudio de caracterización de los catalizadores analizando propiedades como potencial de carga, tamaño y volumen de poro.
- Ejecutar un estudio de catalizadores heterogéneos de Fenton impregnados con diferentes porcentajes de hierro y cobalto en diatomita para la degradación de contaminantes emergentes presentes en agua.
- Efectuar este proyecto utilizando aguas de efluentes contaminados reales.

CAPÍTULO 6. NOMENCLATURA

Símbolo	Descripción	Unidades
<i>A</i>	Concentración de un compuesto A	g/L
<i>C</i>	Concentración del contaminante	g/L
<i>Co</i>	Contribución	Adimensional
<i>D</i>	Porcentaje de degradación del colorante	Adimensional
<i>N</i>	Ruido	Adimensional
<i>R</i>	Rango	Adimensional
<i>S</i>	Señal	Adimensional
<i>Y</i>	Valor de cada dato	Adimensional
<i>a</i>	Actividad del catalizador	Adimensional
<i>k</i>	Coefficiente de velocidad específica	s ⁻¹
<i>n</i>	Número de datos	Adimensional
<i>r</i>	Velocidad de reacción	mol/sL
<i>t</i>	Tiempo	s

Subíndices

<i>A</i>	Compuesto A
<i>T</i>	Total
<i>f</i>	Final
<i>i</i>	Dato
<i>j</i>	Nivel
<i>n</i>	Número de repetición
<i>0</i>	Inicial
<i>1</i>	Primer repetición

CAPÍTULO 7. REFERENCIAS

(2017, Mayo 24). *Patent No. N° 40423-MAG-MINAE-S*. Costa Rica.

Centro de Investigación en Contaminación Ambiental. (2018, Agosto 14). Retrieved from <http://cica.ucr.ac.cr/?p=5922>

Abdennouri, M., Baâlala, M., Galadi, A., El Makhfouk, M., Bensitel, M., Nohair, K., . . . Barka, N. (2016, Setiembre). Photocatalytic degradation of pesticides by titanium dioxide and titanium pillared purified clays. *Arab. J. Chem.*, 9, S313–S318.

Acher, A. J., Anderson, B. G., Hapeman, C. J., & Torrents, A. (1997, Marzo 17). The results of this work suggest that, in situations where photolytic remediation of bromacil is precluded and elimination of phytotoxicity is desirable. *J. Agric. Food Chem.*, 3(45), 1006–1011.

Agüero, M. (2007, Agosto 15). AyA repartirá agua a pueblos afectados por contaminación. *La Nación*.

Akolekar, D. B., Bhargava, S. K., Föger, K., Grocott, S., Prasad, J., & Tardio, J. (2006). Wet Oxidation and Catalytic Wet Oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45(4), 1221–1258.

Alahabadi, A., Hosseini, H., & Moussavi, G. (2013). The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH₄Cl-induced activated carbon. *Chem. Eng. J.*, 214, 172–179.

Alfaro V., A. (2007). La tierra moler o "diatomita" como istema de remoción de sustancias químicas en el laboratorio. *Ciencia y Tecnología*, 25(1-2), 83-96.

- Alvarado, G. (Junio de 2007). Síntesis del ácido sílica-sulfúrico a partir de Diatomita de Guanacaste y su caracterización como catalizador heterogéneo. San Pedro: Tesis. Universidad de Costa Rica.
- Alvaro, M., Dhakshinamoorthy, A., Garcia, H., & Navalon, S. (2011). Heterogeneous Fenton Catalysts Based on Activated Carbon and Related Materials. *ChemSusChem*, 4, 1712-1730.
- Anderson, B. G., Hapeman, C. J., & Torrents, A. (1998, Marzo 20). Kinetics of Bromacil Ozonolysis. *J. Agric. Food Chem.*, 4(46), 1630–1636.
- Anju, A., Ravi, S., & Bechan, S. (2010). *Water Pollution with Special Reference to Pesticide Contamination in India*. Scientific Research.
- Araya, A., & Arguedas, A. (2013). Caracterización de varios sustratos modificados de diatomita como catalizadores heterogéneos de fenton, utilizando la degradación del colorante textil colron red sd3b como contaminante modelo. San Jose, Costa Rica.
- Araya, J. (2015, Junio 03). Costa Rica es el consumidor más voraz de plaguicidas en el mundo. Seminario Universidad.
- Arroyave R., J. A., Cruz C., A. F., & Garces G., L. F. (2006). Fotodegradación del pesticida Mertect empleando. *Lasallista de Investigación*, 19-24.
- Badii, K., Bahramian, B., Doulati Ardejani, F., & Mirkhani, V. (2008). Diatomite-supported manganese Schiff base: An efficient catalyst for oxidation of hydrocarbons. *Applied Catalysis A: General*, 345(1), 97-103.
- Baglione, L. (2011). Usos de la tierra diatomea. *Tecnicaña*(27), 31-33.
- Barceló, D., Kantiani, L., La Farré, M., & Pérez, S. (2008). Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chemistry*, 27(11), 991-1007.

- Bodour, A., Thomas, S., & Murray, K. (2010). Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. *Environ. Pollut.*, 3462-3471.
- Boeglin, N. (2010). *Nivel de cumplimiento de decisiones judiciales en materia ambiental relativas a la protección*. San José.
- Bokare, A., & Choi, W. (2014). Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials* (275), 121-135.
- Borgel, I. (2007). Tesis. Caracterización del yacimiento de diatomita de Loma larga, Municipio de Acatlán, Hidalgo y evaluación de sus aplicaciones alternas. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería.
- Campos V., E., Calvo R., K., & Montero C., V. (2016). Degradación de bromacil mediante la cepa IT-01 de *Penicillium* spp. y su aplicación en un biofiltro a escala laboratorio. *Tecnología en Marcha*, 29(4).
- Carriazo B., J. G., Saavedra A., M. J., & Vela M., C. A. (2016). Catalizadores homogéneos y heterogéneos de Fe³⁺, Co²⁺ y Cu²⁺ para la degradación de metilparatión en medio acuoso diluido. *Tecno Lógicas*, 19(37), 13-28.
- Carriazo, J., Molina, R., Moreno F., M., & Moreno, S. (2010). Incorporation of titanium and titanium-iron species inside a smectite-type mineral for photocatalysis. *Appl. Clay Sci.*, 50(3), 401-408.
- Ceyhan, M., Kusvuran, E., Mavruk, F., & Yildirim, D. (2012). Removal of chloropyrifos ethyl, tetradifon and chlorothalonil pesticide residues from citrus by using ozone. *J. Hazard. Mater.*, 241-242, 287-300.
- Chávez, L., & Haberyan K, A. (1996). *Bio. Trop.*, 899-902.

- Chin P., J. S., Ruiz H., K., Masís M., M., Carazo R., E., & Rodríguez R., C. E. (2015, Diciembre). Design of an optimized biomixture for the degradation of carbofuran based on pesticide removal and toxicity reduction of the matrix. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 19184–19193.
- Clark, J. (2013). *chemguide.co.uk*. Retrieved from Orders of reaction and rate equations: <http://www.chemguide.co.uk/physical/basicrates/orders.html>
- Conesa F., J. A. (2010). Desactivación de catalizadores. In J. A. Ferrer, *Diseño de reactores heterogéneos* (pp. 44-48). Alicante: Universidad de Alicante.
- Conger, P. (1942). *Journal of Sedimentary Petrology*.
- Cranea, E., Hart, A., Lapworth, D., & Stuart, M. (2012). Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Sci. Total Environ*, 1-21.
- Deng, Y.-G., Hou, Y.-Z., Hu, C.-Y., & Lin, Y.-L. (2018, April 1). Chlorination of bromacil: Kinetics and disinfection by-products. *Separation and Purification Technology*, 212, 913-919.
- Duran H., J. E., Araya, A., & Arguedas, S. (2013, Setiembre). Iron-modified Diatomite as Heterogeneous Fenton Catalyst for Water Treatment. *ResearchGate*.
- El Bakouri, H., Morillo, J., Ouassini, A., Rojas, R., & Usero, J. (2009). Drin pesticides removal from aqueous solutions using acid-treated date stones. *Bioresour. Technol.*, 100(10), 2676–2684.
- Fogler, H. S. (2008). *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Michigan : Prentice-Hall. Gundigdu, A.
- Fukushi, K., Hai, F., Modin, O., Nakajima, F., Nghiem, L. D., & Yamamoto, K. (2012). Pesticide removal by a mixed culture of bacteria and white-rot fungi. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 43(3), 59–462.

- Gómez de Barrera F., D. (1999). *Comportamiento de herbicidas residuales en suelos*. Valencia: Universidad Politécnica.
- Gutierrez P., H., & De la Vara S., R. (2008). Experimentos con un solo factor (análisis de varianza). In H. Gutierrez P., R. De la Vara S., & I. E. S.A. (Ed.), *Análisis y Diseño de Experimentos* (segunda ed., pp. 65-69). México D.F.: McGraw-Hill.
- Han, W., Jia, Y., Xiong, G., & Yang, W. (2007). Diatomite as a high performance and environmental friendly catalysts for phenol hydroxylation with H₂O₂. *Science and Technology of Advanced Materials*, 8(1-2), 106-109.
- H. Beyer; W. Walter. (1980). *Manual de Química Orgánica* (1ª ed.). Reverté.
- Helling, C., Kearney, P., & Alexander, M. (1972). *Adv. Agron.*
- Hernández, F., Marín, J., Pozo, Ó., Sancho, J., López, F., & Morell, I. (2008). *Pesticide residues and transformation products in groundwater from a Spanish agricultural region on the Mediterranean Coast*. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*.
- Ikehata, K., & El-din, M. G. (2006). Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. *J. Environ. Eng. Sci.*, 5(2), 81-135.
- informa-TICO.com. (2017, Mayo 16). informa-TICO.com. Recuperado el 18 de Junio del 2017, de Costa Rica prohíbe la importación de bromacil, utilizado en las piñeras: <http://informa-tico.com/16-05-2017/costa-rica-prohibe-importacion-bromacil-utilizado-pineras>
- Izquierdo, J. F., Cunill, F., Tejero, J., Iborra, M., & Fité, C. (2008). *Cinética de las Reacciones Químicas*. Barcelona: Universitat de Barcelona.
- Kalyani, H. (1993). *Photodegradation of Bromacil and Terbacil by Ultraviolet Radiation*. Florida Atlantic University.

- Kumar, P., & Saini, R. (2016). Simultaneous removal of methyl parathion and chlorpyrifos pesticides from model wastewater using coagulation/flocculation: Central composite design. *J. Environ. Chem. Eng.*, 4(1), 673–680.
- Levine, I. (1978). *Physical Chemistry* (1era ed.). New York: McGraw-Hill Book Co.
- Li, Z., Comfort, S., & Shea, P. (1997). *J. Environ. Qual.* 26.
- Malajovich, M. A. (2009). Catalizadores y enzimas. *Biotecnología: enseñanza y divulgación*.
- Masis, M. (2018). Curva de calibración del HPLC para el Bromacil. San José, Costa Rica.
- Mattes, G. (1994). *Pesticides in Ground and Surface Water*. Alemania: Springer-Verlag.
- Nunes, O., Pereira, M., Ribeiro, A., & Silva, A. (2014). An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2014/39/EU. *Environmental international* (75),33-51.
- Pfeuffer, R. (2011). *South Florida Water Management District ambient pesticide monitoring network: 1992 to 2007*. Environmental Monitoring Assessment.
- Pi, F., Sun, X., Wang, Y., Xu, H., Zhang, Y., & Zheng, L. (2016, Setiembre). Photocatalytic degradation of Acephate, Omethoate, and Methyl parathion by Fe₃O₄@SiO₂@mTiO₂ nanomicrospheres. *J. Hazard. Mater.*, 315, 11-22.
- Portalfruticola. (2017, Mayo). Portalfruticola. Recuperado el 18 de Junio del 2017, de Costa Rica prohíbe el herbicida bromacil tras 12 años de denuncias: <http://www.portalfruticola.com/noticias/2017/05/19/costa-rica-prohibe-herbicida-bromacil-tras-12-anos-denuncias/>

- Poyatos, J., Muñio, M., Almecija, M., Torres, J., Hontoria, E., & Osorio, F. (2010). Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. *Water, Air, Soil Pollut*, 187-204.
- Quirós B., N., & Valverde, J. (2016). *Funcionalización de nanotubos de carbono para la remoción de plaguicidas en agua de consumo humano: el caso del Bromacil*. Cartago: Tecnológico de Costa Rica.
- Rasul, G., & Cortez, L. (1988). *Degradation of Bromacil by a Pseudomonas sp.* *Applied and Environmental Microbiology*.
- Rokhina, E. V., & Virkutyte, J. (2011). Environmental Application of Catalytic Process: Heterogeneous Liquid Phase Oxidation of Phenol with Hydrogen Peroxide. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 41(2), 125-167.
- Salas C., G. (2010). Tratamiento por oxidación avanzada (reacción Fenton) de aguas residuales de la industria textil. *Per. Quím. Ing. Quím.*, 13(1), 30-38.
- Sancho, M. (2018, Junio 14). Bromacil, agroquímico prohibido en el país, fue hallado en agua potable de la Zona Norte. *crhoy.com*.
- Schipper, P., & Vissers, M. (2008). *Pesticides in groundwater and drinking water wells; overview of the situation in the*. *Water Science Technology*.
- Stahl, U. (2011). *Mecanismos de Desactivación de Catalizadores heterogéneos*. Quito: Universidad Central del Ecuador.
- Terán S., M. C. (2016). *Estudio de la aplicación de procesos de oxidación avanzada a agua contaminadas*. Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), Departamento de Ingeniería Química (D713), Barcelona.
- Tomlin, C. (1994). *The pesticide manual* (Décima ed.).

Trabal, E. (2008). Estabilidad y descomposición de las disoluciones de peróxido de hidrógeno. *Cursos y Conferencias*.

Universidad Nacional de Costa Rica. (2017). Manual de Plaguicidas de Centroamérica. Recuperado el 15 de Junio del 2017, de Bromacil: <http://www.plaguicidasdecentroamerica.una.ac.cr/index.php/base-de-datos-menu/78-bromacil>

Voudrias, E., & Reinhard, M. (1986). Symposium Series. ACS.

APÉNDICES

A. DATOS EXPERIMENTALES

Cuadro A.1. Resultados del análisis de adsorción de los catalizadores con el contaminante modelo

Muestras	Descripción	Área	Concentración Bromacil (mg/L)	Tiempo (min)	Promedio (mg/L)
1	Ad-Mn-0 min	2176	0,479	0	
2	Ad-Mn-15 min	2364	0,521	15	
3	Ad-Mn-30 min	2476	0,546	30	
4	Ad-Mn-60 min	2119	0,466	60	
5	Ad-Mn-90 min	2161	0,476	90	
6	Ad-Mn-120 min	2375	0,524	120	0,502
7	Ad-Co-0 min	2105	0,463	0	
8	Ad-Co-15 min	2321	0,512	15	
9	Ad-Co-30 min	2334	0,514	30	
10	Ad-Co-60 min	2195	0,483	60	
11	Ad-Co-90 min	2745	0,606	90	
12	Ad-Co-120 min	2412	0,532	120	0,519
13	Ad-Fe-0 min	2426	0,535	0	
14	Ad-Fe-15 min	2235	0,492	15	
15	Ad-Fe-30 min	2274	0,501	30	
16	Ad-Fe-60 min	2235	0,492	60	
17	Ad-Fe-90 min	2460	0,543	90	
18	Ad-Fe-120 min	2501	0,552	120	0,519

Cuadro A.2. Resultados de la curva de degradación modelo #1

Muestra	Concentración Bromacil (mg / L)
LAPA 027-2018-19	893,46 ± 205,62
LAPA 027-2018-20	155,80 ± 46,64
LAPA 027-2018-21	147,86 ± 44,61
LAPA 027-2018-22	120,96 ± 37,62
LAPA 027-2018-23	111,80 ± 35,18
LAPA 027-2018-24	124,63 ± 38,58
LAPA 027-2018-25	116,38 ± 36,40

Cuadro A.3. Continuación: Resultados de la curva de degradación modelo #1

Muestra	Concentración Bromacil ($\mu\text{g} / \text{L}$)
LAPA 027-2018-26	122,80 \pm 38,10
LAPA 027-2018-27	107,21 \pm 33,95
LAPA 027-2018-28	100,49 \pm 32,13
LAPA 027-2018-29	122,49 \pm 38,02
LAPA 027-2018-30	125,24 \pm 38,74
LAPA 027-2018-31	103,55 \pm 32,96
LAPA 027-2018-32	111,80 \pm 35,18
LAPA 027-2018-33	137,47 \pm 41,93
LAPA 027-2018-34	109,35 \pm 34,52
LAPA 027-2018-35	113,63 \pm 35,67
LAPA 027-2018-36	112,71 \pm 35,42
LAPA 027-2018-37	93,77 \pm 30,30
LAPA 027-2018-38	142,97 \pm 43,35
LAPA 027-2018-39	112,10 \pm 35,26
LAPA 027-2018-40	126,77 \pm 39,14

Cuadro A.4. Resultados de la prueba de yoduro de potasio y óxido de manganeso (IV)

Muestra	Área	Porcentaje de Bromacil según el blanco (%)
n3	67	2,247
n6	231	7,747
n10	1475	49,46
n9	1215	40,75
Blanco	2982	100
MnO2-#1	2710	90,88
MnO2-#2	2389	80,11
KI-#1	1024	34,34
KI-#2	0	0

Cuadro A.5. Resultados de la curva de degradación modelo #2

Muestra	Concentración Bromacil ($\mu\text{g/L}$)
LAPA 027-2018-46	793,66 \pm 185.94
LAPA 027-2018-47	761,42 \pm 179.51
LAPA 027-2018-48	831,27 \pm 193.40
LAPA 027-2018-49	775,33 \pm 182.29
LAPA 027-2018-50	759,21 \pm 179.06

Cuadro A.6. Continuación: Resultados de la curva de degradación modelo #2

Muestra	Concentración Bromacil ($\mu\text{g/L}$)
LAPA 027-2018-51	782,60 \pm 183.74
LAPA 027-2018-52	721,92 \pm 171.56
LAPA 027-2018-53	757,63 \pm 178.75
LAPA 027-2018-54	782,60 \pm 183.74
LAPA 027-2018-55	740,56 \pm 175.32
LAPA 027-2018-56	876,78 \pm 202.36
LAPA 027-2018-57	802,82 \pm 187.76
LAPA 027-2018-58	704,85 \pm 168.11
LAPA 027-2018-59	779,75 \pm 183.17
LAPA 027-2018-60	835,06 \pm 194.15
LAPA 027-2018-61	670,72 \pm 161.17
LAPA 027-2018-62	808,83 \pm 188.96
LAPA 027-2018-63	817,68 \pm 190.71
LAPA 027-2018-64	837,27 \pm 194.59
LAPA 027-2018-65	722,23 \pm 171.63
LAPA 027-2018-66	787,65 \pm 184.75
LAPA 027-2018-67	808,20 \pm 188.83

Cuadro A.7. Resultados de las pruebas con catálisis heterogénea y homogénea

Muestra	Concentración Bromacil ($\mu\text{g/L}$)	Tipo
LAPA 027-2018 #68	400,47 \pm 104,00	Heterogénea
LAPA 027-2018 #69	366,26 \pm 96,40	Heterogénea
LAPA 027-2018 #70	438,46 \pm 112,32	Heterogénea
LAPA 027-2018 #71	418,52 \pm 107,97	Heterogénea
LAPA 027-2018 #72	455,43 \pm 116,00	Heterogénea
LAPA 027-2018 #73	420,41 \pm 108,38	Heterogénea
LAPA 027-2018 #74	No se detectó	Homogénea
LAPA 027-2018 #75	No se detectó	Homogénea
LAPA 027-2018 #76	No se detectó	Homogénea
LAPA 027-2018 #77	No se detectó	Homogénea

Cuadro A.8. Resultados del diseño experimental Taguchi L9

Corrida (número / repetición)	Etiqueta	Concentración Bromacil ($\mu\text{g/L}$)
1/1	LAPA 027-2018 #78	616,47 \pm 150,03
	LAPA 027-2018 #79	708,91 \pm 168,93
2/1	LAPA 027-2018 #80	617,28 \pm 150,19
	LAPA 027-2018 #81	610,77 \pm 148,85
3/1	LAPA 027-2018 #82	713,80 \pm 169,92
	LAPA 027-2018 #83	644,98 \pm 155,90
4/1	LAPA 027-2018 #84	775,70 \pm 182,36
	LAPA 027-2018 #85	701,99 \pm 167,53
5/1	LAPA 027-2018 #86	786,70 \pm 184,55
	LAPA 027-2018 #87	699,95 \pm 167,12
6/1	LAPA 027-2018 #88	666,56 \pm 160,32
	LAPA 027-2018 #89	663,30 \pm 159,65
7/1	LAPA 027-2018 #90	714,21 \pm 170,00
	LAPA 027-2018 #91	759,41 \pm 179,10
8/1	LAPA 027-2018 #92	693,03 \pm 165,71
	LAPA 027-2018 #93	663,30 \pm 159,65
9/1	LAPA 027-2018 #94	655,16 \pm 157,99
	LAPA 027-2018 #95	749,23 \pm 177,06
1/2	LAPA 027-2018 #96	651,09 \pm 157,15
	LAPA 027-2018 #97	782,62 \pm 183,74
2/2	LAPA 027-2018 #98	823,35 \pm 191,83
	LAPA 027-2018 #99	663,30 \pm 159,65
3/2	LAPA 027-2018 #100	739,86 \pm 175,18
	LAPA 027-2018 #101	624,21 \pm 151,62
4/2	LAPA 027-2018 #102	749,64 \pm 177,14
	LAPA 027-2018 #103	791,18 \pm 185,45
5/2	LAPA 027-2018 #104	798,91 \pm 186,99
	LAPA 027-2018 #105	742,71 \pm 175,75
6/2	LAPA 027-2018 #106	768,37 \pm 180,90
	LAPA 027-2018 #107	711,76 \pm 169,51
7/2	LAPA 027-2018 #108	780,59 \pm 183,34
	LAPA 027-2018 #109	725,20 \pm 172,23
8/2	LAPA 027-2018 #110	724,39 \pm 172,06
	LAPA 027-2018 #111	738,23 \pm 174,85
9/2	LAPA 027-2018 #112	662,90 \pm 159,57
	LAPA 027-2018 #113	729,68 \pm 173,13

Cuadro A.9. Resultados de la reutilización del catalizador de cobalto 4 % m/m

Tiempo (min)	Muestra	Concentración (µg/L)
0	LAPA 027-2018 #114	715,52 ± 170,27
3	LAPA 027-2018 #115	698,71 ± 166,87
7	LAPA 027-2018 #116	693,15 ± 165,74
15	LAPA 027-2018 #117	661,52 ± 159,29
20	LAPA 027-2018 #118	560,65 ± 138,40
25	LAPA 027-2018 #119	545,40 ± 135,20
30	LAPA 027-2018 #120	535,14 ± 133,04
0	LAPA 027-2018 #121	636,32 ± 174,47
7	LAPA 027-2018 #122	593,84 ± 145,34
15	LAPA 027-2018 #123	494,11 ± 124,32
30	LAPA 027-2018 #124	487,70 ± 122,95
0	LAPA 027-2018 #125	608,52 ± 148,38
7	LAPA 027-2018 #126	597,26 ± 146,05
15	LAPA 027-2018 #127	541,56 ± 134,39
30	LAPA 027-2018 #128	509,07 ± 127,51
0	LAPA 027-2018 #129	554,09 ± 137,03
7	LAPA 027-2018 #130	518,47 ± 129,51
15	LAPA 027-2018 #131	491,69 ± 123,80
30	LAPA 027-2018 #132	494,82 ± 124,47
0	LAPA 027-2018 #133	455,36 ± 115,99
3	LAPA 027-2018 #134	437,98 ± 112,22
7	LAPA 027-2018 #135	402,78 ± 104,51
15	LAPA 027-2018 #136	401,93 ± 104,32
20	LAPA 027-2018 #137	375,29 ± 98,42
25	LAPA 027-2018 #138	350,64 ± 92,90
30	LAPA 027-2018 #139	343,51 ± 91,29

B. RESULTADOS INTERMEDIOS

Cuadro B.1. Porcentajes de degradación obtenidos

Corrida (número / repetición)	Resultados (%)
1/1	0,000
2/1	1,055
3/1	9,641
4/1	9,502
5/1	11,027
6/1	0,489
7/1	0,000
8/1	4,290
9/1	0,000
1/2	0,000
2/2	19,439
3/2	15,631
4/2	0,000
5/2	7,035
6/2	7,368
7/2	7,096
8/2	0,000
9/2	0,000

Cuadro B.2. Porcentajes de degradación promedio de las dos corridas ejercidas

Número Corrida	Resultado (%)
1	0,000
2	10,247
3	12,636
4	4,751
5	9,031
6	3,928
7	3,548
8	2,145
9	0,000

Cuadro B.3. Valores promedio de los factores y de S/N para cada nivel en el porcentaje de degradación del contaminante modelo

Nivel	Factor							
	Tipo Metal		Porcentaje Metal		pH Solución		Concentración H2O2	
	%D	S/N	%D	S/N	%D	S/N	%D	S/N
1	7,628	-58,415	2,766	-197,993	2,025	-133,404	3,010	-127,176
2	5,904	-60,580	7,141	-58,352	4,999	-131,176	5,908	-65,583
3	1,898	-197,993	5,522	-60,643	8,405	-52,408	6,511	-124,229

Cuadro B.4. Análisis y contribución de los factores en estudio para el porcentaje de degradación del contaminante modelo

Factor	Co	R _j
Tipo Metal	0,2867	5,73
% Metal	0,2189	4,37
pH Solución	0,3193	6,38
Concentración H2O2	0,1751	3,50
R_{total}		19,99

Cuadro B.5. Datos para el cálculo de los parámetros cinéticos con respecto a las corridas de la reutilización del catalizador de cobalto 4 % m/m

Tiempo (min)	Corrida	C/C ₀	ln(C)	ln(C/C ₀)
0		1	6,573	0
3		0,9765	6,549	-0,023 77
7		0,9687	6,541	-0,031 76
15	1	0,9245	6,494	-0,078 47
20		0,7836	6,329	-0,243 91
25		0,7619	6,301	-0,271 97
30		0,7479	6,282	-0,290 48
0		1	6,456	0
7	2	0,9332	6,387	-0,069 09
15		0,7765	6,203	-0,252 94
30		0,7664	6,189	-0,2660
0		1	6,411	0
7	3	0,9815	6,392	-0,018 68
15		0,8899	6,294	-0,116 58
30		0,8366	6,233	-0,178 44

Cuadro B.6. Continuación: Datos para el cálculo de los parámetros cinéticos con respecto a las corridas de la reutilización del catalizador de cobalto 4 % m/m

Tiempo (min)	Corrida	C/C ₀	ln(C)	ln(C/C ₀)
0		1	6,317	0
7	4	0,9357	6,251	-0,066 44
15		0,8930	6,204	-0,1131
30		0,8874	6,198	-0,1195
0			1	6,121
3	Repetición 1.	0,9618	6,082	-0,038 92
7		0,8845	5,998	-0,1227
15		0,8827	5,997	-0,1248
20		0,8242	5,928	-0,1934
25		0,7700	5,859	-0,2613
30		0,7544	5,839	-0,2819

ANEXOS

ANEXO 1. MÉTODO ANALÍTICO DE CUANTIFICACIÓN DE BROMACIL (HPLC/CICA)

Cuadro 13. Datos de la curva modelo de calibración utilizada para la cuantificación del contaminante modelo por el método HPLC (Masis, 2018)

Número de Secuencia	Concentración (mg/L)	Área debajo de la curva de detección (Adimensional)
2	0,005 860 138	39
4	0,019 599 23	116
6	0,058 870 105	325
8	0,098 266 954	486
10	0,294 504 586	1 343
Pendiente		4 467,47
Intercepto		35,513 07
R²		0,998 7

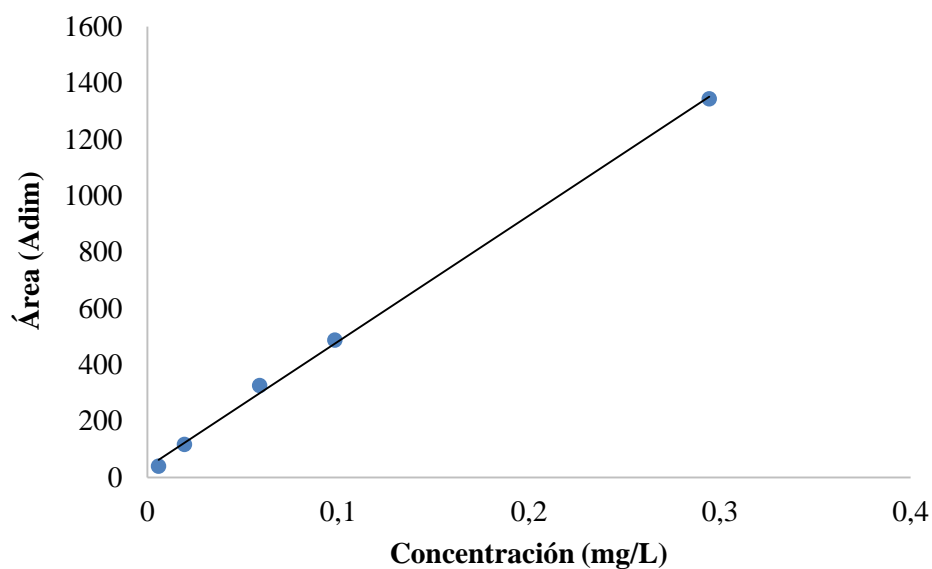


Figura 18. Curva de calibración modelo para la cuantificación de Bromacil mediante HPLC (Masis, 2018)

ANEXO 2. ANÁLISIS DE RAYOS X - SEMI CUANTITATIVO (CELEQ)



UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
CENTRO DE ELECTROQUÍMICA Y ENERGÍA QUÍMICA (CELEQ)
CERTIFICADO DE ENSAYO E INSPECCIÓN CELEQ-VE-CEI-0(69-18)
P-20:F-01, Versión 1, Fecha: 10/01/2018



Vínculo Externo

Cliente: Koshilt Gonzaga Alemán
Koshilt Gonzaga Alemán
300 metros este y 100 metros sur de la Universidad Fidelitas.
Santa Marta, Montes de Oca, San José.

Fecha del Certificado: 06/09/2018
Inicio del ensayo: 31/08/2018
Finalización del ensayo: 06/09/2018

Por este medio le informo los resultados de los ensayos fisicoquímicos solicitados, de las muestras tomadas por el cliente y recibidas en el CELEQ el viernes, 31 de agosto de 2018, con el código CELEQ-VE-0069-2018, según el siguiente detalle:

Resultados de Ensayos e Inspección

Muestra N° 1: Catalizador 4% Co		Lote: No indica	
	Métodos	Resultados	Normativa
1	Rayos X (Semi cuantitativo) *** Metales presentes (Cobalto, Hierro y Manganeso)	Cobalto: 0,59 % masa Hierro: 0,76 % masa Manganeso: 0,02 % masa	(3) N.A.

*** Pruebas no acreditadas.

Observación: Cálculo de incertidumbres según P-14:A-01, con un 95 % de confianza y un factor de cobertura K=2. Ensayos realizados sin réplicas. A la derecha de cada resultado y entre paréntesis, se indica las veces que se realizó cada ensayo. Los resultados se refieren solo a las muestras analizadas o se relacionan exclusivamente con los objetos inspeccionados. Nulo sin el sello blanco del CELEQ.

El método utilizado, para el análisis de la muestra, es el método de análisis semicuantitativo por espectroscopia de rayos X, con el cual se identifican los metales presentes en la muestra, así como la concentración aproximada de cada metal.

Conclusión: Ninguna



Autoriza:

Dr. Carlos León Rojas
CQR N.I. 1161
Coordinador, Área de Hidrocarburos

Este certificado solo podrá ser reproducido con la aprobación del CELEQ y en facsimilar completo.

11501-2060, San Pedro, Montes de Oca, Tel. 2511-2487, Fax: 2511-2446
informacionclientes.celeg@ucr.ac.cr, www.celeg.ucr.ac.cr

Página 1 de 1

Figura 19. Resultados del ensayo, efectuado en el Centro de Electroquímica y Energía Química de la Universidad de Costa Rica, de rayos X (semi cuantitativo) del catalizador de diatomita impregnada en cobalto al 4 % m/m